

「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成 26 年度中間評価実施研究課題－

研究総括 笠木伸英
研究総括補佐 橋本和仁

1. 研究領域の概要

本研究領域は、豊かな持続性社会の実現に向けて、エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するため、エネルギー変換・輸送に関わる相界面現象の解明や高機能相界面の創成などの基盤的科学技術の創出を目的とします。

具体的には、様々な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、エネルギー損失の大幅な減少を可能とする相界面、あるいは、高効率エネルギー利用のための新たな高機能相界面を創造することに挑戦します。そのためには、ナノ、メソ、マクロといった異なるスケールの現象を統合的に解析・設計するための技法、相界面構造を制御・最適化するための理論的手法などを開拓することなどが必要です。さらに、これらの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し、それらの飛躍的性能向上、低炭素化、低コスト化に繋げることが重要です。

したがって、本研究領域では、エネルギーの高効率利用に向けた相界面におけるエネルギー変換・輸送機構の解明、マルチスケールの相界面現象を総合的に解析・設計するための計測、モデリング、シミュレーション技術の開発、相界面構造を制御・最適化するための数理科学的な手法などの基盤技術を創出するとともに、機器やデバイスの理論的最高性能を実現するための高機能相界面を創成することを最終目標とします。こうした目標を達成するために、既存の専門分野を越えた、あるいは異なる分野の科学的知識を融合した、総合的な取り組みを奨励します。

2. 中間評価対象の研究課題・研究者名

件数： 3 件(うち、大挑戦型 1 件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 研究実施期間

平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月(※平成 29 年 3 月終了予定)

4. 中間評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、月例の研究会(さがけ研究会)、及び領域会議等での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成 26 年 4 月 さがけ研究会(中間評価に向けての総合発表)開催

平成 26 年 12 月 研究総括による中間評価

平成 27 年 1 月 被評価者への結果通知、研究計画見直し

5. 中間評価項目

- (1) 研究課題等の目的達成に向けた研究の進捗状況及び今後の見込み
- (2) 研究課題等の目的達成に向けた研究実施体制及び研究費執行状況
- (3) 定例研究会への参加、発表、質問等を評価の上、
 - 1) 「エネルギー高効率利用」として目指す課題とその達成状況
 - 2) 本さがけ研究として目指す課題とその達成状況
 - 3) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
 - 4) 得られた研究成果の科学技術への貢献
- (4) 大挑戦型については、さらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

6. 評価結果

本研究領域は、エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するためのエネルギー変換・輸送にかかわる相界面現象の解明や高機能相界面の創生などの基盤的科学技術の創生を目的としています。平成 23 年度に



は光、マグノン、熱、電気、水素等の様々なエネルギー利用を目指した11テーマを採択し、その中の3テーマが本年度中間評価の対象となっています。下記にその3テーマの概要、及び評価結果を記述します。

1. 池田勝佳研究者「構造規制相界面における重たいフォトン利用」

プラズモン効果、電極-分子間の電荷移動、光エネルギー変換の各要素に対して、理論及び実験から丁寧に考察を加えており、種々の学術的に重要な成果が得られていると評価できます。実際に、6件の学術論文(第一著者5件)、2件の招待講演、2件の表彰が、学術的に優れた成果が挙げられていることを物語っています。

一方、これらの優れた基礎研究成果のエネルギー問題への解決に向けた展開に関してはまだ十分なレベルにあるとは言えません。研究会や領域会議での助言を受け、出口を見定め、研究を本質的な方向へ絞り込み、数々の成果を上げていくことが必要と思われます。残りの研究期間では、得られた個々の要素技術を組み合わせた、エネルギー高効率利用に向けた最終的なシステム構築も目指し研究を進めることを期待します。

2. 伊藤衡平研究者「高圧水電解三相界面における限界物質輸送の実験的探究」

高圧水分解という次世代の水素社会を見据えたテーマを設定しており、性能向上のための一定の基礎データは得られたものと評価できます。水素クロスオーバーや過電圧の原因となる気泡、流れ等の現象を解析するための可視化装置を開発したことは評価でき、これを用いて気泡、流れ、濡れ性などの現象を明らかにしたことについては、この分野に一定の貢献ができたと考えられます。外部発表については、準備が進んでいるとのことですので、実験条件などを考慮し、今後の発表を期待します。また、領域内、領域外の研究機関や企業、研究者と積極的に議論を行い、研究会や領域会議での助言に対応していた研究姿勢は非常に高く評価できます。

本研究は当初、実用に供せる高圧条件での実験を計画していましたが、水素を高圧で取り扱う実験装置の困難さから、現時点の運転圧力(2MPaレベル)における現象、及びその物理的効果を特定し、定量化することとし、3年半での研究終了とします。

3. 関口康爾研究者「超低電力マグノンデバイスの基盤技術創出研究課題名」(大挑戦型)

マグノンの検出技術を開発、発生・伝搬に関する基礎実験を行い、論理演算のプロトタイプまで示したことは価値のある成果といえます。マグノンによる信号処理という新たな技術の進展に少なからぬ寄与をしたものとして評価できます。外部発表としても、原著論文、解説記事および招待講演14件を行っており評価できます。また、研究会や領域会議での助言を受け、出口を見据えた基礎研究という観点から自身の研究を見つめなおし、課題設定に取り組むなど研究者としての成長も感じられます。

一方、本基礎研究は実用化までにまだ多くのブレークスルーを必要とするレベルにあると思われます。出口に向けた基礎研究という観点から、本質的な課題が何なのか、自身の貢献できる場所は何なのか、今後さらに検討を深めていくことを期待します。

7. 評価者

研究総括 笠木伸英 (独)科学技術振興機構 研究開発戦略センター 副センター長・上席フェロー
東京大学 名誉教授
研究総括補佐 橋本和仁 東京大学 大学院工学系研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成27年3月末現在)

魚崎 浩平	物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点長
岡島 博司	トヨタ自動車(株) 技術統括部 主査
加藤 昌子	北海道大学 大学院理学院化学部門・教授
金村 聖志	首都大学 東京大学院都市環境科学研究科・教授
功刀 資彰	京都大学 大学院工学研究科 原子核工学専攻・教授
高木 英典	東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻・教授(本評価には不参加)
竹中 信之	奈良女子大学 男女共同参画推進室キャリア開発支援本部・キャリアコーディネーター (本評価には不参加)
中込 秀樹	千葉大学 大学院工学研究科・教授
花村 克悟	東京工業大学 大学院理工学研究科 機械制御システム専攻・教授

山田 明 東京工業大学 大学院理工学研究科 電子物理工学専攻・教授
吉田 英生 京都大学 大学院工学研究科 航空宇宙工学専攻・教授

(参考)

件数はいずれも、平成 27 年 1 月末現在(平成 27 年 3 月 31 日ベース)。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	15	15
口 頭	20	26	46
その他	3	1	4
合 計	21	40	61

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
1	0	1

(3)受賞等

・池田勝佳

物質・材料研究機構 The GREEN prize 2011(平成 23 年度)

The Asian and Oceanian Photochemistry Association APA prize for young scientists 2011(平成 23 年度)

北海道大学 平成 24 年度北海道大学研究総長賞(平成 23 年度)

・伊藤衡平

なし

・関口康爾

なし

(4)招待講演

国際 19 件

国内 10 件

別紙

「エネルギー高効率利用と相界面」領域 中間評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研 究 課 題 名 (研究実施場所)	現 職(平成〇年3月末現在) (応募時所属)	研究費(3年間) (百万円)
池田勝佳 (兼任)	構造規制相界面における重たいフォトン の利用 (北海道大学、物質・材料研究機構)	北海道大学理学研究院准教授 (同上)	73
伊藤衡平 (兼任)	高圧水電解三相界面における 限界物質輸送の実験的探究 (九州大学)	九州大学大学院工学研究院教授 (同上)	64
関口康爾 (兼任)	超低電力マグノンデバイスの基 盤技術創出 (慶應義塾大学)	慶應義塾大学理工学部専任講師 (同上)	101

研 究 報 告 書

「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 29 年 3 月

研 究 者: 池田 勝佳

1. 研究のねらい

エネルギー問題解決への取り組みにおいて、太陽から降り注ぐ光エネルギーの有効利用は重要な課題のひとつである。自然界の植物が行う光合成のように、光エネルギーから電気・化学エネルギーへと変換する技術は、エネルギーの貯蔵や利用に不可欠だけでなく、光で駆動する様々な機能性実現の鍵となる基盤技術である。生体機能をモデルとする分子設計からエネルギー問題にアプローチする場合、2つの可能性が期待される。ひとつは光合成反応をモデルとする高効率な光エネルギー変換の実現、もうひとつは従来技術とは異なる動作原理に基づく省エネルギー駆動デバイスの可能性である。両者をシームレスに融合した分子集積デバイスを実現すれば、外界の光をエネルギー源とする省エネルギーな光機能性の実現に繋がると期待される。

光エネルギー変換の高効率化においては、光吸収と電荷分離の効率化が不可欠である。化学エネルギーと変換する場合には、エネルギー貯蔵反応に対する触媒設計も必要となる。しかし、光エネルギーはマイクロメートル程度の空間広がりを持っており、ナノサイズの小さな分子が光を吸収する効率は本質的に低い。また、化学エネルギーへの変換過程では、エネルギー密度の低い太陽光を用いて多電子移動反応を進行させるという課題を克服する必要がある。両者の問題を解決するには、光を捕集して色素分子に送り込む光捕集アンテナ技術を開発することが重要である。

革新的な光捕集アンテナ技術を実現するため、金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴現象を利用する可能性が考えられる。プラズモン共鳴とカップリングした光、すなわち“重たいフォトン”の利用は、希薄な光エネルギーをナノサイズに局在化・濃縮する手法として、多くの可能性を秘めている。しかし、現状ではその実現に多くの課題がある。特に、プラズモン共鳴に必要な金属ナノ構造の形成と分子集積デバイスの実現に必要な高配向分子層の形成は、技術的に両立することが困難である。したがって、光捕集技術と分子集積技術の双方の観点から、構造規制された金属－分子界面における重たいフォトンの利用技術を確立する必要がある。

これらを踏まえ、本さがけ研究の目標は以下の3点である。

- ・電極－分子接続界面の構造と電子輸送・エネルギー移動の関係解明
- ・高度な光機能発現に必要な分子集積の基盤技術確立
- ・分子技術と光捕集アンテナの融合による多電子移動反応の光駆動

2. 研究成果

(1) 概要

高効率な光駆動型の分子超薄膜デバイスの実現にむけ、3つの検討を行った。

第1に、電極－分子層の界面構造を高精度に制御可能な光捕集アンテナの設計を試みた。プラズモン共鳴を利用する光捕集で問題となる分子層の配列乱れについて、本研究では分子層が電極と金属ナノ構造で挟み込まれたナノギャップ構造を採用することで課題解決を図り、理論的側面からそのナノ構造最適化を行った。また、実験的に作成した光捕集アンテナの共鳴特性を計測し、共鳴波長の制御と理論との整合性について実証した。この結果、ポルフィリン単分子層での光吸収効率を基準として、電極面全体で最大200倍に効率が向上することが見積もられた。また、光エネルギーの電極表面での輸送に向けた光捕集アンテナの配置も検討した。さらに、光をナノサイズにまで絞り込むことで生じるエネルギー損失経路に対して、その低減方法を実験的に検証したほか、エネルギー移動効率を大きく変える可能性のある禁制遷移の直接励起法も確立した。

第2に、光機能性分子素子を構築するための3次元分子集積技術について、1次元積層法と2次元面内での分子ナノドット形成法を検討し、その基盤技術を確立した。また、エネルギー利用効率向上に資する電極－分子界面構造を明らかにするため、積層法を利用して様々な構造の接合界面を構築し、電子移動とエネルギー移動に対する界面構造の影響を解析した。その結果、機能性官能基が電極面から1 nm以下の距離に近づくとその機能が損なわれることを実験的に証明した。さらに電極－分子界面抵抗がエネルギー利用効率を大きく低下させていることを明らかにし、界面抵抗の低減方法も確立した。

第3に、ナノギャップ型の光捕集アンテナと光機能性分子超薄膜を実際に組み合わせ、光利用効率の向上について検証した。最終目的である多電子移動光反応のモデルとして、まず光誘起1電子移動反応を使い、ナノギャップ構造の構築前後で同じ分子層に対して光電流応答の大きさを比較した。その結果、光捕集アンテナを介した逆電子移動を防止するなど、電磁気学的な設計以外の影響が非常に大きく作用することが確認された。光電流値は光捕集アンテナ1個当たりで最大150倍に増強され、その極大波長をアンテナ構造によってシフトさせることに成功した。また、理論計算との比較から更に10倍程度は向上の余地があることが示された。

(2) 詳細

研究テーマ A「光アンテナ構造の最適構造設計」

光エネルギーの効率的な捕集と多電子移動反応の駆動に必要な光密度を確保するため、光の回折限界を超えた光エネルギーの濃縮を行い、局所的な電磁場強度を向上させることが原理的に求められる。このような光エネルギー濃縮を実現するには、金属ナノ構造の示す局在プラズモン共鳴を利用することが不可欠である。また、集めた光エネルギーを吸収し、電気エネルギーとして使用、あるいは化学エネルギーとして貯蔵するには、電荷分離状態を長寿命化する分子構造や反応活性サイトの構築など、精密な分子集積が必要である。また、このような分子集積回路においては、確率共鳴などの従来技術とは異なる原理で駆動する革

新的な省エネルギー動作の可能性も期待されている。しかし、光機能性分子層を構築するには、表面原子配列の制御された基板表面に各種分子を精密配列する必要がある。

これまでの研究では、プラズモン共鳴の利用に必要な金属のナノ構造化を電極表面に対して施していたことから、金属ナノ構造の形状制御と表面原子配列の制御を同時に達成することが困難であった。その結果、プラズモン共鳴による光化学反応の高効率化が理論的には期待されていたものの、実際に実現することが極めて困難であった。これに対して、本研究では、分子集積を行う電極基板と光捕集を担う金属ナノ構造を構造的に分離し、かつ両者の電磁気的な相互作用を保つために、図1のようなナノギャップ構造を採用した。これにより、電極-分子界面の構造規制とプラズモン共鳴特性の同時制御について、飛躍的に自由度が高まることが期待される。

本ナノギャップ構造のプラズモン共鳴特性は、古典電磁気学的な取り扱いの範疇では図2に示す概念によって理解される。図中の球形ナノ構造の代わりに様々な形状を取り得ることが可能で、形状制御により電場局所分布や共鳴特性を制御できる。このようなナノギャップ構造における一般的性質として、電極-ナノ構造間のプラズモン相互作用は、ギャップ間隔とナノ構造サイズによって規定される。しかし、ギャップ間隔が数ナノメートル以下になると、分子層を介した電子トンネル効果の影響が無視できなくなり、古典的な理論計算との不一致が予想される。したがって、分子層をスペーサーとする分子ナノデバイスとの融合利用を念頭に光捕集アンテナを設計する場合、トンネル効果の寄与について実験的に評価する必要がある。そこで、モデル実験で使用している微小な試料表面の反射スペクトルを取得できる装置を立ち上げ、プラズモン共鳴特性の実測と理論との比較検証を実施してきた。

図3は、同じ単分子層をギャップとしてAuナノ粒子サイズを変えた場合の反射スペクトル実測結果と球面調和関数を使った解析的計算の結果である。実測結果はややブロードであるが、メインピークの位置とピークの数などは比較的良好一致を示している。その一方で、高次モードの位置には大きなずれがあることが分かった。この違いがギャップを形成する分子層を介したトンネル効果に関係している可能性が考えられる。現在、電気伝導特性の異なる様々な分子層に対して同様の実験を行い、分子層の電気伝導特性との相関を調べることで、引き続き検証を行っている。また、この反射率測定の結果から光捕捉効率を見積もると、ポルフィリン単層膜の吸収に比べて電極表面全体として200倍程度の向上(@650nm)が見込まれることが明らかになった。

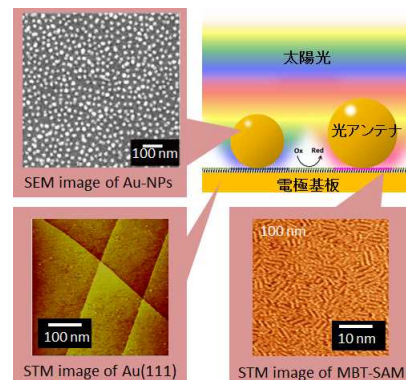


図1: 精密分子集積と高効率光捕集を可能にするナノギャップ構造

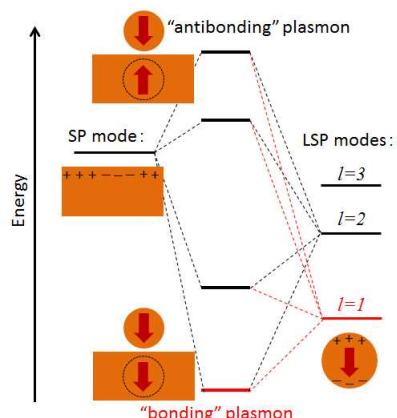


図2: ナノギャップ構造における基板-ナノ構造間のプラズモン相互作用

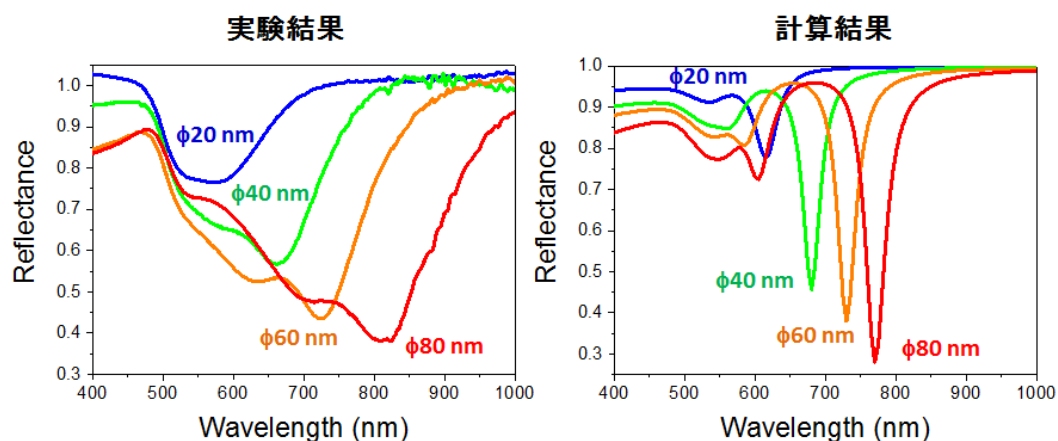


図 3 : MBT-SAM で構成したナノギャップ構造のプラズモン共鳴特性に対するナノ粒子サイズ効果

単位断面積当たりの光捕捉効率は前述のとおり 200 倍程度の向上が見込まれるが、本構造では捕捉された光エネルギーがナノ粒子直下のギャップ部分に局在している。この性質を積極的に利用すれば、従来の太陽電池の様に受光面全面で光吸収を行うデバイスと本質的に異なるデバイス設計が可能になる。すなわち、光捕捉効率を低下させることなく、光吸収サイトと他の機能性サイトを空間的に分離して、基板表面にナノレベルで複数の機能性部位を集積させることが可能になる。また、単位面積に降り注ぐ光子密度が限られた条件で、多電子移動反応の駆動に必要な光子数を確保する意味でも、反応活性サイトに光を局在化させることは重要である。そこで、光捕集アンテナとしてのナノ構造導入位置を電極面上で空間的に制御する手法を検討した。図 4 は電極基板のステップーテラス構造を利用して光捕集アンテナを配列した結果である。Au 電極のステップライン上に Pd 単原子層修飾を施すことで、ナノ粒子との静電相互作用の強さを制御すると、AFM 像に示す様に空間的に制御された光捕集アンテナ配置が可能となった。ライン状にアンテナを配置することで、捕捉した光エネルギーが共鳴的に伝播する輸送経路として機能する可能性があり、多電子移動反応の活性サイトに光子輸送を行うために有用であると期待される。

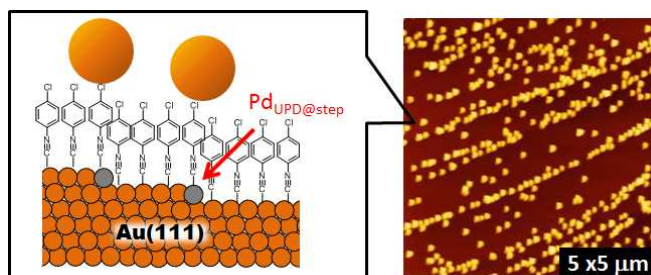


図 4 : 光捕集アンテナの配列制御技術の確立

光捕集アンテナの導入は、光捕集効率を劇的に向上させ、分子の励起状態を効率よく作り出す可能性があるが、一方でアンテナを介した光放射損失を防ぐ工夫も必要になってくる。そこで、ラマン分光法を利用して放射損失過程の観察を行った[論文1]。表面増強ラマン散乱スペクトルでは、一般にブロードな背景光を伴うことが知られており、信号増強度と背景光強度に相関があると言われている。背景光の起源として、ナノ構造の放射特性によって本来禁制の金属バンド内遷移が許容になるとの説が提唱されている。ところが、本研究のナノギャップ構造を用いると、一般的に用いられるプラズモン増強基板に比べて背景光強度が小さいことが明らかになった。構造規制されていない基板では、場所によって光局在度にバラつきがあ

り、強い背景光放射サイトとして働くホットスポットが点在している。一方、本研究で用いているギャップ構造は均一性が高く、過度に光局在度の高い場所が存在しないことが背景光強度の低下に繋がっているといえる。つまり、光エネルギー変換の効率向上を指向した構造設計では、全体の光捕集効率を稼ぎつつ、光局在度を過度にあげない工夫により放射損失を低減する必要があること

が分かる。さらに、基板—分子界面構造を変えた系統的な測定の結果、界面電荷移動共鳴を介して背景光が増加する様子も捉えられた(図5)。この過程も全体のエネルギー利用効率を下げる要因となりえることから、界面電子構造の設計において考慮すべき課題であることが明らかとなった。

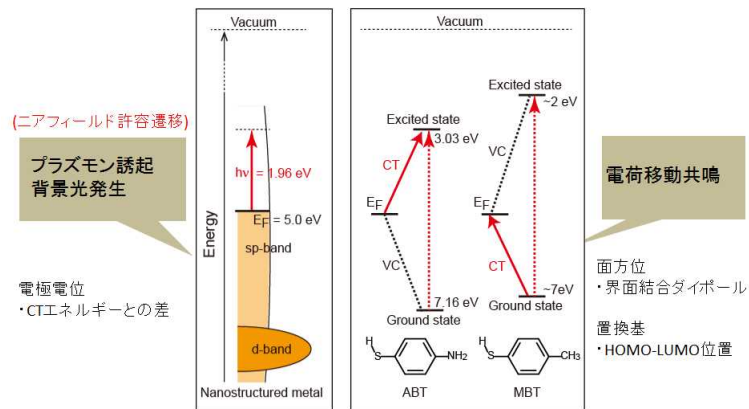


図 5: ナノ構造に誘起される光放射過程と基板—分子間の電荷移動共鳴による光放射損失の増加機構

光の局在化は、分子の光学遷移確率の向上だけでなく、遷移選択則においても特異な影響を及ぼす。図6上は伝播光と局在光の実空間とk空間での広がりを図示している。このような違いにより、例えば簡単なモデルとしてグラフェンを局在光で共鳴励起した場合を考えると、図6下のような運動量変化を伴う散乱過程が起こり得る。このような特異な光励起過程を実験的に検証することはこれまで困難であった。本研究における局在度を精密に制御した実験により、局在度と禁制過程の遷移確率の関係を初めて明瞭に示すことに成功した[論文2]。図7は、測定結果の一例である。通常観察されるGモードに加えて、光局在度の高いσプラズモン励起では非常に強いDモードとD'モードが観察されている。さらに局在度の弱いπ*プラズモン励起ではこれらの禁制モードは小さくなった。更に、σプラズモンそのものの光局在度を制御した場合においても、禁制モード強度の強い相関が確認された。このような本来禁制の励起状態を作り出す技術は、励起状態寿命の制御や励起状態エネルギーの輸送において新たな設計指針をもたらす可能性がある。

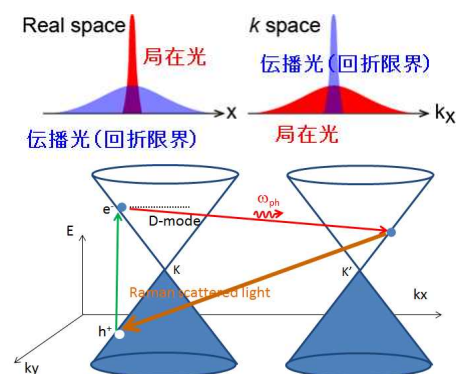


図 6: 伝搬光と局在光のk空間での性質の違いを利用した禁制遷移の光励起

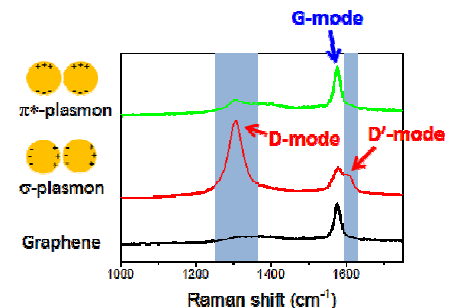


図 7: 禁制遷移の直接光励起を実証したラマンスペクトル

光局在化が分子にあたる副次的な効果として、運動量交換に伴うナノギャップ内部の分

子配向への影響が考えられる。通常の光強度では無視できる効果であるが、局在光においては考慮に入れる必要がある可能性が考えられるため、実験的な検証を行い、実際に励起光強度に依存した分子配向変化をナノギャップ内部で観測することに初めて成功した[論文3]。また同時に、ナノギャップへの圧力印加による界面電子状態の制御にも成功した。これらの成果は、ナノギャップ内部に設置する分子の設計において考慮すべき点を明らかにしたと共に、光エネルギーをナノ空間における運動エネルギーへ直接変換する可能性も提示したといえる。

以上のように、光局在化を利用することで、色素分子の励起効率が向上するだけでなく、従来は問題とならなかった様々な影響も現れる。これらを考慮すると、光エネルギー変換の効率向上の観点で光捕集アンテナを設計する場合、禁制遷移の利用を考慮しないかぎりにおいては、過度の光局在化は望ましくなく、ホットスポット内部に大きな電場分布が生じる構造よりも、球状ナノ粒子を使用したナノギャップ構造が最も現実的であると結論された。

研究テーマ B「電極－分子界面における電子移動とエネルギー移動」

図1の光アンテナ構造を利用することで、分子層の自在集積が原理的には可能となり、分子配列による機能設計の可能性が大きく広がる。自己組織化を利用した均一な単分子層構築については既に多くの研究例があるが、複数の分子層を組み合わせた集積分子膜の構築については、まだ方法論も含めて極めて限られた知見しかないのが現状である。更に、基板電極と分子間の電子移動やエネルギー移動効率に関しても、現状では十分に理解されているとはいえない。したがって、エネルギー効率利用の観点から電極－分子界面構造と界面物性の関係を明らかにし、高機能な界面構造を構築する手法を確立することが不可欠である。そこで本研究テーマでは、①分子層を layer-by-layer に積層する技術、②分子層を電極面内で2次元複合化する技術に取り組み、3次元の精密分子集積の基盤技術確立を目指している。更に、このような分子膜において、③電極－分子間の電子移動特性とエネルギー移動特性を明らかにすることで、界面でのエネルギー損失の低減を図る指針を得ることを狙っている。

分子積層技術の開発については、図8の様な手順で制御された分子層構造を積み上げていく技術を確立した。この手法によって、様々な機能性分子の組合せを自在に構築できるようになったため、分子層内部の構造設計と電極－機能性分子間の接続界面設計の両面において大きな自由度を確保した。まず、前者の構造設計自由度を利用し、分子内部設計によるエネルギー利用への影響評価について説明する(後者の性質を利用した界面電子移動の効率化については別途説明)。

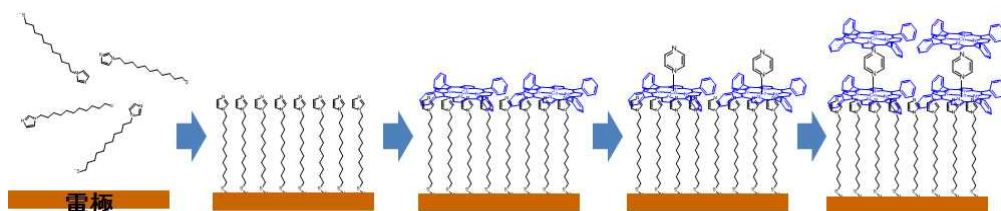


図8：分子層積層による機能性界面構築の手法

図中で青色に示す分子のように色素分子を積層した場合には、色素間の距離を精密に制御できるため、色素分子間エネルギー移動や電子移動について検討可能である。ここではCoポルフィリンを積層した場合の光応答性について、電極電位制御下での光誘起電子移動反応を測定した結果について図9に示す。電極への電位印加により十分に分極されているとき、光電流値は積層に伴うポルフィリン量の増加に比例した。しかし、分極が小さい時には積層系の方が小さな光電流となっており、近接したポルフィリン間で濃度消光が起こっていることを示唆する結果となった。つまり、分子層における光利用効率を向上させるには、色素密度を向上させるだけでは不十分で、分子間あるいは分子内でのエネルギー勾配も含めた設計が重要であることを意味している。

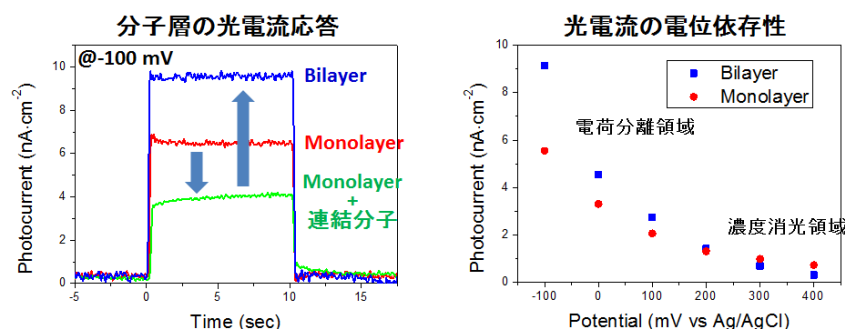


図9：ポルフィリン積層による光誘起電子移動効率の変化

分子層の電極面内2次元複合化技術については、チオール分子の自己組織化単分子膜における秩序－無秩序型1次相転移の性質を利用する新しい手法の開発を行った。図10にその概念を示す。チオール分子の配列吸着した秩序相と非吸着の無秩序相における自由エネルギー差は、金属－チオール間の結合エンタルピーを電極電位によって変えることで制御可能である。この時、単分子層上に金属ナノ粒子を吸着させることで分子層を局所的に安定化させると、1次相転移の起こる電極電位が局所的にシフトするため、ナノ粒子直下の分子層だけを残すことが可能になる。実際、電流－電位曲線を見ると相転移ピークが2本に分裂している様子が確認される。ピーク分裂の電位差から、安定化エネルギーは32 kJ/mol程度とやや強い物理吸着程度と見積もられる。

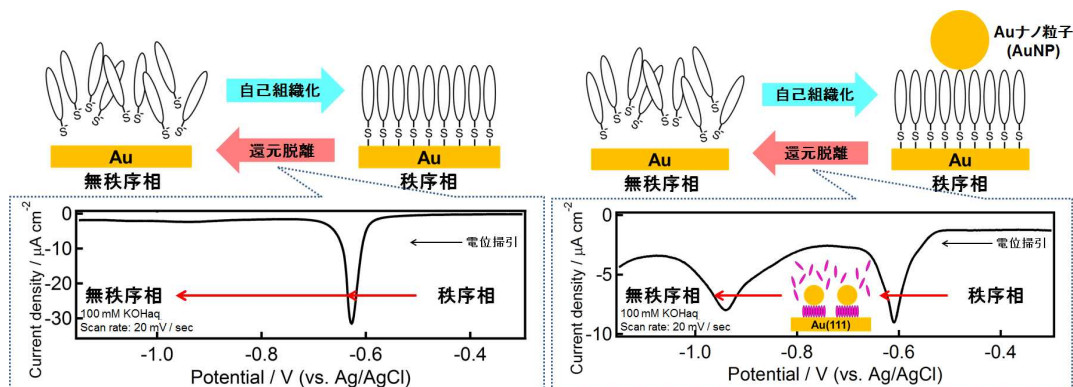


図10：秩序－無秩序型の1次相転移における局所安定化を利用した分子ナノドット形成法

金ナノ粒子直下に“分子ナノドット”が形成されている様子は、ラマン計測と導電性 AFM イメージングによって確認した。図11に示すように、-0.6V の第1相転移ピーク前後ではラマンスペクトルに変化はなく、一方でAFMによる局所導電性測定では基板の電気伝導性が大きく向上している。これは、ナノ粒子直下の分子層残存とその周囲の分子層脱離を意味している。実際、ナノ粒子上での電気伝導特性には変化が無く、分子層をスペーサーとするナノギャップ構造が維持されていることが分かる。また、第2の相転移ピークを超えるとラマン信号も消えることから分子層ナノドットがすべて電極表面から除去されたことが分かる。本手法により構築される分子層ナノドットのサイズは、安定化に用いる金属ナノ粒子のサイズやイオン強度によって制御可能である。図12に示すように、これらのパラメータを制御することで、各ナノドットの構成分子数を数100個から10000個の範囲で変えることに成功した。

分子層ナノドット構造をとる-0.8V付近で電極を取り出し、別の分子を導入することで、分子膜の2次元複合化が可能になると期待される。実際にメチルベンゼンチオールとヘキサノールでナノドット構造を持つ2次元複合膜形成を行った結果を図13に示す。局所導電性計測において、基板上に単分子層が導入されたことが分かる。この時、ラマン計測によってベンゼンチオールの存在も確認されている。複合膜の作成条件を工夫することで、ドット形成に用いたナノ粒子を除去することも可能であると期待されるため、積層技術との組み合わせによって3次元の分子集積が実現できる可能性があると考えられる。現在、pHによりナノ粒子の帯電状態を制御することで、必要なタイミングでナノ粒子を分子ナノドット上から除去する技術について検討を行っているところである。また、ナノ粒子をそのまま光捕集アンテナとして使うことも考えられ、その場合は色素分子のナノドットで光エネルギーを取り込み、周囲に配置した機能性分子層によって光

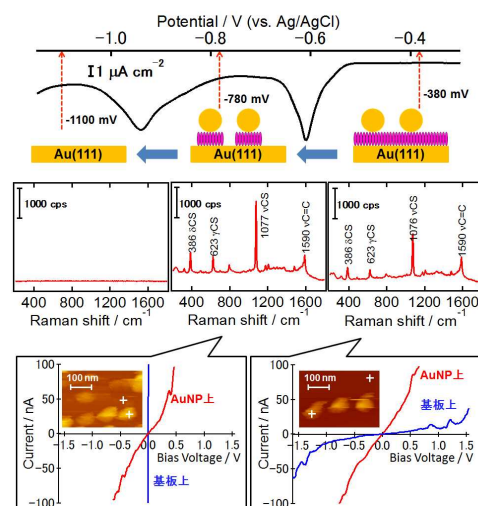


図 11: ラマン分光と AFM 局所導電特性計測による分子ナノドット形成の確認

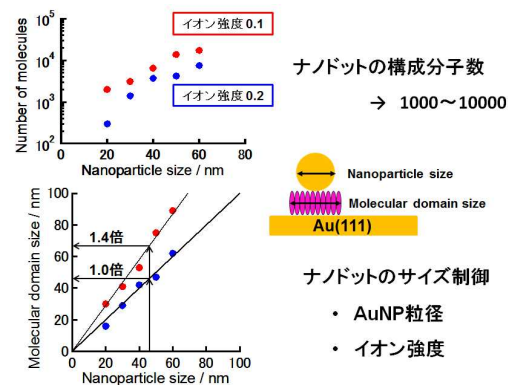


図 12: 分子層ナノドットのサイズ制御

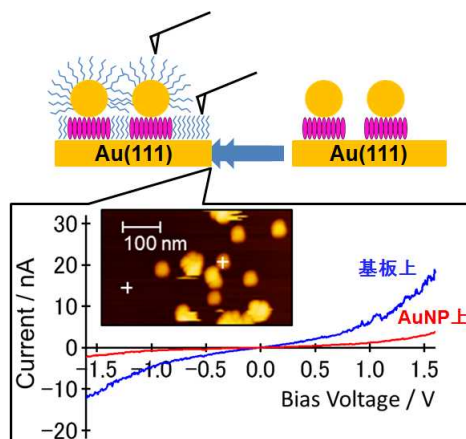


図 13: AFM 局所導電性計測によるナノドット構造を持つ複合単分子膜形成の確認

機能性を発現することが出来ると期待される。光吸収サイトと反応活性サイトの空間分離は高効率なデバイス開発の鍵のひとつと考えられる。

電極－分子界面の電子移動特性については、先に説明した分子積層技術を駆使し、様々な組み合わせの分子層構造に対して比較を行うことで定量的な解析を行った。この際、モデル反応として酸素還元反応を用い、図14に示すように①触媒機能部位、②連結分子層、③電極－分子界面、それぞれが電極触媒反応活性にどのように影響しているのかを調べ、電子移動特性を追跡した。触媒機能部位の設計は、従来の電極触媒研究の最も重要な部分であり、当然高活性な構造設計が求められる。これまでの研究でも触媒活性部位の構造設計は様々な行われてきている。一方で、電極に触媒活性サイトを固定した場合に、その固定法で触媒活性にどのような影響が現れるかについてはほとんど調べられていない。そこで、酸素還元反応をモデルに電極電子移動速度と界面構造の関係を調べた。

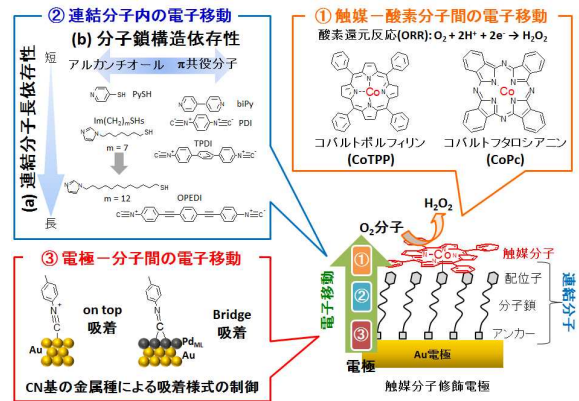


図 14：分子積層技術を利用した電極触媒における電子移動過程の要素解析

まず、触媒分子として Co ポルフィリンと Co フタロシアニンの比較を行ったところ、連結分子の種類によらず既報通りの2電子反応が進行し、その速度は Co ポルフィリンのほうが速いことが確認された。様々な連結分子を用いた系での比較から、連結分子－触媒分子間の連結に用いた配位子の違いは、全体の反応速度にあまり影響していないことも確認された。

次に、触媒部位を Co ポルフィリンに固定して連結分子の構造を変えることで、分子内の電子移動特性を調べた。アルカン系の分子において分子鎖長を変えた場合の電極触媒反応速度を比較すると、1nm 長鎖領域では電子のトンネル移動速度が全体の反応速度を律速する様子が確認された(図15)。このとき、減衰係数は $\beta = 0.95$ と求められ、他の手法で計測された分子伝導特性と一致した。さらに π 共役分子系で同様の比較を行ったところ、電子トンネル速度律速領域では大幅な反応速度向上が認められた。すなわち、 π 共役構造を導入することで、電子の長距離輸送特性が劇的に向上することが、電極触媒反応系において確かめられたと言える。このことは、本研究の最終目的である光エネルギー変換の効率向上において、極めて重要である。

光吸収を担う色素と電極間でのエネルギー移動による失活を防ぐには、両者の距離を十分離す必要がある。つまり、今回の結果は、電極から離れることに

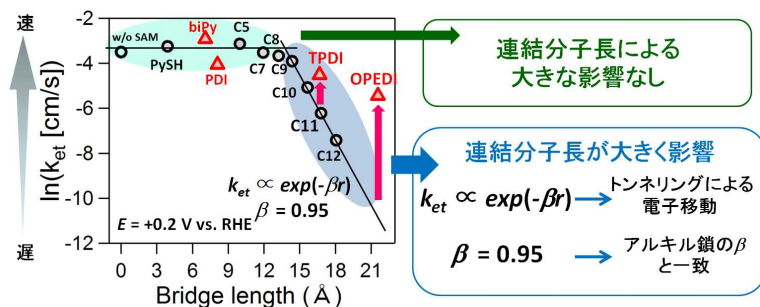


図 15：連結分子鎖長と分子鎖電子構造による電極触媒反応速度の変化

よる電子移動特性の低下を最小限に抑えるための設計指針を与える結果といえる。

一方、図15の1 nm以下の短鎖領域においては、連結分子長および分子鎖構造による速度変化がほとんど認められなかった。この結果は、一見すると触媒分子の活性が全体の反応速度を律速しているように見える。しかし、詳細なTafel解析の結果、状況はより複雑であることが明らかになってきた。図16にアルキル鎖の分子系列に対する解析結果を示す。1 nm以上の電子トンネル速度律速領域では、平衡電位の反応速度定数 k_0 が単純に指数関数的な減衰を示し、移行係数は一定値を取っている。このことは、 k_0 がアレニウス式に従うとした場合の頻度因子が電子トンネルの確率によって変化していることを表している。一方、1 nm以下の短鎖領域においては、電極に触媒分子が近づくほどに k_0 が小さくなり、移行係数が金属電極の理想値 0.5 に近づいている。これは、触媒電極の電子状態と金属電極の電子状態が混成し、触媒分子の活性が低下していることを示唆している。このような影響を実験的に確認できたことは、電極触媒設計の原理を明らかにする上で極めて重要である。すなわち、任意の反応に対する高活性な電極触媒を設計するには、触媒分子を電極電子系と独立に設計し、電極との接続において活性を失わない程度に電極から遠く、電位応答に対する追従が十分高い(移行係数0.5)距離を確保することが必要である。電極電子系と独立に触媒活性分子を設計できることで、理論的な取り扱い性は格段に向上すると期待される。この結果について

は、反応速度の温度依存性を測定し、頻度因子と活性化エネルギー ΔG^0 の分離を行うという検証作業を進めているところである。

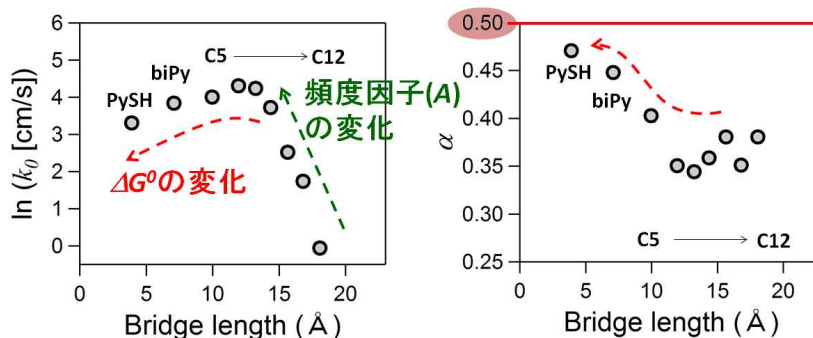


図 16 : Tafel 解析により求めた平衡電位での反応速度定数 k_0 と移行係数が電極—触媒間距離で変化する様子

触媒機能部位と連結分子層の電気伝導特性について定量的な解析がなされたことで、電極—分子間の接続界面における電子移動特性を定量的に議論できる下地が整った。この問題は、金属—分子間の電子移動において最も研究の遅れている部分であり、早急な解明が求められている。そこで、チオール基に替わるアンカーとして近年期待されているイソシアニド基を用い、その金属との結合様式を制御して電子移動速度に対する影響を調べた。この官能基は基板金

TPDI-SAMのPM IRRASスペクトル

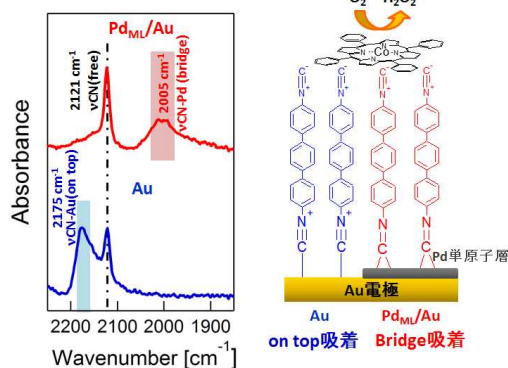


図 17: 表面原子層修飾による電極—分子界面構造の制御

属の d バンド構造によって吸着構造を大きく変化させる点で、チオール基には無い可能性を持つ。そこで、図 15 に示した金電極上での結果と比較するため、金表面にパラジウムを単原子層修飾して、その表面にイソシアニド分子の単分子膜を形成し、on top 構造と bridge 構造を作り分けた。図 17 の PM-IRRAS スペクトルでその様子が確認されるように、界面の接合構造だけが異なっている 2 種類の分子修飾電極を作成することに成功した。

両方の電極について酸素還元活性を調べたところ、図 18 左に示すように過電圧の劇的な低減が確認された。その立ち上がり電位は、2 電子酸素還元の熱力学的な可逆電位に迫るほどであり、界面接続抵抗の影響の大きさを物語っている。なお、このような特性向上は、Co ポルフィリンを導入している系でのみ確認されることから、パラジウム単原子層が直接反応活性サイトになっている可能性は否定できる。更に、同様の実験を白金単原子層を使って行った場合にも、過電圧の低減は認められなかった。白金表面では on top 構造を取ることが確認されており、Bridge 吸着構造の関与が示唆された。また、このような効果は連結分子鎖長によらず確認され、それぞれについて Tafel 解析を行った結果が図 18 右である。すべて同じ触媒分子を使っているため、Au 電極上のデータで傾きが異なっているのは鎖長が長いほど電位応答特性が悪くなっていることを意味している。注目すべきは、Pd 導入による界面構造制御の結果、この傾きをそれぞれが保ったままで過電圧が低減していることである。すなわち分子層そのものの伝導特性と触媒部位の活性は影響を受けておらず、純粋に金属-分子界面の接続抵抗の影響を取り除いた効果が表れているとみることが出来る。Pd 原子層導入の効果は、 $d-\pi^*$ 軌道への逆供与性が強い Bridge 吸着構造では、伝導電子が分子鎖の LUMO へと直接送り込まれるためであると解釈できる。このような界面の効果を実験的に明らかにし、更に有効な解決策を提示したことは、今後の分子デバイス分野に進歩をもたらす画期的な成果であると言える。エネルギー変換の観点からも、触媒活性部位の設計だけでなく、触媒分子が本来持っている性能を最大限引き出すための界面接続が極めて重要であることが示された。なお、界面電子状態は、異種金属原子層の導入だけでなく、金属面方位による表面原子配列の違いによっても変化する。これによる金属-分子接合界面の電子状態の変化については分光学的見地からの詳細な解析も行い、その成果は JACS のスポットライト&表紙として高く評価された[文献4]。

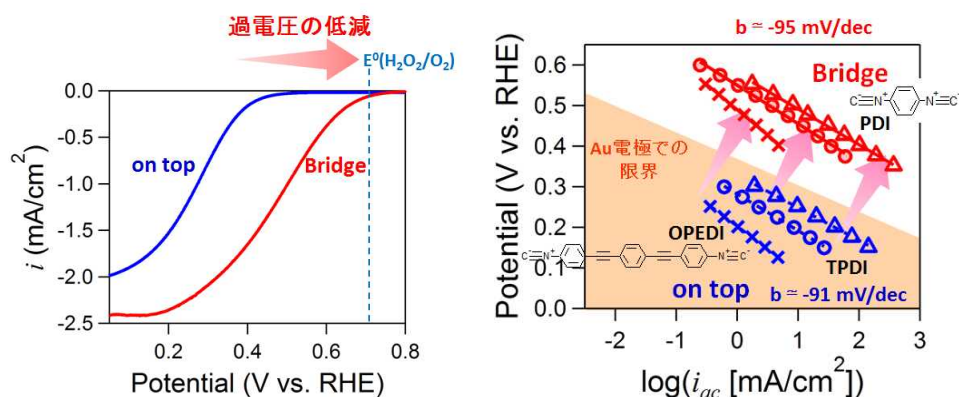


図 18：電極-分子界面構造の制御による反応過電圧の低減 (左)TPDI 分子層の電流-電位曲線 (右) 3 種類の分子層に対する界面構造依存性

研究テーマ C「光エネルギー変換」

研究テーマ A と B の成果を基に、分子層を利用した光エネルギー変換のプラズモン増強を試みている。最終目標である多電子移動反応の光駆動高効率化のために、その前段階としての光誘起1電子移動反応をモデルとした基礎実験を行った。

図19にモデル反応のエネルギーダイアグラムを示す。ポルフィリンの光励起により、電極から溶液中の電子受容体へと電子移動が駆動される。プラズモン共鳴の利用でポルフィリンの励起効率が上がれば光電流の増大に繋がるが、従来のプラズモン共鳴構造では、ナノ構造の導入に伴って分子層の配列乱れが生じ、種々の逆電子移動やエネルギー移動が増加して、量子効率が低下してしまう問題があった。一方、本研究で検討しているナノギャップ型の光捕集

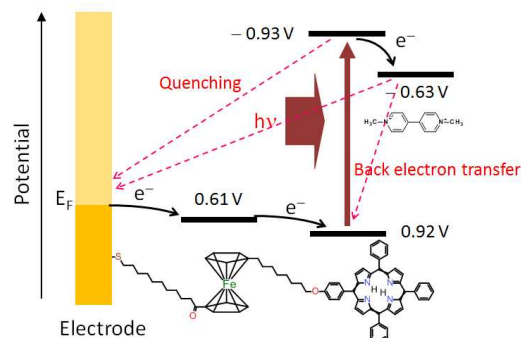


図 19: モデル反応のエネルギー図と量子効率の低下を招く電子・エネルギー移動の経路

アンテナにおいては、分子層は高密度・高配向に保たれていると期待できる。ところが、図20①～③の各過程で光電流応答を比較した結果、電磁気学的な光アンテナ設計だけでは不十分なことが示された[文献 5]。①の測定後、金属ナノ粒子を直接ポルフィリン分子層上に固定してナノギャップ構造を形成した②の試料では、アクションスペクトルの光電流値が大きく低下した。この試料において、ナノ粒子表面をアルカン分子層で修飾した③

では、電流値がほぼ回復し、Q バンドの波長領域では光電流の増加が確認された。実験条件と同等の構造に対する理論計算より、プラズモン共鳴位置がQ バンドと重なっていることが分かっているため、③での電流値増加が光捕集アンテナ効果といえる。その一方、②ではナノ粒子を介した逆電子移動が進行してしまったことで、逆に電流値が大幅に低下してしまったといえる。実際、光電流の時間変化を比べると、②のみ

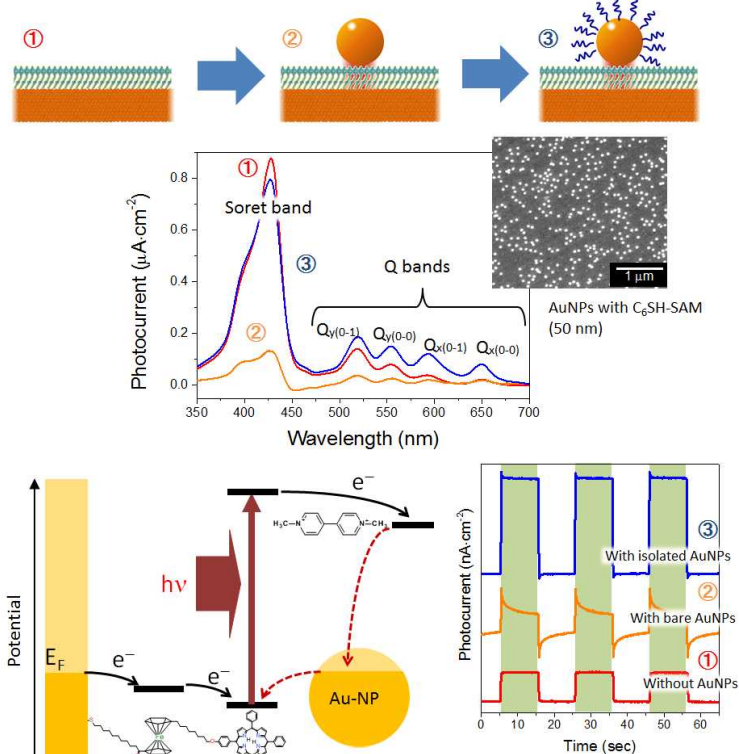


図 20: 光捕集アンテナの形成とアンテナ表面の修飾による光電流応答の変化

電流値の経時変化が大きく、反応生成物濃度の上昇と共に逆電子移動が進行しやすくなったと考えることが妥当である。ナノ粒子表面を分子層で覆うことでこのような逆電子移動が抑制された結果、光捕集効果が露わになったと解釈できる。従来の研究では、光化学反応のプラズモン増強を狙う実験において電磁気学的見地からの検討だけがなされていたが、このように物理化学的な系の設計が極めて重要であることが示されたことは、光エネルギー変換の高効率化に寄与する大きな進展であると言える。

図20よりもさらに大きな光アンテナ効果は、ナノ粒子と色素間の距離を適切に制御することによって達成される。ナノ粒子表面を1nm程度の高分子層で修飾することにより、逆電子移動の防止とナノ粒子-色素間距離を制御し

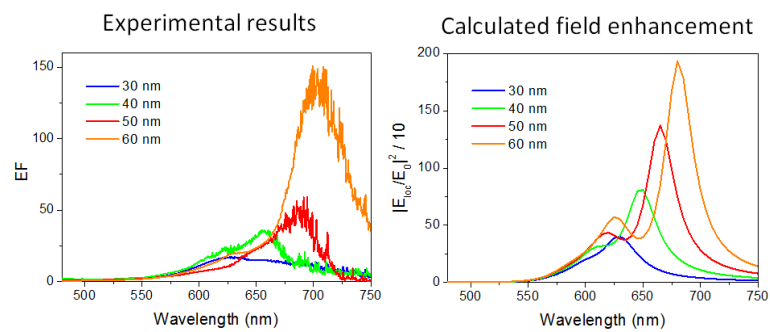


図 21：光捕集アンテナ1個当たりの光電流増強度の波長依存性(実験結果と理論計算の比較)

た場合、光電流値がQ帯の領域において約20倍に増加した。そこで、テーマAで検討したナノ粒子のサイズによる共鳴波長制御の効果を確認する実験を行った[文献6]。図21は、電極表面における光捕集アンテナ密度を考慮して光アンテナ1個当たりの光電流増強度の波長依存性について、ナノ粒子サイズによる違いを比較した結果である。定性的な傾向は理論計算とよく一致しており、プラズモン共鳴が光捕集効果を示していることが確認される。分子系の光化学反応において、このようなプラズモン共鳴特性を制御した効率向上を実験的に初めて達成したことは、本手法の可能性を示す大きな成果である。一方、電磁気学的な理論計算で予想される増強度に比べると1/10程度の効果しかまだ得られていない。図3の反射スペクトルから期待される増強度に対しても一桁小さい実測結果であることから、この見積もりは正しいと考えられる。期待される最大効果にどこまで近づけて行けるかが今後の課題である。

3. 今後の展開

これまでの3年間のさきがけ研究では、5年型研究計画としての長期的展望に立ち、光捕集アンテナと分子集積構造という個々の要素技術確立について重点的に研究を行ってきた。また、両者を組み合わせた光機能性の高効率動作についても、その基本概念の検証作業を行った。これらの研究過程で、分子層ナノドット形成という新しい分子集積技術に大きな進展が見られた。そこで今後の展開として、光エネルギー変換の高効率化への寄与が期待される光吸収中心と反応活性部位の空間分離について、実験的な検証を試みる。また、電極-分子の界面構造が電子移動効率に与える影響について、2つの大きな成果をこれまでに得ている。ひとつは、触媒分子と電極間の距離が触媒分子自体の活性や電極電位応答特性に与える影響について明らかにしたことである。この成果は電極触媒設計全般に関わる重要な指針に繋がる可能性がある。もう

ひとつは、金属－分子間の界面接続抵抗の影響について明らかにし、その低減法の確立に大きな進展が見られた点である。こちらも一般性の高い成果であると期待される。したがって、今後の展開として、エネルギー問題への貢献度の高い4電子経路の酸素還元反応を対象に、これらの成果の汎用性に関する検証を行う。また、これらの成果の積み重ねとして、本研究の最終目的である多電子移動反応の効率的な光駆動に対して、プラズモン共鳴を利用した光局在化が有効であることを実証する実験を行う。

4. 評価

(1) 自己評価

研究計画では、①プラズモン共鳴による光の局所濃縮効果を利用し、光での駆動が難しいとされる多電子移動反応の高効率動作を実現すること、②光合成をモデルとする分子系での光エネルギー変換と機能性分子回路の融合を実現する分子集積技術確立することを目指し、エネルギー変換と省エネルギー動作分子素子の観点からエネルギー問題への寄与を目指している。5年計画に基づき、最初の3年間は個々の要素技術確立することに重点を置き、残りの2年間でこれらを統合して目標への到達を目指している。

これまでの3年間はおおむね研究計画通りに進行している。分子超薄膜の構築に必要な基板表面構造制御と光局在化に必要なナノ構造制御の両立について、原理の実証に成功した。これによって分子技術と光利用技術の融合が進む道筋をつけたと言える。また、分子膜ナノドット形成などの特徴ある分子集積技術の開発に成功したことで、様々な光機能性を持つ分子超薄膜技術の実現に向けた研究が今後飛躍的に進展すると期待される。また、従来の研究では定量的な解析が困難であった基板－分子間の界面抵抗について、その影響を明らかにし、界面抵抗低減の手法を提示できたことは、分子デバイスの実現性を大きく進展させる大きな成果であり、様々な分野でのエネルギー損失削減へ繋がる可能性を秘めている。電極に固定した分子触媒の活性が基板電子系の影響を受けて活性を失う様子を実験的に明らかにしたことで、電極触媒設計全般に関わる基本的な設計指針を明らかにしつつあり、エネルギー問題への貢献が大きい成果であると考えている。さらに、光誘起多電子移動反応の前段階として、光誘起1電子移動反応のプラズモン増強に成功し、その波長特性を実際に制御出来たことは、光エネルギー変換における大きな技術的進歩である。多電子移動反応の光駆動が困難な理由はフォトン密度不足にあると考えられ、ナノサイズの特定の空間に光を濃縮する本技術は、光化学反応の触媒設計法にパラダイムシフトをもたらす可能性がある。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

プラズモン効果、電極－分子間の電荷移動、光エネルギー変換の各要素に対して、理論及び実験から丁寧に考察を加えており、種々の学術的に重要な成果が得られていると評価できます。実際に、6件の学術論文(第一著者5件)、2件の招待講演、2件の表彰が、学術的に優れた成果が挙げられていることを物語っています。

一方、これらの優れた基礎研究成果のエネルギー問題への解決に向けた展開に関してはまだ十分なレベルにあるとは言えません。研究会や領域会議での助言を受け、出口を見定め、研究を本質的な方向へ絞り込み、数々の成果を上げていくことが必要と思われます。

残りの研究期間では、得られた個々の要素技術を組み合わせた、エネルギー高効率利用に向けた最終的なシステム構築も目指し研究を進めることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, "Enhancement of SERS background through charge transfer resonances on single crystal gold surfaces of various orientations", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 17387–17392
2. K. Ikeda, M. Takase, N. Hayazawa, S. Kawata, K. Murakoshi, K. Uosaki, "Plasmonically nano-confined light probing invisible phonon modes in defect-free graphene", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 11489–11492
3. K. Ikeda, N. Fujimoto, K. Uosaki, "Nanoscale Optical and Mechanical Manipulation of Molecular Alignment in Metal-Molecule-Metal Structures", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118, 21550–21557. (Front cover)
4. J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, K. Ikeda, "Effects of atomic geometry and electronic structure of platinum surfaces on molecular adsorbates studied by Gap-mode SERS", Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 10299–10307 (Front cover & Spotlight)
5. K. Ikeda, S. Sato, K. Takahashi, T. Masuda, K. Murakoshi, K. Uosaki, "Surface optimization of optical antennas for plasmonic enhancement of photoelectrochemical reactions", Electrochimica Acta, 2013, 112, 864–868.
6. K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, H. Kobori, M. Kanehara, T. Teranishi, K. Uosaki, "Structural tuning of optical antenna properties for plasmonic enhancement of photocurrent generation on a molecular monolayer system", Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 20806–20811

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 池田勝佳, 魚崎浩平, "単分子膜系光電変換" in "プラズモンナノ材料開発の最前線と応用" CMC 出版, Chap. 13, p216–223 (2013)
2. 12th International Fischer Symposium, Lübeck, Germany, 2012.6.4
"Spectroscopic and photoelectrochemical applications of optical nanoantennas to a modified electrode"
Invited lecture
3. 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS7)
Kobe, 2013.8.30
"Surface enhanced Raman spectroscopy on atomically defined model surfaces"
Plenary lecture
4. APA prize for young scientists 2011, The Asian and Oceanian Photochemistry Association, 2012.11.13

“Plasmonic spectroscopy and photochemistry at atomically defined metal surfaces”

5. 平成 24 年度北海道大学研究総長賞，北海道大学，2013.3.15, Plasmonic spectroscopy and photochemistry at metal-molecule interfaces

6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
大学内	非公開	試料提供	電極と活性サイトをつなぐ分子設計
他大学	非公開	意見交換	多電子移動反応の設計

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

当初の研究計画では人工光合成や水素発生などのプラズモン増強を念頭に置いていた。しかし、様々な光化学反応に応用可能な光捕集アンテナの汎用性や、プラズモン共鳴を使う方法ならではの本質的な特徴を考慮するように助言を受け、光誘起多電子移動反応のプラズモン増強へと計画を軌道修正した。

(3)さがかけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

研究者として持っている技術・武器を使って何が実現できるかを考えることは、科学者の常套的な考え方である。しかし、社会のある問題を解決する為に有効な技術は何かというトップダウン的な考え方も同時に行うことで、問題点がより明確になり、基礎研究の立場からも実用的に役立つ技術の種を出せることを学んだ。

研究報告書

「高圧水電解三相界面における限界物質輸送の実験的探究」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成29年3月

研究者: 伊藤 衡平

1. 研究のねらい

水素エネルギーは低炭素社会の「一」担い手となりうるが、二次エネルギーであるが故、水素エネルギーすなわち水素ガスの効率的な製造法の確立が必須となる。種々の水素製造法のなかで、将来的には、再生可能エネルギー起源電力による水電解が主流になると考えられる。エネルギー密度の観点から更に言えば、単なる水素ガス製造では不十分で、40MPa などと水素ガスを圧縮することが必須となる。従って「常圧の水から高圧の水素ガスの製造」までが水素製造の範疇となる。

水電解を介す高圧水素製造の方法として、固体高分子形水電解セルだけで高圧の水素ガスを直接製造する方法(高圧水電解)が提案されている。水電解で水素ガスを製造するのと同時に、電気化学的に水素ガスを昇圧する方法である。この方法は、保守性や圧縮効率に課題を残す機械的コンプレッサーが不要で、ガス乾燥に要するエネルギーコストが小さいなどのメリットを有する。しかしながら高圧水電解では、高圧であるが故発生するガスクロスオーバーを抑制する必要がある。例えば 40MPa では、クロスオーバーが電流効率を 10%も低減する可能性があるため、これを抑制する必要がある。

そこで本研究では、高圧水電解セルにおけるクロスオーバーを抑制する手法を確立する。カソードに水を流し、ここで発生する水素ガス気泡を電極表面から速やかに離脱させることで、クロスオーバーを抑制する。この目的のために、ここでは「流れる水により水素ガス気泡の離脱を促進する対流効果」、及び「セル構成材料の親水・撥水性質により気泡離脱を促進するぬれ性効果」を検証し、最適化する。これら二つの物理効果を、実際に、高圧水電解の場で、気泡挙動の可視化観察とともに定量化、普遍化し、最終的には、トレードオフとなる水供給のポンプ動力、ぬれ性付与による電気抵抗も考慮しながら、高圧水電解における対流・ぬれ性効果による電流効率向上(クロスオーバー抑制)に向けた設計・運転の指針を示す。

2. 研究成果

(1) 概要

対流・ぬれ性効果によりカソード電極からの水素ガス気泡の離脱を促進することで高圧水電解セルにおけるクロスオーバーを抑制して電流効率を向上し、可視化観察やモデル解析とともにこの二つの効果を定量化、最適化し高圧水電解の設計・運転指針を構築する。この目的のために 2 MPa 級の①可視化水電解システムを構築し、電流効率向上に資する②対流効果の検証、③ぬれ性効果の検証を実施した。

①可視化水電解システムの構築では、ガス漏洩も少なく、水電解により生成した水素ガスの流量を精度よく計測して、正確に電流効率を評価できるシステムを導入することができた。両極流路板の O リング位置をずらすなどのガス漏洩対策を施し、効率を一定の精度で評価

できるようにした。

このシステムを用いた①対流効果の検証では、カソードの水の対流による水素ガス気泡の離脱促進を、可視化観察とともに検証した。PEM にテフロン補強された Nafion324 を使用し、多孔質給電体に SUS316L メッシュを使用し、温度約 30℃、カソード圧力 0.3～2 MPa、電解電流密度 0.33A/cm² の条件で水電解セルを運転し、カソードに水を流すことで電流効率が 5 % 上昇した。別途実施した力学的モデルの解析とともに、対流効果が発生した水素気泡の流路への離脱性を高め、クロスオーバーを抑制し、効率を向上したと説明できる。気泡観察からも、水の流量が大きいほど気泡離脱周波数が上昇し、対流により電流効率が向上するとの裏付けを得た(成果リストの論文の 1、2)。

②「ぬれ性効果」の検証では、ぬれ性が異なる二つの多孔質給電体を用いた。親水側の給電体としてそれぞれ GDL35AA に酸化チタンを塗布したもの、撥水側のそれとして GDL35AA を用いた。高圧では効果が薄い、比較的低圧の 0.3 MPa では撥水側に比べて親水側で電流効率が 2 % 向上した。可視化より親水側の場合に離脱周波数が高いことが明らかで、親水側の給電体内部には水が入りやすく、水素ガス気泡の離脱性が向上するためぬれ性が電流効率向上に寄与すると考察できた(成果リストのその他の 4)。

以上から、本研究により 2MPa までの圧力範囲にて、対流効果で 5%、ぬれ性効果では 2% だけ電流効率の向上を達成できた。他方で「エネルギー高効率利用」の課題として、低炭素社会の構築に資する高圧水電解の性能向上を課題と設定した。この課題に対して本成果は一定の貢献ができたと考える。

「本さがけ研究」では、より具体的に、数 10MPa の高圧時の 90 から 99%電流効率向上と、二つの物理効果の機構解明、最適化を目標に設定した。研究期間内では 2MPa までの実験範囲であったが、数%の効率向上、対流効果については力学モデルより裏付け可能、また対流を発生するポンプ動力は無視できるなどの知見を得た。以上から目標の 70%程度の達成と考える。

(2) 詳細

①可視化水電解システムの構築

対流やぬれ性の効果による高圧水電解の電流効率の向上を検証するために、図2-1に示す可視化水電解システムを構築した。カソード、アノードともに水を供給し、セルに DC 電圧を印加し、ガス発生流量を計測することで電流効率を評価できる。発生した水素によるブーストと背圧弁によりカソードを 2MPa まで昇圧可能で、カソードの水の流量を変えることで高圧下の対流効果を検証できる。ぬれ性の効果は、カソード内の多孔質材の材質を変えることで検証することにした。

図2-2は、カソード側から撮影したセルの写真である。設けたガラス窓を介して流路内部の水素ガス気泡の挙動を高速カメラで撮影して観察できる。対流効果と電流効率、あるいはぬれ性効果と電流効率の因果関係を気泡挙動も考慮にいれて解析できるようにした。

電流効率の正確な評価のため、特に、セルにおけるガスシールを工夫した。PEM と接するシール面ではアノード、カソードの O リング溝の深さや位置をずらすなどの試行錯誤を繰り返し、適正化することで 2MPa の気密試験においても計測感度以下のガス気密を達成し、電流効率を評価できるようにした。

セル構成においては、高分子電解質膜をテフロンで補強した Nafion324 を使用したこと、流路をサーペントイン(蛇)型一流路とした点が特徴的である。テフロン補強膜により高圧運転時のカソード、アノード間の差圧に対する強度を確保するとともに、運転、停止、パージに伴う膜の収縮、機械的破断を防ぐことができた。また一流路とすることで、すなわち並行流路に見られる気泡滞留に伴う不安定を排除することで、二つの物理効果、その結果生じる気泡挙動、電流効率の変化を明確に捉えられるようした。

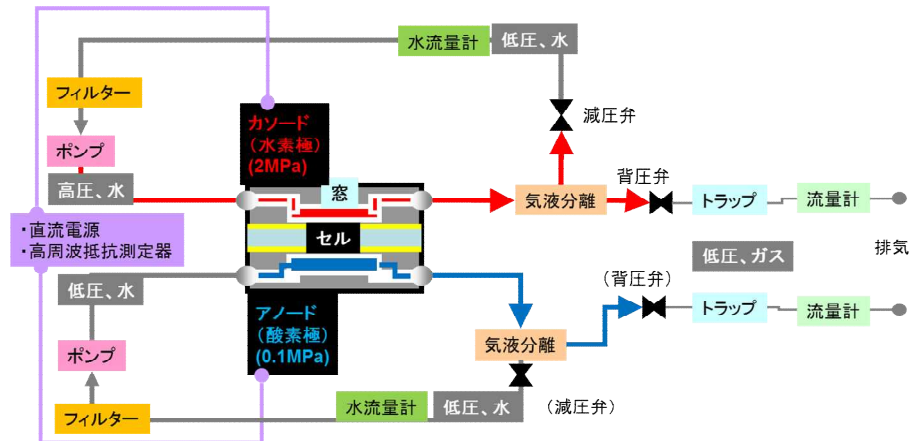


図2-1 可視化水電解システム。

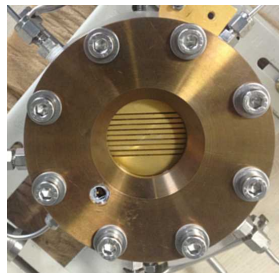
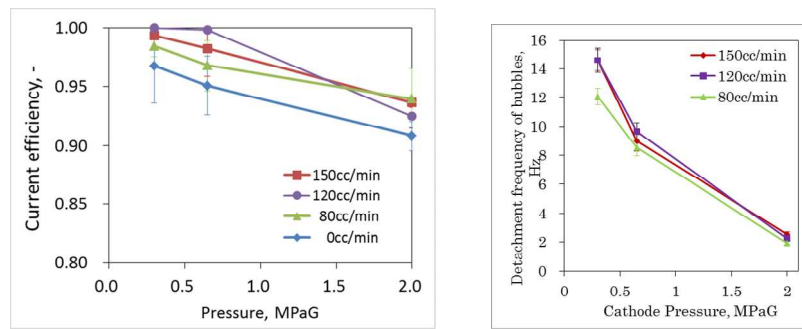


図2-2 可視化水電解セル。電極面積 3cm²、蛇型一流路。

②対流効果の検証

ここではカソード多孔質給電体として SUS316L 焼結体を組み込んで、カソード側の水の流量を 0~150cc/min (流路内流速 0~0.5m/s) と変えながら水素ガスに対する電流効率を計測し、図2-3(a)の結果を得た。カソードの水循環の有無に係わらず 0.3 から 2.0 MPa の圧力上昇で電流効率が約 6%減少し、差圧に起因するクロスオーバー発生と電流効率低下が見られた。

期待したように、水を流すと、水を流さない場合に比べて電流効率が5%程度上昇した。カソードに水を流すと対流効果により給電体表面からの水素ガス気泡の離脱が促進され、水素ガスのクロスオーバーが抑制され、電流効率が高くなったと考えられる。同時に実施した水素ガス気泡の可視化からも、水の流量が大きいほど気泡の離脱周波数が上昇する結果(図2-3(b))を得ており、対流効果により電流効率が向上するとの知見を得ることができた。



(a)電流効率

(b)気泡の離脱周波数

図2-3 対流効果の検証。

以上の結果は、図2-4に示す構築したフォースバランスモデルからも裏付けることができた。このモデルでは、気泡への付着力の水平、垂直成分が抗力、浮力がそれぞれ釣り合うと考えて離脱直径が見積もられる。離脱直径の可視化およびモデル結果で一致することからモデルの健全性を概略確保するとともに、モデル解析も対流効果（抗力）が気泡離脱の支配要素であり、かつ対流効果が離脱径を小さく、離脱周波数を上げることを示唆しており、実験、可視化結果を裏付けることができた。

□ Adhesion

• Horizontal component

$$F_{A,H}^H = \sigma d \left[\frac{\pi \left(\sin(\Delta\theta - \theta) - \sin(\theta + \Delta\theta) \right)}{2\Delta\theta - \pi} + \frac{\sin(\Delta\theta - \theta) - \sin(\theta + \Delta\theta)}{2\Delta\theta + \pi} \right]$$

• Vertical component

$$F_{A,V}^H = \sigma \pi d \sin\theta$$

□ Drag force (Convection effect)

$$F_D^H = \frac{1}{2} \rho_l U^2 C_D S$$

□ Buoyancy force

$$F_B^V = \frac{\pi}{6} d^3 (\rho_l - \rho_g) g_0$$

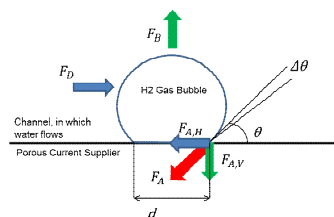


図2-4 フォースバランスモデル

水素ガス気泡が発生、成長し、離脱する場所は、多孔質給電体表面と流路側面で形成されるエッジに集中した。図2-5に示すように、エッジ付近から気泡が発生し、ここで成長し、やがて対流による力が気泡を付着させる力に勝って離脱し、下流に押し流される一連のプロセスが繰り返された。接触抵抗がリブ下で小さく、ここに電流が集中するため、エッジから水素ガス気泡が現れたと考えられる。エッジに気泡の発生が集中するとの観察結果は、気泡排出、電流効率向上の観点から、有効な知見だと考えられる。

以上、対流性効果により電流効率を数 5%向上させることができ、「エネルギー高効率利用」の視点からみれば、低炭素社会の構築に資する水高圧水電解の高性能化の点において一部寄与できた。ただし対流効果を検証できたのは 2 MPa までであり、今後実用上期待される数 10MPa の条件においても、その効果が普遍的であるか検証する必要がある。「さきがけ研究」の目標(10%の電流効率向上、機構解明、最適化)に対しては、5%の効率向上であったこと、対流効果をフォースバランスモデルより定性的に説明できたこと、対流効果を与えるポンプ動力は無視できると示せることから達成度 70%程度と考えられる。

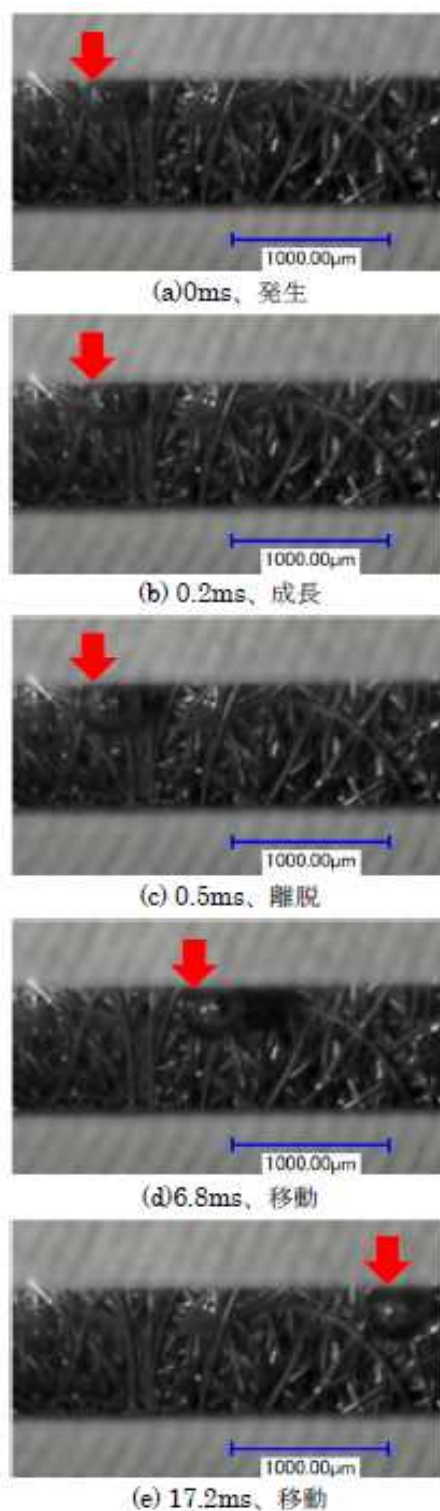


図2-5 カソード流路内の水素ガス気泡の挙動

③ぬれ性効果の検証

ぬれ性を連続的に変える目的で、親水側の給電体として GDL35AA(酸化チタン塗布)、撥水側の給電体として GDL35AA を組み込んだ。液適法による前者の接触角は約 0° 、後者は概ね 137° であった。この構成でぬれ性効果を計測したところ、図2-6(a)に示すように撥水側

に比べて親水側で電流効率が、低圧の 0.3 MPa で 2 %程度向上した。

関連して可視化観察では、親水側で離脱周波数(図2-6(b))が高かった。親水側の給電体の方が内部に水が入りやすく、水素ガス気泡の離脱性が向上し、電流効率が高くなったと考えられる。離脱性の向上がカソード触媒層における水素ガスの圧力を下げ、このことがクロスオーバー量を下げたため電流効率が向上したと考察できる。

しかしながら圧力が高いほどぬれ性が電流効率に及ぼす影響は小さく、2MPa では親水側、撥水側給電体の電流効率が概ね一致する傾向にあった。低圧条件では水に対する水素ガス気泡の体積割合がカソード空間内で高いため、給電体の親水化が水にぬれる領域を顕著に増やし、気泡の離脱性を促進し、クロスオーバーを抑制し、電流効率を向上させたと考えられる。一方で高圧になると、そもそも、水素ガス気泡の体積割合が小さく、親水化しても水にぬれる領域が大きくは増加しない。このような理由で、低圧側でぬれ性効果が機能し、クロスオーバーを抑制し、電流効率を向上させたと考えられる。

電流効率をぬれ性効果により数%向上させることができたが、高圧でその効果が見られなかった。このように低炭素社会の構築に資する水電解の高性能化には一部寄与できたが、水電解のメリット生きる、機械的コンプレッサーを必要としない高圧水電解時にその効果が小さいことが判明し、「エネルギー高効率利用」の視点からみれば、大きく貢献できなかったと言える。「さきがけ研究」としての達成状況としても同等の評価と言える。ただしカソード電極群のうち給電体のぬれ性を中心にこれまで検証しており、触媒層も含めた検証後に、ぬれ性の電流効率に及ぼす効果の有無を判断する必要がある。

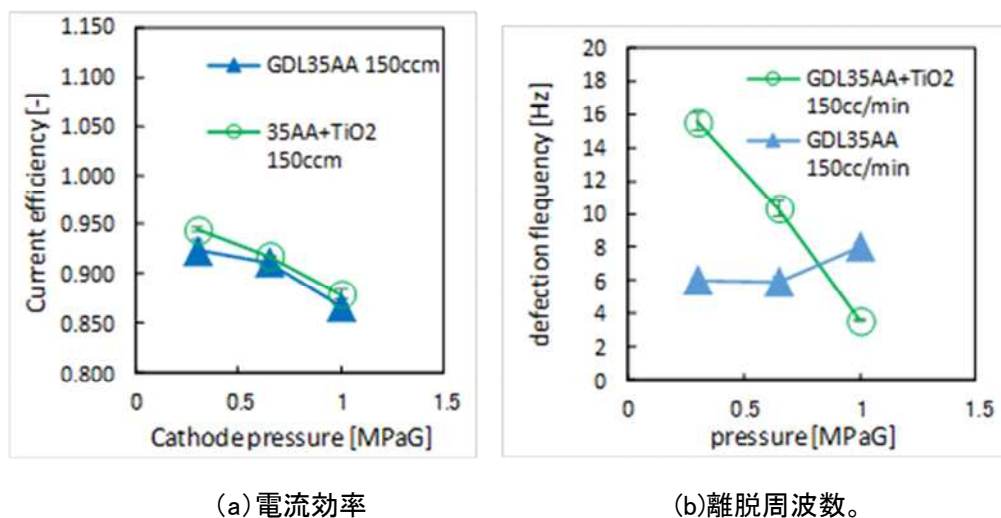


図2-6 ぬれ性効果の検証

3. 今後の展開

対流、ぬれ性効果の一定の検証を終えた。ただし 2 MPa を上限とした圧力ではクロスオーバー量は小さく、これら二つの効果と電流効率の因果関係の追究には実機での運転条件の数 10 MPa 高圧下での検証も必要である。そこで今後は、圧力を概ね一桁挙げた 15 MPa で水電解システムを設計・製作、導入し、高圧化して水電解運転し、より高精度な計測により対流、ぬれ性効果の電流効率に及ぼす影響を定量化し、実際の高圧水電解の場でも二つの物理効果が普遍的であるか検証する。

加えて二つの物理効果の詳細なメカニズム探究に挑む。対流、ぬれ性効果による電流効率の向上に関わる現象は、さがけ研究期間におこなったマクロな視点に加えて、触媒層内での三相界面における水素ガスの初生（発泡）、多孔質給電体内でのガス気泡の移動、気泡の流路内への離脱とマルチスケールに渡る取扱いが必要である。クロスオーバーの起点となるミクロな発泡点と、マクロな操作の対流（流路内の水の流れ）やぬれ性（多孔質給電体の新疎水性）の効果を結ぶツールが必要である。更には、発泡点が離散的、確率的に生じるので、厚さ方向に発展するマルチスケール問題だけでなく、面方向を捉える工夫も必要である。

そこでマルチスケールを橋渡し可能でかつ離散的な発泡点も組み込み可能な、ポアネットワークモデルを導入した多孔質給電体内の二相流解析を介して、二つの物理効果と電流効率向上との間の因果関係を解析し、詳細なメカニズム解明に挑む。このモデルは多孔質内気液を扱うことの多い土壌分野、あるいは PEFC 分野で先行して開発されてきた数学モデルであるが、気液を逆転させ、このモデルをミドルスケールである多孔質給電体に応用することで、ナノスケールの発泡点と、マクロな対流、ぬれ性効果の因果関係を探究する。

このような因果関係の理解から、対流効果とぬれ性の普遍的要素を取り出し、電流効率向上に資する二つの物理効果を組み込んだ設計運転指針を提案し、この指針に基づいて設計した 15 MPa 水電解セルを製作、運転して指針を検証する。この取り組みからクロスオーバーを抑制できると判断できれば、すなわち電流効率を最大限上げることができれば、IR 過電圧の低減も狙って PEM を薄膜にし、電圧効率を評価し、電圧効率の向上も図る。このように二つの物理効果と PEM 薄膜化により高圧水電解の電流、電圧効率の限界性能を目指しながら、設計、運転指針を提示して、一連の研究を完結する。

4. 評価

(1) 自己評価

H26 年度までに、当初計画したように、2MPa 可視化水電解システムを構築し、対流、ぬれ性が電流効率を向上させる効果を、気泡可視化も組み込んで確認、検証することができた。研究の狙い、すなわち高圧水電解の性能向上に資する成果を一部上げることができた。しかしながら期間中に対流効果を及ぼす水の流量の不安定につまずき、この効果の一定の検証を終えたが、定量的な議論、例えば数学モデルとの厳密な比較照合には至っていない。ぬれ性効果においても、データのばらつきが大きく、この効果においては最適点の抽出に至っていない。H26 年度夏以降は水循環経路の改良などにより水の流量を安定できているが、当初計画に対して 70%程度の達成度と考えられる。

また、一連の実験の中で多くの問題が生じたため、成果の公開が遅れている。水電解セルにおける運転、休止サイクルにともなう PEM 破断。セルからのガス漏洩。MEA 製作における不具合。これまでに PEM をテフロン補強のものに切り替えることで PEM 破断がなくなり、O リング溝位置を適正化することでガス漏洩は低減し、複数の企業との情報交換から MEA を製作できるようになり問題解決できているが、反省すれば事前検討が不十分なため招いた問題でもあった。問題解決にともなう成果公開の遅れもあるため、研究計画に対する達成度は 70%程度と考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さがけ研究会及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

高圧水分解という次世代の水素社会を見据えたテーマを設定しており、性能向上のための一定の基礎データは得られたものと評価できます。水素クロスオーバーや過電圧の原因となる気泡、流れ等の現象を解析するための可視化装置を開発したことは評価でき、これを用いて気泡、流れ、濡れ性などの現象を明らかにしたことについては、この分野に一定の貢献ができたと考えられます。外部発表については、準備が進んでいるとのことですので、実験条件などを考慮し、今後の発表を期待します。

領域内、領域外の研究機関や企業、研究者と積極的に議論を行い、研究会や領域会議での助言に対応していた研究姿勢は非常に高く評価できます。

本研究は当初、実用に供せる高圧条件での実験を計画していましたが、水素を高圧で取り扱う実験装置の困難さから、現時点の運転圧力(2MPa レベル)における現象、及びその物理的効果を特定し、定量化することとし、3年半での研究終了とします。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Kohei Ito, Yusuke Maeda, Takuya Sakaguchi, Akiko Inada, and Hironori Nakajima, Impact of Water Flow Rate on Current Efficiency in Solid Polymer Water Electrolyzer Under 2 MPa Condition, ECS Trans. 2014 64(3): 1019–1028 |
| 2. Kohei Ito, Yusuke Maeda, Takuya Sakaguchi, Shigeru Tsukamoto, Akiko Inada, Yuta Tsuchiya, Hironori Nakajima, Analysis and visualization of water flow impact on hydrogen production efficiency in solid polymer water electrolyzer under high-pressure condition, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 40, pp.5995–6003(2015) in press |
| 3. 執筆中 Kohei Ito, Takuya Sakaguchi, Akiko Inada, Yuta Tsuchiya, and Hironori Nakajima, Crossover suppression in PEEC by controlling wettability of porous current supplier, J. Electrochem. Soc |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

Y.Maeda, S. Tsukamoto, and K. Ito, Visualization of bubble behavior in water electrolyzer with high-speed camera, 220th ECS Meeting, 2012 年 10 月

前田 裕介, 塚本 茂, 伊藤 衡平, 固体高分子形水電解における気泡挙動の性能への影響, 第 53 回電池討論会、2012 年 11 月

坂口 拓也, 稲田 顕子, 中島 裕典, 伊藤 衡平, 固体高分子形水電解セルの多孔質給電体へのぬれ性制御によるクロスオーバーの抑制, 第 55 回電池討論会、2014 年 11 月

K. Ito, Y. Maeda, T. Sakaguchi, A. Inada, and H. Nakajima, Impact of water flow rate on current efficiency in Solid Polymer Water Electrolyzer under 2 MPa condition, 222th ECS Meeting, 2014 年 10 月,

6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	東京大学	情報交換	気泡発生モデリング
領域内	京都大学	情報交換	多孔質二相流のモデリング
領域内	横浜国大	情報交換	発泡点の可視化
他大学等	横浜国大	情報交換	水電解 MEA の製作手法
企業	エンジニアリング会社	情報交換	水電解セルの要素技術
企業	エンジニアリング会社	情報交換	水電解セルの要素技術
企業	自動車関連	情報交換	実用化に向けた課題整理
企業	自動車関連	情報交換	水電解性能の解析方法
その他	国研	共同研究検討中	水電解含む技術の展開
企業	重工業メーカー	情報交換	水電解要素技術
企業	エンジニアリング会社	情報交換	水電解要素技術
企業	家電メーカー	情報交換	実験手法
企業	重工業メーカー	情報交換、機器融通の検討	高圧水電解の社会展開
企業	自動車関連メーカー	情報交換	国内外の高圧水電解の動向
企業	自動車関連メーカー	意見交換、共同研究検討中	高圧水電解の動向と技術課題の整理、及び研究プランの検討

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

- ・本研究では物理効果による電流効率の向上を目指していたが、これを発展させ電圧効率の向上にも寄与するよう助言があり、これを組み込んだ。
- ・スケールアップをやめて、より現象の本質が見える実験を推進するように助言され、そのように軌道修正した。
- ・事前に3つの物理効果のインパクトを数値化するよう助言され、数値から浮力のインパクトが小さいことが明らかとなり、対流、ぬれ性の二つの効果に集中するようにした。

(3)さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

- ・常に、対象としている装置の技術課題の全体像を明らかにして、どこに中心的課題があり、また課題解決による寄与度を定量化することの重要性。
- ・最大限研究がうまく行った場合に社会実装をどのようにするのか。このような研究展開を常に考えておくことの重要性。

- ・積極的に照会、意見交換、共同することの重要性。

研究報告書

「超低電力マグノンデバイスの基盤技術創出」

研究タイプ：大挑戦型

研究期間：平成 23 年 12 月～平成 29 年 3 月

研究者：関口 康爾

1. 研究のねらい

本研究では、光・熱・電磁信号からスピン信号への高効率エネルギー変換機能および新規スピン機能界面を創出します。半導体 IC の熱限界を突破し、革新的機能を創生するには発熱のないスピン信号、熱流を利用するスピン信号の活用が必須です。スピン信号は強磁性/非磁性界面におけるキャリア変換に支配され、これまで電子スピンへの変換が試みられてきた。しかし、現在でも変換効率が極めて小さく、スピントロニクス研究の爆発的成長に至っていない。そこで本研究では、これまで注目されていなかった、界面を超高速で伝搬する表面マグノンに着目し、全く新しい概念である超高速・超低電力マグノンデバイスの基盤技術を創出します。

表面マグノンに関しては、非電荷のキャリアであり、電子デバイスにおいて問題となるジュール発熱が生じないため、エネルギー高効率な磁氣的(スピン信号)伝送・演算処理を行うことができます。またスピンホール効果や電磁誘導効果によって電子デバイスへの信号変換も可能です。一方で、マグノンを超高効率に生成する技術が開発されていないため実用化のめどが立たず、ナノ構造化されたデバイスによる電流磁場法・スピントルク法・熱流励起法などの新規生成原理の究明が求められています。現在までに獲得してきた表面マグノンの利点を応用して、スピン信号高速伝送やスピン信号増幅、スピン信号演算となる機能界面を有するデバイスの可能性を検証しながら、光や電磁パルス、熱流によるマグノンを高効率に生成・伝搬制御する新原理を開拓します。

2. 研究成果

(1) 概要

スピントロニクス研究では、スピン信号伝達およびスピン信号制御が最も重要な研究課題である。マグノンはスピン信号として、磁性体試料中を長距離にわたって伝搬できるため、機能性デバイスの有望な信号キャリアである。さきがけ研究3年間では、マグノンデバイスを動作させるため、マグノン制御に適用できる基礎現象の発見・解明に取り組んできた。現在、マグノン伝搬特性やマグノン論理演算などの基礎研究に十分な研究体制を確立し、面内磁化膜を使って研究成果が順調に上がってきている(主な研究成果リストを参照)。

マグノン伝送では将来的なデバイス構造の微細化・集積化を考慮すると、強磁性金属の磁化が細線方向に向いた状態のマグノンモードの活用が必須となる。さきがけ研究により、このマグノンモードの伝送を実時間で電気波形として初めてとらえることができた。また、超高品質の Fe 単結晶試料を活用する研究により、マグノン伝送速度を 40%も向上させることができた。当初目標である論理演算素子のプロトタイプを構築することに成功し、7-20 GHz の高周波マグノンによる1/0演算を実証した。一方、これらマグノン基礎現象をすべて微細

加工デバイスにおいて観察・検証できる装置開発に成功したため、基盤技術創出という全体的なめどを立てることに成功した。

(2) 詳細

研究テーマA: ヘテロ界面作製技術確立とスピン信号評価

さきがけ研究で導入したスパッタ装置を駆使して、ヘテロ界面(FeNi/Pt 多層膜)を持つ金属膜を作製することに成功した。そして、さきがけ研究で導入した電気プローバを使用して、信号キャリアとしてのマグノン伝搬を計測した。その結果、多層膜の組み合わせである金属混合比によってマグノン強度を自由に調節できることがわかった(アッテネーション機能創出)。このように本研究テーマでは、マグノン輸送に対して人工ヘテロ界面が新しい機能性をもたらす有効な方法でとなることを確認することを目指とした。最も初歩的ではあるが、アッテネーション機能をもつヘテロ界面の作製技術とスピン信号の評価に成功した(APL論文発表: 論文1)。

研究テーマB: 表面マグノン変換・輸送に対する界面相形態の最適化

表面マグノンへのスピン信号変換とスピン信号輸送を調べるために、アモルファス FeNi とエピタキシャル Fe 薄膜におけるマグノン伝搬を研究した。さきがけ研究で導入したマイクロブリルアン散乱分光装置によってアモルファスFeNi合金での空間分布を可視化することに成功し、そのマグノン信号を詳細に調べることに成功した(招待講演14件発表、JMSJ 論文発表: 論文2)。その結果、ミクロンスケールで加工した試料ではエッジ効果や界面効果によって、実際の試料幅ではない、マグノンが伝搬できる有効幅が存在することがわかった。またエピタキシャル Fe の成膜に成功し、電気信号測定によってアモルファス合金に比べて高速伝搬が実現していることがわかった。本研究テーマでは、微細加工化および多層膜構造化を見据えて、高効率なマグノン生成・輸送を可能にする金属相の形態を調べることを目標とする。現在、エピタキシャル薄膜の品質をさらに上げて、電気・分光測定を行っている。

研究テーマC: 表面マグノンの電氣的位相制御の研究

マグノンは波の性質を保有しており、その位相がスピン偏極電流によって制御できることを証明することができた(招待講演14件、解説記事)。さきがけ研究で導入した電気プローバを駆使することによって、電子スピンを流した状態でアモルファスFeNi合金でのマグノン伝搬を観測した。その結果、電子スピンの流れが持つスピントランスファートルクがマグノンに作用し、スピンの流れの方向に依存してマグノン位相が変化した。これは電氣的なマグノン制御の実現を意味し、本研究テーマの目標であるマグノンの外的制御に対して、マグノンデバイスを構築する基盤技術の創出に成功した。

研究テーマD: 強磁性/絶縁体界面に誘起される巨大電界効果の解明

第4年次の研究テーマであり、未着手。

研究テーマE: 表面マグノンによる超高速論理演算のプロトタイプ作製

スピン信号の最大利点である「ジュール発熱ゼロ」を活用する論理演算素子のプロトタイプ

を考案し、その動作実証に成功した。(APEX 論文発表:論文3、プレスリリース5紙掲載、招待講演14件)。7GHzのマグノン信号(キャリア信号)を用いてマグノン干渉効果を制御した。その結果、1/0の論理演算ができることを初めて電氣的に実証した。また、実際のナノスケールデバイスを実現するときには、磁性体の磁化が細線幅に沿う伝搬モードが重要となってくる。そのマグノン伝搬モードを、初めて実時間の電気波形として検出することができた(APL 論文発表:論文4)。本研究テーマによってマグノンを高速キャリアとして、位相演算原理に活用できることを示した。この基盤成果を発展させ、当初から目標とするNANDゲートなどの論理構造回路のプロトタイプを設計する。

以上、Aによって多層膜構造におけるマグノン輸送効率を改善する条件を明らかにし、Bによってマグノンへの高効率信号変換を実現する条件を明らかにした。これらは当初目標としていたスピン信号変換効率向上および輸送効率向上の基礎研究となる。ただし、真に高効率なマグノン生成技術の開発には至っていないため、今後この基礎研究を発展させる。AとBの基礎実験結果に対して、スピントルクおよび電界効果など外的制御原理(CおよびD)を考え合わせると、構造設計の自由度が格段に増加するため新規機能性界面の作製の指針を探索できる。真に求められているのはアッテネーション機能ではなく、スピン信号の増幅機能であるため、今後スピントルク・電界効果によってマグノン増幅機能の創出を目指す。以上の各テーマによる基礎原理の探求だけでなく、Eのマグノン論理演算というデバイス構築の基礎原理を実証したことにより、超低電力デバイスのプロトタイプを研究できるようになった。今後、さがけ研究体制によってマグノンデバイスの基礎現象構築・原理解明をさらに発展させていく。

3. 今後の展開

残りの二年間で、現在未着手のスピン信号であるマグノンの増幅機能を創出し、伝搬・減衰・増幅・演算という一連のデバイス機能を実現させる。これらの機能を活用したマグノンデバイスのプロトタイプを構築して、超低電力動作ができることを実証していく。デバイスの最終形態を提案することは現段階では至難であるが、当初目標とするマグノン高効率生成、輸送効率向上、新規機能性界面作製という3課題の達成を目指す。これには、マグノン励起法の開発および増幅機能の実現と、マイクロスケールデバイスでの多重演算を実証する。

4. 評価

(1) 自己評価

マグノンを使って全く新しいデバイス原理を作るという大挑戦目標に向かって、基礎的データを見つけることに成功してきた。ともすると、この基礎実現によって自己満足で終わる可能性があったが、さがけ研究会・領域会議において、大きな視野から研究総括・総括補佐・研究ADからのフィードバックがいただけたため、エネルギー高効率利用という領域目標を達成するための覚悟が植え付けられました。これは、いかなる研究領域においても通用する科学者としての指針であり、その歩み方を学ぶことができています。目標達成という覚悟をもった科学者として自分がどれほどできるのか、真の挑戦をしていきます。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

マグノンの検出技術を開発、発生・伝搬に関する基礎実験を行い、論理演算のプロトタイプまで示したことは価値のある成果といえます。マグノンによる信号処理という新たな技術の進展に少なからぬ寄与をしたものとして評価できます。外部発表としても、原著論文、解説記事および招待講演14件を行っており評価できます。また、研究会や領域会議での助言を受け、出口を見据えた基礎研究という観点から自身の研究を見つめなおし、課題設定に取り組むなど研究者としての成長も感じられます。

一方、本基礎研究は実用化までにまだ多くのブレークスルーを必要とするレベルにあると思われます。出口に向けた基礎研究という観点から、本質的な課題が何なのか、自身の貢献できるところは何なのか、今後さらに検討を深めていくことを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Sekiguchi et.al., Attenuation of propagating spin wave induced by layered nanostructures, Applied Physics Letters 100 , 132411(2012).
2. N. Sato, K. Sekiguchi, et.al, Excitation of Continuous Magnetostatic Surface Spin Wave in Ferromagnetic Thin Films, Journal of Magnetic society of japan 37 , 214-217 (2013)
3. N. Sato, K. Sekiguchi, et.al., Electrical Demonstration of Spin-Wave Logic Operation, Applied Physics Express 6 , 063001 (2013).
4. N. Sato, N. Ishida, T. Kawakami, and K. Sekiguchi, Propagating spectroscopy of backward volume spin waves in a metallic FeNi film, Applied Physics Letters 104 , 032411 (2014)
5.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

● 招待講演(全14件)

1. Control of spin-wave interference in metallic nanostructures (招待講演); 関口康爾; Energy Materials Nanotechnology Fall Meeting 2013(EMN 2013), Orland USA, 2013/12
2. CONTROL OF MAGNON IN FERROMAGNETIC METALS: MAGNON SPINTRONICS (招待講演); 関口康爾; Magnetism and Optics Research International Symposium (MORIS2013), Omiya, 2013/12
3. Control of Spin wave Interference in Metallic Nanostructures: Development of Magnon Spintronics (招待講演); 関口康爾; Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" Nanomagnetism (EASTMAG-2013), Vladivostok, Russia, 2013/09
4. Development of Magnon Spintronics: Spin-Wave Logic Operation in Metallic FeNi films (招待講演); 関口康爾; Donostia International Conference on Nanoscale Magnetism and Applications (DICNMA2013), San Sebastian Spain, 2013/09

5. Generation of Backward Volume Spin Wave in Metallic FeNi films (招待講演); 関口康爾;
International Conference on Nanoscale Magnetism 2013 (ICNM-2013), Istanbul Turkey,
2013/09

(他9件)

● 解説記事

「スピン波ドップラー効果とマグノン制御」、関口康爾、応用物理 83 巻 3 号 (2014 年)

● プレスリリース

「磁気の波の重ね合わせを利用した新しい論理演算方式の原理を実証」、関口康爾

(記事掲載: 日本経済新聞、日本経済産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、朝日新聞デジタル)

6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学	B. Hillebrands TU Kaiserslautern	情報交換	BLS装置の性能向上および技術指導
他大学	物質材料機構 介川裕章先生	共同研究・試 料提供	マグノン伝送媒体となる超高品質単結 晶試料の作製および評価
他大学	大学	共同研究	材料の基礎物性評価 (詳細は非公表)
他大学	A. Hirohata 教授 University of York	共同研究・意 見交換	マグノン伝送媒体の複合構造試料の作 製および電子顕微鏡による構造評価
他大学	S. Bader 教授 Argonne National Laboratory	共同研究・機 器融通	アルゴンヌ国立研究所の微細加工施 設・放射光施設を使用した共同研究。
他大学	ヘルムホルツ 研 究 所 Dr.Helmut Shultheiss	共同研究	BLS 測定の技術指導
他大学	大学(海外)	共同研究	材料作製方法の研究(詳細は非公表)

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究会・領域会議での助言・指導によって、論文を書くための研究と、真に課題を解決する研究の差異を常に意識させていただきました。ともすると課題目標を迂回して過ぎようとする姿勢に入ると、本質問題にぶつかるよう真っ向に道筋を修正していただけます。本質問題とは基礎学理およびイノベーションの両方を意味し、超一級の先生方から、本物の科学者としての姿勢を学ぶことが出来ました。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

さきがけ期間を通じて本当に実用化をめざす思考、すなわち既存原理の壁を突破するための研究が真のイノベーションを起こす研究であることを学びました。一方でイノベーションだけを見据えると、基礎学理の解明という学術研究としての土台がおろそかになることも学びました。科学者として両者のバランスを意識して、研究する取り組み方を学びました。これは異分野のさきがけ研究者が共通目標に向かって研究に切磋琢磨するさきがけ環境でしか得られないものと思っています。