

KRF

助成研究報告書

(2021年4月～2023年3月および2022年4月～2023年3月 研究実施)

目 次

財団の概要	1
-------	---

助成事業実績	2
--------	---

[エネルギー・リサイクル分野]

第29回研究助成金受領者研究報告

疎水性磁気シーディング剤を用いた新奇な流出油回収プロセスの開発 (大阪大学大学院工学研究科環境エネルギー工学専攻 准教授 秋山 庸子)	3
--	---

6 s 電子のリバースドローンペアー効果に基づいた新規可視光応答触媒の開発 (近畿大学理工学部応用化学科 講師 岡 研吾)	9
--	---

熱エネルギー散逸の抑制を指向した高効率有機発光材料の開発 (京都工芸繊維大学分子化学系 准教授 櫻井 庸明) (助成金受領時：講師)	13
--	----

高速有機トランジスタの実現に向けた多結晶有機薄膜の結晶粒界の可視化 (神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 准教授 服部 吉晃) (助成金受領時：助教)	19
--	----

第30回研究助成金受領者研究報告

シリコンとペロブスカイトを用いたアップコンバージョン太陽電池の基礎検証 (神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 准教授 朝日 重雄) (助成金受領時：助教)	27
--	----

Li ₂ MnO ₃ 被覆による LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 薄膜正極の表面劣化抑制の検討 (兵庫県立大学大学院工学研究科応用化学専攻 助教 稲本 純一)	33
---	----

半導体ナノロッド配列技術に基づく高純度円偏光コンバータの創成 (京都大学大学院エネルギー科学研究科国際先端エネルギー科学研究教育センター 助教 岡崎 豊)	37
---	----

再生可能な樹木セルロースの新奇用途開拓によるキラル分子合成 (大阪大学大学院薬学研究科 助教 鹿又 喬平) (助成金受領時：特任助教)	43
力に応答する機能性蛍光分子を利用した流れ場中の応力分布計測法の開発 (京都大学大学院工学研究科機械理工学専攻 助教 栗山 怜子)	49
新規伝導性材料を利用した触媒系による CO ₂ 還元 (京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点 特定講師 田部 博康)	55
デジタルゲートドライバによるパワエレ機器のオンライン制御 (大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻 助教 福永 崇平)	61
ダイヤモンド半導体結晶の非輻射欠陥生成機構の解明とデバイス特性改善 (大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻 助教 毎田 修)	67
低環境負荷・低摩耗・低摩擦な全く新しい銅内包黒鉛微粒子の合成 (兵庫県立大学工学研究科機械工学専攻 准教授 松本 直浩) (助成金受領時：助教)	73
長寿命化を目指したモータ駆動の損失均一化を実現する二相 PWM 法に関する研究 (近畿大学理工学部電気電子通信工学科 准教授 南 政孝) (助成金受領時：神戸市立工業高等専門学校電気工学科 准教授)	75
化学気相成長法と層状複水酸化物を用いた水素発生反応触媒の開発 (大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻 助教 三宅 浩史)	83
環境調和型セラミックスと軽金属の融合による高機能性生体シグナル応答デバイスの開拓 (京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 講師 藪塚 武史)	87
二次元物質酸化膜を利用した超低消費電力抵抗変化メモリの創出 (関西大学システム理工学部物理・応用物理学科 准教授 山本 真人)	93

[総合防災科学分野]

第26回研究助成金受領者研究報告

大地震後における化学物質の河川流出に対するリスク削減モデルの構築
(大阪大学大学院工学研究科環境エネルギー工学専攻 特任講師 伊藤 理彩)
(助成金受領時：助教) 99

人口減少社会の減災復興のための地域ガバナンスの再編についての実践研究
(大阪大学大学院人間科学研究科 准教授 宮本 匠)
(助成金受領時：兵庫県立大学大学院減災復興政策研究科 准教授) 107

第27回研究助成金受領者研究報告

歯科パノラマ X 線画像と人工知能による自然災害時の身元不明遺体の人定システム開発
(近畿大学病院歯科口腔外科 教授 榎本 明史)
(助成金受領時：准教授) 113

大規模災害発生後のインフラネットワーク復旧に関する公平性を担保した最適化
(大阪大学大学院工学研究科モビリティシステム共同研究講座 特任講師 坂井 勝哉)
. 119

補強土壁の耐震性評価に資する土圧計測システムの構築
(京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻 准教授 澤村 康生) 123

※各分野・年度毎の研究者名 五十音順。
上記の所属・役職名は、2024年1月時点のものです。
研究成果報告書に記載の所属・役職名とは異なる場合があります。

財団の概要

設立	1992年3月9日
行政庁	内閣府
基本財産	20.11億円（2022年12月31日現在）
事業内容	人間活動と地球環境の調和した持続可能型社会の実現を目指した、電気エネルギー・リサイクル関係技術分野および総合防災科学分野に関する 1. 研究に対する助成 2. 国際交流活動に対する助成 3. 研究成果の出版に対する助成 4. 研究発表会やシンポジウム等の開催に対する助成

選考委員

【エネルギー・リサイクル分野】

馬場	章夫	大阪大学名誉教授（委員長）
石原	慶一	京都大学名誉教授
小川	真人	神戸大学名誉教授
富山	明男	神戸大学大学院工学研究科教授
馬場口	登	大阪大学名誉教授
森井	孝	京都大学エネルギー理工学研究所長

【総合防災科学分野】

馬場	章夫	大阪大学名誉教授（委員長）
林	春男	京都大学名誉教授

（任期2024年1月～2025年12月）

助成事業実績

項目 年度	研究助成		国際交流 活動助成		研究成果の 出版助成		研究発表会等 の開催助成		合計	
	採択 件数 (件)	助成 金額 (千円)	採択 件数 (件)	助成 金額 (千円)	採択 件数 (件)	助成 金額 (千円)	採択 件数 (件)	助成 金額 (千円)	採択 件数 (件)	助成 金額 (千円)
1992 (H4)	11	28,200	2	1,000	1	100	2	650	16	29,950
1993 (H5)	16	27,800	10	2,200	1	100	3	725	30	30,825
1994 (H6)	16	27,100	13	2,645	2	180	4	1,500	35	31,425
1995 (H7)	23	42,300	11	2,030	0	0	5	1,500	39	45,830
1996 (H8)	23	43,250	10	1,530	1	100	3	1,200	37	46,080
1997 (H9)	21	40,600	7	1,360	0	0	7	2,600	35	44,560
1998 (H10)	21	41,800	15	2,560	4	390	6	2,300	46	47,050
1999 (H11)	19	40,040	17	2,540	7	615	12	3,300	55	46,495
2000 (H12)	24	47,800	13	2,050	0	0	7	2,560	44	52,410
2001 (H13)	22	39,200	13	1,670	3	281	10	2,900	48	44,051
2002 (H14)	18	36,400	19	2,530	2	180	8	2,380	47	41,490
2003 (H15)	27	34,190	10	1,620	1	100	11	3,350	49	39,260
2004 (H16)	23	30,700	21	3,010	5	344	10	3,180	59	37,234
2005 (H17)	23	29,430	28	4,310	1	60	8	2,920	60	36,720
2006 (H18)	21	28,920	18	2,760	3	187	6	2,090	48	33,957
2007 (H19)	26	31,390	33	4,701	5	362	8	2,350	72	38,803
2008 (H20)	26	32,000	20	2,730	2	194	7	2,450	55	37,374
2009 (H21)	26	31,740	15	2,380	1	30	10	3,260	52	37,410
2010 (H22)	25	31,416	13	2,220	1	80	6	1,398	45	35,114
2011 (H23)	24	26,868	11	1,874	1	100	12	2,600	48	31,442
2012 (H24)	24	23,860	11	1,903	0	0	5	1,132	40	26,895
2013 (H25)	21	22,970	5	650	0	0	4	742	30	24,362
2014 (H26)	21	18,180	7	1,110	0	0	0	0	28	19,290
2015 (H27)	25	22,650	18	2,830	0	0	0	0	43	25,480
2016 (H28)	22	20,380	11	2,140	1	90	6	2,200	40	24,810
2017 (H29)	20	19,404	5	1,000	1	87	2	800	28	21,291
2018 (H30)	17	16,510	13	2,660	1	100	7	2,700	38	21,970
2019 (H31)	19	17,720	12	2,400	1	100	6	2,000	38	22,220
2020 (R02)	22	20,950	0	0	1	60	1	400	24	21,410
2021 (R03)	20	19,350	1	11	6	451	2	800	29	20,612
2022 (R04)	17	16,640	8	1,810	6	466	4	1,410	35	20,326
2023 (R05)	17	16,215	12	2,722	4	400	3	1,200	36	20,537
合計	680	925,973	402	66,955	62	5,157	185	58,597	1,329	1,056,683

疎水性磁気シーディング剤を用いた 新奇な流出油回収プロセスの開発

大阪大学大学院工学研究科
准教授 秋山 庸子

1. 緒言

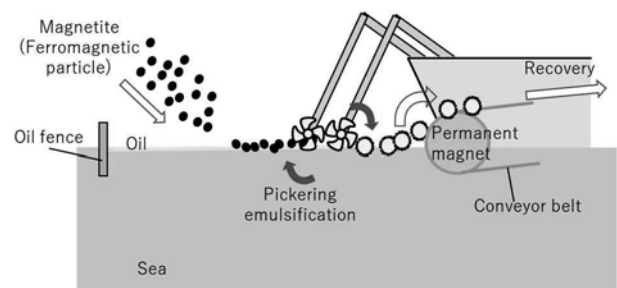
石油タンカーや船舶の座礁事故に伴う、重油の海洋への流出が世界各地で問題となっている。2020年、インド洋の島国モーリシャスで日系貨物船が座礁し、約1000tの重油が海洋に流出した事故は記憶に新しい。このような重油流出事故は、タンカーの構造強化をはじめとする、海運業界等の安全管理の徹底化に伴って減少傾向にあるが、事故が起こった場合の流出に伴う環境や人間生活への悪影響の大きさから、迅速で効率的な重油の回収が求められる。

現在用いられている流出油の処理方法は、物理的回収と、化学的回収に分けられる。物理的回収では、オイルフェンスで流出油の拡散を防いだ後、油回収装置によって回収される。油回収装置は、海面に設置される回収機、動力源、ホース、簡易タンク等から構成され、海面から流出油を吸引する。あるいは、オイルフェンス設置後に、油吸着材が使用される。油吸着材はポリプロピレン等の素材で構成され、海面に投下し流出油を吸い取った後、回収される。化学的回収では、油処理剤の散布が行われる。一般的には、処理剤として乳化分散剤が用いられる。これは界面活性剤と有機溶剤で構成されており、海中への油の分散を促進し、微生物分解などの自然浄化作用を促す。しかし、それぞれの回収方法には特有の課題があり、より環境低負荷で効率の良い流出油の回収方法が求められている。

本研究の目的は、新たな重油回収の手法として、磁気分離法の可能性を検討することである。磁気分離法とは、磁気力を用いて対象となる物質を回収する手法であり、油のような反磁性体を水中から取り除く場合は、強磁性体を用いて磁気シーディング(磁気

的種付け)を行ったのち、磁場を用いて回収する手法が一般的である。

本研究で、強磁性粒子であるマグネタイトを重油が浮上した海面に散布し、攪拌することでピッカリングエマルジョン化する。ピッカリングエマルジョンとは、固体粒子が油水界面に吸着し、界面活性剤として作用することで安定化されたエマルジョンの一種である。このとき、界面活性剤として作用する固体粒子として、酸化鉄の一種であり強磁性体であるマグネタイト(Fe_3O_4)を用いることで、エマルジョン粒子の磁場による制御が可能になる。そのうえで、ドラム型の永久磁石を用いて、ピッカリングエマルジョンを海面から回収する。最終的に目標とする磁気分離体系の概念図を図1に示す。この手法は、強磁性粒子と磁気力による物理的な回収であるため、環境への負荷が小さいという点で油処理剤に対し優位性がある。また、流出した重油を乳化させてから回収するため、乳化油の回収が難しい油回収装置や油吸着材に対し優位性があると考えられる。



図エラー! 指定したスタイルは使われていません。 磁性ピッカリングエマルジョン化による流出油の磁気分離体系の概念図

2. 磁性ピッカリングエマルジョンについて

海上に流出した重油の回収には、環境への低負荷と、高速・大量処理が求められる。本研究では、マグネタイトと重油のピッカリングエマルジョンを調製することで安定化し、磁気力による回収を試みた。ここでは、ピッカリングエマルジョンの特徴と安定性について述べる。ピッカリングエマルジョンは、油水界面に吸着した固体粒子によって安定化されたエマルジョンである。油水界面では、固体粒子が界面活性剤の役割を果たす。近年、ピッカリングエマルジョンへの関心が高まっており、化粧品、製薬、食品分野での利用可能性が示唆されている。例えば、医薬品用のドラッグデリバリーシステムや化粧品用の基材として有用であることが指摘され、製品にも応用されている。また、キトサンや疎水化デンプンを用いてピッカリングエマルジョンを調製することで、食品分野への応用も試みられている。

本研究では、固体粒子として強磁性体であるマグネタイト(Fe_3O_4)を使用した。調製したピッカリングエマルジョンの構造の模式図を図2に示す。重油の周囲をマグネタイトが密に覆うことでピッカリングエマルジョン化し、重油とマグネタイトを合一して分離することができる。本研究では、強磁性体のマグネタイトを用いて反磁性体の重油をピッカリングエマルジョン化し、磁気力を用いて物理的に回収することを試みた。

3. 実験方法

3.1 ビーカースケールでの回収可能性の検討

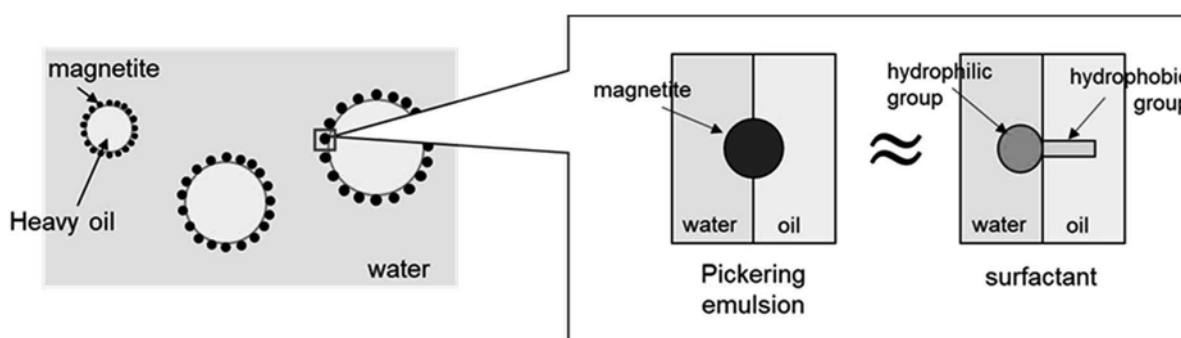


図2 磁性ピッカリングエマルジョンの構造の模式図(左)と、一般的な界面活性剤によるエマルジョンとの対比

遠沈管に蒸留水 40 mL、A 重油 0.4 mL、マグネタイト(一次粒径 100 nm および 500 nm のものを使用、三井金属鉱業株)0.01 ~ 0.30 g を添加した。これを振とう器(MS1 S1、IKA Works (Asia) Sdn. Bhd.)を用い、1000-2550 rpm で30秒間振とうすることで、ピッカリングエマルジョン化した。次に、遠沈管側面よりネオジウム磁石(直径 230 mm、高さ 130 mm、表面最大磁束密度: 0.45 T)により磁場を印加し、磁気分離した。続いて、磁気分離前後の処理水について、光学顕微鏡により観察を行った。また、磁気分離後の処理水について TOC(全有機炭素量)測定を行い、残存油分量を評価した。

変化させる条件としては、攪拌速度、マグネタイトの粒子径、媒質(蒸留水、模擬海水)、添加量などを変化させ、ピッカリングエマルジョンが効率的に生成できる条件を検討した。

3.2 ドラム型永久磁石を用いた連続処理

本手法を用いた実際の重油回収の現場においては、図1のようなドラム型永久磁石による連続的な磁気分離が必要となると考えられる。そこで、ドラム型永久磁石による重油回収体系のイメージを明確化し、その重油回収性能について調べることを目的とした小規模な回収実験を行った。

厚さ 4 mm のアクリル板を用いて、実験体系を構築した。実験体系の外観を図3に示す。ドラム部分は、直径 10 cm の円盤型のアクリル板の中心に穴を開け、それを外径 10 cm アクリル製円筒の上下面に接着した。その穴に攪拌シャフトを通し、接着剤により円筒部分と攪拌シャフトを固定した。これを攪拌機により回転させるこ

とで、ドラム部分とした。永久磁石部分は、ネオジウム磁石(表面最大磁束密度:0.2 T、ネオマグ株)を円筒側面に接着することで構成した。スクレーパーは、厚さ2 mm のニトリルゴムシートを使用した。

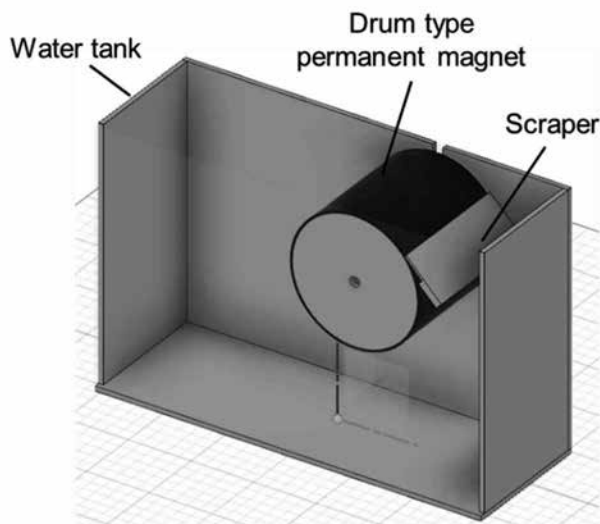


図3 ドラム型永久磁石による実験体系の模式図

まず、模擬海水 (marine-salt、株式会社カイスイマレン) 4L、A 重油 10 mL、および模擬海水 100 mL に予め分散させたマグネタイト(一次粒径 500 nm) 2.5 g を混合し、水槽に入れた。次に、ドラム型永久磁石(表面最大磁束密度:0.2 T) を 15 rpm で回転させ、ポンプにより海水を循環させた(30 mL/s)。その状態で、ホモジナイザ(DIAX900、Heidolph)により 1000 rpm で攪拌し、A 重油とマグネタイトをピッカリングエマルジョン化した。続いて、ドラム表面に引き寄せられた磁性ピッカリングエマルジョンを、スクレーパーを押し当てることで回収した。3 分間回収した後、残った処理水をホモジナイザで 3000 rpm で攪拌することで全体を乳化させ、TOC 測定することで、A 重油回収率を算出した。

A 重油回収率 R [%]は、処理水中の炭素質量を X [g]、添加した A 重油の炭素質量を Y [g]として、式(1)で表せる。なお、処理水中の炭素質量は、TOC 測定の結果(mg/L)に処理水の全量をかけることで計算した。添加した A 重油の炭素質量は、A 重油の密度を 0.868 g/mL、A 重油に対して炭素成分が占める割合を 85.7%

[1] として計算した。

$$R = 100 - \frac{X}{Y} \cdot 100 \quad (\text{式 1})$$

4. 結果と考察

4.1 ビーカースケールでの回収可能性の検討

図 4 に 2550 rpm で振とうを行った場合の、磁気分離前後のピッカリングエマルジョンの顕微鏡写真を示す。マグネタイトを加えて振とうすることで、粒径 50-200 μm の球形のエマルジョン粒子が生成していることが分かる。

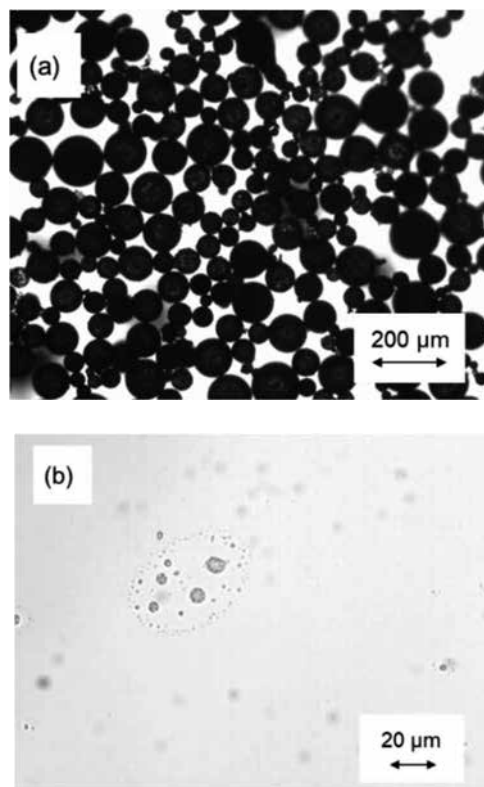


図4 (a) 生成した A 重油の磁性ピッカリングエマルジョンと、(b) 磁気分離後の水中粒子の光学顕微鏡写真 (攪拌速度 2550 rpm)

また、振とう速度と A 重油回収率の関係を図 5 に、振とう速度 1500 rpm において、磁気分離で回収できなかった水中粒子の光学顕微鏡写真を図 6 に示す。

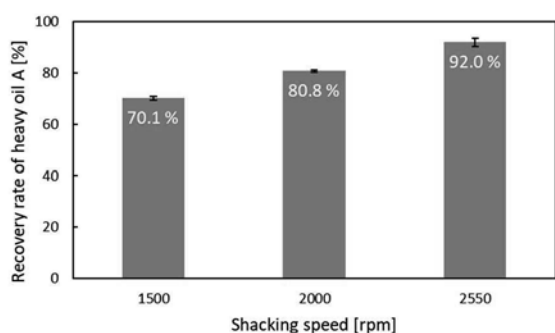


図5 振とう速度とA重油回収率の関係

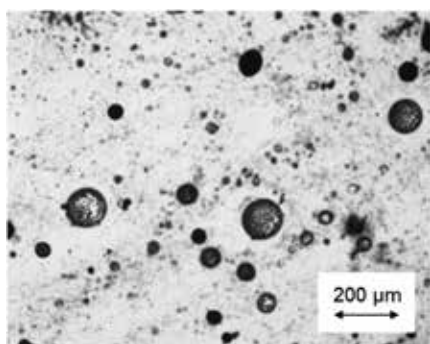


図6 1500 rpmにおける未回収粒子の光学顕微鏡写真

A 重油回収率は、振とう速度の増加とともに増加することが分かった。また、振とう速度が遅い場合、磁気分離マグネタイトのみの凝集体や、液滴径が 100 μm 以上の比較的大きく不完全なピッカリングエマルションが見られた。この原因として、振とう速度が低ければマグネタイトと重油の接触が不十分になり、ピッカリングエマルションの油水界面に十分な量のマグネタイトが吸着しないことが考えられる。乳化のプロセスにおいて、振とう速度が速いほど油水界面へのマグネタイトの移動が速くなり、その結果、安定性が高く液滴径のより小さいエマルションが得られる[2]。したがって、より安定的なピッカリングエマルションの形成と高効率な重油回収のためには、十分な振とう速度が必要であると考えられる。

また、粒径の異なる 2 種類マグネタイトを用いた、マグネタイト添加量とA重油回収率の関係を図7に、それぞれの粒径のマグネタイトの水に対する接触角を比較したものを図8に示す。

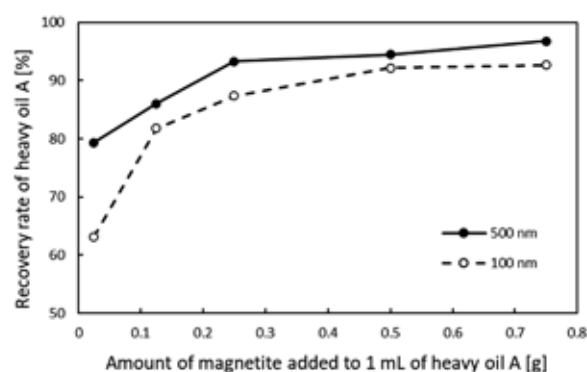


図7 粒径の異なる2種類マグネタイトを用いたマグネタイト添加量とA重油回収率の関係

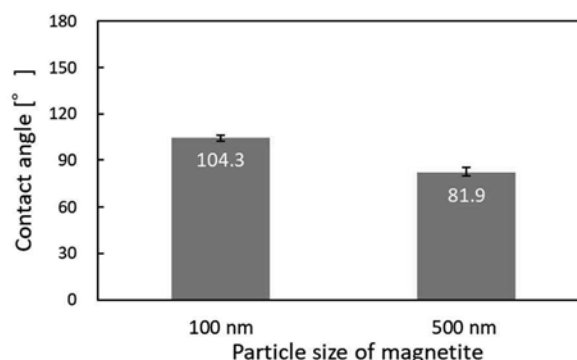


図8 粒径の異なるマグネタイトの水に対する接触角

粒径 500 nm のマグネタイトを A 重油質量の約 29 % 添加することで、90%以上の A 重油を回収できることが分かった。通常の油処理剤が重油質量の 20%程度⁴⁾の量が必要であることから、油処理剤と同程度の添加量で重油を回収可能であると考えられる。

また各添加量において、粒径 500 nm のマグネタイトが粒径 100 nm のマグネタイトより高い A 重油回収率を示した。この理由として、マグネタイトの粒径が増加したことにより、油水界面への吸着に伴う吸着エネルギーが増え、より安定的なピッカリングエマルションが形成されたことが考えられ。これによりピッカリングエマルションの生成量が増加し、また磁場印加時にもエマルションが破壊されることなく安定に分離できたと考えられる。100 nm のマグネタイトと比較して 500 nm のマグネタイトは製造が容易でかつ安価であるため、大量処理等を想定しても、500 nm のマグネタイトの使用がより実用的

であると考えられる。

またマグネタイトの接触角は、一般に粒子半径に依存しないが[3]、本実験の結果では各粒径で異なる値を示した。原因として、各粒径におけるマグネタイトの精製方法の違いによりグネタイト表面の水酸基の量に差異がある可能性、精製時や保管時のマグネタイト表面の酸化の影響がマグネタイトの粒径によって異なっている可能性が考えられる。以上のことから、添加するマグネタイトの粒径によりピッカリングエマルジョンの安定性に差が出たのは、粒径と表面特性が要因として考えられる。

ここまでの実験では蒸留水中での実験を行ってきたが、実際にタンカーが座礁して重油が流出するのは海上であるため、海水成分がピッカリングエマルジョン化や磁場による回収に与える影響について検証した。海水中に含まれる元素の主要成分は無機塩類であり、海水の約 3.5 wt%を占める。無機塩類の主要成分は、Na⁺が 30.8 wt%、Mg²⁺が 3.7 wt%、Cl⁻が 55.4 wt%、SO₄²⁻が 7.7 wt%を占める[4]。蒸留水と海水を使用した際の A 重油回収率を図 9 に示す。

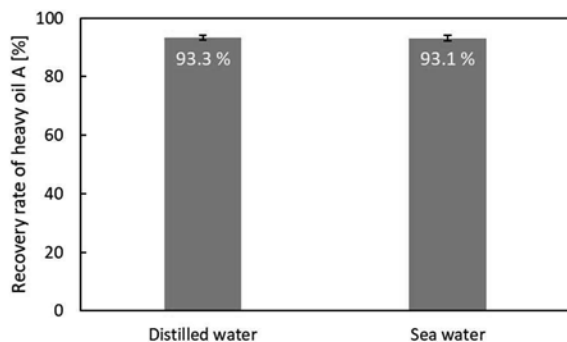


図 9 蒸留水と海水における重油回収率

蒸留水を海水に変更したことによる A 重油回収率の値に有意差は見られなかった。このことから、ピッカリングエマルジョンの生成のしやすさや安定性に対する海中の無機塩類による影響は小さいと考えられる。蒸留水の表面張力は 72.8 mN/m 程度であるのに対し、海水の表面張力は 73.1 mN/m [5] と、大きな差はない。このため、海水がマグネタイトの接触角に与える影響も

小さく、ピッカリングエマルジョンの形成には問題がなかったと考えられる。

4.2 ドラム型永久磁石を用いた連続処理

以上の結果から、ビーカースケールでの磁性ピッカリングエマルジョン化による A 重油回収の可能性が示された。次の段階として、船上での連続処理システムを想定し、ドラム型永久磁石を用いた磁気分離体系を検討した。まず、ドラム型永久磁石を用いた小規模な実験体系を構築し、磁気分離実験を行った。次に、実用スケールでのドラム型永久磁石を想定し、磁気分離時のピッカリングエマルジョンについて粒子軌跡解析を行うことで、磁気分離可能性についてシミュレーションを行った。ここでは実験の結果を示す。

作製したドラム型磁気分離装置を用いた実験時の写真を図 10 に示す。またこの装置を用いた A 重油回収率の結果を、4.1 のビーカースケール実験と比較して図 11 に示す。

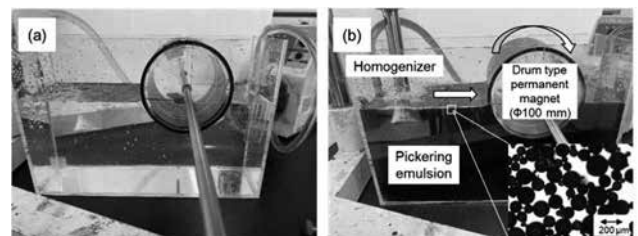


図 10 ドラム型磁気分離装置を用いた分離回収の様子

- (a) 重油とマグネタイトの添加前、
- (b) マグネタイトと重油を加え攪拌後

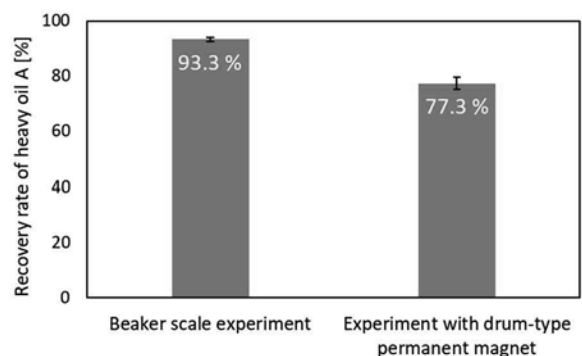


図 11 ビーカー実験における重油回収率とドラム型磁気分離装置を用いた重油回収率の比較

本実験の磁気分離体系により、約 77 %の A 重油を回収可能であることが分かった。一方で、以前行ったビーカースケールの実験と比較し、回収率は 16 %程度低い値になった。以下にこの原因として考えられることと、それぞれの原因に対する改善策について述べる。

1 つ目は、A 重油の壁面付着である。エマルジョン化しなかった A 重油が容器壁面に付着していたことが考えられる。これに対する対策としては、攪拌速度を速くする、あるいは攪拌時間を長くすることで付着量は減少する可能性がある。実体系では、オイルフェンス周囲に A 重油が付着する可能性が考えられるため、オイルフェンスの撤去と同時に回収できる可能性がある。

2 つ目は、磁石と壁面の間を A 重油がすり抜けた可能性である。磁石の回転をスムーズにするため、ドラム側面とアクリル板の間には 1 mm 程度の隙間があるが、そこを通過する A 重油が存在したことが考えられる。実体系でもドラム横を通過する重油は存在すると考えられるため、船舶で複数回往復するとともに、可能な限りドラムの横幅を長くする必要はある。

3 つ目は、磁石に回収されなかったエマルジョンがあることである。今回用いたドラム型永久磁石はビーカースケール実験に用いた永久磁石と比べて表面最大磁束密度が 0.25 T ほど小さいものであったため、磁気分離できなかったピッカリングエマルジョンが存在している可能性がある。これに対しては、永久磁石の磁場強度や配置を工夫し、ドラム型永久磁石の磁束密度を高めることで、磁気分離可能なピッカリングエマルジョン量は増加する可能性がある。

5. まとめ

重油とマグネタイト粒子をピッカリングエマルジョン化したのちに磁気力によって回収する、新たな重油回収の手法の実現可能性を検討した。

A 重油とマグネタイトのピッカリングエマルジョンについて、振とう速度、マグネタイト粒径、海水が A 重油回収に与える影響を調査した。その結果、振とう速度が速く、粒径が大きいと A 重油回収率が増加することが分かった。また、海水が A 重油回収に与える影響は小さ

いことが分かった。

次に、ドラム型永久磁石を用いた磁気分離体系を検討した。ドラム型永久磁石を用いた小規模実験の結果、約 77 %の A 重油を回収可能であることが分かった。一方で、ビーカースケールの実験と比較して回収率は 16%ほど低い値になることが分かり、その原因と改善案について述べた。

以上の結果から、本論文により磁性ピッカリングエマルジョン化と磁気分離法による重油回収手法の実現可能性が示された。

謝辞

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

参考文献:

- [1] 小川勝, 燃料協会誌 41(1962) 99.
- [2] 吾郷万里子, O. J. ROJAS, オレオサイエンス 21 (2021) 463.
- [3] Z. Sun, X. Yan, Y. Xiao, L. Hu, M. Eggersdorfer, D. Chen, Z. Yang, D. A. Weitz, Particuology, 64 (2022) 153.
- [4] 杉田静雄, 日本海水学会誌, 60 (2006) 335.
- [5] 福地直樹, 阿部友三郎, La mer 19 (1981) 139.

成果発表:

“磁気分離法を用いた流出油の回収に関する研究”, 齊藤晃大、秋山庸子、真鍋勇一郎、佐藤文信、電気学会 超電導機器 金属・セラミックス合同研究会、2022 年 1 月 11 日。

“Study on Recovery of Spilled Oil Using Magnetic Separation Method”, Kota Saito, Yoko Akiyama, Yuichiro Manabe, and Fuminobu Sato, IFMFC2022 (International Forum on Magnetic Force Control), 2022.10.5.

6s電子のリバースドローンペア効果に基づいた 新規可視光応答触媒の開発

近畿大学工学部応用化学科
講師 岡 研吾

1. 緒言

現在、地球環境の汚染やエネルギー資源の枯渇という問題を解決するため、環境に優しいクリーンなエネルギーの利用が強く求められている。中でも、太陽光をエネルギーリソースとして応用するデバイスは、環境負荷が少なくほぼ無尽蔵な太陽光をエネルギー資源とできることから、大きな注目を集めている。太陽光を応用するためには、その主成分である可視光をいかに効率よく利用できるかが、大きな鍵となっている。可視光を応用する代表的な材料の一つとして、可視光応答光触媒が挙げられる。可視光応答光触媒とは、可視領域に吸収を持つ半導体を利用し、可視光による励起で発生した電子とホールを利用して化学反応を起こす材料である。代表的な光触媒である酸化チタンは、紫外領域の光しか吸収できないという問題があり、今日にいたるまで、様々な材料の開発および可視光を吸収するための処理法の研究などがなされている。

このような背景の上で、筆者らは2018年にパイロクロア型酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ や $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ が安定な可視光応答型光触媒となることを発見した[1]。酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は黄褐色の物質であり、可視領域に相当する2.4 eVの狭いバンドギャップを有する。酸フッ化物において、バンドギャップの縮小が観測され、さらに可視光応答光触媒に応用できたのは、従来の常識を覆す結果であった。金属酸化物をベースに、元素置換によってバンドギャップを縮小する研究の報告例は数多いが、それらは酸素よりも2pレベルが浅い、つまり価電子帯のレベルが高い窒素に着目したものであった。一方で、フッ素は酸素よりも2pレベルが深く、酸素をフッ素で置換しても価電子帯のレベルを上げることは寄与しないと考えられてきた。しかし、酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ はそのような常識を覆す可視光領域の狭いバンドギャップを有していた。なぜ、狭いバンドギャップを有しているのか。その理由を説明する鍵となるのが、Pbの6s電子とO/Fの2p電子の間に働くリバース

ドローンペアモデルで説明される相互作用(図1)である[2]。6s軌道と2p軌道が相互作用した反結合性軌道に対し、さらに6p軌道が相互作用することにより、結果として価電子帯のレベルが上がり、バンドギャップが狭くなる。 Pb^{2+} と同じ電子配置をとる Bi^{3+} を含む BiVO_4 など代表的な可視光応答光触媒においても、同様のメカニズムで、バンドギャップの縮小が起こり、可視光応答性が表れると理解されている。

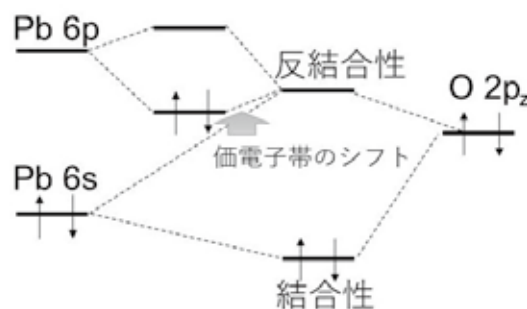


図1 リバースドローンペアモデルにおける6s,6p,2p軌道相互作用の概略図。 Pb^{2+} と O^{2-} を例として表している。6sと2pで構成される反結合性軌道が、さらに6p軌道と結合性軌道を形成することにより、価電子帯上端がシフトし、結果としてバンドギャップの縮小が起こる。

本研究課題では、このリバースドローンペアモデルに基づいた6s電子と2p電子の相互作用により、可視光領域の光を吸収する新たな可視光応答光触媒の開発を目指した。また、リバースドローンペアモデルに基づいたバンドギャップの縮小を理解するためには、酸フッ化物における酸素とフッ素の秩序配列状態を明らかにすることが必要不可欠である。本研究では、回折手法を用いて区別することが難しい酸素とフッ素に対し、計算化学的手法と ^{19}F 固体NMRを組み合わせることにより、精密に酸素とフッ素の秩序配列状態を調べる方法を検討した。

2. 実験方法

試料は固相反応法を用いて合成した。 $\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}$ の合成については、原料に SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 BiF_3 の粉末を使用した。まず SrCO_3 と Bi_2O_3 を化学量論比で混合し、空气中 780°C 、24 時間焼成することで、前駆体酸化物 $\text{Sr}_2\text{BiO}_{3.5}$ を合成した。合成した酸化物に Bi_2O_3 、 BiF_3 の粉末を加え粉碎混合した上、空气中 700°C 、12 時間焼成することで、目的の粉末試料を合成した。 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ および $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の合成については、 PbO 、 PbO_2 、 PbF_2 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 の粉末を原料として使用した。 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ はパイレックス管に真空封入し 550°C 、12 時間熱処理することで試料を得た。 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の合成については、空气中 850°C 、12 時間焼成することで試料を得た。

試料の結晶相の評価は粉末 X 線回折および SPring-8 BL02B2 ビームラインでの放射光粉末 X 線回折で行った。また、 ^{19}F 固体 NMR については、Bruker 社の AVANCE III を用いて測定をした。第一原理計算の詳細については、こちらの文献を参照していただきたい。[3]

3. 結果および考察

3.1 $\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}$ の合成と構造解析

合成した $\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}$ の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。過去の報告と同様に空間群 $R\bar{3}m$ の菱面体晶相の単位格子を仮定して、各ピークの指数付けをすることができた。また、放射光粉末 X 線回折の結果でも、空間群 $R\bar{3}m$ で帰属できるピーク以外の超格子反射は観測されなかった。リートベルト法で結晶構造の精密化を試みた結果、 LuFe_2O_4 型構造と呼ばれる層状の結晶構造であることがわかった。また、Bi と Sr は秩序配列しておらず、構造中でランダムに混ざっていることを示唆する解析結果が得られた。層間のアニオンサイトについても、リートベルト法で原子座標の精密化を試みたが、構造内にアニオン欠損が存在し、かつアニオン欠損はランダムに導入されていることを示唆する結果が得られた。

得られた粉末試料について、紫外可視分光法で可

視光の吸収特性を調べたところ、吸収端のエネルギーは 2.57 eV と、可視光領域に吸収端を持つことがわかった。また、目視でも鮮やかな黄色を確認することができた。

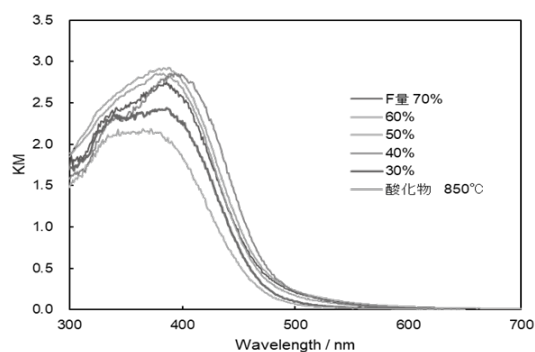


図 2 フッ化物イオンの仕込み量を変更して合成した $\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}_x$ の拡散反射 UV-vis スペクトル。もっとも短い吸収端波長は 480 nm となり可視光をよく吸収することがわかった。

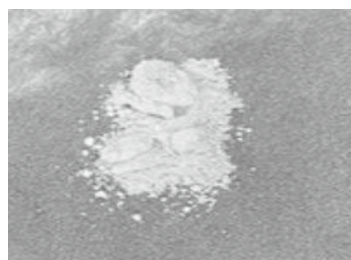


図 3 合成した $\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}_{0.6}$ 粉末の写真。鮮やかな黄色の粉末が得られた。

$\text{Sr}_3\text{BiO}_5\text{F}$ について、水溶液中での可視光応答光触媒特性の測定を行った。光電極触媒としての特性を評価するため、ヨウ素-アセトン中での電気泳動処理を行ったところ、試料の色が白色に変化するという振る舞いが見られた。さらに詳細に調べたところ、試料が分解し BiOI が生成されていることがわかった。以上より、高い可視光応答性を得ることに成功したが、試料の化学的安定性に問題があり、可視光応答光触媒特性を評価するにいたることができなかった。試料の合成法の工夫や、より安定な組成の検討を行う必要があることがわかった。

3.2 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ における酸素フッ素アニオン秩序配 列の解析

酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ についても、可視光を吸収し、光電極触媒としての特性を示すことを報告している。[4] $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ では、比較的きれいに酸素とフッ素が秩序配列していると考えられる。また、この物質については、同様の結晶構造をとる酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ が存在しており、酸化物と酸フッ化物を比較して、酸素とフッ素の秩序配列の有無および秩序配列を誘発する要因を調べるのに適した系である。X 線や中性子を用いた回折法では、酸素とフッ素の散乱能に顕著な差がないため、両者を区別して秩序配列状態を明らかにすることが難しい。それは、酸フッ化物の研究において、課題となっていた。そこで、本研究では、フッ化物イオンに対して固体 NMR を行うことにより、その秩序配列状態を決定することを試みた。また、合わせて第一原理計算でもアプローチすることにより、実験と理論計算を合わせた酸素とフッ素が秩序配列の解明を試みた。

酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ と酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の結晶構造を詳細に比較したところ、酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ では $\text{Bi}-\text{O}$ の共有結合性の強いサイトが存在し、それが酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ の反強誘電相への転移に関わっていることがわかった。一方で、酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ においては、そのような $\text{Pb}-\text{O}/\text{F}$ の共有結合性の強いサイトは見られず、酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ が反強誘電相へと転移しないことと結びついていることがわかった。また、これらは Pb と O/F の二つのアニオンとの相互作用の違いに由来するものと考えられ、それらが秩序配列の起源となっていることが示唆された。

さらに詳細を ^{19}F 固体 NMR で調べたところ、酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ において、フッ化物イオンは二つサイトを占有していることがわかった。また、各サイトの成分の強度を比較したところ、一つのサイトの強度が強く、もう一方はそうでもないことがわかった。つまり、フッ化物イオンは完全に秩序配列しているわけではないが、明らかなサイト選択性があることが判明した。さらに、第一原理計算を行い、フッ化物イオンがそれぞれ別の結晶学的サイトを選択的に占有しているモデルを検討し

た結果、粉末 X 線回折法で精密化した構造パラメータからボンドバレンスサムを計算し求めたフッ化物イオンが選択的に占有しているサイトと、第一原理計算の結果は一致した。[5] そして、もう一つエネルギー的に準安定なフッ化物イオンが占有できるサイトが存在していることが、第一原理計算により示された。フッ化物イオンのサイトが二つあったのは、この両者の占有状態を反映していると考えられる。以上より、 ^{19}F 固体 NMR と第一原理計算を組み合わせることにより、回折法ではわからなかった酸フッ化物におけるフッ化物イオンの占有状態の詳細を明らかにすることができた。

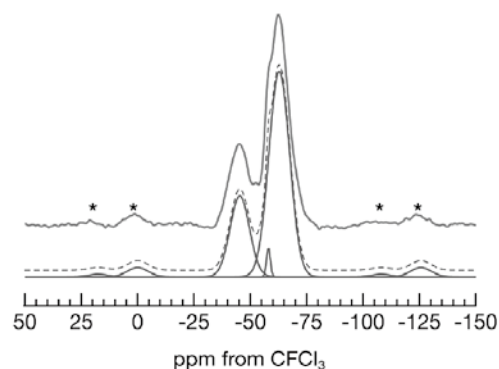


図4 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ 粉末における ^{19}F 固体 NMR のスペクトル。赤がスペクトル、青の点線がフィッティングおよび紫が各成分のスペクトルを示している。フッ化物イオンは主に二つの結晶学的サイトを占有していることがわかる。

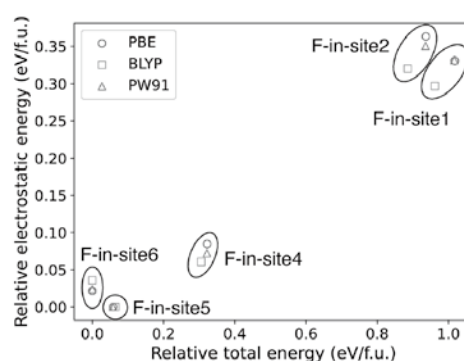


図5 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ に対して、フッ化物イオンが異なる結晶学的サイトを占有した場合の安定性を計算した結果。Site 5 占有と Site 6 占有のエネルギーが最安定かつ近いエネルギーであり、NMR で見られた二つのフッ化物イオンのサイトはこれらに相当することがわかった。

6s電子のリバースドローンペアー効果の大きさやバンド構造に与える影響を正確に評価するためには、Pb とアニオンの結合状態を精密に調べることが必要不可欠である。しかし、酸フッ化物においては、酸素とフッ素を回折手法で区別することが難しいため、直接的に両者の配列状態を観測することが困難であった。本研究により、¹⁹F 固体 NMR と第一原理計算を組み合わせることで酸素とフッ素が秩序配列を詳細に明らかにできることを示した結果は、今後の可視光応答光触媒の物質設計指針を与えるものである。今後も本研究を進展させ、新たな材料の開発につなげていきたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本研究に協力していただいた、東京工業大学 前田和彦教授らの研究グループに、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, and K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 6648-6655, (2018).
- [2] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell and G. W. Watson, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4455-4463 (2011).
- [3] K. Oka, T. Ichibha, D. Kato, Y. Noda, Y. Tominaga, K. Yamada, M. Iwasaki, N. Noma, K. Hongo, R. Maezono and F. A. Reboredo, *Dalton Trans.* 51 (2022) 15361-15369.
- [4] K. Maeda, N. Hirayama, H. Nakata, H. Wakayama, and K. Oka, *J. Phys. Chem. C*, 124, 1844-1850, (2020).
- [5] K. Oka, H. Hojo, M. Azuma, K. Oh-Ishi, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5554-5559.

成果発表:

“Exploring novel functional properties arose from anion order in mixed anion compounds”, K. Oka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 129 (2021) 555-560.

“Anionic ordering in $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ revisited by nuclear magnetic resonance and density functional theory”, K. Oka, T. Ichibha, D. Kato, Y. Noda, Y. Tominaga, K. Yamada, M. Iwasaki, N. Noma, K. Hongo, R. Maezono and F. A. Reboredo, *Dalton Trans.* 51 (2022) 15361-15369.

“リバースドローンペアーモデルで説明される 6s 電子と 2p 電子の相互作用によるバンドギャップの縮小と可視光応答光触媒特性の発現”, 岡研吾, 野間直樹, 岩崎光伸, *色材協会誌*, 96 (2023) 176-179.

“ $\text{SrBi}_3\text{O}_5\text{F}$ の合成と構造解析”, 澤田康平, 野間直樹, 岡研吾, 岩崎光伸, 日本セラミックス協会関西支部第 17 回学術講演会, 2023 年 7 月 14 日.

熱エネルギー散逸の抑制を指向した 高効率有機発光材料の開発

京都工芸繊維大学分子化学系
講師 櫻井 庸明

1. 緒言

高効率で発光する有機化合物の開発は、有機発光ダイオード(OLED)などへの応用の観点から魅力的である。しかし、固体状態における発光団同士の分子間相互作用は、励起エネルギーの無輻射失活を引き起こし発光量子収率(Φ_F)の低下の主要因となるため [1]、それを妨げる工夫を施した分子設計が望まれる。無輻射失活は熱エネルギー散逸とも言い換えることができるため、この散逸を抑制し高効率発光する有機材料、すなわち省エネルギー有機発光材料、を開発することが望まれる。

分子被覆は、分子間相互作用を抑制するための設計の一つの手段となる概念である [2,3]。発光団となる共役骨格が絶縁性アルキレン鎖で覆われる分子構造により、発光団間の相互作用を回避する。特に、共役高分子を被覆した材料は被覆型共役分子導線とも呼ばれ、高分子特有の成形加工性や電子伝導性が付与されることから、電子デバイスへの応用に適すると考えられる。被覆型共役分子導線は、被覆モノマーを有機合成的に調製し、その重合反応により共役主鎖を構築することで合成される。被覆モノマーの被覆構造を大きなものにするほど分子間相互作用は抑制されることが期待されるが、一方で、その大きな被覆構造による立体障害の結果、モノマー同士の反応性が低下するため、十分な長さのポリマーが得られないというジレンマも存在する。そのため、効果的な被覆構造を設計することが重要であると考えられている。被覆構造は大別して片側被覆構造と両側被覆構造に分類され(図1)、共役面の片側に1本あるいは両側に2本のアルキレンストラップ鎖による被覆構造が与えられている。

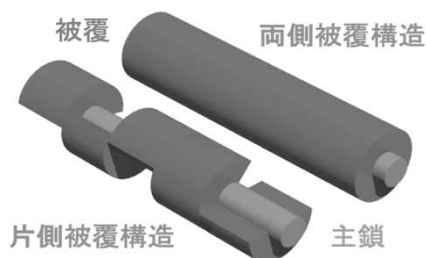


図1 片側および両側被覆型の共役分子導線の概念図。

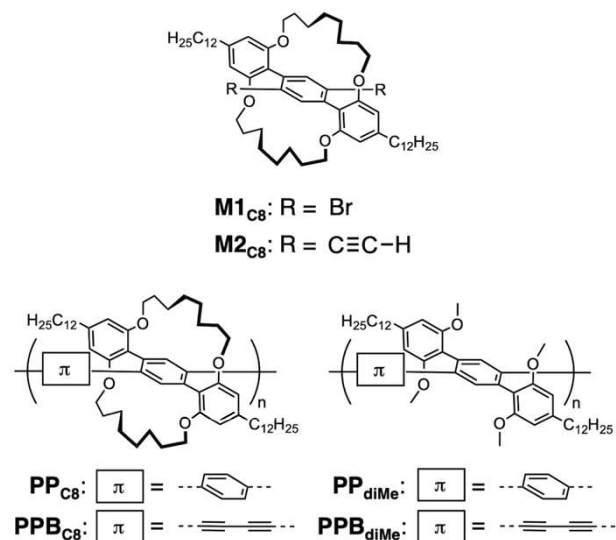


図2 両側被覆型のモノマー構造および関連する発光性共役高分子 PP および PPB の構造。

両側被覆の鍵構造の一つに、二重ストラップアルキレン構造を有するベンゼン環ユニットである **1** がある(図2) [4]。このジプロモアリアル構造を活用したクロスカップリング重合により、チオフェンやフルオレン誘導体との交互共重合体が合成されている。それらポリマーが固体薄膜状態でも高い Φ_F (0.13-0.44) を示すことや [4]、類似の被覆構造を有する交互共重合体も同様に高い Φ_F (0.19-0.41) を示すなど [5]、二重ストラップ構造の有用性は既知であるものの、考えるべき問題も残されている。例えば、ほとんどの系で溶液と薄膜状

態での蛍光スペクトルが一致しておらず、励起状態での分子間相互作用を抑制しきれていない。加えて、2,7-ジアルキルフルオレン等の長鎖アルキル置換モノマーを交互共重合に用いているため、主鎖間相互作用の抑制に対する分子被覆と長鎖アルキルの寄与の区別ができない。交互共重合体とすることで半分のユニットは分子被覆構造が存在しないという、被覆の不完全性も懸念点である。そこで、本研究では主鎖として次元性が高い poly(*p*-phenylene) (PP) と poly(*p*-phenylenebutadiynylene) (PPB) を採用し、ジオキシオクチレン鎖で高度に被覆された発光共役分子導線 **PP_{C8}** と **PPB_{C8}** およびその類縁体 **PP_{diMe}** と **PPB_{diMe}** を設計・合成すること(図2)、その光物性を評価することを第一の目的とした。特に、PP は交差共役型、PPB は平面共役型という特徴を有するため、共役様式が光物性に与える役割に興味を持たれる。

一方で、片側被覆の鍵構造として 1,4-(alkylenedioxy)-2,5-dihalobenzene が挙げられる(図3)[6][7]。本被覆モノマーは面性不斉を有するため、この重合で得られる被覆型 poly(*p*-phenyleneethynylene) (PPE) である **PPE_{Cn}** には立体規則性が生じる。これまで、ポリマーの立体規則性を検討した例はわずかに存在するものの [6]、立体規則性が被覆型発光共役分子導線の光物性に与える影響は報告が無い。申請者らは、立体規則性の制御により得られる **syndio-PPE_{C8}** の有機溶媒への溶解性が変化することを最近見出した。溶解度の低下はすなわち分子間の相互作用の増大を意味しており、固体薄膜状態での発光特性をポリマーの立体規則性で制御することができる可能性を示唆している。加えて、被覆ストラップ鎖長についても系統的な検討は皆無であるため、その影響に興味を持たれる。そこで、本研究の第二の目的を、被覆鎖長および立体規則性を制御した被覆 PPE を合成し、それぞれの構造要素が光物性に与える影響を調べることに設定した。

以上の第一・第二の目的を通じ、熱エネルギー散逸を抑制した高効率発光材料の設計指針に対する知見を得ることを目指した。

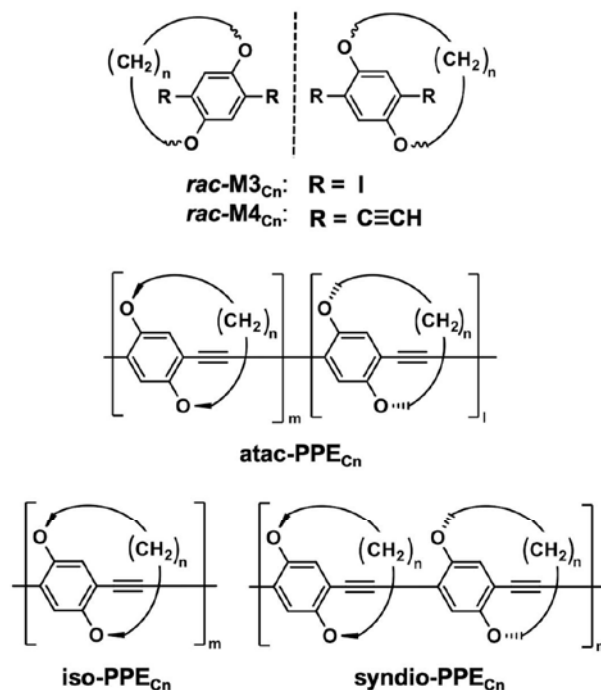


図3 片側被覆型のモノマーに生じる面性不斉と関連する発光共役高分子 PPE の構造。

2. 実験方法

両側被覆型共役高分子である PP と PPB 誘導体、片側被覆型共役高分子である PPE 誘導体、の合成をおこない、実験試料とした。合成は、それぞれ対応するモノマーを多段階の反応工程を経て合成した。光学活性モノマーの光学分割は、ダイセル製 ChiralFlash IC カラムを Biotage 製 Isorela One フラッシュシステムに取り付け、フラッシュ精製の形で両光学異性体を分取することでおこなった。モノマーを用いたホモ/クロスカップリング重合反応によってポリマーを合成し、再沈殿により精製した。鈴木カップリング反応はマイクロ波合成装置 Biotage 製 Initiator+ を用いて進めた。

ポリマーの分析は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によるポリスチレンスタンダードを用いた換算分子量の評価と CDCl₃ 中での ¹H NMR 測定によりおこない、目的とする主鎖構造のポリマーが生成したことを確かめた。SEC 分析は、HPLC システム (島津製 CBM-20A/SPD-20AV/RID-10A/CTO-20AC/DGU-20A/SIL-20A) を用いた。Shodex 製 KF-803L/KF-804L

あるいは KF-804L/KF-805L の二連結型のポリスチレンカラムを用い、40 °C にて THF 溶媒を流速 1 mL/min で流すか、TOSOH 製 TSKgel GMH_{HR}-H HT を用い、85 °C にて 1,2-ジクロロベンゼン溶媒を 0.75 mL/min で流すことで分析した。

ポリマーの光物性評価は、紫外可視吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定を中心におこなった。蛍光特性については、絶対蛍光量子収率 (Φ_F) 測定と蛍光寿命 (τ) 測定もおこなった。溶液中の評価は、分光分析用 CH₂Cl₂ あるいは CHCl₃ に目的ポリマーを既定の濃度で溶解させ希釈し、1 cm 四方石英セルを用いて測定した。固体薄膜の評価は、CH₂Cl₂ あるいは CHCl₃ から石英基板上にスピコートした試料を用いた。紫外可視分光器は日本分光製 V-730、蛍光分光器は日本分光製 FP-8500 を用い、 Φ_F の評価は積分球 ILF-835 を FP-8500 に取り付けて実施した。蛍光寿命は、浜松ホトニクス製 Quantaurus-Tau を用いて評価した。

3. 結果および考察

3.1 被覆型共役高分子の合成と同定

両側被覆 PP および PPB の合成にあたり、まず鍵モノマーである **M1**_{C8} および **M2**_{C8} (図2) とそのメキシ基縁体である **M1**_{diMe} および **M2**_{diMe} を合成した。**M1** については既報に従い合成したが、**M1** へのトリメチルシリルアセチレンの菌頭カップリング反応が進行せず、**M2** を得ることはできなかった。被覆構造あるいはジメキシ類似構造の立体障害が大きかったことが、反応性低下の要因であると考察している。そこで、図4に示すスキームを考案した。ここでは、トリイソプロピルシリルアセチレンを合成初期で導入し、その後アール基を導入して脱保護の後に被覆構造とすることで目的モノマーを得ている。

PP_{C8} と **PP**_{diMe} は、それぞれ **M1**_{C8} あるいは **M1**_{diMe} を phenylene-1,4-diboronic acid と 1:1 のモノマー比で K₂CO₃ 溶液/ジオキサン混合溶媒中、Pd(PPh₃)₄ 触媒存在下、マイクロ波合成機を用いて 90 °C で 24 h 鈴木カ

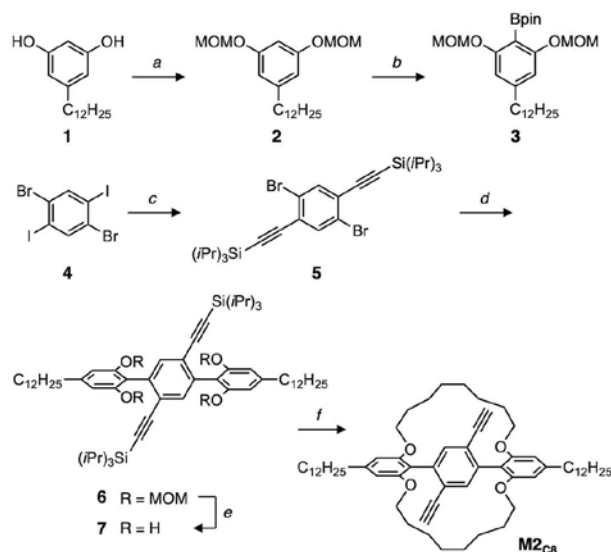


図4 **M2**_{C8} の合成スキーム. a) CH₃OCH₂Cl, DIPEA, CH₂Cl₂, 0 °C to r.t., 76%; b) *n*-BuLi, B(OMe)₃, Et₂O, 0 °C to r.t., pinacol, toluene, 90 °C, 83%; c) triisopropylsilylacetylene, Pd(PPh₃)₄, CuI, toluene/Et₃N, 80 °C, 81%; d) **3**, Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, toluene/water, reflux, 59%; e) *p*-TsOH, CH₂Cl₂/MeOH, r.t., 93%; f) 1,8-dibromooctane, K₂CO₃, DMF, 100 °C, Bu₄NF, THF, 0 °C, 37%.

ップリング重合反応をおこなうことで合成した。反応後、トルエンと水を加え希釈し、*N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウムを加え、80 °C、12 h 攪拌した。残存パラジウム触媒をキレートし、水層に移行して分離する目的である。トルエン層を回収、脱水し、溶媒留去した。得られた固体をトルエン/メタノールにより再沈殿することで、得られた沈殿を回収し、真空乾燥して目的ポリマーとした。SEC で分析したポリスチレン換算の数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w は、**PP**_{C8} で $M_n = 5,900$ 、 $M_w = 7,400$ 、**PP**_{diMe} で $M_n = 6,800$ 、 $M_w = 9,700$ と見積もられた。

PPB_{C8} と **PPB**_{diMe} は、**M2**_{C8} あるいは **M2**_{diMe} を pyridine 中 Cu(OAc)₂ 存在下、それぞれ 80 °C および室温で Eglinton カップリング重合反応をおこなうことで合成した。反応後、クロロホルムで希釈し、メタノールを加えることで再沈殿し、得られた沈殿を回収、真空乾燥して目的ポリマーとした。SEC で分析したポリスチレン換算の M_n と M_w は、**PPB**_{C8} で $M_n = 9,000$ 、 $M_w = 12,500$ 、**PPB**_{diMe} で $M_n = 27,100$ 、 $M_w = 29,500$ と見積もられた。

いずれの主鎖構造を有するポリマーについても、C8strap 構造の誘導体において分子量がより小さい傾向が見られ、ストラップ構造の立体障害がジメキシ構造よりも大きいことでモノマー同士の反応性が低下していることが示唆された。

続いて、片側被覆 PPE の合成にあたり、まず鍵モノマーである *rac*-M3_{C_n} および *rac*-M4_{C_n} (図3)を図5に示すスキームにより合成した。被覆鎖長 *n* については 8, 9, 10, 11, 12, 14 を検討した。*n* = 7 ではストラップ構造が不可能であると分子モデルから予想されること、また、*n* = 15~16 程度でトラップ構造が分子内で容易に回転し光学分割後に面性不斉が室温で失われてしまうことから、検討する *n* の範囲を選定した。アタクチックの立体規則性を有するポリマー *atac*-PPE_{C_n} は、*rac*-M3_{C_n} と *rac*-M4_{C_n} を 1:1 のモノマー比でトルエン/ピペリジン混合溶媒中、PdCl₂(PPh₃)₂ 触媒、CuI 助触媒の存在下、80 °C で 24 h 菌頭カップリング重合をおこなうことで合成した。

続いて、ジクロロメタンを展開溶媒とし、ChiralFlash IC を取り付けけたフラッシュ精製装置により *rac*-M3_{C_n} を光学分割した。面性不斉の絶対配置については、類縁化合物の報告 [6] を元に決定した。*(R_p)*-M3_{C_n} および *(S_p)*-M3_{C_n} をそれぞれ原料として *rac*-M3_{C_n} のときと同様の反応をおこなうことで、*(R_p)*-M4_{C_n} および *(S_p)*-M4_{C_n} を合成した。イソタクチックおよびシンジオタクチックの立体規則性を有するポリマー *iso*-PPE_{C_n} と *atac*-PPE_{C_n} は、図5に示したように光学活性モノマーのクロスカップリング重合により合成した。これら2種の立体規則性のポリマー合成は、鎖長が *n* = 8, 10, 11, 12, 14 のものについて実施した。

全てのポリマーについて SEC 分析を実施した結果、ばらつきがあるものの、*M_n* = 2,100~11,600, *M_w* = 3,300~32,100 の範囲の分子量の値が得られた。また、*n* = 8 のポリマーは相対的に溶解性が低く、特に *syndio*-PPE_{C₈} は 10⁻⁵ M オーダーの CHCl₃ 溶液を調製するのも不可能であった。これらの事実は、ストラップ長さが小さいほど、ポリマー中の可変部位が少なくなり、エントロピーの観点から溶媒和されにくいのであ

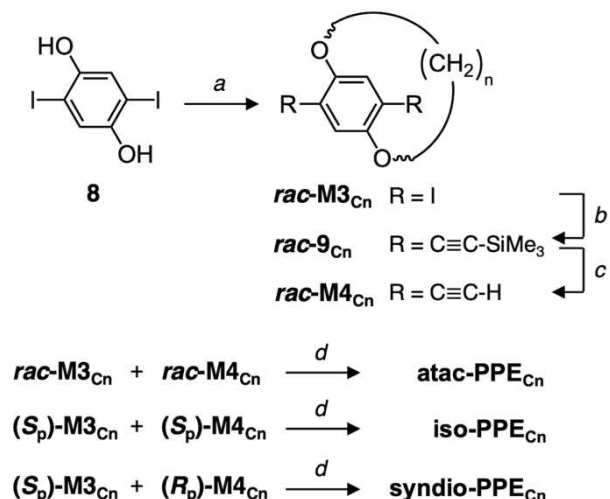


図5 3種の立体規則性を有する PPE_{C_n} の合成スキーム。

a) Br(CH₂)_nBr, K₂CO₃, DMF, 120 °C, 33–61%; b) trimethylsilylacetylene, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, toluene/Et₃N, r.t., 96%–quant (crude); c) Bu₄NF, THF, 0 °C, 63–97%; d) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, toluene/piperidine, 80 °C.

ろうと解釈される。また、立体規則性の影響として、シンジオタクチック体は主鎖平面の上下交互に被覆鎖が飛び出した構造を取りやすく、分子鎖同士が噛み合った構造を形成して効果的に分子間相互作用した結果、凝集しやすく溶解性の低下を招いたことが推測される。

3.2 両側被覆共役高分子の発光特性

PP_{diMe} と PP_{C₈} はそれぞれ吸収極大波長 $\lambda_{\text{abs}} = 272$ および 271 nm の紫外域の光吸収を示した。320 nm で光励起した際、PP_{diMe} と PP_{C₈} は CHCl₃ 中でそれぞれ発光極大波長 $\lambda_{\text{em}} = 384$ および 387 nm の紫外~青色発光を示し、 $\Phi_{\text{F}} = 0.61$ および 0.50 を記録した。スピコート薄膜においても発光極大波長 $\lambda_{\text{abs}} = 386$ および 397 nm を示し、そのスペクトル形状は CHCl₃ 溶液とよく一致した (図6a)。したがって、交差共役型主鎖構造に高い密度で分子被覆を施す戦略は、励起状態での分子間相互作用を大きく低減させるのに有効であると考えられる。薄膜状態の PP_{diMe} および PP_{C₈} は、 $\Phi_{\text{F}} = 0.39$ および 0.24 と高い値を記録した。被覆あるいはジメキシ類縁構造により基底状態/励起状態いずれにおいても主鎖間相互作用を十分に抑制し、比較的高効率で固

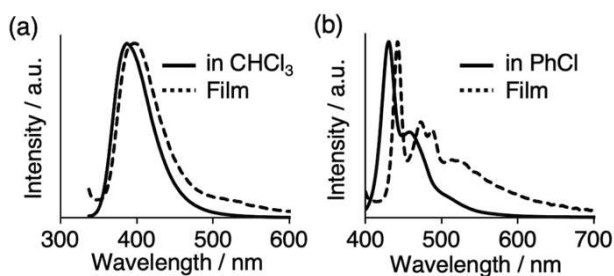


図6 (a) PPc_8 および (b) $PPBc_8$ の溶液 ($1 \times 10^{-5} M$) とスピコート薄膜の蛍光スペクトル。 $\lambda_{ex} = 320 \text{ nm}$ for (a) and 365 nm for (b).

体発光する材料を得ることができた。

PPB 誘導体について、溶液中での主鎖間相互作用により引き起こされる、主鎖の共平面化に由来する長波長吸収帯 [8] ($\lambda_{abs} \sim 440 \text{ nm}$) の出現の有無に注目した。OMe 基の立体障害があると考えられる PPB_{diMe} について、 $CHCl_3$ 中で同吸収帯が観測されたが、 $PhCl$ 中では観測されなかった。後者が PPB 誘導体にとってより溶解性の高い溶媒であることを考えると、前者においては、高分子鎖同士が積層することで共平面化を促すというメカニズムが考えられる。一方で、 $PPBc_8$ では両溶媒中で当該吸収帯は観測されず、基底状態での分子鎖間相互作用が抑制されていることがわかった。ただし、これが被覆構造の効果であるか、平均分子量が小さいためか、結論を出すのは難しい。 PPB_{diMe} と $PPBc_8$ は $PhCl$ 中で $\lambda_{em} = 434$ および 432 nm の青色発光を示し (図6b)、 $\Phi_f = 0.45$ および 0.36 を記録した。スピコート薄膜状態では、 $\lambda_{em} = 446$ および 443 nm と発光極大が溶液に対して長波長シフトするとともに、強く構造化された蛍光スペクトルが観測され (図6b)、その Φ_f は 0.11 および 0.10 と溶液のそれより低下した。この原因として、溶媒を変えた測定の結果と比較すると、会合に伴い主鎖が平行に配置されることで遷移双極子モーメントが打ち消し合い、蛍光速度定数 k_f が低下したことが示唆された。固体状態では、これに加えて励起エネルギー移動による無輻射失活速度定数 k_{nr} も増大したと考えられる。

一方で、被覆構造を持たない可溶性 PPB 誘導体を調べたところ、 $CHCl_3$ および $PhCl$ 中で同様に会合が誘

起する主鎖の高い共平面性に由来する吸収帯 ($\lambda_{abs} \sim 462 \text{ nm}$) を与えた。加えて、その薄膜は $\lambda_{em} \sim 615 \text{ nm}$ を極大波長とするブロードなエキシマー発光を示した。

二重ストラップ被覆構造によりエキシマー発光を回避するほどの励起状態分子間相互作用の抑制は実現できるものの、振動失活の抑制には至らず、溶液と薄膜状態での蛍光スペクトル形状の不一致が生じることを明らかにした。

3.3 片側被覆共役高分子の発光特性

合成した $atac-PPE_{cn}$ の CH_2Cl_2 中での吸収/発光特性を評価したところ、 n が大きくなるにつれて吸収端波長 $\lambda_{abs,edge}$ と発光極大波長 λ_{em} が長波長化し (図7)、 Φ_f が上昇する傾向が見られた。直鎖アルコキシ基が置換する場合には、こうした波長の鎖長依存性は見られない。この長波長シフトは、環状構造にすることで n に依存してベンゼン環に歪みがかわり、分子軌道に影響を与えた結果であると考察した。関連し、 $rac-M3c_n$ の単結晶 X 線構造解析の結果、実際に、 n が小さいほどベンゼン環が歪んだ構造をとることが示された。PPE 鎖においても同様の傾向が生じることが推測されるため、前述の長波長シフトは妥当な結果であると考えている。また、 n が大きいほど、薄膜状態の蛍光スペクトルの形状は溶液のそれとの一致が高く、励起状態における分子間相互作用がより抑制されることがわかった。

3 種の立体規則性 PPE_{c12} の CH_2Cl_2 中での Φ_f はい

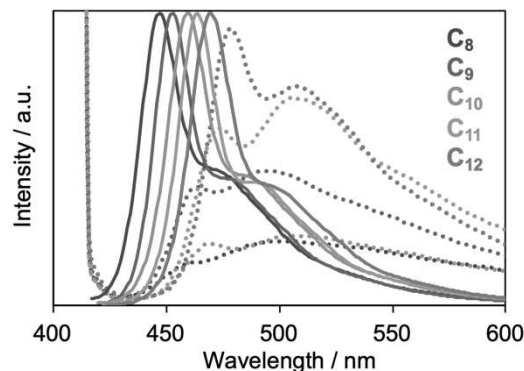


図7 $atac-PPE_{cn}$ の CH_2Cl_2 溶液 (実線) および薄膜状態 (点線) の蛍光スペクトル。スペクトルの色は、 $n = 8$ (紫), 9 (青), 10 (緑), 11 (橙), 12 (赤) に対応している。

ずれも 0.6 程度であり、大きな差を示さなかった。一方で、薄膜状態では **syndio-PPE_{C12}** のみが $\Phi_f = 0.22$ と他の立体規則性ポリマー ($\Phi_f < 0.1$) よりも有意に大きな値を示した。固体薄膜中での立体規則性に起因する分子間相互作用の差異が発光特性に差異を与えたと考えているが、平均分子量や分子量分布の効果も含めた詳細な理由の解明は、今後の課題である。

4. まとめ

両側被覆型および片側被覆型の発光性共役高分子の構造と発光特性の関係を調べ、励起子の熱的失活を抑制する省エネルギー有機発光材料の開発の設計指針を深めることを目的に、研究をおこなった。

交差共役型主鎖である PP を対象とした事例では、比較的高効率発光し、主鎖間相互作用を抑制する固体発光材料を実現した。しかし、それでも最大の Φ_f で 50%を下回るのが現状であり、半分は熱エネルギーとして散逸しているとも言える。発光性分子導線を用いてこれ以上の高効率発光材料が実現できるかについて、設計にさらなる検討の余地がある。平面共役型主鎖である PPB を対象とした事例を通じ、平面共役型主鎖の利用は、熱エネルギーロスを低減する発光材料には不向きであるとの結論が、現状の考察である。

その一方で、被覆鎖長や被覆構造の面性不斉がもたらす立体規則性というパラメータが、意外にも発光特性 (λ_{em} , Φ_f) に有意に影響を与える可能性が本研究を通じて初めて明らかとなり、設計の可変性が広がった。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本研究の研究協力者である京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科・大学院生の江川千乃氏、大倉喬太氏、寺尾凜氏、京都工芸繊維大学工芸科学部・学部生の上村柔毅氏、浦田和栄氏、京都工芸繊維大学分子化学系の清水正毅教授、に厚く御礼申し上げます。

単結晶 X 線測定は、京都工芸繊維大学の中建介教授、井本裕顕准教授、隅田滉史氏によって行われまし

た。片側被覆モノマーの光学分割条件の選定は、株式会社ダイセルによって行われました。これらのご尽力に対し、感謝の意を示します。円二色性スペクトル測定でお世話になりました、京都大学大学院工学研究科の田中一生教授、権正之講師に、感謝申し上げます。

参考文献:

- [1] Gierschner, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2686.
- [2] M. Takeuchi, K. Sugiyasu, et al. *Chem. Asian J.* 10, (2015) 1820.
- [3] H. Masai, J. Terao, et al. *Chem. Commun.* 58 (2022) 1644.
- [4] K. Sugiyasu, M. Takeuchi, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 10775.
- [5] H. Bronstein, et al. *Chem. Mater.* 32 (2020) 10140.
- [6] U. Scherf, et al. *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 2623.
- [7] S. Seki, et al. *Chem. Commun.* 55 (2019) 13342.
- [8] R. Fiesel, et al. *Macromol. Rapid Commun.* 20 (1999) 107.

成果発表:

“被覆鎖長および立体規則性を制御した被覆型共役分子導線の光物性”，江川千乃，櫻井庸明，清水正毅，第71回高分子学会年次大会，2022年5月26日。

“一次元共役高分子の溶液中での集合挙動に側鎖構造が与える影響”，大倉喬太，櫻井庸明，清水正毅，第68回高分子研究発表会[神戸]，2022年7月15日。

“被覆鎖長と立体規則性に注目した被覆型共役高分子の設計・合成とその発光特性”，櫻井庸明，江川千乃，大倉喬太，清水正毅，第69回高分子研究発表会[神戸]，2023年7月14日。

高速有機トランジスタの実現に向けた 多結晶有機薄膜の結晶粒界の可視化

神戸大学大学院工学研究科
准教授 服部 吉晃

1. 緒言

機械的に曲げることができ、安価に生産できる有機トランジスタの実用化へ向けた課題はキャリア移動度の向上である。キャリア移動度は多結晶薄膜内の結晶粒界で起こる散乱により低下してしまうため、結晶粒界が少ない薄膜や単結晶有機薄膜を作製する技術開発が行われているが、それらの研究において、結晶粒界を簡便に可視化し、評価する技術の開発も必要である。従来の有機薄膜の結晶粒界を簡便に調べる方法として、偏光顕微鏡を用いた手法があるが、近年では厚さが数 nm しかない有機薄膜をチャンネル層に利用する

トランジスタが開発されており、鮮明かつ詳細に有機薄膜を診断する技術が必要である。

数 nm の極薄膜を光学的に調査する手法として、特定の波長の反射率の低い基板を用いて、その波長の近傍の光を用いて薄膜を観察する手法が知られている。単色光を試料に入射すると、薄膜の厚さの違いや物性の分布に応じて、反射光の強度に変化が生じるため、その変化をイメージングカメラで撮影することにより、有機薄膜が診断できる。非走査型の診断法であり、大気圧下でカメラにより撮影するだけでよいので、簡便かつ迅速に薄膜の評価ができる。観察光についても実用的に、白色光からナローバンドパスフィルタを通して得られる準単色光でよく、汎用的な光学顕微鏡とカメラによって装置をそのまま用いることができ、改造も不要である。

この手法では、薄膜内で生ずる光学的な干渉効果を観測することを原理としていて、反射率が小さい基板ほど、極薄膜内の物理的な変化に応じた反射率の変化が大きくなり、光学的な感度が向上する特性がある。

したがって、反射率の低い基板の上に、薄膜を形成して観察することが重要である。反射率が小さな汎用性のある基板としては熱酸化膜付きのシリコン基板が利用できる。SiO₂ 薄膜の膜厚を適切に最適化することにより、1 nm 程度の薄膜の観察まで対応できることが知られている。しかし最も小さな反射率は最適化をおこなっても 10%程度にとどまることから、より反射率の低い基板を利用すれば、感度が向上できることが期待できる。

そこで、本研究では、無反射基板を上述した観察法に用いて、その効果を実験的に検証した。試料としては定量的かつ簡便に用意できることが望ましいので、六方晶窒化ホウ素(hBN)の薄膜を用いた。hBN は光学的に透明な層状材料であり、単層の厚さが 0.333 nm と既知であるうえ、大気圧下で安定な材料である。さらに、ファンデルワールス力で機械的に基板に張り付けられるため、表面材料を選ばず、本研究の目的には有用な材料である。数層の hBN を無反射基板に置いて、それらを観察して、取得した画像の見えやすさを定量的に評価することで、無反射基板の有用性を評価した。さらに、本研究において効果的な無反射基板の設計法についても検討を行った。

2. 実験方法

厚さ 93 nm の SiO₂ 膜付きのシリコン基板と、厚さ 150 nm の SiN_x 膜付きのシリコン基板を用いて実験を行った。基板を 12 mm 角程度の大きさに切り取った後に、アセトンとイソプロパノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄した。Si/SiN_x 基板については、その後、水で適切な濃度に希釈した HF 溶液に数時間浸漬させて、化学的にエッチングを行い SiN_x 膜の厚さを約 70 nm にした。膜厚はエリプソメーターと反射分光の測定から決定した。

hBN はバルクの粉をセロハンテープで何度も剥離して、十分に薄くしたあとテープを洗浄した基板に機械的に押し付けて基板に転写することで、薄いhBN 薄膜を基板の上に乗せた。薄い極薄膜の観察には、NA=0.8の倍率が50倍の対物レンズを用いて、光学顕微鏡により大気圧下、湿度30~40%が環境で観察を行い、市販の一眼レフのデジタルカメラ、もしくは、12bitのモノクロカメラを用いて撮影した。準単色光を用いた観察においては、光学顕微鏡のハロゲンランプの光源の直下に半値幅10nmのナローバンドパスフィルタを挿入して観察を行った。開口絞りは対物レンズの瞳径の90%程度に絞って観察を行った。

3. 結果および考察

初めに、単層膜を有する基板に関する反射率(R)に関して考察する。従来用いられてきた熱酸化膜付きのシリコン基板は波長(λ)に対し SiO_2 の膜厚を最適化することで、反射率を10%程度に減少させることができるが、理論上は単層膜を有する基板において、単層膜の屈折率を $N_1 = n_1 - ik_1$ 、基板の屈折率を $N_2 = n_2 - ik_2$ とすると、反射率をゼロにする n_1, k_1, n_2, k_2 の関係式が存在する[1]。より単純な場合として、 $k_1 = k_2 = 0$ の場合を説明すると、 $R=0$ を満たすために必要な n_1 と n_2 の関係式は、 $n_1 = \sqrt{n_2}$ であり、単層膜の膜厚 d_1 が $n_1 d_1 = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{2} + m \right)$ の式を満たす場合、基板垂直方向に入射した波長 λ の光の反射率がゼロになる。ここで m は0以上の正の整数である。本実験で使用するSi基板の屈折率は、例えば $\lambda = 530 \text{ nm}$ において $N_2 = 4.2 -$

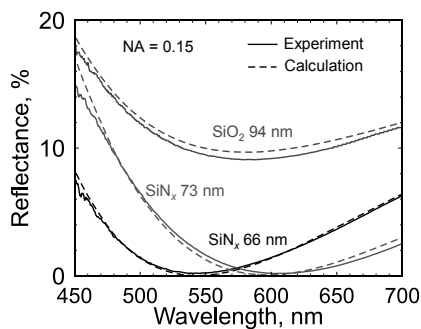


図1 SiO_2/Si 基板と SiN_x/Si 基板の反射スペクトル

$i0.043$ であり、 $k=0$ と仮定した説明でも議論が可能である。すると、上式の関係式を満たす屈折率は $N_1 = 2.0 - i0.0$ であり、理想的な N_1 の値に近い屈折率をもつ材料として窒化シリコン膜が該当する。材料特性としても、窒化シリコン膜は化学的に安定で、窒化シリコン膜付きのSi基板も市販されていて入手が容易であることから、本研究に適した単層膜付きの基板であるといえる。

図1に94nmの SiO_2 膜を有するSi基板と66nmと73nmの SiN_x 膜を有するSi基板の反射率を測定した結果と計算結果を示す。実線と点線はそれぞれ、実験値と計算値を示す。 Si/SiO_2 基板の最も小さい反射率は570nm付近で計算値、実験値共に約10%であるのに対し、 Si/SiN_x 基板は $\lambda = 540, 600 \text{ nm}$ 付近で $R = 0\%$ に近い値になっている。以上より Si/SiN_x 基板が、理論的にも実験的にも無反射基板として利用できることが明らかになったので、これにより極薄膜の可視化技術の感度の調査を進めた。

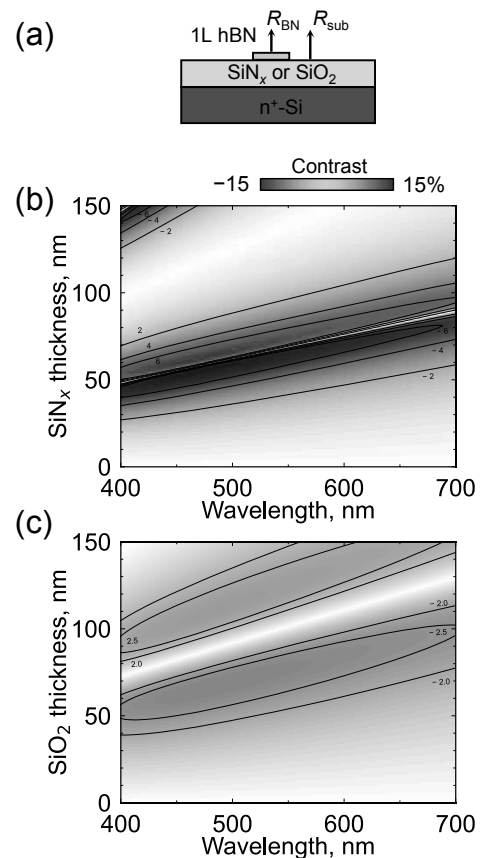


図2 単層hBNのコントラストの計算。(a)計算モデル。 SiN_x 膜(b)と SiO_2 膜(c)の厚さと波長に依存するコントラストのコンターマップ。

ここでは、極薄膜の可視化技術における感度を定量的に評価する目的で、極薄膜の見えやすさ光学コントラスト(C)によって評価し測定する。光学コントラストは薄膜がある部分の反射率を R_f 、薄膜がなく基板だけの部分の反射率を R_{sub} とすると、 $C = (R_f - R_{sub})/R_{sub}$ で定義してした値であり、 $|C|$ が大きいほど感度よく薄膜が観察できることを意味する。

図2に Si/SiO₂ 基板もしくは Si/SiN_x 基板に hBN の単層膜を置いた場合の C の計算結果を示す。図2(b)は SiN_x/Si における SiN_x の膜厚と波長依存性を示す C のコンターマップを示し、図2(c)は SiO₂/Si における SiO₂ の膜厚と波長依存性を示す C のコンターマップを示す。SiN_x 膜を 70 nm 程度にすると、約 520 nm や 580 nm の波長で計算上 $|C| = 12\%$ となる。一方、SiO₂/Si 基板コントラストを見ると、膜厚と波長を最適化しても $|C|$ の最大値は約 3% であり、Si/SiN_x 基板に薄膜をのせることで、感度が 4 倍向上することが分かる。

次に、実験的に Si/SiN_x 基板の効果を確かめる。図3は Si/SiN_x 基板の上に置かれた単層の hBN をカラーカメラで撮影した顕微鏡の写真である。図3(a)は 480 nm の波長の光により顕微鏡で観察した写真である。画像処理を施していないにも関わらず、単層の hBN が明確に確認できる。図3(b)はカラーフィルタを使用せず、白色光で撮影し、画像処理を行った写真を示す。写真に

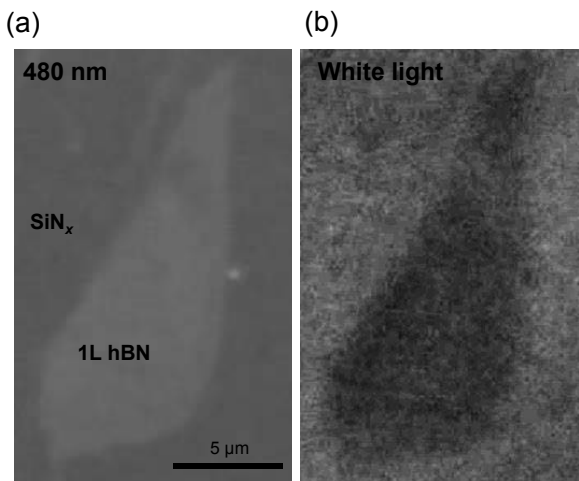


図3 63 nmのSi/SiN_x基板の上に置かれた単層hBNの写真。(a)480 nmの光で撮影した写真。(b)白色光で撮影し、画像処理を行った写真。

画像処理を施せば、極薄膜が可視化できることが分かる。図2(b)で示されたように、感度を向上させるには特定の波長で観察する必要がある、SiN_x の厚さに応じた適切な光学フィルタを用意する必要であるが、光学フィルタを使用しなくても Si/SiN_x 基板の効果が実効的に表れる意味し、手法の汎用性の高さを示している。

図4(a)は hBN を様々な波長で観察し、モノクロカメラで撮影した写真中の hBN がある場所のピクセル値と hBN がない場所のピクセル値のデジタル値を用いて、定量的にコントラストを計測した結果を示す。図中の黒丸と青丸で示されたプロットはそれぞれ 1 層と 2 層の hBN の結果を示し、点線は計算結果を示している。どちらも点線で示された計算結果と定性的に一致して、実験的に 480 nm の光で観察すると僅か 0.333 nm の透明な薄膜により、基板の反射率が 12% も変化したことが分かる。図4(b)は 480 nm の光によって観察したコントラストの層数依存性を示す。層数の増加に伴い、コントラストが線形的に増加していて、同一の波長の光による観察で、hBN の層数を決定することができる。

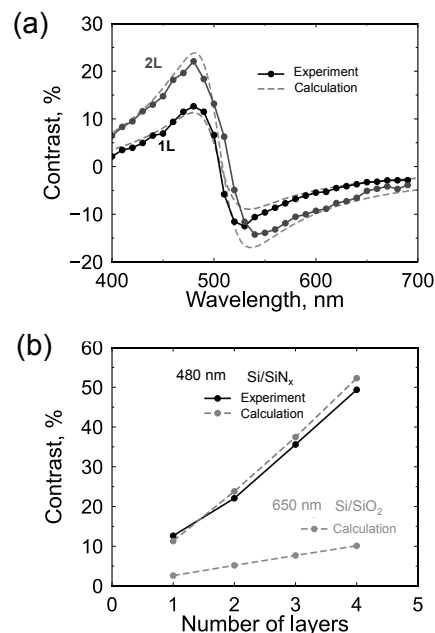


図4 (a)63 nmのSi/SiN_x基板に置いた単層と2層のhBNのコントラストの波長依存性。(b) $\lambda = 480$ nmにおける63 nmのSi/SiN_x基板に置かれたhBNのコントラストの層数依存性と、 $\lambda = 650$ nmにおける94nmのSi/SiO₂基板に置かれたhBNのコントラストの層数依存性。

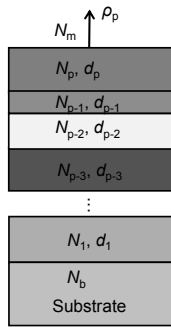
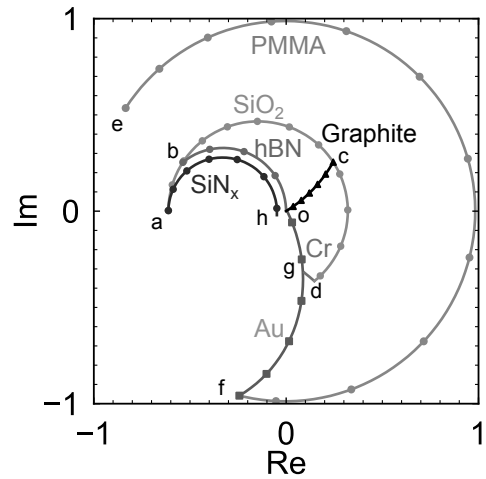


図5 p層からなる多層基板のモデル図

以上で示したように、無反射基板の有用性は実験的に確認できたが、実際の有機トランジスタのデバイス構造で、Si/SiN_x 基板が用いられているわけではない。本手法を実際のプロセスに応用するには、より汎用的な多層構造からなる無反射基板を設計することが必要である。しかし、本測定法に向けた無反射基板の光学設計法は確立されていない。そこで、従来の反射防止膜や光学フィルタにおいて確立された円図を用いた設計法を本手法に応用した。

図5にp層からなる多層基板のモデル図を示す。図中の複素屈折率Nと厚さのdはについての添え字は各層の値を意味する。また、Nの添え字のmとbは媒質とベース基板を意味する。多層基板を構成する材料のどれかに、光を吸収する層($k \neq 0$)がある場合、反射率は複素数 ρ_p ($|\rho_p| < 1$) で記述され、実際に測定される反射率Rは $|\rho_p|^2$ で計算できる。円図を使った設計法では、p層から成る多層基板を作製する過程において、空气中で基板上に各層が徐々に蒸着して形成されると仮定し、その過程で変化していく複素屈折率 ρ を計算して、逐次、複素平面上に図示していく手法である。複素平面上に描かれる ρ の変化は多層基板の形成に伴う軌跡を意味する。つまり、ベース基板の反射率 ρ_b からスタートし、連続的に ρ_p まで連続的に変化する。これによって形成途中における反射率の変化が複素平面上で確認できる。実際の測定で計測される反射率は $|\rho_p|^2$ であり、軌跡の末端部である ρ_p の位置によって決まる。言い換えれば $|\rho_p|$ が小さければ、反射率が低く、 $\rho_p = 0$ であれば、理論的に無反射基板となる。しがたって、無反射基板を作製するには、円図に描かれる ρ の軌跡を参考に、 ρ_p



- | | |
|--|---------|
| (1) Si/SiO ₂ (19.4 nm)/hBN (38.8 nm) | a-b-o |
| (2) Si/SiO ₂ (76.3 nm)/Graphite (6.0 nm) | a-c-o |
| (3) Ag/PMMA (105.4 nm)/Au (27.0 nm) | e-f-o |
| (4) Si/SiO ₂ (112.2 nm)/Cr (0.5 nm)/Au (8.3 nm) | a-d-g-o |
| (5) Si/SiN _x (62.0 nm) | a-h |

図6 無反射の多層基板の円図

が原点に到達するように各層の厚さや順番、材料を調整すればよいことになる。

円図の有用性を議論するため、過去に本手法と同様の目的で用いられてきた、反射率の低い5種類の多層基板を調べた[1-5]。図6に $\lambda = 530$ nm の波長の光の反射率が、できるだけ小さくなるよう、各層の厚さを調整し、円図で分析した結果を示す。図中の下部に示された構造はそれぞれの多層基板の層構造をベース基板から順にスラッシュで区切って示している。

(1)で示された無反射基板は2層の光を吸収しない誘電体層($k = 0$)で構成されている。この多層構造を仮想的に基板から空气中で徐々に蒸着すると、そのプロセス中の ρ の軌跡は図中の a-b-o となる。つまり、始点である図中の a 点は Si 基板の ρ_{sub} に対応する。その上に SiO₂ を堆積していくと、反時計回りに円弧を描きながら移動して、19.4 nm 蒸着すると、b 点に至る。次の hBN 層の軌跡の始点は SiO₂ の終点と一致して連続して描かれ、同様に反時計回りに別の円弧を描きながら移動する。最終的に hBN が 38.8 nm 堆積すると、 ρ は原点に到達する。この軌跡の終点が ρ_p であるので、無反射基板を意味する $R=0$ となる。図6で示されている軌跡中に示された丸、四角、三角形のプロットはそれぞれ 10, 5, 1 nm の蒸着分の動きを示している。

図 6 における(2)と(3)の多層基板は最表面の層が光を吸収する屈折率を持っている($k \neq 0$)。円図において、光を吸収する層に対応する軌跡の動きは一般的に複雑になり数値計算によって描く必要である [6]。(2)は(1)と同じ Si のベース基板を用いているので、始点は同じ a 点となる。第 1 層の材料も同じなので、描かれる軌跡も途中までは(1)と同じになるが SiO_2 の厚さが(1)より厚いことに起因し、円弧が長くなり、点 b を通過した後、76.3 nm の厚さに対応する点 c に至る。最終的に 2 層目のグラファイトによって点 c から原点に移動し、無反射基板になる。グラファイトの軌跡は、わずか 6 nm で大きく円図を移動している。一般的に光を吸収する層における単位厚さに対する円図の動きは大きい。これは無反射基板を作製するうえで、厳密な膜厚管理が必要になることを意味する。(3)の多層基板では Ag のベース基板を利用して、点 e が始点となっている。点 e は点 a より ρ が大きいこれは、 $\lambda = 530 \text{ nm}$ における Ag 基板の反射率が Si 基板のそれよりも高いことを意味する。その結果、Ag 基板の上に蒸着される $k = 0$ の PMMA 層は大きな円弧を描くことになる。

図 6 における(4)の多層基板は Au 層における粘着層として Cr の薄い層を含んでいる。円図の軌跡を見ると、(2)もしくは(3)の無反射基板に Cr の粘着層が追加されたと理解できる。注目すべき点は Cr の軌跡の終点である点 g が、(3)の Au 層における軌跡の o-f 曲線上に位置し、原点までの軌跡が一致していることである。即ち、o-f 曲線上のどこかにひとつ前層の終点があれば、適切な厚さの Au 膜が蒸着すると同じ軌跡をたどり、 $\rho = 0$ に到達することを意味している。

最後に図 6 における(5)の基板は、冒頭で議論した Si/SiN_x 基板である。上述したように、無反射基板を作製するうえで、 SiN_x の屈折率は Si のベース基板の屈折率と相性がよく、適切な厚さにすれば、反射率が小さくなる。円図においては、530 nm の光に対し、62.0 nm 蒸着すると、終点である点 h に移動する。点 h は原点に近く、 $R = 0.28\%$ に対応し、反射率が非常に小さくなっている。

上記の考察により、円図を用いることにより、多層構

造の無反射基板をグラフィカルに評価できることが可能になった。これらの特性を生かし、多層基板において任意の材料を最表面層にもつ無反射基板を設計することを考える。この場合には、図 6 の(4)の場合で説明したように、最表面の材料の $\rho = 0$ を通過する軌跡を描くことが重要であることが理解できる。もし、最表面より一つ下の層の終点がこの軌跡上に位置すれば、最表面の材料を適切な厚さ分蒸着することにより $\rho = 0$ が達成できる。

図 7(a)は様々な材料の $\rho = 0$ を通過する軌跡を描いたものである。図中の黒丸の点はそれぞれの $k \neq 0$ である材料の基板固有の ρ_{sub} を示している。これらの曲線を利用することで、グラフィカルに任意材料を表面を持つ多層基板が設計できる。図 7(b)は具体的な例として、円図を利用して設計した 5 種類の多層基板を示しており、順番に説明する。

図 7 の赤字で描かれた多層基板は Au のベース基板を利用している。そのため、PMMA 層の始点は図

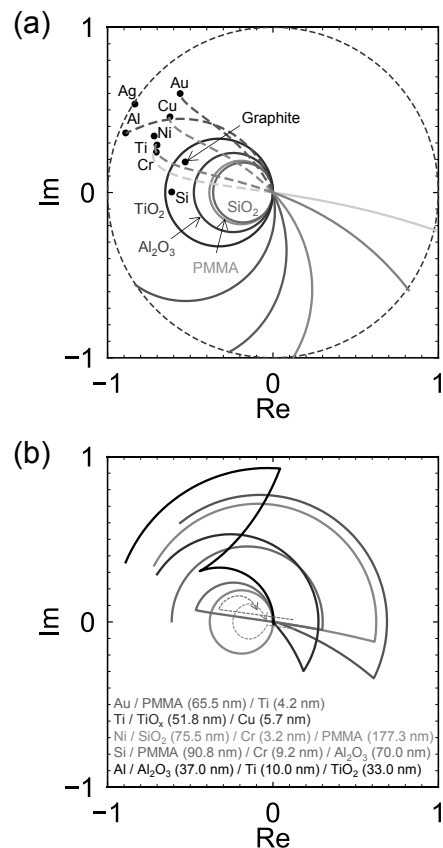


図7 (a)原点を通過する様々な材料の軌跡
(b)円図を利用して設計した無反射の多層基板

7(a)で示した Au の黒丸であり, $k=0$ の PMMA 層により円弧が描かれる. PMMA の終点は図 7(a)で示された Ti の曲線上に位置しているため, 適切な厚さ(4.2 nm)を蒸着すると $\rho=0$ になり, 反射率がゼロになる. 仮に, Ti 層を 4.2 nm 蒸着した後も, 続けて蒸着すれば, 図 7(a)の Ti の点線で描かれている軌跡をたどり, やがて Ti の ρ_{sub} に対応する点に至る. 図 7 の青で描かれている多層基板も同様の $k=0$ の層の上に $k \neq 0$ の層が蒸着された 2 層構造であり, Ti の ρ_{sub} を始点とした軌跡の動きを同様に理解できる.

図 7 の朱色と緑色, 黒色で描かれた多層基板は上記とは異なり, 最表面が $k=0$ の光学特性を有している. この場合においても, 先ほどと同じ考え方で設計ができるが, $k=0$ の材料は蒸着に伴い, 円図内で円を繰り返し描く特徴があるので, いくつかの方法が考えられる. まずは, 上述した $k \neq 0$ を最表面にもつ無反射基板を応用した方法を説明する. 図 7 のオレンジで示された軌跡を見ると, Ni/SiO₂/Cr を蒸着した地点の ρ の位置を確認すると, Cr の終点は既に原点に到達している. 最表面である PMMA 層である図 7(a)の曲線を見ると, PMMA 層は原点を通過する円であり, PMMA の蒸着に伴い, 反時計回りに繰り返し描く. その円は PMMA 内の透過する際の波長の半分の厚さを蒸着するごとに 1 回転する[6]. したがって, Cr 層の上に半波長分の厚さの PMMA を蒸着すれば, 1 周して原点に戻り, 再び無反射基板になる. このように, 任意の無反射基板に $k=0$ の材料を半波長分蒸着すれば, 最表面に誘電体層を持つ無反射基板が作製できる.

次に図 7(b)の緑色で描かれた多層基板は最表面が $k=0$ の Al₂O₃ であるが, Al₂O₃ の厚は半波長ではない. この多層基板における Cr の軌跡を再び着目すると, 先ほどと同様 Cr は原点を通過していて, この軌跡は図 7(a)の Cr と一致するが, 原点以外のもう一つの Al₂O₃ と Cr の交点まで Cr の軌跡が伸びている. その点から Al₂O₃ を蒸着すると円弧を描くために, 適切な厚さ(70.0 nm)を蒸着すると $\rho=0$ の基板ができる.

最後に図 7(b)の黒線で描かれた多層基板は, 終点以外に一度も $\rho=0$ を通過していない. この構造における

Ti の軌跡が示すように, 原点を通過しない $k \neq 0$ の材料の軌跡は複雑になり予想が困難であるが, 数値計算を用いて軌跡を描くことで, Ti の終点が最表面の TiO₂ の軌跡上に到達し, 結果的に $\rho=0$ の基板ができる.

4. まとめ

本研究では有機薄膜の光学的評価法を向上させる目的で無反射基板の利用を提案し, その効果について単層 hBN 薄膜を用いて検証した. その結果, 光学的に透明な 0.333 nm の極薄膜によって反射率が 12%も変化することが分かり, 非常に感度よく極薄膜を評価できることが明らかになった. この手法を実際の有機トランジスタのデバイス構造に応用するため, 無反射である多層基板の設計法を考案した. これにより, 最表面を任意材料にもつ無反射多層基板が設計できるので, 有機薄膜の光学的評価にとどまらず, 有機トランジスタにおいて性能を向上させる目的で用いられている, 有機単分子膜の可視化など, 高速有機トランジスタの実現に向けたプロセス評価における光学的評価に応用が期待できる.

参考文献:

- [1] Hattori, Y.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Kitamura, M. Enhancement of the Contrast for a Hexagonal Boron Nitride Monolayer Placed on a Silicon Nitride/Silicon Substrate. *Appl. Phys. Express* 2022, 15 (8), 086502.
- [2] Hattori, Y.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Kitamura, M. Identification of the Monolayer Thickness Difference in a Mechanically Exfoliated Thick Flake of Hexagonal Boron Nitride and Graphite for van Der Waals Heterostructures. *Nanotechnology* 2023, 34 295701
- [3] Syahir, A.; Mihara, H.; Kajikawa, K. A New Optical Label-Free Biosensing Platform Based on a Metal-Insulator-Metal Structure. *Langmuir* 2010, 26 (8), 6053-6057.
- [4] Rubio-Bollinger, G.; Guerrero, R.; De Lara, D. P.; Quereda, J.; Vaquero-Garzon, L.; Agra, N.; Bratschitsch, R.; Castellanos-Gomez, A. Enhanced Visibility of MoS₂,

MoSe₂, WSe₂ and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier. *Electronics* 2015, 4 (4), 847-856.

[5] An, J. Y.; Kahng, Y. H. Optical Observation of Single Layer Graphene on Silicon Nitride Substrate. *AIP Advances* 2018, 8 (1), 015107.

[6] Apfel, J. H. Graphics in Optical Coating Design. *Appl. Opt.*, AO 1972, 11 (6), 1303-1312.

シリコンとペロブスカイトを用いた アップコンバージョン太陽電池の基礎検証

神戸大学大学院工学研究科
准教授 朝日 重雄

1. 緒言

太陽電池の発電コストのさらなる低減を目指し、Shockley-Queisser 理論限界 [1]を超える超高効率太陽電池が検討されている [2-5]。そのような中で、我々は新たな太陽電池構造である2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池(TPU-SC)を独自に提案した [6,7]。この太陽電池は図1に示すようなワイドバンドギャップ半導体(WGS)とナローバンドギャップ半導体(NGS)で構成され、WGSとNGSのヘテロ界面が形成される。NGSで生成された電子は、効率よく正孔と分離されヘテロ界面に高密度に蓄積し、その電子が低エネルギー光子で励起されることにより、効率的な2段階フォトンアップコンバージョン(TPU)が生じる。このTPU現象を利用することで単接合型太陽電池では利用できなかった太陽光内の低エネルギーフォトンをも有効利用し、変換効率を向上させる。我々はこれまでに、分子線エピタキシー法でGaAsとAlGaAsのヘテロ界面を形成したTPU-SCにおいて、アップコンバージョンによる電流生成効率を今までの太陽電池よりも100倍以上高めることに成功した。さらに、TPUによる電圧上昇の実験的観測にも成功した [8,9]。こ

の効率的なTPUはヘテロ界面に量子ドットを挿入することが寄与していることも合わせて実証した。また、このTPU-SCは理論的に変換効率50%を超えることが可能であることを計算により示した [10]。図2に理論変換効率の計算結果の一部を示す。この図では縦軸にWGSのバンドギャップ、横軸にNGSのバンドギャップを取り、それぞれのバンドギャップを変化させながら変換効率を計算した結果である。この図を見ると太陽光100倍集光という、現実的な集光倍率で変換効率が50%に達することが分かる。現在、このTPUをさらに増強し、太陽電池のエネルギー変換効率向上に寄与するための検討を進めている。

本研究は今まで我々が提案し、実現に向けて取り組んできたTPU-SCの別の材料系に展開することを目指す。我々が見出したこの効率的なTPU現象は材料系に制限されないと考えている。そこで、本研究ではペロブスカイト材料に着目した。ペロブスカイト材料系材料を使った太陽電池は2012年にその可能性が見いだされ [11]、そこから変換効率が急激に上昇した [12,13]。この材料の最も大きな特徴はガラス基板上で塗布成膜した太陽電池であっても、高い変換効率を有することである。

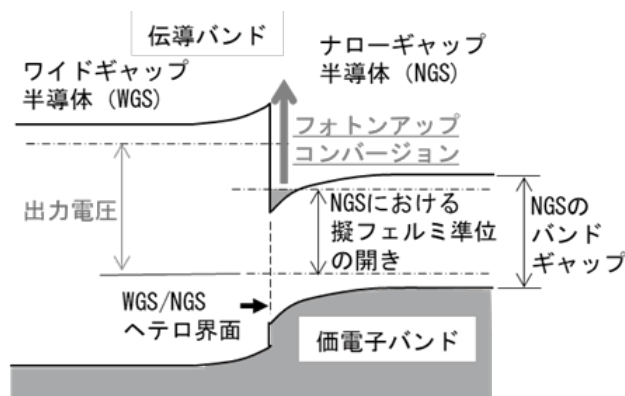


図1 TPU-SCのコンセプト図。

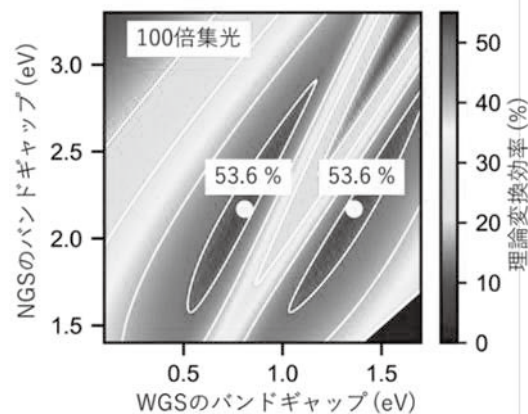


図2 TPU-SCの理論変換効率2次元マップ。

我々は Si や GaAs 表面上にも高効率なペロブスカイト膜の形成が可能であると考えている。Si、GaAs とペロブスカイトで形成されるヘテロ界面で同じ現象が発現すれば、低コストかつ高変換効率な太陽電池の実現の可能性が見えてくる。そこで本研究では WGS にペロブスカイト材料を用い、NGS に Si、GaAs を使用した有機/無機ハイブリッド構造の TPU-SC を作製し、アップコンバージョン発現の可能性を探ることを目的として実験を行った。その結果、アップコンバージョンによる明確な電流取り出しの実証には至らなかったが、光学測定にてアップコンバージョンの発現を示唆する結果が得られた。

2. 実験方法

本研究では 2 種類のペロブスカイト材料について、試料作製し特性評価を行った。以下、それぞれの作製方法を説明する。

2.1 MAPbI₃/Si TPU-SC の作製

本節では MAPbI₃ と Si を使用した TPU-SC (MAPbI₃/Si TPU-SC) の作製について述べる。本研究の太陽電池構造を図 3 に示す。基板には n⁺-Si(100) 基板を用いた。まず、煮沸アセトン、メタノールに浸漬した後、フッ酸に浸漬し表面酸化膜を除去した。その後、UV オゾン処理により表面改質を行った後、表面に MAPbI₃ 膜を成膜した。成膜にはスピコート法を用いた。まず、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) とジメチルスルホキシド (DMSO) 溶媒をモル分率 1:1 になるように

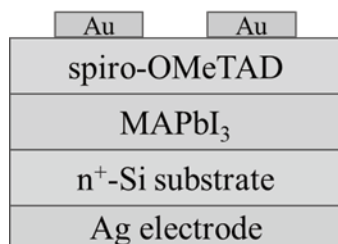


図 3 MAPbI₃/Si TPU-SC の太陽電池構造。

作製し、その後、ヨウ化メチルアンモニウム (MAI) とヨウ化鉛 (PbI₂) をモル分率 1:1 になるように投入、1 M の MAPbI₃ の前駆体溶液を作製した。溶液作製時は 60 °C で攪拌しながら加熱した。その後、基板に溶液を滴下し 4000 rpm、30 秒間回転させて MAPbI₃ 薄膜を製膜した。その後、ホットプレートを用いて 105 °C で 5 分間加熱し、結晶化させた。

次に正孔輸送層である spiro-OMeTAD をスピコート法で製膜した。まず溶媒のクロロベンゼンに spiro-OMeTAD を 0.05 M になるように溶かし、作製した溶液を基板に滴下後、3000 rpm、30 秒間回転させた。最後に Spiro-OMeTAD 表面に Au 電極、Si 基板表面に Ag 電極を真空蒸着法で堆積した。

図 4 は想定される太陽電池のバンド構造を示す。図中のエネルギーは文献[15–17]を参考した。MAPbI₃ と HOMO 準位と Si の価電子帯上端の間に発生するエネルギー差により、ヘテロ面付近の Si 価電子帯に正孔が蓄積し、その正孔がアップコンバージョンし、MAPbI₃ へ移動することを期待している。

2.2 MAPbBr₃/GaAs TPU-SC の作製

次に MAPbBr₃ と GaAs を使用した TPU-SC も作製した。この前節で述べた MAPbI₃/Si TPU-SC と異なり、この TPU-SC は MAPbBr₃ の HOMO 準位と GaAs の伝導帯下端のエネルギー差を利用してアップコンバージョンさせることを意図した TPU-SC となる。図 5 に MAPbBr₃/GaAs のバンド構造を示す。本研究では、p⁺-GaAs(001) 基板上に MAPbBr₃ のみを成膜した試料

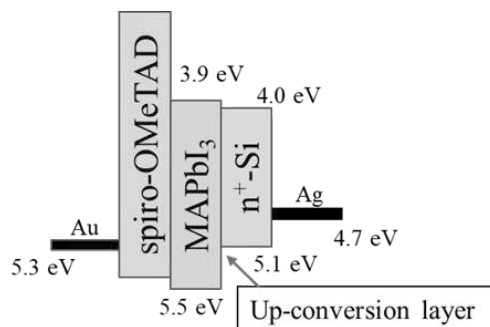


図 4 MAPbI₃/Si TPU-SC のバンドダイアグラム。

を使って光学特性の評価を行った。最終的な太陽電池構造では、ZnOを電子輸送層として用いることを検討している。GaAs 基板上的 MAPbBr₃ の製膜では、MAPbI₃/Si TPU-SC 同様、スピンコート法で成膜した。まず、p-GaAs(100)基板をMAPbI₃/Si TPU-SCと同様に煮沸アセトン、メタノールで洗浄し、フッ酸で表面酸化膜を除去、UV オゾン処理により表面改質した後にMAPbBr₃ の製膜を行った。MAPbBr₃ 溶液の溶媒にはDMF と臭化水素(HBr)を用い、臭化メチルアンモニウム(MABr)と臭化鉛(PbBr₂)をモル比1:1になるように投入し、溶液を作製した。さらに、回転途中で貧溶媒となるトルエンを滴下するアンチソルベント法を行った。アンチソルベント法を適用することにより、平坦な膜を作製することが可能である [14, 18]。

3. 結果および考察

3.1 MAPbI₃/Si TPU-SC の光応答特性

図5にSi基板上にMAPbI₃を製膜した試料のXRD測定結果を示す。MAPbI₃に由来する強い回折ピークが観測された。このことから、MAPbI₃の多結晶膜をSi基板上に形成することができたと考える。一方、MAPbI₃に由来しないと考えられる回折ピークも複数観測された。これについては、前駆体溶液内に存在しているMAIやPbI₂由来のピークであることが考えられ、より純度の高いMAPbI₃膜の形成条件を継続して模索する必要があると考えている。なお、MAPbBr₃の製膜の際に行った行ったアンチソルベント法をMAPbI₃においても適用し、より平坦性の高い膜の形成に成功しつつある。

図7の上図にMAPbI₃/Si TPU-SCのフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。770 nm をピークに持つ強い発光はMAPbI₃に由来するものである [19]。また、この太陽電池の外部量子効率(EQE)スペクトルを図7の下図に示す。黒線は追加赤外光を照射しない、通常のEQEスペクトルである。770 nm 付近でEQEが大きく減少していることが分かる。これはMAPbI₃で生成された

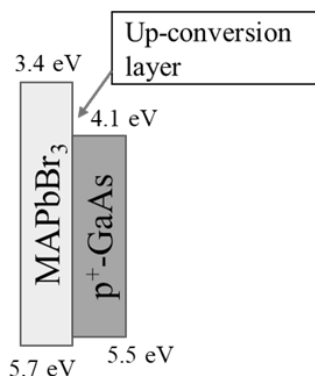


図5 MAPbBr₃/GaAs膜のバンドダイアグラム。

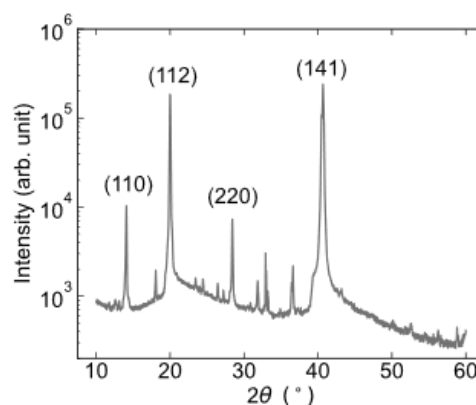


図6 MAPbI₃/Si膜のX線回折測定結果。

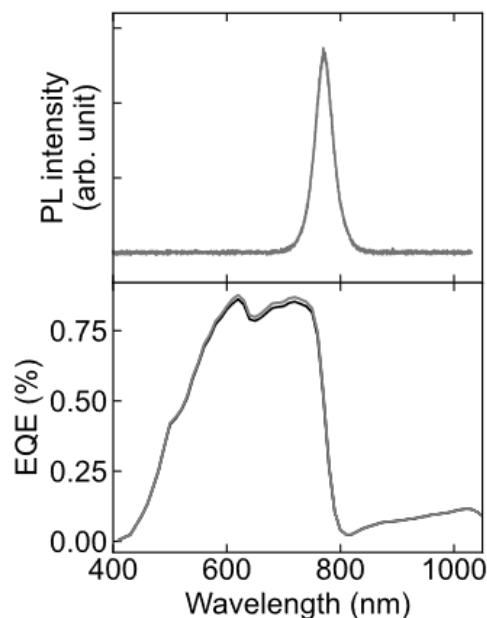


図7 MAPbI₃/Si TPU-SCのフォトルミネッセンス(PL)スペクトル(上図)と外部量子効率(EQE)スペクトル(下図)。下図の黒線は赤外光の追加照射を行わない通常のEQEスペクトル。赤線は追加で1319 nmの赤外光を照射し、アップコンバージョンを発現させたときのEQEスペクトル。

電子と正孔は電流として取り出されているのに対し、Siで生成された正孔は MAPbI₃ と Si との間のエネルギー障壁で留まるため、電流が下がる。このことから、MAPbI₃ のバンドギャップが Si で生成された正孔を蓄積するという、期待する働きをしていることが分かった。また、PL ピーク波長と EQE の吸収端波長がほぼ一致することが確認された。これは、作製した MAPbI₃ 結晶のアンチストークスシフトが非常に小さいことを示している。図 6 の下図の赤線は 1319 nm の追加赤外光を照射した際の EQE スペクトルになる。追加赤外光の照射により 700 nm 付近で僅かながら電流増加が確認された。これは、赤外光により何らかのキャリアがバンド内励起され、電流として観測された可能性がある。しかし、MAPbI₃ と Si のヘテロ界面で蓄積された正孔が励起されるという想定動作をしているのではない可能性があり、より詳細な検証が必要と考えている。

図 8 に MAPbI₃/Si TPU-SC のソーラーシミュレータを使った AM1.5 疑似太陽光照射下における電流電圧特性を、暗状態における特性と共に示す。暗状態における整流性は確認できたが、AM1.5 疑似太陽光照射下における短絡電流が 0.02 mA/cm² と非常に小さかった。また、逆バイアス印加時に光電流が大きく増えた。これは、短絡状態では、太陽電池中に存在する捕獲準位に捕獲された光励起キャリアが、逆バイアス印加時に抜け出し、電流として観測されたことが考えられる。ペロブスカイト膜の平坦性を上げることで、改善することが可能と考えており、前述のアンチソルベント法を使うことで、より特性の良い太陽電池を作製、アップコンバージョン性能を高めることが可能であると考えている。

3.2 MAPbBr₃ の光応答特性

本節では MAPbBr₃/GaAs 膜の光学測定結果について示す。現時点では太陽電池構造の作製は行っていない。今後、太陽電池構造を作製し、光照射による光電流、光電圧を測定する。図 9 に 800 nm の Ti:Sapphire レーザーを使って励起した際の PL 測定結果を示す。540 nm をピークとする発光は、MAPbBr₃ を

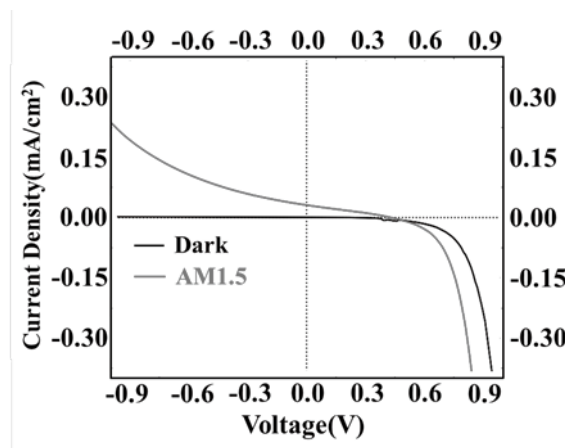


図 8 MAPbI₃/Si TPU-SC の AM1.5 ソーラーシミュレータ照射下における電流電圧特性

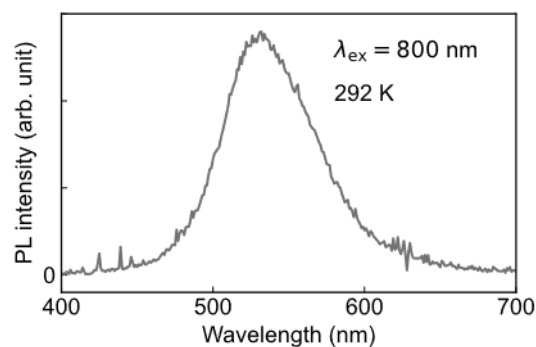


図 9 励起波長 800 nm で励起した際の MAPbBr₃/GaAs 膜の PL スペクトル。観測されているのは MAPbBr₃ からの発光であり、低エネルギーフォトンによる励起で高エネルギーフォトンが放出されていることを示している。

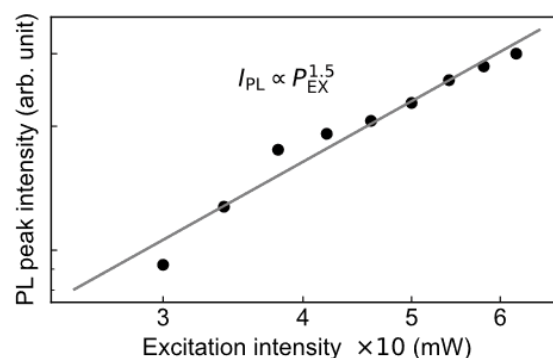


図 10 励起波長 800 nm で励起した際の MAPbBr₃/GaAs 膜の PL ピーク強度の励起光強度依存性。PL 強度は励起光強度の 1.5 乗に比例する結果となった。

由来とするものであり、文献値とほぼ同じ波長の発光を確認することができた [20]。また、この測定では GaAs を励起するような低エネルギーフォトンの励起によって、MAPbBr₃ が発光するという、アップコンバージョン発光の発現を示唆するものであり、期待する現象を観測している可能性がある。

図 10 に 800 nm で PL 発光強度の励起光強度依存性を示す。このことから、励起光強度に対し PL 発光強度が 1.5 乗という、非線形に上昇していると分かった。これは、GaAs で吸収された電子および正孔がヘテロ界面に追加の光によりアップコンバージョンされ、MAPbBr₃ で発光した可能性を示唆している。以上のように、光電流では明確なアップコンバージョンの観測には至らなかったが、光学測定でアップコンバージョンを示唆する結果を得ることができた。今後は、光学測定で示唆されたアップコンバージョン現象を電流にて観測することを行う予定である。

4. まとめ

本研究では、無機材料基板とペロブスカイト材料材料を組み合わせた TPU-SC を作製し、アップコンバージョン現象を実証することを目的とし、成膜条件の最適化の模索、実証のための測定を行った。n⁺-Si 基板上に MAPbI₃ を製膜した TPU-SC では、太陽電池特性の取得を行い、光電流取り出しに成功、追加赤外光を照射による若干の電流増加を観測したが、アップコンバージョン現象によるものかどうかは、追加の検証が必要と考えている。また、p⁺-GaAs 基板上に MAPbBr₃ を試料では、低エネルギーフォトンの励起により高エネルギーフォトンの発光を観測した。これはアップコンバージョンの発光を示唆する結果である。今後は、光電流及び光電圧測定によるアップコンバージョン現象の観測を目指す。

謝辞

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

学大学院工学研究科大学院生の Mahamu Hambalee さん、鬼塚遼平さん、徳永隼也さん、Institut National des Sciences Appliquées Lyon の学生 Bourzier Matthias Virgile さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] W. Shockley and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510.
- [2] M. A. Green, E. D. Dunlop, G. Siefert, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, and X. Hao, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 31 (2023) 3.
- [2] J. F. Geisz, M. A. Steiner, N. Jain, K. L. Schulte, R. M. France, W. E. McMahon, E. E. Perl, and D. J. Friedman, *IEEE J. Photovolt.* 8 (2018) 626.
- [3] A. Luque and A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014.
- [4] R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3813.
- [5] M. Giteau, S. Almosni, J.-F. Guillemoles, D. Suchet, *J. Photonics Energy* 12 (2022) 032208.
- [6] S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14962.
- [7] S. Asahi and T. Kita, *Nat. Commun.* 10 (2019) 956.
- [8] N. Kinugawa, S. Asahi, and T. Kita, *Phys. Rev. Appl.* 14 (2020) 014010.
- [9] K. Watanabe, S. Asahi, Y. Zhu, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* 130 (2021) 085701.
- [10] S. Asahi, K. Kusaki, Y. Harada, and T. Kita, *Sci. Rep.* 8 (2018) 872.
- [11] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* 338 (2012) 643.
- [12] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91 (2018) 1058.
- [13] T. Miyasaka, *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics: From Fundamentals to Advanced Applications (Wiley-VCH, 2022).*
- [15] M. Caputo, N. Cefarin, A. Radivo, N. Demitri, L. Gigli, J. R. plaisier, M. Panighel, G. D. Santo, S. Moretti, A. Giglia, M. Polentarutti, F. D. Angelis, E. Mosconi, P. Umari, M. Tormen, and A. Goldoni, *Sci. Rep.* 9 (2019) 15159.

[16] L. Brillson, *An Essential Guide to Electronic Material Surfaces and Interfaces* (Wiley, 2016).

[17] S. Chen and L.-W. Wang, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3659.

[18] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.* 13 (2014) 897.

[19] T. Wang, B. Daiber, J. M. Frost, S. A. Mann, E. C. Garnett, A. Walsh, and B. Ehrler, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 509.

[20] Y. Cho, H. R. Jung, Y. S. Kim, Y. Kim, J. Park, S. Yoon, Y. Lee, M. Cheon, S.-Y. Jeong, and W. Jo, *Nanoscale* 13 (2021) 8275.

成果発表:

“Optimization of the Morphological Structure of Spin-Coated MAPbBr₃ on p-GaAs Substrates for Perovskite/GaAs-based Photon Up-conversion Solar Cells”, H. Mahamu, M. Bourzier, S. Asahi, and T. Kita, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 2023年3月15日.

Li₂MnO₃ 被覆による LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 薄膜正極の表面劣化抑制の検討

兵庫県立大学大学院工学研究科
助教 稲本純一

1. 緒言

リチウムイオン電池 (LIB) 正極として従来材料よりも高電位で作動する LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) の実用化が期待されている。しかし LNMO は高電位ゆえに充電時に表面で有機電解液を激しく酸化分解することが報告されている。例えば黒鉛負極では電解液の分解生成物が不動態被膜を電極表面に形成し、以後の電解液の分解反応を抑制する。しかしこれまでの申請者の研究から、LNMO 表面にはこのような被膜が形成されず、電解液の酸化分解が継続的に起こり劣化が進行することが明らかとなった。一方、別の正極材料である Li₂MnO₃ 系の材料は充電時に表面で活性な酸素が発生し、これが電解液を酸化分解し良好な被膜を形成することを明らかにした。以上より、LNMO を Li₂MnO₃ で被覆したコアシェル材料を合成すれば良好な表面被膜が形成され、LNMO のサイクル特性が向上する可能性がある。そこで本研究では Li₂MnO₃ 被覆が LNMO の被膜形成挙動とそのサイクル特性に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

パルスレーザーデポジション (PLD) 法により LNMO 薄膜を作製し、その上に同法で Li₂MnO₃ 被覆を行った。キャラクターゼーションは X 線回折測定およびラマン分光法により行った。得られた薄膜を Li₂MnO₃-LNMO コアシェルモデル電極として種々の電気化学測定を行った。リチウムイオン脱離挿入をサイクリックボルタンメトリーにより行い、そのサイクルによる劣化抑制効果を検証した。さらに電極表面電子伝導性を評価するためフェロセンのレドックス反応を上記のサイクリックボルタンメトリー測定前後で実施し、そのサイクルに伴う電極表面での不動態化挙動を評価した。

3. 結果および考察

図 1 に得られた薄膜電極の XRD パターンを、図 2 にラマンスペクトルを示す。これらの結果では LNMO および Li₂MnO₃ 両者に帰属されるピークが認められた

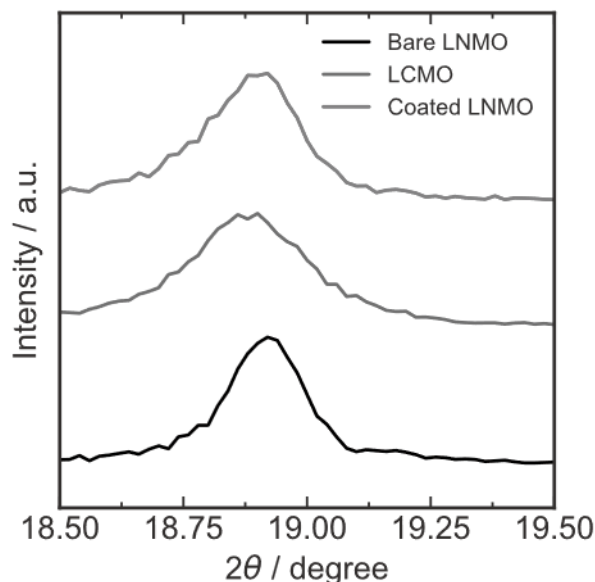


図 1 XRD パターン

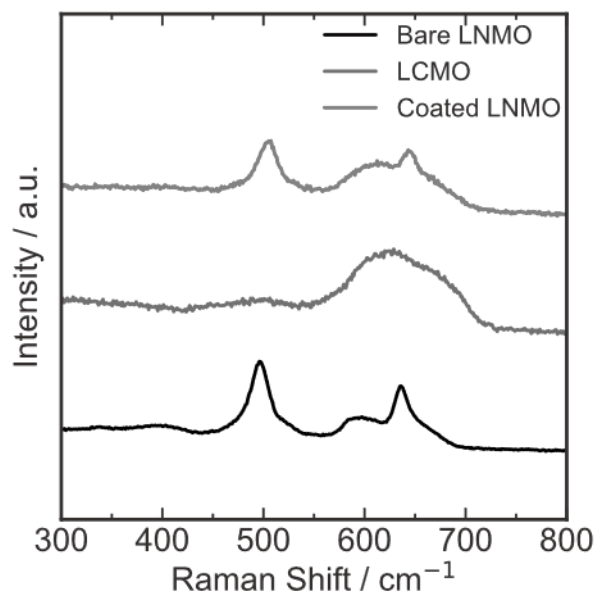


図 2 ラマンスペクトル

ことから、 Li_2MnO_3 がLNMO表面に被覆されたことが明らかとなった。この薄膜電極を用いてサイクリックボルタンメトリー測定によりリチウムイオン脱離挿入サイクルを行った結果を図3に示す。比較として Li_2MnO_3 被覆を行っていないLNMO薄膜電極についても同様の測定

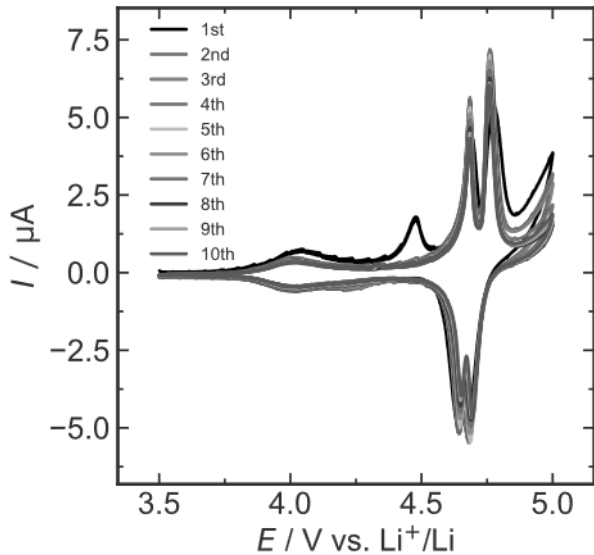


図3 Li_2MnO_3 被覆LNMO薄膜電極のサイクリックボルタモグラム

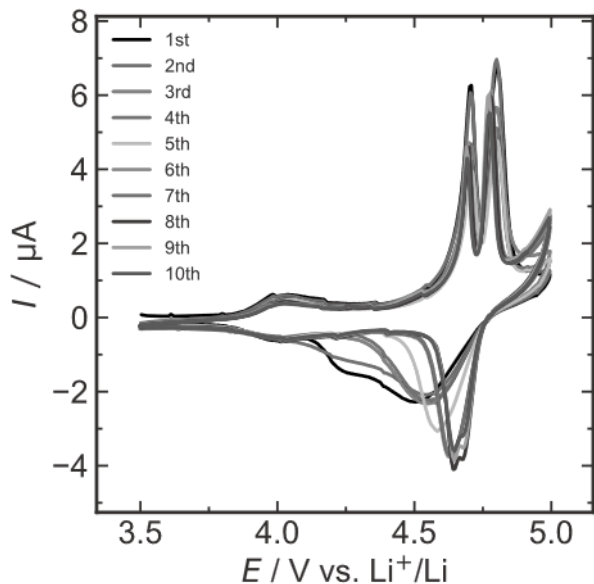


図4 被覆なしLNMO薄膜電極のサイクリックボルタモグラム

を行い、これを図4に示す。両者の比較から、 Li_2MnO_3 被覆によりサイクルごとのピーク電流値の低下が抑制されたことが明らかとなった。この要因として、 Li_2MnO_3 が電極表面で電解液を酸化分解することで、その分解生成物が電極上で良好な被膜を形成し保護層として働いた可能性が推測された。そこで、そのような被膜の形成の有無を明らかとするため、サイクリックボルタンメトリー測定前後での電極表面の電子伝導性の変化をフェロセンのレドックス反応の反応性の変化から解析した。その結果を図5に示す。サイクル前後で電極表面でのフェロセンの反応性に違いは認められなかった。すなわち、電極表面の不動態化は進行しておらず、被膜形成は起こっていないとわかった。以上より、電極表面に存在した Li_2MnO_3 自体が表面の保護層として機能することでLNMOのサイクル安定化効果をもたらされたことが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では、 Li_2MnO_3 被覆がLNMOの被膜形成挙動とそのサイクル特性に与える影響を調べることを目的として研究を行った。その結果、当初想定していた

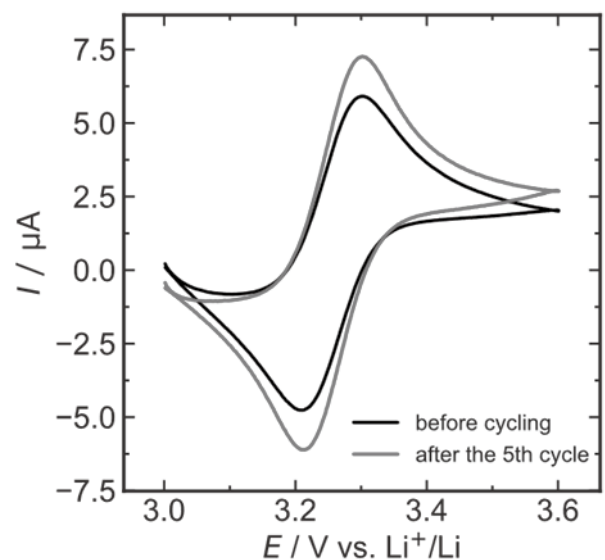


図5 サイクリックボルタンメトリー測定前後のフェロセンのレドックス反応挙動の変化

Li_2MnO_3 が電極表面に電解液の分解生成物による保護被膜を形成するというメカニズムではなく、 Li_2MnO_3 自体が保護層として機能することが明らかとなった。本研究の結果から、LNMO の劣化抑制手法として Li_2MnO_3 被覆が有効であることを明らかとなった。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。

成果発表:

“リチウムイオン電池用高エネルギー密度コアシェル正極材料の開発 ～次世代蓄電デバイスの実現を目指して～”，森谷 悠, 稲本 純一, 松尾 吉晃, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2022.

半導体ナノロッド配列技術に基づく 高純度円偏光コンバータの創成

京都大学大学院エネルギー科学研究科
助教 岡崎 豊

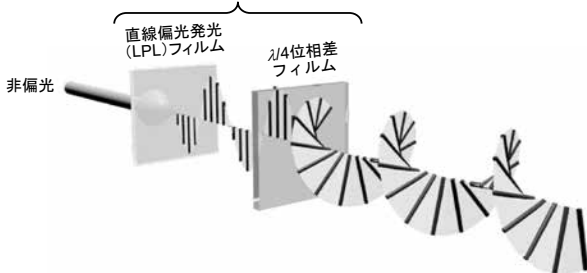
1. 緒言

光の(1)強度や(2)波長に加えて(3)位相や(4)振動ベクトルの方向までエネルギー源として活用する高度な光技術は、脱炭素社会の実現に向けて欠かせない技術である。特に、(1)から(4)を巧みに制御して得られる「円偏光」は、円偏光照射により太陽電池変換効率が向上する現象^[1-3]が世界的に関心を集めており、太陽光(非偏光)を高純度円偏光に変換する材料の開発は重点項目として位置付けられる。外部電源を使用せずに非偏光から円偏光を生成するための既存の方法は主に、(a)円偏光子によるフィルター方式、(b)キラル液晶構造による選択反射方式、(c)キラル材料による円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence: CPL)方式、3つに大別される。これらの基本原理をそのまま使用もしくは組み合わせて使用することで、より高輝度で、より高純度の円偏光を生成する工夫がなされてきた。円偏光の純度は、円偏光度 $P_{CP} = |I_{LH} - I_{RH}| / (I_{LH} + I_{RH})$ により定量的に評価される。ここで、 I_{LH} と I_{RH} はそれぞれ左および右円偏光の光強度である。また、CPL方式にお

いては、円偏光度 P_{CP} の代わりに異方性因子 $g_{lum} = 2(I_{LH} - I_{RH}) / (I_{LH} + I_{RH})$ がしばしば用いられ、両者は $P_{CP} = |g_{lum}| / 2$ の関係にある。円偏光純度特化型の(a)および(b)方式は、純度の指標である g 値 ($0 \leq |g| \leq 2$) を最高値 ($|g| = 2$) に近づけるためには有効だが、半分以上の光エネルギーを損失してしまう。また、エネルギー変換効率特化型の(c)方式は、発光体の選択によって発光強度や波長の選択が可能となるため、高輝度円偏光の生成が期待できる。しかしながら、発光強度の指標となる量子収率(ϕ)と発光における円偏光度の指標となる異方性因子($|g_{lum}|$)の間には、一般的にトレードオフの関係があることが知られている^[4-6]。それゆえ、円偏光純度と明るさを両立させる円偏光生成手法の確立は、未だ解決し難い課題とされている。一方、直線偏光発光(linearly polarized luminescence: LPL)は、発光強度と直線偏光度 $P_{LP} = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp})$ がそれぞれ独立パラメータであるため、両方を高い水準で満たすことが原理的に可能であるが、この特徴を円偏光生成に活かす技術については研究が進んでいない。

そこで本研究では、円偏光純度と明るさを両立させるための新たな手法として、LPLの特徴を活かした「発光式円偏光コンバータ」というコンセプト(図1)を提案し、高輝度かつ高純度円偏光の生成を試みた。

発光式円偏光コンバータ



円偏光純度と光強度を両立するための
新たな円偏光生成アプローチ

図1 発光式円偏光コンバータの概念図。

2. 実験方法

発光性一次元ナノ構造体であるCdSe/CdSコアシェル型量子ロッド(QR)のトルエン溶液と、室温で延伸可能な透明ポリマーであるエチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)のトルエン溶液を混合し、ガラス基板の上にキャスト後に自然乾燥することにより、QR/EVA複合フィルムが

得られる。この複合フィルムを一方向に延伸することにより、QR/EVA 延伸フィルム(LPL フィルム)を得た。得られた LPL フィルムの偏光軸に対して、 $\lambda/4$ 位相差フィルムの fast 軸が -45° (及び $+45^\circ$)となるように貼り合わせることで、左円偏光コンバータ(及び右円偏光コンバータ)を作製した。またコアサイズの異なる QR を用いて赤色、オレンジ色、黄色発光性の3色の LPL フィルムを作製し、 $\lambda/4$ 位相差フィルムに積層させることで、多層型発光式円偏光コンバータを作製した。LPL 特性評価は直線偏光セットアップ付き蛍光分光システムを、円偏光度評価は円偏光セットアップ付き蛍光分光システムを用いて、それぞれ評価を行った。フィルム中の量子ロッドの配向性は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察にて評価した。

3. 結果および考察

3.1 直線偏光発光性(LPL)フィルムの評価

得られた LPL フィルムは、室内光の下では奥に書いてある文字がはっきり読めるほど高い透明性を示し(図 2a 左)、365 nm の紫外光下ではオレンジ色の強い発光が確認された(図 2a 中央)。また、フィルム延伸方向に対して偏光軸が並行(//)および垂直(\perp)になるように配置した直線偏光フィルターを通した観察により、延伸フィルムからの発光が、大きな偏光度を示す LPL であることを確認した(図 2a 右)。スペクトル測定にて偏光度の定量評価を行った結果、450 nm の非偏光を励起光として照射した際の 610 nm 付近にみられる最大発光波長 λ_{\max} において $P_{LP}=0.68$ を示した(図 2b)。 λ_{\max} における発光強度の角度依存性を、図 2c の極点図として示す。さまざまな延伸率の QR/EVA 延伸フィルムを作製し、延伸率に対して P_{LP} をプロットした結果、延伸率は大きくなるにつれて P_{LP} は大きくなり、延伸率が6を超えると P_{LP} が一定の値を取ることがわかった(図 2d)。延伸率が6以上の延伸フィルム中の QR の配列状態を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した結果、延伸方向に沿って QR が配列している様子が確認された(図 2e)。

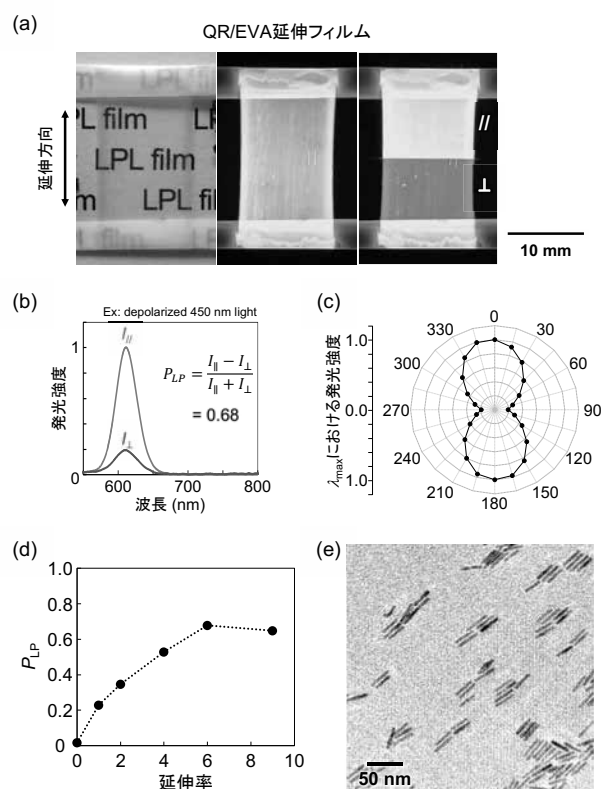
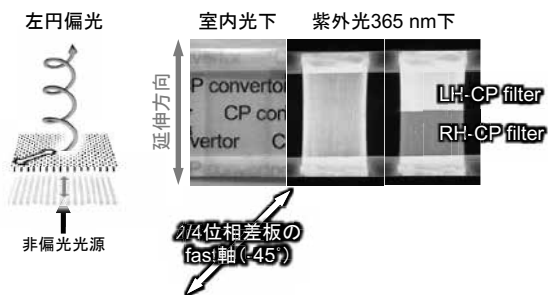


図 2 (a) QR/EVA 延伸フィルムを室内光下(左)および 365 nm の紫外光下(中央と右)で撮影した写真。右の写真は、並行(//)および垂直(\perp)方向の直線偏光フィルターを通して発光を観察した様子。(b) QR/EVA 延伸フィルムの発光スペクトル。赤および青線は、並行(//)および垂直(\perp)の LPL 成分。(c) における λ_{\max} における発光強度の角度依存性。(d) QR/EVA 延伸フィルムの延伸率と P_{LP} 値の関係。(e) QR/EVA 延伸フィルムの TEM 写真。

3.2 発光式円偏光コンバータの評価

365 nm の紫外光下で左円偏光コンバータから生じる光を、左および右円偏光フィルターを通して観察すると、肉眼で明暗の違いとしてはっきり認識できるほど大きな円偏光度の円偏光が確認された(図 3a)。円偏光検出セットアップを組み合わせた分光光度計を用いて、円偏光度の定量評価を行った結果、450 nm の非偏光を励起光として照射した際の 610 nm 付近にみられる最大発光波長 λ_{\max} において、全発光のうち左円偏光成分が 83%で右円偏光成分が 17%含まれることがわかった(図 4a 左)。この時の円偏光度 $P_{CP}=0.66$ は、用いた LPL フィルムの直線偏光度 $P_{LP}=0.68$ とほぼ同程度であることから、

(a) 左円偏光コンバータ



(b) 右円偏光コンバータ

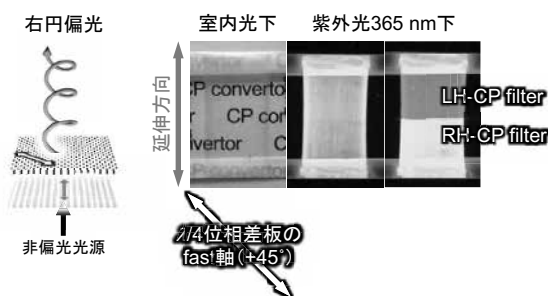


図3 (a) 左および (b) 右円偏光コンバータの模式図 (左) と、室内光下および 365 nm の紫外光下で撮影した写真 (右)。

直線偏光度がそのまま円偏光度に変換されたことがわかる。用いた LPL フィルムの P_{LP} 値に対する円偏光コンバータの P_{CP} 値をプロットした結果、両者の間に正比例の関係があることが示された (図 4d)。また、同じ LPL フィルムと $\lambda/4$ 位相差フィルムを用いて、貼り合わせ角度を -45° から $+45^\circ$ に変えると、光強度、スペクトル形状、および円偏光度 ($P_{CP} = 0.66$) を維持したまま、左円偏光を右円偏光に変換することができる (図 3b, 4a 右)。さらに、異なる発光色を示す QR を用いて作製した LPL フィルムからも、同様の大きな円偏光度および左右円偏光のスイッチング特性が確認された (図 4b,c)。以上の結果は、発光式円偏光コンバータが左右円偏光のスイッチングや波長のチューニングが自在に制御できるシステムであることを示している。

3.3 多層型円偏光コンバータの評価

発光式円偏光コンバータは、複数の LPL フィルムを

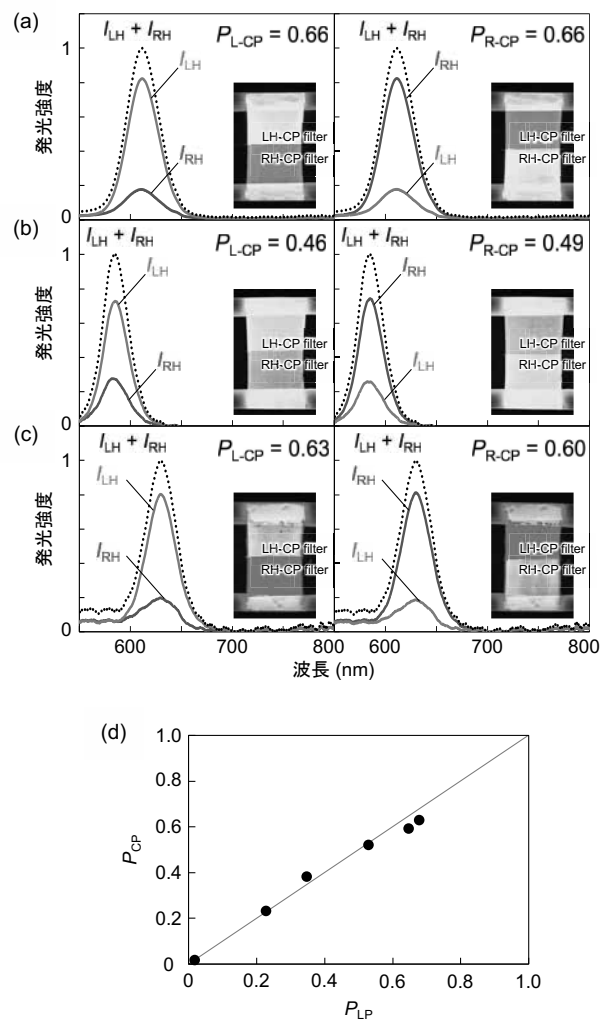


図4 (a) オレンジ色、(b) 黄色、および (c) 赤色発光式円偏光コンバータの発光スペクトル。励起波長は 450 nm。左および右側のスペクトルは、それぞれ左および右円偏光コンバータの結果。挿入写真は、365 nm の紫外光下で観察された各色の左右円偏光コンバータの様子。(d) P_{LP} 値と P_{CP} 値の関係。

積層することによって、さらに発光機構の強みが発揮される。ここでは、赤色、オレンジ色、黄色発光性の3色の LPL フィルムを積層した多層型発光式円偏光コンバータを作製し、光学特性の評価を行った。発光機構 (光の足し算) の特徴を活かすことにより、単純に LPL フィルムを重ねるだけで発光ピークを増やすことができる。フィルムを重ねる際に、LPL フィルムの偏光軸と $\lambda/4$ 位相差フィルムの fast 軸の角度を -45° 、 0° 、 $+45^\circ$ に合わせると、左円偏光、直線偏光、右円偏光がそれぞれ得られる (図 5a-c)。同様のことが3色全ての LPL フィルムに対して適

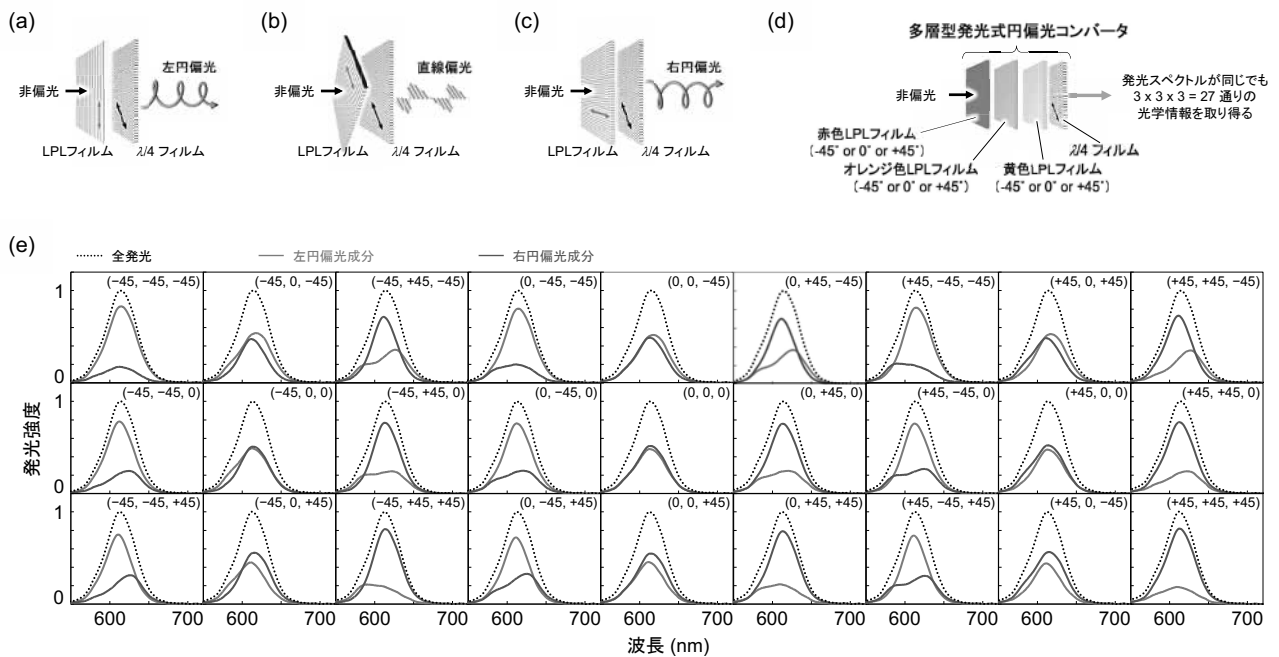


図5 (a-c) LPL フィルムの偏光軸と $\lambda/4$ 位相差フィルムの fast 軸の角度が (a) -45° 、(b) 0° 、(c) $+45^\circ$ のときに、左円偏光、直線偏光、右円偏光が生成される様子の模式図。(d) 赤色、オレンジ色、黄色 LPL フィルムの積層により得られる多層型発光式円偏光コンバータの模式図。(e) 貼り合わせ角度を変えて作製した 27 種類の多層型発光式円偏光コンバータの発光スペクトル。励起波長は 450 nm。黒点線、赤線、および青線は、それぞれ全発光、左円偏光成分、および右円偏光成分。

応されるため、赤色、オレンジ色、黄色発光性の3色の LPL フィルムを積層した多層型発光式円偏光コンバータでは、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 通りの光学情報を取りうる(図 5d)。実際に重ね方を変えて 27 通りの多層型発光式円偏光コンバータを作製し、全発光、左円偏光、右円偏光スペクトルをそれぞれ測定した結果を図 5e に示す。黒点線で示した全発光スペクトル形状はどれも変わり無いが、赤および青実線で示す左および右円偏光成分については、27 通りの光学情報(波長、光強度、偏光の組み合わせ)をとることがわかった。以上の結果より、LPL フィルムを積層するだけで、波長、光強度、偏光の組み合わせからなる光学情報を容易に多重化できることが明らかになった。これらを発展させることにより、多層型発光式円偏光コンバータをセキュリティ印刷技術として応用することも可能になるだろう。

4. まとめ

本研究では、低エネルギー損失で非偏光を高純度円

偏光に変換することを目指し、LPL の特徴を活かした新規円偏光生成アプローチである「発光式円偏光コンバータ」を提案・作製した。フィルム延伸法とフィルム積層という単純な作製プロセスにより、肉眼で容易に検出できる明るさ及びコントラスト(円偏光純度)の円偏光を容易に作り出せることが示された。本研究で進めてきた発光式円偏光コンバータが、円偏光純度と光強度の両立という解決し難いとされてきた課題を解決できる可能性を示したことにより、可視光周辺領域の円偏光照射による太陽電池の変換効率向上^[1-3]という興味深い「現象」を、社会実装できる「技術」に繋げられる兆しが見えてきたといえる。今後は、ディスプレイやセキュリティ印刷技術などの光学分野のみならず、エネルギー・環境問題に対して円偏光生成技術が活躍することが大いに期待できる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。

出典元

本報告は、*J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 935-942 に掲載された内容を一部抜粋し、改稿したものである。

参考文献:

- [1] J. Gilot, R. Abbel, G. Lakhwani, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning and S. C. J. Meskers, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E131-E134.
- [2] W. Qin, H. Xu and B. Hu, *ACS Photonics*, 2017, **4**, 2821-2827.
- [3] M. Wei, X. Hao, A. B. Saxena, W. Qin, S. Xie, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 12566-12571.
- [4] P. M. L. Block and H. P. J. M. Dekkers, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **161**, 188-194.
- [5] Y. Nagata and T. Mori, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 448.
- [6] L. Arrico, L. Di Bari and F. Zinna, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 2920-2934.

成果発表:

“Luminescence-based circular polarization convertors: polarization conversion of linearly polarized photoluminescence from one-dimensionally aligned quantum rods using retardation films”, Yutaka Okazaki, Misaki Kimura, Kan Hachiya, and Takashi Sagawa, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 935-942.

“One-Dimensionally Aligned Quantum Rods for Generation of Highly-Pure Circularly Polarized Light with High Light Intensity”, Y. Okazaki*, M. Kimura, T. Sagawa, 241st ECS Meeting, B07-0926, Vancouver, Canada, May 2022. (Invited).

“汎用蛍光分子の一軸配向に基づく発光型円偏光コンバータの作製と評価”, 赤瀬川怜, 岡崎豊*, 塚本桂大, 蜂谷寛, 佐川尚, 第 68 回高分子研究発表会, Pc-4, 兵庫, 2022 年 7 月 (ポスター).

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公

新規伝導性材料を利用した触媒系による CO₂ 還元

京都大学高等研究院物質—細胞統合システム拠点
特定講師 田部 博康

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) をはじめとする温室効果ガスの削減は、エネルギー関連産業のみならず、国際政治、経済の最大のテーマの一つである。CO₂ 排出を今すぐゼロにできない都合、排出された CO₂ の回収・貯留 (CCS)、CO₂ 活用 (CCU) は必須である。このうち CCS は即効性かつ実証段階にある有用な技術であるが、回収された CO₂ のリサイクルは難しく、コストの埋め合わせや原油などの化石燃料の利用量の根本的な削減には繋がりにくい。この点で、回収した CO₂ をリサイクルする CCU は非常に重要である。

CCU に関する反応を変換後の化合物ごとに分類すると、炭酸誘導体合成反応、C1 化合物合成反応、カルボン酸合成反応に大別できる[1, 2]。炭酸誘導体合成では、非還元型の付加反応による CO₂ 由来のポリカーボネート合成が広く研究されている。国内では富重、田村らが基礎研究に注力しているとともに、旭化成などが工業化への道筋を立てている。C1 化合物合成は、CO₂ の還元反応により合成され、主に一酸化炭素 (CO) への大量変換が期待されている[3, 4]。CO はメタノールなどの燃料やオレフィンなどの化成品原料に変換される。燃料は燃焼後再度 CO₂ となることから、還元生成物として得られた CO を化成品に転換することが、CO₂ 長期固定化や高付加活法の観点から望ましい。

CO₂ 還元反応は化学エネルギーを蓄える反応 (アップヒル反応) であり、進めるのにエネルギーを投入する必要がある。燃料を投入して反応系を加熱、加圧するのは、新たな CO₂ を排出する点で都合が悪い。そこで、無尽蔵の太陽光エネルギーや、再生可

能エネルギーから発電した電力による CO₂ 還元反応 (人工光合成反応) に注目が集まっている[5-10]。これらの反応系では、まず、H 型セルのアノードで酸化反応を起こし、電子とプロトン (H⁺) を取り出す。有機化合物の酸化反応では CO₂ が排出されるため、水を酸化することが望ましい (2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻)。取り出した電子は外部回路を、H⁺は H⁺伝導膜を通して還元触媒に供給され、CO₂ 還元反応に利用される (例えば、CO₂ 還元によるギ酸合成反応式は、CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → HCOOH)。通常、H⁺の供給は電子の供給に比べてはるかに遅い。そこで、H⁺伝導膜に CO₂ 還元触媒を固定し、H⁺が触媒に供給されやすい環境を作ること考えた。

このような反応系を構築するにあたり、利用する H⁺伝導膜の選定が重要である。本研究では、新規伝導性材料である配位高分子に着目した。配位高分子は金属錯体のポリマーであり、金属イオンや配位子を適切に選択することで H⁺伝導性を付与することができる。このうち、{Zn(HPO₄)(H₂PO₄)₂}(ImH₂)_n (ImH₂=H⁺化イミダゾール、(図 1) をはじめとするリン酸亜鉛—アゾール系配位高分子は、H⁺伝導性に加え以下の特長を有する。[11-16]

- ・融点まで加熱すると液体に相転移する。
- ・液体は粘性が高く、任意の形状に成型できる。
- ・配位高分子液体を溶媒として、触媒成分を溶解あるいは分散させることができる。
- ・配位高分子液体を急冷するとガラス化する。

このような特徴は、有機ポリマーや金属酸化物からなる従来の H⁺伝導体では得難いものである。

そこで本研究では、CO₂ 還元触媒を含む配位高分子ガラスを調製する手法、および得られた配位高分子ガラスを薄膜に加工する方法を開発した。膜厚が

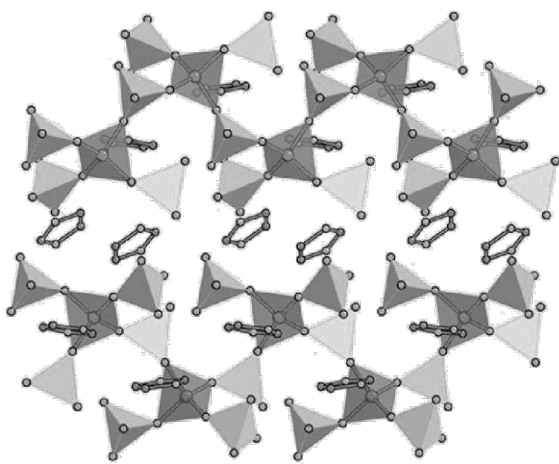


図1. $\{Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2\}(ImH_2)_n$ ($ImH_2 = H^+$ 化イミダゾール)の結晶構造 (CCDC No. 1009796)

薄い方が H^+ 伝導の抵抗が小さくなり、触媒活性が向上すると考えられるが、機械的耐久性は低下すると予想されることから、最適な膜厚やその調製法を慎重に検討した。次に、 CO_2 還元触媒を含む配位高分子ガラスを用いた可視光応答型 CO_2 還元反応を評価した。

2. 実験方法

リン酸亜鉛—アゾール系配位高分子である $\{Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2\}(ImH_2)_n$ ($ImH_2 = H^+$ 化イミダゾール、以下 **ZnPIIm**)、 $[Zn_3(H_2PO_4)_6(H_2O)_3](Bta)$ ($Bta =$ ベンゼン-1, 2, 3-トリアゾール、以下 **ZnPBta**)、 $[Zn_2(HPO_4)_2(H_2PO_4)(ClbimH)_2](H_2PO_4)(CH_3OH)$

($ClbimH = H^+$ 化5-クロロベンズイミダゾール、以下 **ZnPClbim**)を既報に従って合成した[17-19]。これらの配位高分子に 0.5 wt%の鉄(III)テトラフェニルポルフィリンクロリド ($Fe(TPP)Cl$)粉末を加え、乳鉢でよく混合した。混合物をホットプレート上で融解させた。このとき、 $Fe(TPP)Cl$ 結晶は完全に溶解、配位高分子液体を溶媒とした溶液になっていることが分かった。この配位高分子液体をカバーガラス

(2.2 cm×2.2 cm)に滴下し、余分な液体を掻き取ったのち、室温まで急冷することでガラス膜を得た。得られた配位高分子ガラス膜は、走査型電子顕微鏡

(SEM)観察、粉末X線回折(PXRD)測定、示差走査熱量(DSC)測定、紫外可視光(UV-Vis)吸収、X線吸収微細構造(XAFS)スペクトル測定、X線全反射測定による二体分布関数(PDF)解析により評価した。

続いて、得られた配位高分子ガラス膜をセプタム付フラスコの底に垂直に立てるように固定した。ここに1,3-ジメチル-2-アリル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール(BIH、80.0 mg)を含むアセトニトリル:水混合溶液(99.5:0.5 v/v, 11.0 mL)を加え、 CO_2 ガスを20分間バブリングした。ここにキセノンランプを72時間照射し、光触媒反応を進行させた。数時間おきにフラスコ上部のガスを採取してガスクロマトグラフ(GC)分析を行い、気相に含まれる生成物の量を定量した。

3. 結果と考察

図2に、得られた配位高分子ガラスを示す。**ZnPIIm**を用いた場合には、凹凸や割れがなく、一様に $Fe(TPP)Cl$ 由来の赤色に着色した透明ガラス膜が得られた。一方、**ZnPBta**を用いた場合 $Fe(TPP)Cl$

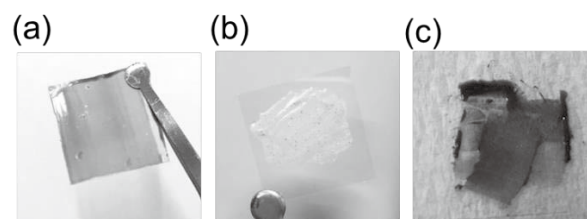


図2. $Fe(TPP)Cl$ を含む (a) **ZnPIIm**、(b) **ZnPBta**、(c) **ZnPClbim**、ガラス膜の写真

粉末がガラス内に残っていた。また **ZnPClbim**を用いた場合は、 $Fe(TPP)Cl$ は均一に分散したものの、均一な厚さを有する透明膜にならなかった。これ以降、**ZnPIIm**を主に実験に用いた。 $Fe(TPP)Cl$ を含む **ZnPIIm**ガラス膜を以下 **Fe/g-ZnPIIm**と示す。

PXRD測定において、**Fe/g-ZnPIIm**は明瞭な回折パターンを示さなかった(図3)。原料である **ZnPIIm**、

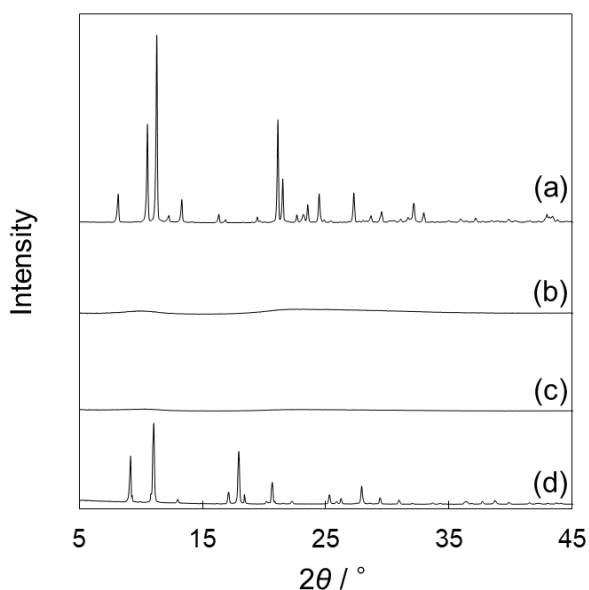


図 3. (a) ZnPIIm 粉末、(b) g-ZnPIIm、(c) Fe/g-ZnPIIm、(d) Fe(TPP)Cl 粉末の粉末 X 線回折 (PXRD) パターン

Fe(TPP)Cl 粉末はその結晶構造に由来する回折パターンを示したことから、Fe/g-ZnPIIm は非晶質であると言える。続いて、Fe/g-ZnPIIm の DSC 測定を行った。10° C 付近にガラス転移点が見られたことから、Fe/g-ZnPIIm がガラス相を有することを確認した(図 4)。

膜厚に応じた CO₂還元触媒能を評価するため、調整温度や条件を変化させて様々な膜厚の Fe/g-ZnPIIm を作成した。9、5、3 μm のガラス膜の断面 SEM 像(それぞれ、Fe/g-ZnPIIm-9、Fe/g-ZnPIIm-5、Fe/g-ZnPIIm-3、図 5) から分かる通り、様々な膜厚のガラス膜を自在に作成できることが分かった。これらのガラス膜は赤色透明であるため、紫外可視吸収スペクトルによる評価も行った。吸光ピークである 435 nm の吸光度と膜厚は比例関係にあり、吸光定数 (ε) は 2.0×10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹であった (図 6)。

ガラス中に分散した Fe(TPP)Cl の配位構造を明らかにするため、XAFS 測定を行った。原料 Fe(TPP)Cl

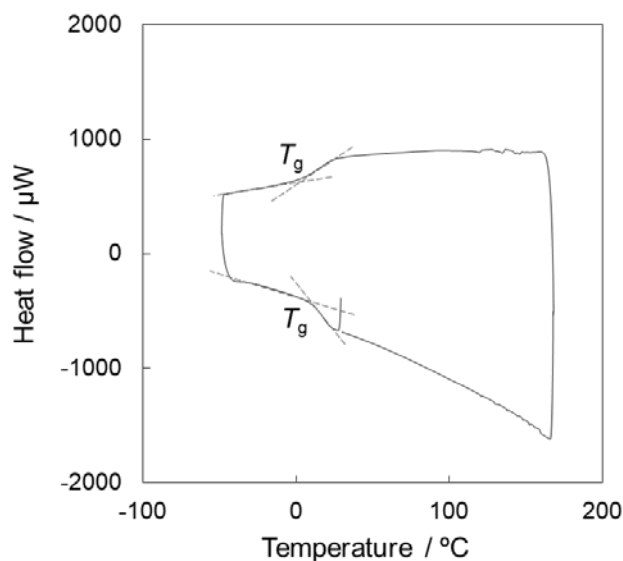


図 4. Fe/g-ZnPIIm の示差走査熱量測定 (DSC)

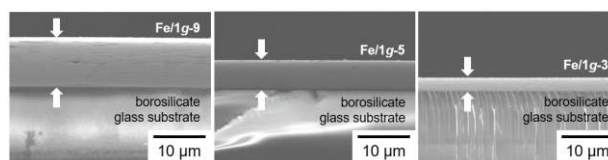


図 5. (左) Fe/g-ZnPIIm-9、(中) Fe/g-ZnPIIm-5、(右) Fe/g-ZnPIIm-3 の断面 SEM 像

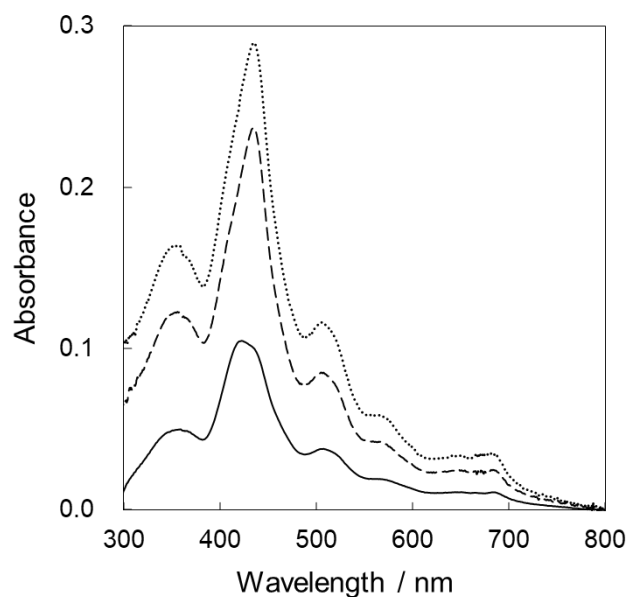


図 6. Fe/g-ZnPIIm-9 (点線)、Fe/g-ZnPIIm-5 (破線)、Fe/g-ZnPIIm-3 (実線) の紫外可視吸収スペクトル

と Fe/g-ZnPIm はほぼ同じスペクトルを有することから、鉄イオン周りの配位子脱離反応や配位子交換反応が起こることなくガラスに固定化されたことが分かった (図7)。

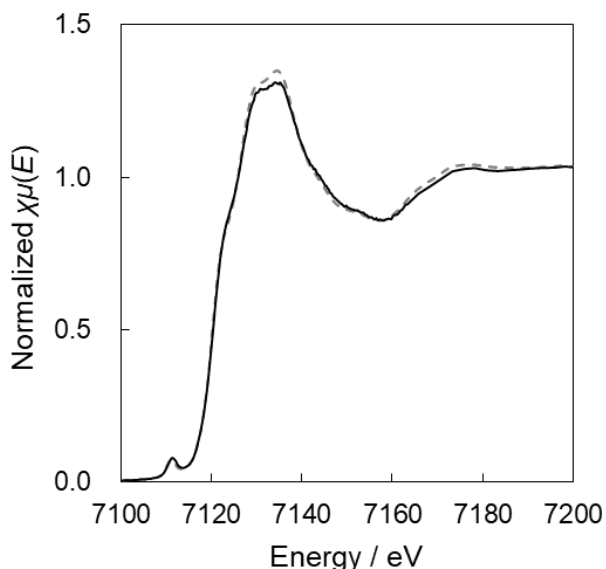


図 7. Fe/g-ZnPIm-9 (実線)、Fe(TPP)Cl (破線) の X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル

Fe/g-ZnPIm-9、Fe/g-ZnPIm-5、Fe/g-ZnPIm-3 を用いて光 CO₂還元反応を行った。フラスコ上部の気体の GC 分析、溶液の高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析を行ったところ、一酸化炭素 (CO) が検出され、他の C1 生成物であるメタン、メタノール、ギ酸は検出されなかった。また、水の還元生成物である水素も検出されなかった。したがって、Fe/g-ZnPIm は CO₂ を CO に選択的に還元することが分かった。光照射開始から 48 時間の CO 生成量を図 8 に示す。Fe/g-ZnPIm-9 が最も高い活性を示すことが分かった。膜厚に応じて活性が変化したことは、CO₂ は Fe/g-ZnPIm 表面から中に浸透して反応したことを示唆している。g-ZnPIm は分子取り込み効果を有する多孔性材料ではないため、現時点では CO₂ の取込メカニズムは明らかでない [11, 20]。非晶質であるガラス材料は不規則な空孔 (ポイド) 構造を有することが知られており、

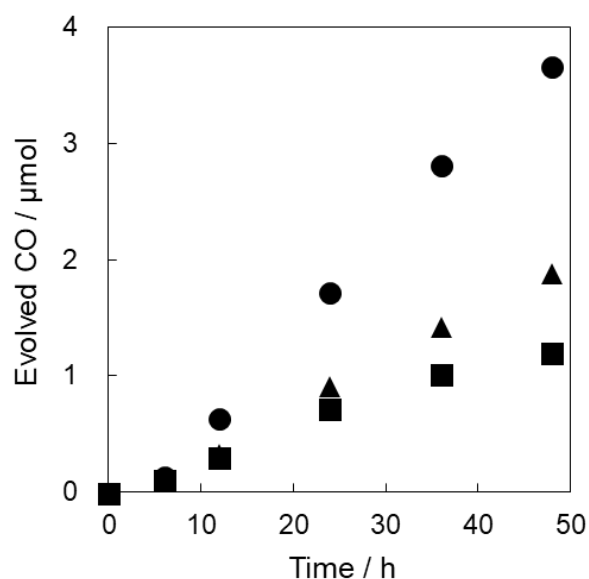


図 8. Fe/g-ZnPIm-9 (●)、Fe/g-ZnPIm-5 (▲)、Fe/g-ZnPIm-3 (■) に可視光を照射した場合の一酸化炭素 (CO) 生成量の経時変化

Fe/g-ZnPIm にも同様のポイドが存在すると考えている [21-24]。

続いて、Fe(TPP)Cl の導入量を変えた Fe/g-ZnPIm-9 を合成した。以下、Fe(TPP)Cl の導入量が 0.1 wt%、0.25 wt% である Fe/g-ZnPIm-9 を、それぞれ Fe(0.1)/g-ZnPIm-9、Fe(0.25)/g-ZnPIm-9 と示す。48 時間の CO 生成量を図 9 に示す。Fe(TPP)Cl の導入量が 0.5 wt% である Fe/g-ZnPIm-9 が最も高い活性を示すことが分かった。

最後に、反応後の Fe/g-ZnPIm-9 の評価を行った。Fe/g-ZnPIm-9、Fe/g-ZnPIm-5、Fe/g-ZnPIm-3 はいずれも、反応後も明瞭な X 線回折測定パターンを示さなかった (図 10)。この結果から、g-ZnPIm の再結晶化、分解によるリン酸亜鉛結晶の生成が起こらなかったと言える。また、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、Fe(TPP)Cl の溶出に伴う 435 nm のピークは観測されなかった (図 11)。したがって、Fe/g-ZnPIm は反応中に触媒成分の溶出や相転移がない高耐久性の触媒であると言える。

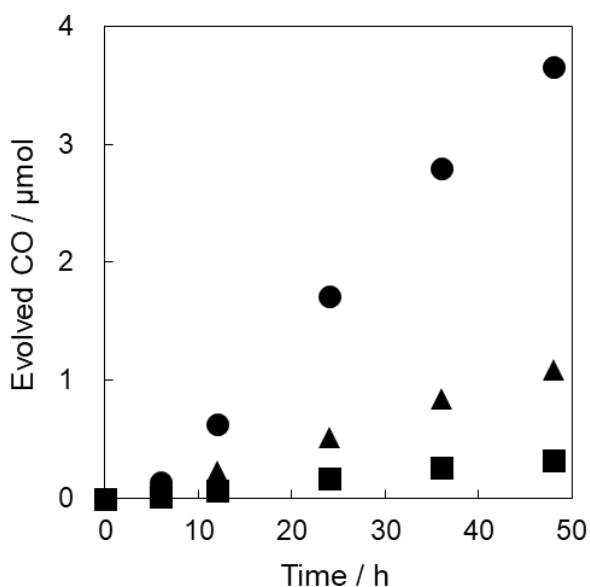


図 9. Fe/g-ZnPIm-9 (●)、Fe(0.25)/g-ZnPIm-9 (▲)、Fe(0.1)/g-ZnPIm-9 (■) に可視光を照射した場合の一酸化炭素 (CO) 生成量の経時変化

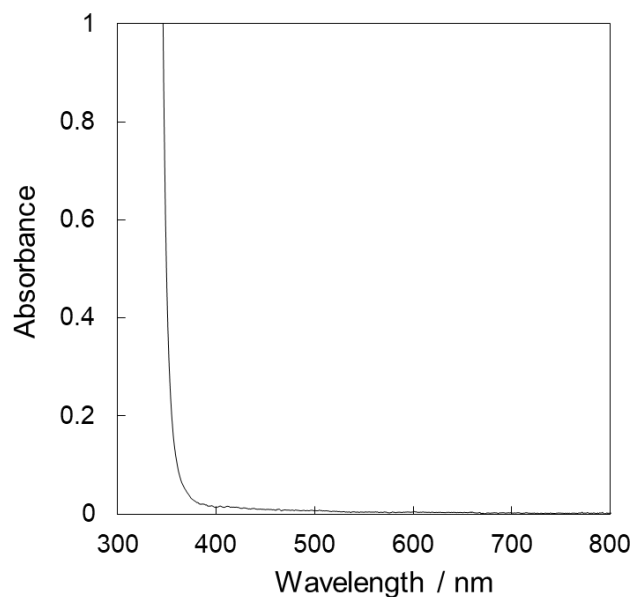


図 11. Fe/g-ZnPIm-9 を用いた触媒反応後の溶媒の紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトル

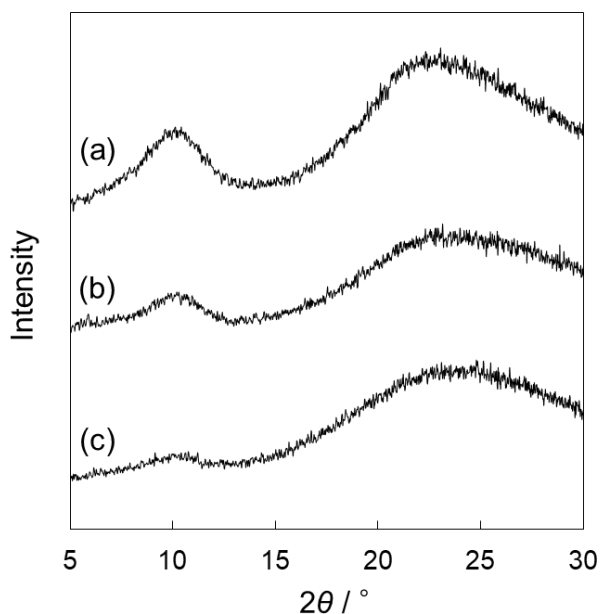


図 10. 反応後の (a) Fe/g-ZnPIm-9、(b) Fe/g-ZnPIm-5、(c) Fe/g-ZnPIm-3 の粉末 X 線回折 (PXRD) パターン

4. まとめ

本研究では、新規プロトン (H^+) 伝導性材料である配位高分子ガラスに鉄(III)テトラフェニルポルフィリンクロリド ($Fe(TPP)Cl$) を固定し、可視光応答型の CO_2 還元触媒を作成した。 CO_2 は配位高分子ガラス膜内部に浸透して還元され、一酸化炭素 (CO) が生成することが分かった。ガラス膜は長時間の光照射にも安定であることを確認した。光触媒を固定できる固体材料は多種多様であるが、高い H^+ 伝導性を有する、可視光透過性の透明な膜になる、といった特長は従来の固体材料では得難いものである。今後、配位高分子ガラスの高い H^+ 伝導能を活かし、電気化学デバイスとの融合を試みる予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、ご指導いただいた堀毛 悟史 教授 (京都大学大学院理学研究科)、実験の一部を共同で行った伊豆 仁 博士 (京都大学高等研究院物質—細胞統合システム拠点 (当時))、AlShuraili Sara 氏 (京都大学大学院工学研究科 (当時)) に厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] Engineering Solutions for CO₂ Conversion, 1st edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2021.
- [2] Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization, 1st edition ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, US, 2014.
- [3] Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies, 1st edition ed., CRC Press, New York, US, 2016.
- [4] A.M. Appel, J.E. Bercaw, A.B. Bocarsly, H. Dobbek, D.L. DuBois, M. Dupuis, J.G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P.J. Kenis, C.A. Kerfeld, R.H. Morris, C.H. Peden, A.R. Portis, S.W. Ragsdale, T.B. Rauchfuss, J.N. Reek, L.C. Seefeldt, R.K. Thauer, G.L. Waldrop, Chem. Rev., 113 (2013) 6621-6658.
- [5] W. Lai, Z. Ma, J. Zhang, Y. Yuan, Y. Qiao, H. Huang, Adv. Funct. Mater., 32 (2022) 2111193.
- [6] P. Saha, S. Amanullah, A. Dey, Selectivity in, Acc. Chem. Res., 55 (2022) 134-144.
- [7] A.R. Woldu, Z. Huang, P. Zhao, L. Hu, D., Coord. Chem. Rev., 454 (2022) 214340.
- [8] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, Chem. Rev., 118 (2018) 4631-4701.
- [9] C. Costentin, M. Robert, J.M. Saveant, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 2423-2436.
- [10] C.D. Windle, R.N. Perutz, Chem. Rev., 256 (2012) 2562-2570.
- [11] T. Ji, Y. Song, J. Yan, Y. Sun, C. Wang, S. Chen, Y. Liu, Chem. Mater., 34 (2022) 7878-7885.
- [12] J. Li, J.M. Wang, Q.Q. Li, M.X. Zhang, J.I. Li, C. Sun, S. Yuan, X. Feng, B. Wang, 60 (2021) 21304-21309.
- [13] J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, H.-L. Jiang, J. Mater. Chem. A, 9 (2021) 10562-10611.
- [14] M. Liu, R.D. McGillicuddy, H. Vuong, S. Tao, A.H. Slavney, M.I. Gonzalez, S.J.L. Billinge, J.A. Mason, J. Am. Chem. Soc., 143 (2021) 2801-2811.
- [15] L. Feng, K.Y. Wang, G.S. Day, M.R. Ryder, H.C. Zhou, Chem Rev, 120 (2020) 13087-13133.
- [16] T.D. Bennett, A.K. Cheetham, A.H. Fuchs, F.X. Coudert, Nat. Chem., 9 (2016) 11-16.
- [17] S. Horike, D. Umeyama, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 7612-7615.
- [18] N. Ma, S. Kosasang, A. Yoshida, S. Horike, Chem. Sci., 12 (2021) 5818-5824.
- [19] M. Inukai, Y. Nishiyama, K. Honjo, C. Das, S. Kitagawa, S. Horike, Chem. Commun., 55 (2019) 8528-8531.
- [20] C. Thanaphatkosol, N. Ma, K. Kageyama, T. Watcharatpong, T. Tiyawaraku, K. Kongpatpanich, S. Horike, Chem. Commun. 58 (2022) 6064-6067.
- [21] S.L. Chan, S.R. Elliott, Phys. Rev. B, 43 (1991) 4423-4432.
- [22] S. Ito, T. Taniguchi, M. Ono, K. Uemura, J. Non-Cryst. Solids, 358 (2012) 3453-3458.
- [23] M. Ono, K. Hara, M. Fujinami, S. Ito, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 164103.
- [24] A. Pedone, G. Malavasi, A.N. Cormack, U. Segre, M.C. Menziani, Theo. Chem. Acc., 120 (2008) 557-564.

成果発表：

“Heterogenous CO₂ Reduction Photocatalysis of Transparent Coordination Polymer Glass Membranes Containing Metalloporphyrins”, Hitoshi Izu, Hiroyasu Tabe, Yuji Namiki, Hiroki Yamada, Satoshi Horike, resubmitted after revision.

“CO₂ Electrolysis by Iron-Porphyrin Complexes Incorporated in Coordination Polymer Glasses”, Sara Saif Ali Khalid Alshukaili, 田部博康, 堀毛悟史, 第103日本化学会春季年会, 2023年3月23日.

“ナノ空間材料を利用した複合型触媒系”, 田部博康, 石油学会ジュニア・ソサイアティ(JPIJS)コロキウム2022, 2022年12月7日.

“多孔性材料を利用した複合型光触媒系の構築”, 田部博康, 光機能材料研究会講演会第90回講演会, 2023年1月20日.

デジタルゲートドライバによるパワーエレ機器のオンライン制御

大阪大学 大学院工学研究科
助教 福永 崇平

1. 緒言

人とモノが自由につながる Society5.0 を実現するため、モノの IoT 化が進んでいる。パワーエレクトロニクス(パワーエレ)機器も例外ではなく、従来の組み込み型から、センサ等を用いて収集した利用状態を電力変換回路の性能に寄与する駆動パラメータに反映してさらなる高効率駆動を行うなど、サービス型への転換が求められている。

また近年では、SDGs が掲げるエネルギー有効利用および省エネルギーの観点から、パワーエレ機器の高効率化が求められている。このため、従来のパワーエレ機器に適用されているシリコン(Si)半導体を用いたパワーデバイスから、物性値の優位性が高い炭化ケイ素(SiC)半導体を用いたパワーデバイスの使用が期待されている[1]。SiC パワーデバイスは、Si パワーデバイスと比べ、低オン抵抗や高速スイッチング可能という特長がある。したがって、SiC パワーデバイスを高電圧の電力変換回路に適用することで、電力変換回路の小型効率化を達成できる。しかし、SiC パワーデバイスの高速スイッチングは、デバイスパッケージや回路配線パターンに存在する寄生インダクタンスと相互作用し、大きなサージ電圧およびリングング現象を引き起こす。これらはパワーデバイスの破壊や、発生する電磁雑音による周辺機器への影響が懸念される。

パワーデバイスのスイッチング動作に伴うサージ電圧を抑制する方法として、アクティブゲート駆動方式が提案されている[2][3]。この方式は駆動するパワーデバイス内部の物理現象を考慮して、内部状態に合わせてゲート電圧を調整し、高速スイッチングを活かしたままサージ電圧を低減することができる。しかしな

がら、アナログ回路設計されたアクティブゲートドライバでは、回路を構成するトランジスタや受動部品などのパラメータを実装後に調整することが難しい。例えば加減速により負荷電流が頻繁に変化するような車載用インバータなどでは、アナログ回路設計したアクティブゲートドライバにより利点が得られる範囲が限られる。

著者らのグループではパワーエレ機器の IoT 化、および SiC パワーデバイスの高速スイッチング動作を活かしたパワーエレ回路開発に向けて、搭載しているスイッチングデバイスを駆動するゲートドライバのフルデジタル化を目指した、デジタルゲートドライバを提案している[4]。提案ドライバは、D/A コンバータに着想を得ており、抵抗重みづけ型の回路構成を採用している。この回路構成によって、デジタル信号を外部から入力することで、出力する電圧やパルス幅をビット列の組み合わせにより任意に指定できる。デジタルゲートドライバは、駆動するパワーデバイスや適用する回路毎に必要なアナログ回路設計を必要とせず、ソフトウェア開発によるパワーエレ機器の動作特性改善やリアルタイム制御を可能にする。

著者らのグループはこれまで、提案ドライバを SiC MOSFET のアクティブゲート駆動に適用し、パワーデバイスの特性に合わせてデジタルゲートドライバの出力波形を成形することで、スイッチングサージ電圧が低減できることを確認している。またデジタルゲートドライバの出力を最適化するため、メタヒューリスティクスの 1 つである遺伝的アルゴリズムに基づく最適化ツールを提案し、その適用効果を確認した[5]。しかし、これらはパワーデバイスの動特性評価で用いられるダブルパルス試験による確認にとどまっており、デジタルゲートドライバの普及には、パワーエレ機器へ

の適用とその性能評価が必要となる。またデジタルゲートドライバの自動最適化アルゴリズムを、電力変換回路の動作状態の変化に合わせて全探索を毎回実行すると、劣解のサージ電圧や損失増加による、故障発生が懸念される。そこで、駆動するパワーデバイスに適用する最適なゲート駆動波形を事前にいくつか抽出し、温度や負荷電流の変化に合わせて、解近傍で局所最適化を実行することが望ましい。

したがって本研究では、提案しているデジタルゲートドライバを電力変換回路へ適用した場合の、回路動作特性のオンライン最適化手法の提案を目的とする。はじめにデジタルゲートドライバを連続動作させるための放熱設計を行う。提案ドライバを構成する高速駆動ゲートドライバには、キーデバイスとして GaN HEMT を用いているが、通過電流によって生じる損失のために温度が上昇するため、連続動作が難しい。加えて集積化により発熱密度が増大するため、連続動作に向けた放熱設計が課題である。そこでまず、ゲート駆動回路の放熱設計を行い、連続動作が可能なゲートドライバの改良を行う。また研究対象とする電力変換回路として、デジタルゲートドライバを適用した昇圧チョップ回路の試験系を構築する。構築した試験系に対してデジタルゲートドライバの出力波形を最適化するアルゴリズムを適用し、ダブルパルスにより事前に探索した SiC MOSFET の駆動パラメータを用いて、電力変換回路の所望の定格動作時の動特性を改善できることを実証する。

2. デジタルゲートドライバを適用した試験系の構築

2.1 デジタルゲートドライバの構成

本研究で提案している n -bit デジタルゲートドライバを図 1 に示す。SiC MOSFET の高速スイッチング動作に適用するため、各段には GaN HEMT を使用した高速ゲートドライバを使用している[6]。このゲートドライバを並列接続し、抵抗で重みづけしたバイナリ抵抗型 DA コンバータを構成している。このとき、ゲート出力電圧 V_{GD} は以下の式で決定できる。ただし V_{drv} はゲート

ライバに供与するゲート電圧である。

$$V_{GD} = \frac{\sum_{j=0}^{n-1} b_j 2^j}{\sum_{j=0}^{n-1} 2^j} V_{drv}$$

本紙では $R = 1\Omega$, $V_{drv} = 20\text{ V}$ とした 4 bit デジタルゲートドライバを使用する。ゲート信号の生成には USPM コントローラを使用する[7]。本コントローラには FPGA Zynq UltraScale+ MPSoCs chip (XCZU3CG-xSFVC784E, Xilinx) を搭載しており、信号源のクロック周波数を 250 MHz としている。デジタルゲートドライバに与えるゲート電圧の時系列変化のデジタル指令の例を図 2 に示す。時間 t_{x1} , t_{x2} , および 3 レベル動作のゲート電圧 V_x を、それぞれ 4 ビットの指令で与える。このとき、最小時間分解能は 4 ns であり、区間の最大時間長は 60 ns である。本報告ではこれらを連結した 12 ビットのバイナリ信号 g と表現する。出力信号の自由度は、制御信号源が出力可能な最小時間分解能、およびドライバの並列接続数によって決まる。

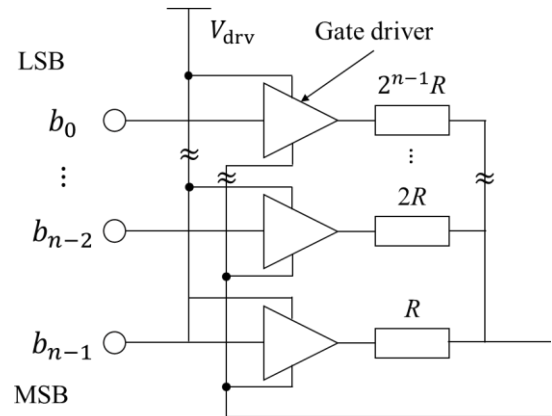


図1 デジタルゲートドライバの回路構成。

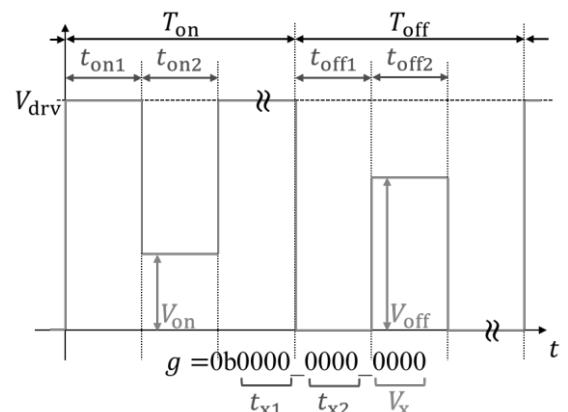


図2 デジタルゲートドライバの出力波形の一例

2.2 回路パターン改良によるデジタルゲートドライバの放熱性能の改善

著者らのこれまでの研究では、提案するデジタルゲートドライバの検証をダブルパルス試験により検討してきた。このためプロトタイプ回路では、連続動作を想定した回路設計を行っていなかった。すなわち、抵抗分圧により出力電圧を調整する提案ドライバの方式では、アクティブ動作時の通流損失によって生じる熱が問題となり、連続動作に課題があった。

以上を踏まえ、デジタルゲートドライバの放熱設計を行った。具体的には、ゲート駆動回路の回路パターンの多層化および銅箔面積の増加により、熱抵抗を低減した。また回路を構成する各部品を再検討し、パッケージのジャンクション-ケース間熱抵抗($R_{th(j-c)}$)が小さい部品を選定した。以上により、デジタルゲートドライバの回路基板全体を利用した放熱を可能にし、ホットスポットの温度を低減した。この改良した回路基板による、1MHzでの連続動作を達成した。

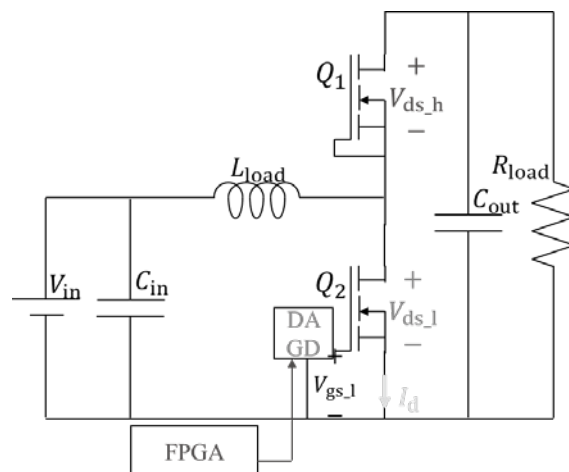


図3 放熱設計を行ったデジタルゲートドライバ。

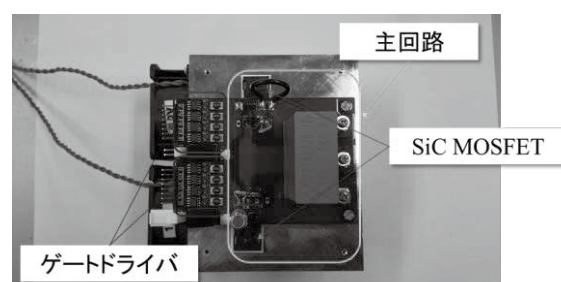


図4 作製したゲートドライバ一体型昇圧チョッパ。

2.3 デジタルゲートドライバを適用した昇圧回路の試験系

図3は構築した昇圧チョッパ回路の回路図である。デジタルゲートドライバをローサイドに適用し、非同期整流条件においてアクティブゲート駆動を行う。スイッチング素子としてSiC MOSFET SCT3105KE (ROHM)を用いる。回路定数は $C_{out} = 50 \mu\text{F}$ 、 $C_{in} = 12 \mu\text{F}$ であり、平滑用インダクタとして $L_{load} = 113.4 \mu\text{H}$ の空芯インダクタを用いる。負荷には電子負荷 PLZ1004WH (KIKUSUI)を使用する。

実装した回路を図4に示す。本報告では前述のゲート駆動回路と、ハーフブリッジ構造の主回路を一体基板として設計した。なお実装した回路はハイサイドおよびローサイドにそれぞれデジタルゲートドライバを適用しているが、本報告ではMOSFETのアクティブゲート駆動による回路動特性改善を目的としていることから、ローサイドのみを駆動し、ハイサイド側MOSFETは短絡してダイオードとして用いる。

3. ゲート出力電圧波形の自動最適化アルゴリズム

図5は過去に報告しているデジタルゲートドライバの出力波形の自動最適化アルゴリズムである[5]。このアルゴリズムでは、複数の目的関数の最適化を可能にするため、多目的遺伝的アルゴリズムNSGA-IIを適用し、繰り返し計算による自動最適化をPythonで記述したプログラムにより行う。世代更新時の交叉および淘汰には、2点交叉および混雑度トーナメント選択を使用する。この手法を制御するための機器の接続を図6に示す。PCから信号を出力するFPGAおよび電圧/電流の時間応答を計測するオシロスコープに命令を送信する。

適応度を計算するフローは次の通りである。まず、各個体から形成したゲート駆動波形をFPGAへ送信する。次に実機でダブルパルス試験を実施し、電圧および電流の時間応答をオシロスコープで測定する。測定結果をPCに取り込み、 V_{peak} および P_{loss} をそれぞれ計算する。本報告ではローサイドアーム駆動時のピークサージ電圧 V_{peak} の低減およびスイッチング損失 P_{loss} の低減を目的とする。

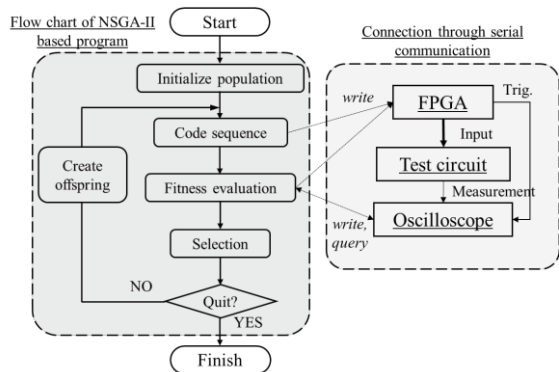


図5 NSGA-IIに基づく自動最適化アルゴリズム。

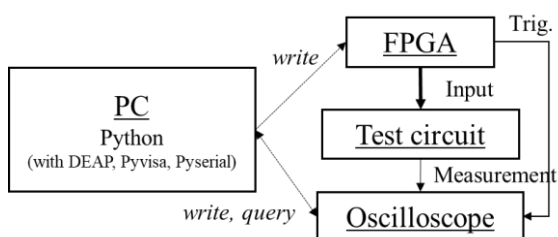


図6 自動最適化アルゴリズムにおける機器接続。

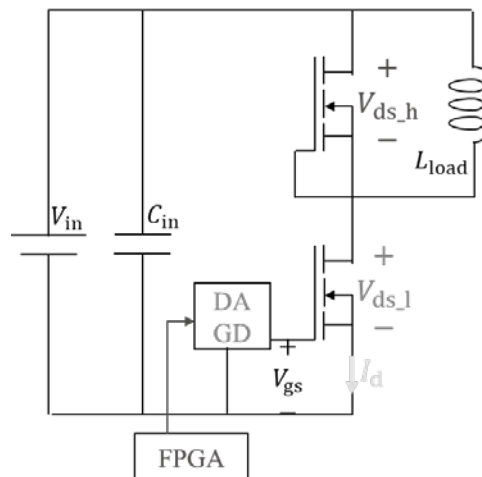


図7 ダブルパルス試験回路。

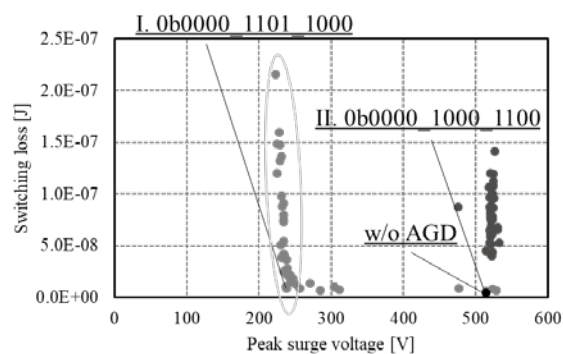


図8 駆動パラメータのパレートフロント。

4. ダブルパルス試験による最適パラメータ探索

4.1 ダブルパルス試験回路

本報告では、SiC MOSFET の最適駆動パラメータを、ダブルパルス試験回路により事前探索する。図7は、自動最適化手法を適用した事前探索に用いるダブルパルス試験回路の回路図である。この回路は図4で示した、スイッチング素子とデジタルゲートドライバを一体化したハーフブリッジ回路を用いており、配線接続を変更することでダブルパルス試験回路を構築している。電源電圧 V_{in} および負荷電流 I_{load} はそれぞれ240 Vおよび2 Aである。スイッチング素子としてSiC MOSFET SCT3105KE (ROHM)を用いる。回路定数を $C_{in} = 50 \mu\text{F}$ 、 $L_{load} = 113.4 \mu\text{H}$ (空芯)としている。この回路は事前の実験結果から、所望の動作におけるローサイドアームのターンオフ動作時のサージ電圧は十分小さいため、本報告ではターンオン動作時のみを対象とする。

4.2 自動最適化アルゴリズムを用いた駆動パラメータ決定

図8は40個体を30世代計算して得られた適合度を表している。ランダム生成した初期個体の適合度を青、最終世代の適合度を赤とする。アクティブゲート駆動をしない場合の結果を黒丸で示す。図8のように、デジタルゲートドライバのゲート駆動波形を最適化した結果、アクティブゲート駆動しない場合と比べて V_{peak} と P_{loss} を共に低減できることが示された。ただし、緑で囲んだ結果について、得られた遺伝子が一部を除き同一となっている。今回、オーバーフローを起こさずピークサージ電圧を評価するために、オシロスコプの垂直軸を100 V/divとした。用いたオシロスコプの垂直分解能は12ビットであるものの、スイッチング損失を計算する際の量子化誤差への影響を無視できないと考えられる。この問題は、マイコンやFPGAによるフィードバックを行う場合にさらに顕著に表れると考えられ、アルゴリズムおよび測定系の改善が必要である。

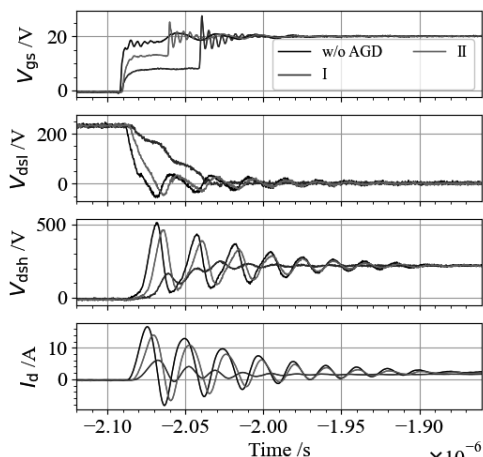


図9 駆動パラメータを用いた電力変換回路の動特性改善.

5. 探索パラメータを用いた昇圧回路の動特性改善

ダブルパルス試験により得られた駆動パラメータによる、図4の昇圧チョッパの回路動特性の改善を確認する。なお回路動作条件として、入力電圧を120V、デューティ比を50%として1Aを出力とする。スイッチング周波数は500kHzである。このとき、スイッチング素子には240V、および2Aの平均電流が流れ、自動最適化により求めた駆動パラメータの試験条件と一致する。ここで、図4と図8の回路は配線接続を変更することで実現しており、パワーループの寄生インダクタンスが極力変化しないよう注意した。

図9は、昇圧回路のローサイドアームのターンオン動作時の、電圧および電流の時間応答である。ただし図中の凡例は、図8に対応している。得られたパレートフロントが示すように、動作条件Iではピークサージ電圧が低減できている。またこれに伴いピークサージ電流も低減できている。

損失評価のため、パワーアナライザPW6001(HIOKI)を用い、入力部と出力部の電圧および電流をそれぞれ測定し、電力変換効率 η を計算する。パワーアナライザを用いて得られた効率 η は、w/o AGDが92.93%、Iが92.41%、IIが93.23%であった。以上は図8に得られた結果に対応しており、妥当であると言える。

6. まとめ

本研究では、DAGDを適用した電力変換回路の、動

作状態の変化に追従するフィードバック制御に向け、ダブルパルス試験により事前に求めた最適駆動パラメータを適用した動特性改善を検討した。自動最適化手法により事前に得た駆動パラメータを用いて、回路定格動作時の動特性を改善できることを明らかにした。この結果を踏まえ、実際の動作状態の変化に追従する局所探索アルゴリズムを検討していく。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行った。

参考文献:

- [1] H. A. Mantooth, M. D. Glover, and P. Shepherd, *IEEE JESTPE*, **2** (3), pp. 374-385 (2014).
- [2] S. Musumeci, A. Raciti, A. Testa, A. Galluzzo, and M. Melito, *IEEE Trans. PE*, **12** (4), pp. 645-653 (1997).
- [3] H. Huang, X. Yang, Y. Wen, and Z. Long, in *Proc. of IPEMC-ECCE 2016* (2016).
- [4] H. Takayama, T. Okuda, and T. Hikiyama, *IJCTA*, **50** (1), pp. 183-196 (2022).
- [5] 福永, 高山, 引原, 電気学会全国大会, 4-010 (2022).
- [6] K. Nagaoka, K. Chikamatsu, A. Yamaguchi, K. Nakahara, and T. Hikiyama, *IEICE ELEX*, **12** (11), pp. 1-8 (2015).
- [7] 富田, 芳賀, 伊東, 電気学会全国大会, 4-019 (2020).

成果発表:

“Slew rate control of SiC MOSFET in boost converter using digital active gate driver”, Shuhei Fukunaga, Hajime Takayama, and Takashi Hikiyama, *IET Power Electronics*, **16** (3), pp.472-482, 2023.

“ダブルパルス試験による事前決定駆動パラメータを用いた電力変換回路の動特性改善”, 福永崇平, 高山創, 引原隆士, 2023年電気学会全国大会, 4-020, 2023年3月17日.

ダイヤモンド半導体結晶の非輻射欠陥生成機構の解明と デバイス特性改善

大阪大学大学院工学研究科
助教 毎田 修

1. 緒言

ダイヤモンド半導体結晶は広いバンドギャップ [1]、高い熱伝導率 [2, 3]、高い絶縁破壊電界強度 [4] 等、他の半導体材料と比較し材料特性において高い特性を有していることから次々世代パワー・高周波デバイス用半導体材料として期待されており、その研究開発が国内外において積極的に行われている。しかし、パワーデバイス・高周波デバイス用半導体材料として卓越した物性を有しているにもかかわらず、そのデバイス化は未だ実現していない。その原因はいくつか存在するが、主たる原因はダイヤモンド半導体結晶の不完全性にあり、そのポテンシャルを十分に発揮できないためである。このようにダイヤモンドデバイスの実現のためにはダイヤモンド半導体結晶の結晶欠陥の低減および高品質化が必要不可欠である。これまでダイヤモンド結晶の欠陥評価にはカソードルミネッセンス法が積極的に用いられてきた。しかし、カソードルミネッセンス法はバンドギャップ全域の輻射欠陥の評価が可能であるが、非輻射欠陥を評価することができない。一方、シリコン等のナローギャップ半導体の非輻射欠陥に対しては過渡容量分光 (DLTS) 法等を用いることでバンドギャップの広範なエネルギー領域における欠陥準位測定が可能である [5-7]。DLTS 法はバンドギャップ内欠陥準位からの電荷の熱放出による接合容量変化の検出を行う。ここでダイヤモンド結晶内のアクセプタ型欠陥の場合、正孔の捕獲断面積、熱速度、欠陥準位深さをそれぞれ 10^{-15} cm^2 、 10^5 cm s^{-1} および 1.5 eV と仮定し、ホールの熱放出率を Shockley-Read-Hall モデル [8] を用いて求めると、 300 K では 10^{-23} s^{-1} となり非現実的な測定時間が必要となる。そのため、これまでは結晶欠陥の一部で

ある輻射欠陥とバンドギャップ端近傍の浅い非輻射欠陥のみを評価することでダイヤモンド結晶の高品質化が検討されてきた。このような問題の解決法の一つとして単色光照射によるバンドギャップ内欠陥準位からの電荷の光励起放出があげられ、その一つが過渡光容量分光法である。この過渡光容量分光法を用いると DLTS 法では検出不可能な欠陥準位の光イオン化断面積を得ることができるが、欠陥準位からの電荷の熱放出が無視できるように測定温度を十分低くする必要がある。しかしダイヤモンド結晶ではそのドーパントレベルがエネルギー的に深い (ホウ素 : 0.36 eV , リン : 0.60 eV) [9, 10] ため低温容量測定において高周波領域では接合容量の低下が起きる。

そこで本研究ではダイヤモンド結晶における結晶欠陥検出に最適化した高感度過渡光容量分光評価系の開発を行うとともに、(001) および (111) ホウ素ドープダイヤモンドショットキーダイオードを作製し、その結晶欠陥評価を行った。

2. 実験方法

本研究では $3.0 \times 3.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$ の高温高压合成 (HPHT) Ib 型 (001) および (111) ダイヤモンド結晶を基板として用いた。HPHT 基板を有機物、金属不純物、パーティクル除去を目的とした化学洗浄後、水素雰囲気下、 1000°C の熱処理を施すことで基板表面の不純物除去 [11] を行った。その後、マイクロ波プラズマ励起化学的気相成長装置 (ASTeX : AX-5400) [12] を用いて上記 HPHT 基板上にアンドープバッファ膜のホモエピタキシャル成長を行った。原料ガスとして純度 99.9999% のメタンガスおよび水素ガスを用い、投入マイクロ波パワー 3800 W、成長温度 1020°C 、

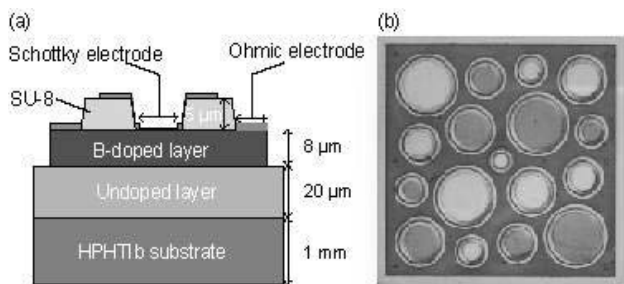


図1 作製したホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスの(a)構造模式図および(b)光学顕微鏡図。

メタン濃度 4 %、成長圧力 120 Torr を成長条件とした。さらにその後、水素希釈(100 ppm)トリメチルボロンガスを不純物ソースとし、ホウ素ドーパダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長を行った。ホウ素ドーパダイヤモンド膜形成時のトリメチルボロン/メタン比は 5 ppm、総ガス流量は 200 sccm とした。レーザ変位計を用いて求めたアンダーパッファ膜およびホウ素ドーパダイヤモンド膜の膜厚は 20 μm および 8 μm であり、その結果、各ダイヤモンド膜の成長速度は 4.0 μm/h および 3.5 μm/h と求められた。

得られたホモエピタキシャルダイヤモンド膜の表面モフォロジーはノマルスキー型微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いて行った。さらに結晶品質はカソードルミネッセンス分光装置を用いて評価を行った。評価条件は加速電圧 15 kV、照射電流 30 nA、評価温度室温および液体窒

素温度とした。

次に上記ホウ素ドーパダイヤモンド膜を用いたホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスの作製を行った。まず、素子分離のためにホウ素ドーパダイヤモンド膜の一部を有磁場酸素プラズマエッチングにより除去した。エッチングマスクとして Al 膜を用い、プラズマ条件を圧力 0.5×10^{-3} Pa、マイクロ波電源を 150 W、コイル電流を 160 A、RF バイアスを 10 W、酸素流量を 20 sccm として合成したホウ素ドーパダイヤモンド膜表面にドライエッチング処理を施した。その後に Ti/Pt/Au 構造からなるオーミック電極膜を電子ビーム蒸着法により形成した。各金属膜の膜厚は 30, 20, 50 nm とし、リフトオフプロセスを用いてパターニングした後、460°C、1 時間の熱処理を真空中で施すことによりオーミック電極を形成した。さらに電気的絶縁性、機械的強度に優れる永久レジスト(SU-8)を用いて、緩衝層を形成後、電子ビーム蒸着法により半透膜 Au 電極を形成することでショットキー電極とした。電極膜厚を 15 nm、電極サイズを 500, 350, 245, 170 μmφ とし、緩衝層上の Au 厚膜にワイヤーボンディングにより Au 線を結線した。作製したホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイス構造の模式図および光学顕微鏡像を図 1 に示す。

作製したホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスの電気的特性評価として電流-電圧特性及

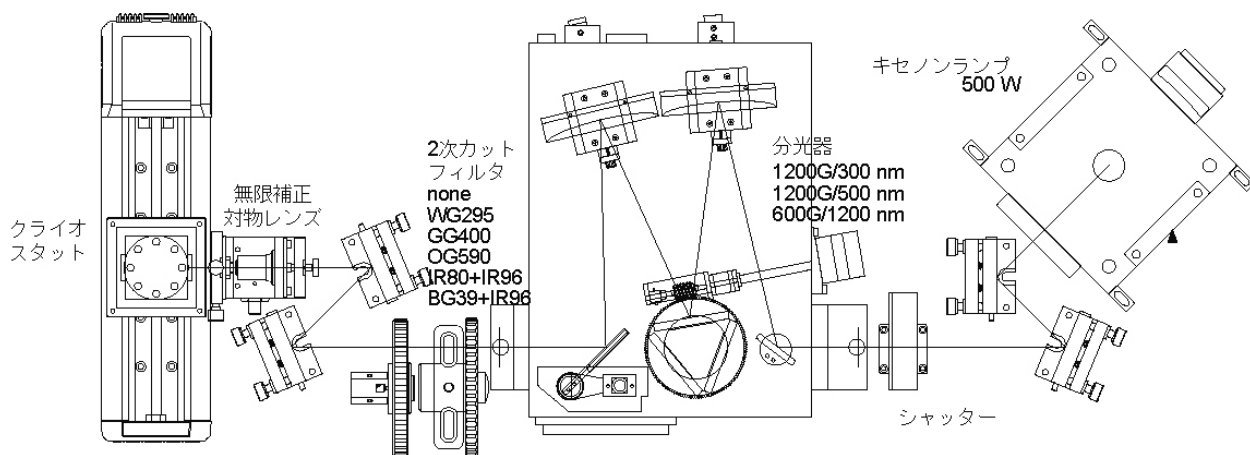


図2 本研究で構築した高感度光容量分光評価系の概略図。

び容量-電圧特性評価を行った後、本研究で構築した過渡光容量分光評価系を用いて欠陥評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 高感度過渡光容量分光評価系の構築

本研究で構築したダイヤモンド半導体結晶評価のための過渡光容量分光評価系の概略図を図2に示す。本評価系は励起光照射光学系、試料温度制御系および信号検出系により構成される。本研究で開発を行った過渡光容量分光評価系は非輻射欠陥にトラップされたキャリアの光励起放出による接合容量の過渡応答を測定するが、その容量変化は接合容量に比べ微小である。そのため、評価系の高感度化のためには照射光子密度の増加が強く望まれる。そこで本研究では既存過渡光容量分光評価装置の励起光照射光学系に無限補正対物レンズ集光系の導入を検討した。波長域480 nmから1800 nmまで補正可能かつ長作動焦点をもつ対物レンズを導入することで大幅な照射光子密度の向上を図った。

また、本評価系では結晶欠陥にトラップされた電荷の熱放出を抑制するために評価温度を低温かつ一

定に保つことが非常に重要となる。そこで流量制御された窒素ガスを液体窒素デュワー内に設置した熱交換コイルを通したのちにクライオスタットに導入し、更に温度コントローラによるヒーター制御により精密温度制御を行った。その結果、試料温度240 Kにおいて試料温度ドリフト(12時間)0.025 K以下を達成した。

3.2 ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスの電気的特性評価

図3に作製した(001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの電流-電圧特性を示す。逆方向特性は評価電圧範囲内ではリーク電流が 1×10^{-11} A以下に抑えられ、測定限界以下であった。一方、順方向特性は印可電圧2 Vで約 8×10^{-8} Aであり、整流比は 10^6 以上という良好なショットキー特性が得られた。また、容量-電圧特性評価(測定周波数: 1 kHz, 測定温度: 293 K)から得られたアクセプタ濃度および拡散電位は $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ および2.3 Vと求められた。

一方、(111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードでは図4に示すようになりに大きな逆

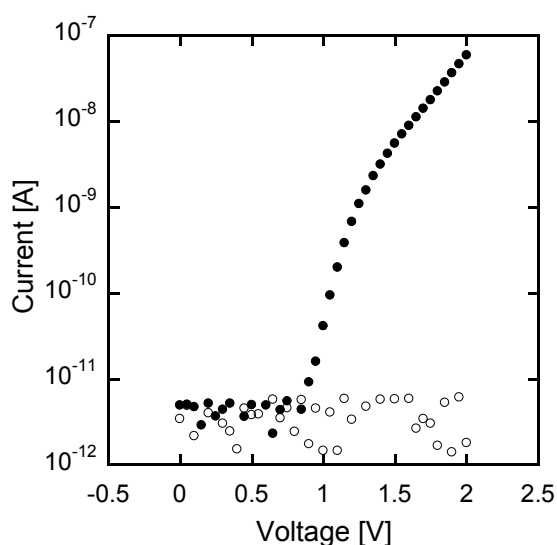


図3 (001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの順方向(●)および逆方向(○)電流-電圧特性

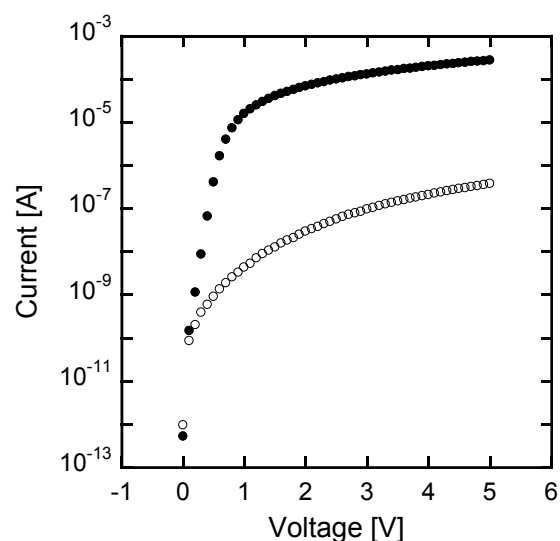


図4 (001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの順方向(●)および逆方向(○)電流-電圧特性

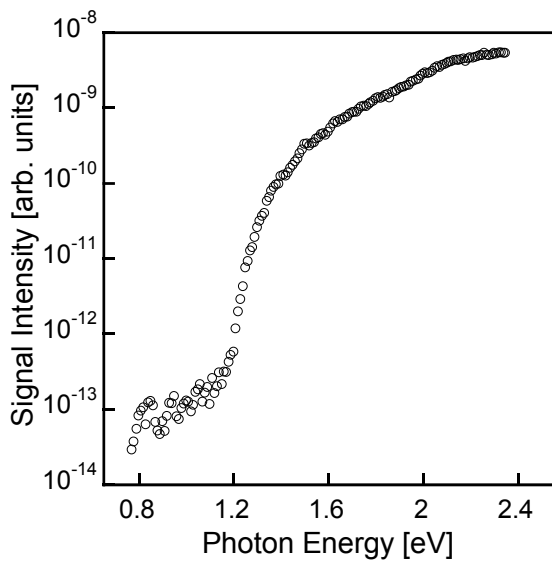


図5 (001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの過渡光容量スペクトル.

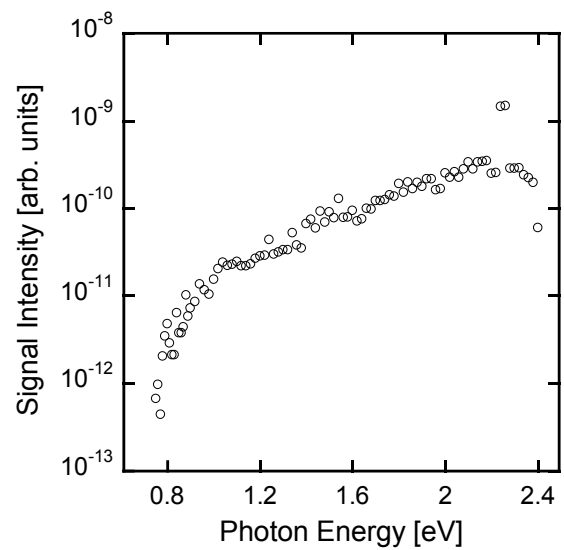


図6 (111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの過渡光容量スペクトル.

方向電流が観測された。順方向特は印可電圧 2 V で約 6×10^{-5} A であり、その結果、整流比は 10^3 と見積もられた。容量-電圧特性から得られたアクセプタ濃度は $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、(001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの値より低い。このことは(100)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶に比べ、(111)ホウ素ドーパダイヤモンドの結晶品質が劣ることを示している。

3.3 ホウ素ドーパダイヤモンド結晶の深い非輻射欠陥評価

図 5 に(001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの光子エネルギー0.8 - 2.4 eV、測定温度 240 K における過渡光容量スペクトルを示す。光子エネルギー1.2 eV 以上の領域において顕著な信号強度の増大が見られる。このことはホウ素ドーパダイヤモンド結晶の価電子帯上端から約 1.2 eV の位置にアクセプタ型欠陥が存在していることを示唆している。さらにこのアクセプタ型欠陥の光イオン化断面積は $3.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ と求められた。また、ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの光子エネルギー1.2 eV および 2.4 eV

における過渡光容量応答の差は約 4.5 pF となり、このことからアクセプタ型欠陥の結晶欠陥密度は $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。また、本研究では前述の通り、照射光子密度の向上を目指し、励起光照射光学系に無限補正対物レンズ集光系の導入を図った。その結果、光子エネルギー0.8 eV 以上の領域において信号強度の増大が観測された。このことは価電子帯上端から約0.8 eVの位置にもアクセプタ型欠陥が存在していることを示しており、その欠陥密度は $7.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。

図 6 に(111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの過渡光容量スペクトルを示す。(111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードにおいても光子エネルギー0.8 eV 以上の領域において信号強度の増大が観測されており、(001)の場合と同様に価電子帯上端から約 0.8 eV の位置にアクセプタ型欠陥が存在していることを示している。しかし、それ以上のエネルギー領域においては単調に信号強度の増大が見られた。このことは(111)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶では欠陥準位が局在することなく、エネルギー的に連続していることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、次々世代パワー・高周波デバイス用半導体材料として期待されるダイヤモンド半導体結晶の深い非輻射欠陥評価に最適化した高感度過渡光容量分光評価系の開発をおこなうとともに、(001)および(111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードを作製し、その結晶欠陥評価を行った。

作製したホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの電気的特性評価の結果、(001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードでは印可電圧 2 V における整流比 10^6 以上という良好なショットキー特性が得られた。また、そのアクセプタ濃度は $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。一方、(111)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードではアクセプタ濃度は $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、(001)ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードの値より低いにも関わらず、比較的高い逆方向リーク電流が観測され、印可電圧 2 V における整流比は 10^3 程度と見積もられた。このことから(100)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶に比べ、(111)ホウ素ドーパダイヤモンドの結晶品質が劣ることが示唆された。

(001)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶の非輻射欠陥評価では価電子帯上端から約 1.2 eV の位置に結晶欠陥密度は $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、光イオン化断面積は $3.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ のアクセプタ型欠陥が観測された。また、価電子帯上端から約 0.8 eV の位置においても、欠陥密度 $7.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のアクセプタ型欠陥がみられた。一方、(111)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶においても(001)の場合と同様に価電子帯上端から約 0.8 eV の位置にアクセプタ型欠陥が観測されたが、それ以上のエネルギー領域においては単調な信号強度の増大が見られた。このことは(111)ホウ素ドーパダイヤモンド結晶では欠陥準位が局在することなく、エネルギー的に連続していることを示唆している。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受け実施したものである。

記して謝意を表する。

参考文献:

- [1] C.D. Clark, P.I. Dean, P.V. Harris, Proc. R. Soc. London A 277 (1963) 312.
- [2] G. Slack, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 321.
- [3] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Pryor, Phys. Rev. B 42 (1990) 1104.
- [4] J.E. Butler, M.W. Geis, K.E. Krohn, J. Lawless, S. Deneault, T.M. Lyszczarz, D. Flechtner, R. Wright, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) S67.
- [5] D.V. Lang, J Appl Phys. 45 (1974) 3023.
- [6] L.C. Kimerling, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 1497.
- [7] G.L. Miller, J.V. Ramirez, D.A. Robinson, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2638.
- [8] S. Brehme, R. Pickenhain, Physica B 145 (1987) 267.
- [9] A.T. Collins, A.W.S. Williams, J. Phys. C: Solid State Physics 4 (1971) 1789.
- [10] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, Solid State Commun. 113 (2000) 577.
- [11] T. Teraji, S. Mitani, C.L. Wang, T. Ito, J. Cryst. Growth 235 (2002) 287.
- [12] T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 602.
- [13] I. Kiflawi, A.R. Lang, Phil. Mag. 30 (1974) 219.
- [14] P.J. Dean, E. C. Lightowers, D.R. Wight, Phys. Rev. 140 (1965) A352.
- [15] R. Zeisel, C.E. Nebel, M. Stutzmann, Phys. Rev. B 60 (1999) 2467.

成果発表:

“Characterization of deep level defects in boron-doped (001) and (111) diamond films”, Osamu Maida, Shuhei Ichikawa and Kazunobu Kojima, The 21st International Vacuum Conference, Sapporo, Japan, Sep. 11–16, (2022).

[Invited] “Characterization of semiconductor crystals based on omnidirectional photoluminescence (ODPL) spectroscopy”, Kazunobu Kojima, Shuhei Ichikawa, Osamu Maida, Kohei Shima, and Shigefusa F. Chichibu, 241st ECS Meeting, Vancouver, BC, May 29–June 21, (2022).

“ホモエピタキシャル成長ホウ素ドーパダイヤモンド半導体結晶の深い欠陥準位評価”, 毎田修, 市川修平, 小島一信, 第42回ナノテストニングシンポジウム, 2012年11月8日.

低環境負荷・低摩耗・低摩擦な 全く新しい銅内包黒鉛微粒子の合成

兵庫県立大学大学院工学研究科

准教授 松本 直浩

本検討では、1年の期間で全く新しい銅内包黒鉛微粒子の合成と、それによる低摩擦特性の発現を目指した挑戦的な研究を実施した結果、摩擦特性を大幅に改善する微粒子が得られた。今後の課題は、自然由来の原料である木材粉末の特性の不安定性にあると予想しており、特性安定化のためには新たに前処理条件を確立する必要性が明らかとなった。以下に、背景と研究の経緯を示す。

近年世界規模で CO₂ 排出量の削減、環境悪化物質排出低減がこれまでになく急激に高まっており、潤滑剤もクリーンで高性能なものが切望され、新しい潤滑剤が活発に開発されている。我々は石油由来の材料ではなく再生可能資源である木材の微細な細胞組織を利用して各種ナノ材料の合成を行っており、その中で銅ナノ粒子が耐摩耗潤滑として非常に高性能であることを見出した。一方、低摩擦特性の向上が課題であった。元来、木材利用銅ナノ粒子は周りに木材炭素成分から黒鉛も同時に合成され、これまでそれを除去していたが、黒鉛は低摩擦材料であり、本研究では黒鉛成分をあえて残すことで、低摩耗な銅成分と低摩擦な黒鉛成分のハイブリッドな新しい銅内包黒鉛微粒子の合成を目的とした検討を行った(図1)。

木材の有する微細な細胞構造の利用と、高炭素含

有量に着目し、銅微粒子との複合化を試みた。木材は 100 μm 程度の細胞構造から成り、また細胞壁には数 10nm 程度の微細な空隙構造を有していた。これらに液状の材料を含浸することで、空隙構造に対応した粒子が合成できた。さらに、木材の炭素成分を利用して、焼成条件の精密な制御により低摩擦な黒鉛が生成できた。次に潤滑添加剤に最適な黒鉛／銅混合微粒子の合成と、潤滑機構の解明を目的とした検討を行った。木材の微細構造を利用した銅単体による微粒子の合成方法はすでに確立しており、本研究では黒鉛構造の追加形成を検討した。黒鉛化を促進するためには、セルロースの分解と、銅粒子表面での黒鉛化の制御が重要と考えられたため、セルロースの分解を熱処理により促進することで、炭素の拡散性を高め銅表面での黒鉛結晶化を促進した。さらに酸化雰囲気への導入により、脱水素反応による分解促進効果を検証した。一方、銅粒子表面での炭素の黒鉛化は、セルロースの分解が十分に進んだ適切なタイミングで高温化することで、銅粒子表面近傍で炭素の黒鉛化が始めに進行すると予想されるため、昇温タイミングを検討した。

その結果、酸化雰囲気を導入することで、脱水素反応による分解を促進し、銅粒子表面での炭素の黒鉛化は、セルロースの分解が十分に進んだ適切なタイミン

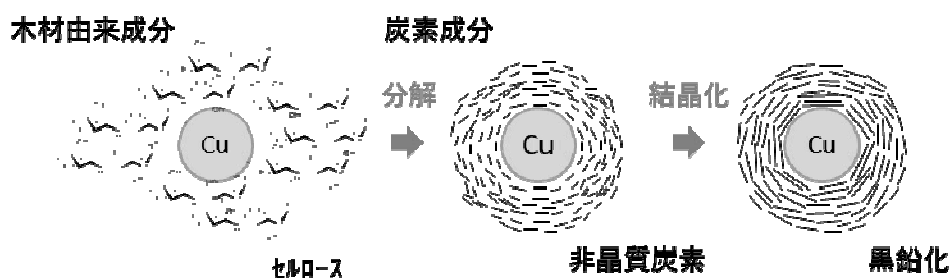


図1 本研究の木材由来の炭素成分による銅内包黒鉛微粒子のハイブリッド構造

グで高温化することで、銅粒子表面近傍で炭素の黒鉛化の進行を確認した(図2)。粒子径 50nm 以下の銅微粒子の表層に黒鉛構造が析出した粒子の合成に成功した。TEM-EDX による分析から、銅成分と炭素成分が混合したハイブリットな微粒子の合成を確認している。

得られた微粒子による摩擦での効果を評価した結果、低摩擦効果が得られることが明らかとなった。また潤滑油への添加により、軸受鋼の摩擦損傷が低減する効果が確認された。これらの効果はマイクロな酸化銅微粒子が摩擦面に吸着することにより、荷重を分散した効果や、微粒子表層の黒鉛層による潤滑効果で摩擦が低減した効果によることが予想される。このような、メカニズム面は不明確な部分が多く、摩擦面での微粒子の吸着挙動や、構造変化の解明、黒鉛層によるせん断効果の観察などが今後の課題として挙げられる。

一方、本検討で合成した微粒子の摩擦低減効果は不安定な挙動を示し、合成バッチによる特性の変動が観察された。これは自然由来の木材を原料としたことで、バッチにより粒子構造にバラつきが生じたためと考えられる。改善努力としては、木材粉末をふるいをかけて粒度をあるていど揃えた条件での試みや、洗浄強化による前処理条件改善の試みなどを行った結果、不純物

成分の含有によっても摩擦特性が不安定化することが明らかとなるなど、苦勞の末に、原料木材の前処理による成分安定化が必要であることを突き止めた。

今後は、より安定した摩擦低減効果を得るために、粒子合成条件の追加検討を行い、摩擦特性の安定化を試みる。原料木材の粒度や不純物によって、得られる粒子構造が微妙に変化することが摩擦特性に大きく影響している可能性があり、より精密な粒度制御や不純物を除去する前処理条件の確立することで、要因の特定を進めていきたい。これにより、合成条件により安定した低摩擦性を発現する微粒子の合成に繋げ、実用化に向けた特性の改良を目指していく。

本検討をさらに前進させることで、国内に豊富に存在する木材を利用して工業的需要の高い、環境負荷が低く低価格な潤滑材料を合成し、従来にない低摩擦な性能を有する潤滑材料が開発できる可能性がある。このようなクリーンで高性能な潤滑材料が開発されれば、環境汚染の改善だけでなく、省エネルギーな機械運転が可能となり、持続可能な社会の実現に貢献する技術となるため、エネルギー消費の効率化の観点から今後益々重要度が増すと考えられる。

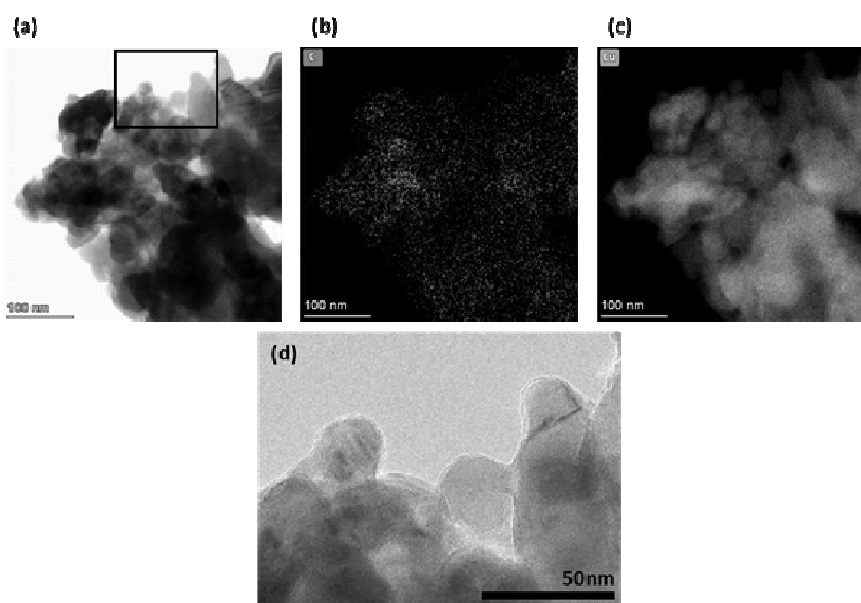


図2 本研究で合成した銅内包黒鉛微粒子

長寿命化を目指したモータ駆動の損失均一化を実現する 二相 PWM 法に関する研究

神戸市立工業高等専門学校 電気工学科
准教授 南 政孝

1. はじめに

Fig.1 のような三相インバータは分散型電源と電力系統との系統連系や電気自動車のモータドライブなど様々なアプリケーションで利用されている。そのため三相インバータは小型軽量化、高効率化、長寿命化が求められている^{[1][2]}。その中で、長寿命化を図る目的では、入力側にある電解コンデンサを使用しない三相インバータが開発されている^[3]。別の観点では、三相インバータを構成するモジュール内部の特性の差異や配線のばらつきによる配線インダクタンスのアンバランスにより、モジュール内部に並列接続されたチップに流れる電流の分流が変化することが指摘されている^[4]。そして、モジュール内部の層間で電流アンバランスが発生し、表面層の発熱が大きくなる恐れがあることも指摘されている^[5]。モジュール内部の寄生インダクタンスのばらつきの影響は、レグ間のキャパシタ電流のアンバランス^[6]や、スイッチング損失^[7]にも影響があることが明らかにされている。これらのばらつきの影響に対して、ゲート駆動回路の改良^{[8][9]}や回路構造の改良^[10]により、スイッチング損失のアンバランスを低減する手法が提案されている。

本研究では、モジュール内のスイッチング素子にアンバランスが生じてしまった三相インバータにおいて、アンバランスな損失を均一化することができる、可変なスイッチング休止区間を有する二相 PWM 法を提案し、その手法により損失の均一化が実現可能であることを、数値計算の面から示した^[11]。本報告では、提案している二相 PWM 法の効果を、実機の三相インバータを用いて検証する。具体的には、スイッチング休止区間を変更した際の、三相インバータを構成する素子の損失および温度を測定する。その測定結果から、スイッチング休止区間を適切に調整することで、各スイッチング素

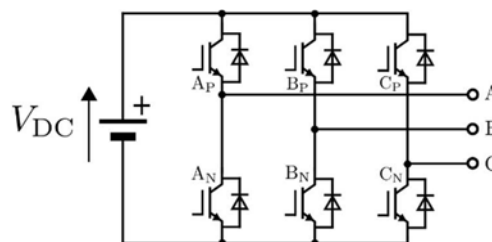


Fig. 1 Circuit topology of three-phase inverter

子における損失および温度の均一化が実現可能であることを示す。

2. PWM 法

本章では三相インバータを動作させるために基本となるパルス幅変調(Pulse Width Modulation; PWM)法について詳述する。三相インバータの駆動に必要なスイッチングパターンの生成には、提案する二相 PWM 法の基となる、指令値と三角波(キャリア波)を比較する三角波比較パルス PWM 法について扱う。

2.1 三相 PWM 法

本節では PWM 法の中で最も基本的な三相 PWM 法について詳述する。三相 PWM 法とは三角波比較パルス PWM 法において、相電圧の指令値として三相の正弦波を用いた手法である。

三相 PWM 法において、各相の指令値は三相平衡電圧波形であり、指令値の正弦波の振幅を E_{ref} とすると、指令値は以下ようになる。

$$\begin{cases} 3\phi v_A^* &= E_{ref} \sin \omega t \\ 3\phi v_B^* &= E_{ref} \sin \left(\omega t - \frac{2}{3}\pi \right) \dots\dots\dots (1) \\ 3\phi v_C^* &= E_{ref} \sin \left(\omega t - \frac{4}{3}\pi \right) \end{cases}$$

ここで上付き*は指令値を示している。また、指令値の振幅 E_{ref} とキャリア波の振幅 E_{car} の比率を変調度 M といい、 $M=E_{ref}/E_{car}$ で定義される。この指令値と三角波を比較して得られたパルスパターンに従って、Fig.1 の三相インバータの素子 AP から CN をスイッチングす

ることで、変調周期毎の出力相電圧の平均値を、指令値と等しくすることができる。三相 PWM 法では Fig.2 で示されるように、キャリア波一変調周期あたりのスイッチングは計 6 回となる。指令値一周期の全ての区間でスイッチングを行なうため、スイッチング損失は指令値一周期の全ての区間で発生する。

2.2 従来二相 PWM 法

本節では 2.1 節で紹介した三相 PWM 法に比べ、スイッチング損失を低減可能な手法である二相 PWM 法^{[12][13]}について詳述する。三相 PWM 法では、A, B, C 相のうち指令値の絶対値が最大の相において損失が三相のなかで最も大きくなる。そこで二相 PWM 法では、絶対値が三相の中で最大の値を取る相の指令値について、Fig.3(a)のように指令値をキャリア波の振幅の値と等しくなるようにシフトさせ、スイッチングを休止させる区間を設ける。具体的には、式(1)の三相 PWM 法の指令値について、各相の中で絶対値が最大の相を E_{car} または $-E_{car}$ にシフトさせることでキャリア波との大小関係が固定化される。その結果、その相における状態が ON または OFF を継続するスイッチングパターンになるため、ON/OFF とスイッチングせずに休止することになる。このとき A, B, C 相すべての相電圧指令値を上下に同量シフトさせているため、線間電圧に零相成分であるシフト分の電圧は現れない。三相平衡電圧波形では絶対値が最大となる相は 60 度ずつ切り替わる。そのため、二相 PWM 法における指令値は以下のように定義される。

式中の下線部が 0 となることで、三相指令値の各相のなかで絶対値が最大となる区間において、指令値がキャリア波の振幅値 E_{car} または $-E_{car}$ にシフトされる。式

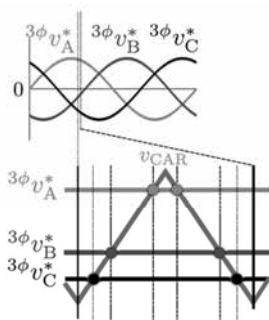


Fig. 2 Modulation of three-phase PWM scheme

(2)ではA相の指令値について考えているが、B, C相の指令値についても同様に考えることができる。このように、

$$2\phi v_A^* = \begin{cases} 3\phi v_A^* - 3\phi v_B^* - E_{car} & (0 \leq \omega t \leq \frac{\pi}{3}) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_A^* + E_{car} & (\frac{\pi}{3} \leq \omega t \leq \frac{2\pi}{3}) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_C^* - E_{car} & (\frac{2\pi}{3} \leq \omega t \leq \pi) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_B^* + E_{car} & (\pi \leq \omega t \leq \frac{4\pi}{3}) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_A^* - E_{car} & (\frac{4\pi}{3} \leq \omega t \leq \frac{5\pi}{3}) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_C^* + E_{car} & (\frac{5\pi}{3} \leq \omega t \leq 2\pi) \end{cases} \quad (2)$$

二相 PWM 法では指令値に休止区間を設けることで、Fig.3(b)のようにキャリア波一変調周期あたりのスイッチングの回数が計 4 回と、三相 PWM 法に比べてスイッチングの回数を抑えることができ、スイッチング損失が低減可能となる^[14]。二相 PWM 法はスイッチング回数を抑えることにより損失の低減が可能であるが、Fig.3(a)のように指令値が急変することにより、三相 PWM 法に比べて高調波が低周波域で分散してしまい、インバータの負荷として接続されるインダクタやモータにおいて、磁気騒音やノイズの増大を招いてしまうことが問題として指摘されている^[15]。そのためパルス重畳により高調波を抑える手法^[16]や部分的に指令値を不連続に変化させる方法^[17]などが提案されている。

2.3 提案二相 PWM 法

提案する本節では提案する可変スイッチング休止区間を有する二相 PWM 法^[11]について詳述する。2.2 節と Fig.3(a)で、従来の二相 PWM 法では 60 度ずつスイッチングを休止する区間が切り替わることを述べた。理想的には各相で発生する損失はそれぞれ等しく、休止区間は各相で等しいため、各相で発生する損失は釣り合っている。しかしながら、電流のアンバランスや、三相インバータを構成する素子の特性のばらつきなどにより、相

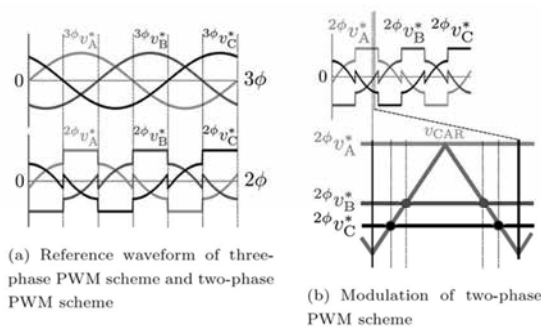


Fig. 3 Reference waveform of each PWM scheme and modulation of two-phase PWM scheme

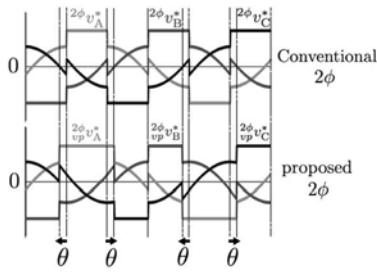


Fig. 4 Reference waveform of conventional two-phase PWM scheme and proposed two-phase PWM scheme

ごとの損失が均一にならない場合がある。そこで一例として A 相で損失が多く発生している場合、A 相のスイッチングの休止区間を調整する手法を考える。通常の二相 PWM 法での休止区間は A, B, C 相で 60 度ずつであったが、A 相の休止区間を $60+2\theta \times 180/\pi$ 度に、B, C 相の休止区間を $60-\theta \times 180/\pi$ 度に変更する。この条件における指令値は以下のように定義される。

式中の下線部の範囲が式(2)に比べて $2\theta \times 180/\pi$ 度長くなっていることが読み取れる。このように A 相の休止区間を増加させることにより、A 相のスイッチング損失が低減される。相ごとの損失を均一にできる θ を見つけ、調整すれば、相の損失の均一化が達成できると考えられる。Fig.4 に、提案二相 PWM 法の例として、A 相の休

$$2\phi_{vp} v_A^* = \begin{cases} 3\phi v_A^* - 3\phi v_B^* - E_{car} & (0 \leq \omega t \leq \frac{\pi}{3} - \theta) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_A^* + E_{car} & (\frac{\pi}{3} - \theta \leq \omega t \leq \frac{2\pi}{3} + \theta) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_C^* - E_{car} & (\frac{2\pi}{3} + \theta \leq \omega t \leq \pi) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_B^* + E_{car} & (\pi \leq \omega t \leq \frac{4\pi}{3} - \theta) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_A^* - E_{car} & (\frac{4\pi}{3} - \theta \leq \omega t \leq \frac{5\pi}{3} + \theta) \\ 3\phi v_A^* - 3\phi v_C^* + E_{car} & (\frac{5\pi}{3} + \theta \leq \omega t \leq 2\pi) \end{cases} \quad (3)$$

止区間を 70 度、B, C 相の休止区間を 55 度にした場合の指令値を示す。二相 PWM 法では、休止する相以外の相の指令値もシフトされるため、その相の指令値が E_{car} を超えてしまうことがないよう、休止区間は波形の対称性から 120 度 ($\theta = \pi/6$) までに制限される。

3. 対象回路と測定条件

本章では、提案手法を適用するアンバランスを模擬した三相インバータと、それを使用した提案手法の検証時における条件について説明する。はじめに対象回路とその回路条件を、次に提案手法を検証する各測定における測定条件を述べる。

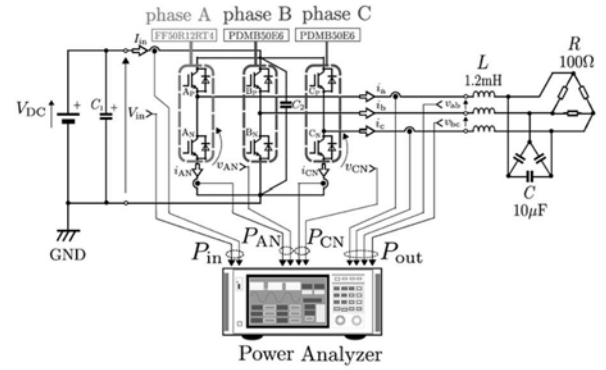


Fig. 5 Circuit configuration of prototype system and power analyzer

Table 1. Circuit parameters

Input Voltage	V_{DC}	400 V
Output Voltage	V_{AC}	220 V
Modulation factor	M	0.91
Output Frequency	f_o	50 Hz
Cut off Frequency	f_{cut}	1.2 kHz
Load Resister	R	100 Ω (Δ connection)
Input Capacitor	C_1	2200 μ F
Snubber Capacitor	C_2	470 pF

3.1 実機回路と回路条件

本節では提案する二相 PWM 法を適用する、実機回路について詳述する。

Fig.5 に対象とする三相インバータとその周辺回路を示す。三相インバータの負荷は、系統連系を想定して LC フィルタと Δ 結線の抵抗としている。三相インバータを構成する IGBT モジュール (2in1 タイプ) には、FF50R12RT4 (1200V, 50A) 1 つと、PDMB50E6 (600V, 50A) 2 つを使用している。三相インバータのアンバランスを模擬するため、三相インバータを構成する 3 つの 2in1 IGBT モジュールのうち 1 つの相のモジュールの種類を変更している。この三相インバータにおいては、Fig.5 のように、FF50RT12RT4 のモジュールの相を A 相、PDMB50E6 の相を B, C 相と定義している。また、Fig.5 のインバータを構成するモジュールにおいて、模擬しやすい 2in1 の IGBT モジュールを使用している。Table.1 に回路パラメータを示す。電源電圧 V_{DC} は 400V、出力電圧 V_{AC} は 220V、変調率 M は 0.91、出力周波数 f_o は 50Hz、負荷抵抗 R は一相あたり 100 Ω としている。LC フィルタは L を 1.2mH、 C を 10 μ F として、カットオフ周波数 f_{cut} を 1.2kHz と設定している。

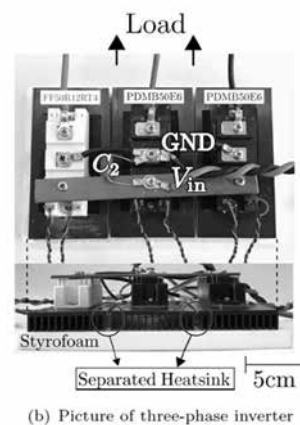
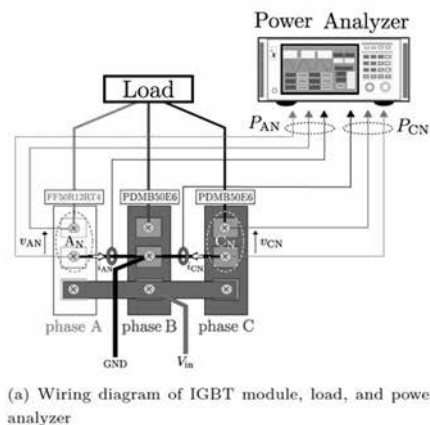


Fig. 6 Unbalance three-phase inverter

3.2 損失の測定における条件

本節では三相インバータの素子別および三相インバータ全体の損失を測定する手法について詳述する. 提案手法を適用すると, モジュールごとの休止区間が変化し, それにより各モジュール内の素子において発生する損失が増減する. 本提案手法の効果を実証するため, Fig.5 の回路を使用して休止区間の変化に対する素子個別の損失とインバータ全体の損失を測定する. 実験ではスイッチング周波数が 10,15,20kHz の場合において, A 相の休止区間($60+2\theta \times 180/\pi$)を $\theta \times 180/\pi$ を 0 から 15 度まで 1 度ずつ変化させ, 変化させた休止区間での各損失をパワーアナライザ PW8001(日置電機)により測定する. 予備実験の結果から, FF50R12RT4 で発生する損失は PDMB50E6 で発生する損失より大きいことは分かっているため, 休止区間を大きくする相は FF50R12RT4 の相(A 相)に設定する. 素子個別の損失の測定では, 2in1 の IGBT モジュールの種類を変更した相のモジュールである FF50R12RT4 の素子 AN と, 種類を変更していない相のモジュールである PDMB50E6 の素子 CN の損失を測定する. インバータ全体の損失の測定では, 入力電力 P_{in} と出力電力 P_{out} を測定する. 全体の損失は $P_{in} - P_{out}$ で求める.

Fig.6 にインバータ本体の実体配線図およびインバータの写真を示す. この回路ではモジュールごとの損失評価において, モジュール内の素子個別の損失を測定するため, 素子に流れる電流を電流プローブで計測できるようにインバータを結線している. 具体的には両端モジュールの下段の素子の電流を測定するため, 3 つ

のモジュールのエミッタ端子をバスバーで接続して GND とするのではなく, 中央の IGBT モジュール(B 相)のエミッタ端子のみを GND とし, その端子に向けて両側のモジュールのエミッタ端子から線を結線する. これにより, Fig.6(a)のように両側の IGBT モジュールのエミッタからの電流が電流プローブによる測定が可能となる.

3.3 IGBT モジュール温度の測定における条件

本節では IGBT モジュール温度の測定について詳述する. 提案手法における休止区間を変更すると, 3.2 節で説明したように, 各相の IGBT モジュールを構成する素子の損失が変化する. 素子において発生する損失については, その大半が熱となり, 外部に放出される. そのため, 休止区間を変更すると, 損失の変化によって IGBT モジュールの温度に変化が生じると考えられる. 本提案手法の効果を実証し, IGBT モジュール内の素子で発生する損失と温度の関係を明らかにするため, 休止区間を変更した際の, IGBT モジュールおよびヒートシンクの温度をサーモカメラを用いて測定・評価する. 実験ではスイッチング周波数が 15kHz の場合において, A 相の休止区間を 60,68,76,84 度に設定した場合における Fig.6(b)の熱画像を撮影し, 各相の IGBT モジュールの温度を測定する. 熱時定数などを考え, 温度測定(サーモカメラの撮影)は三相インバータの動作開始から 10 分経過後とする. 温度測定において, IGBT モジュールごとの温度上昇を確認するため, Fig.6(b)のようにヒートシンクを IGBT モジュールごとに切り分けている. 温度測定にはサーモカメラ Testo872(テストー)を使用する. 本報告の実験において, 温度測定は接触させる温度セン

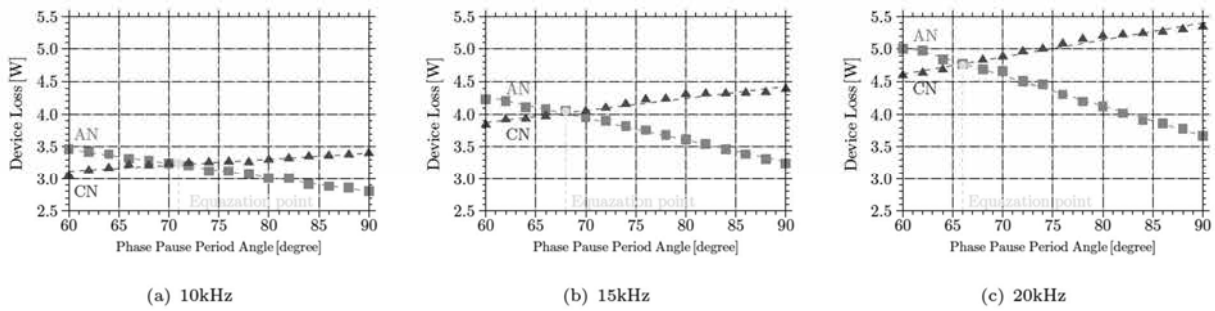


Fig. 7 Device's loss of AN and CN at $0 \text{ deg.} \leq \theta \cdot 180/\pi \leq 15 \text{ deg.}$

サなどでも可能ではあるが、将来的には6in1タイプ等のIGBT モジュールを、外部から温度を測定して、測定結果から適切に休止区間を調整することによって、損失の均一化を目指す。そのため、外部からの温度測定が容易なサーモカメラを用いる。

4. 休止区間ごとの各損失の変化

本章では 3.2 節の条件の下、提案する二相 PWM 法をアンバランスを模擬した三相インバータに適用し、提案手法における休止区間を変更した際の素子の損失の結果について詳述する。前章の条件により、A 相の休止区間を 60 度から 90 度まで変化させた場合の、素子別の損失の測定結果を Fig.7 に、三相インバータ全体の損失の測定結果を Fig.8 に示す。これらのグラフは横軸を A 相の休止区間(単位は deg.)、縦軸を損失でとっており、休止区間に対する損失の変化を示している。

測定した損失について、Fig.7 はスイッチング周波数が 10,15,20kHz の場合における素子別(ANとCN)の損失を示している。Fig.7 の結果より、A 相の休止区間が増加に伴い、AN では損失が減少し、CN では損失が増加することが読み取れる。これは、A 相の休止区間の増加に伴い、AN ではスイッチングの回数が減り、CN では A 相の休止区間の増加分、休止区間が減少するのでスイッチングの回数が増えるためである。そして、Fig.7(a)の 10kHz では 71 度付近で、Fig.7(b)の 15kHz では 68 度付近で、Fig.7(c)の 20kHz では 66 度付近で AN と CN の損失が均一となる点が存在することが分かる。素子の損失が釣り合うということは、IGBT モジュールの損失が相間で等しくなるということを意味している。そのため、損失が均一となる点付近で A 相と B, C 相の損失が均一化されたと考えられる。

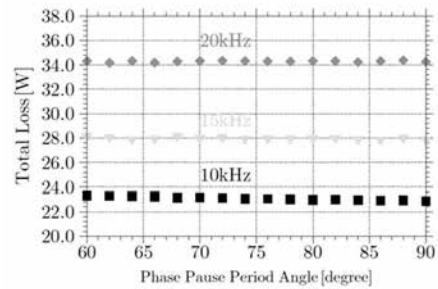


Fig. 8 Total loss at $0 \text{ deg.} \leq \theta \cdot 180/\pi \leq 15 \text{ deg.}$

測定した三相インバータの全損失について、Fig.8 は、スイッチング周波数が 10,15,20kHz の場合における三相インバータ全体の損失を示している。このグラフから、三相インバータの全体損失はいずれのスイッチング周波数の場合においても、休止区間の変化によらず、ほぼ一定の値をとることが分かる。ここで、Fig.7 における、休止区間に対する素子の損失変化量を考える。各素子の、10,15,20kHz における、60 から 90 度までの損失変化量は、AN では $-0.59\text{W}, -0.99\text{W}, -1.35\text{W}$ で、CN では $0.35\text{W}, 0.55\text{W}, 0.75\text{W}$ と読み取れる。休止区間に対する相ごと(IGBT モジュール内部の素子)の損失変化量に差が生じると、休止区間に対してその差だけ全体損失は増減する。しかし、本実験ではその変化量の差がいずれのスイッチング周波数でも -1W 以下と、全体損失の値と比べて無視できるほど小さいため、全体損失はほぼ一定であると考えられる。

5. 休止区間ごとの温度変化

本章では 3.3 節の条件の下、提案する二相 PWM 法をアンバランスを模擬した三相インバータに適用し、提案手法における休止区間を変更した際の IGBT モジュール別の温度変化の結果を詳述する。Fig.9 にサーモカメラで撮影した A 相の休止区間別の、三相インバータ

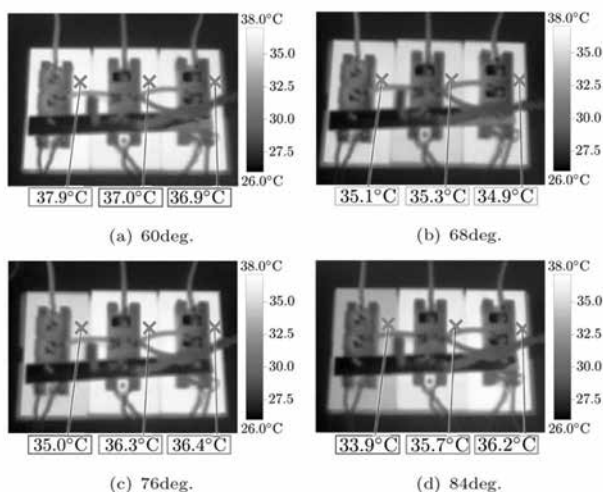


Fig. 9 Thermal results of inverter's module at each switching pause period

を構成する IGBT モジュールおよびヒートシンクの熱画像を示す。休止区間が従来の二相 PWM 法の 60(Fig.9(a))では、左上のように A 相の IGBT モジュールおよびヒートシンクがより発熱して、B, C 相と比較して約 1°C の差があることが分かる。これは、Fig.7(b)の、休止区間が 60 度における AN(A 相)の損失が、CN(B, C 相)の損失より大きいためであると考えられる。そこで休止区間を変更し、Fig.7(b)で各相の素子の損失が釣り合う点、68 度(Fig.9(b))に変更すると、IGBT モジュール相間の温度が約 35°C と、発熱がほぼ均一化されていることが分かる。さらに、休止区間を均一点より長くすると、Fig.9(c),(d)のように B, C 相の IGBT モジュールおよびヒートシンクが A 相より発熱していることが分かる。これは、Fig.7(b)の、休止区間が 68 度以上における CN(B, C 相)の損失が、AN(A 相)に比べて大きいためと考えられる。

6. おわりに

本報告では、アンバランスな損失を均一化することができる、可変スイッチング休止区間を有する二相 PWM 法の効果を実証するため、その手法をアンバランスを模擬した実機の三相インバータに適用した。そして提案手法の休止区間を変更した際の、素子および三相インバータ全体の損失と IGBT モジュールおよびヒートシンクの温度を測定した。その結果、スイッチング周波数が 10,15, 20kHz のいずれの場合においても、相ごとの損失の均一化が達成が可能であることを示した。また、損失が均一となる休止区間付近では、IGBT モジュールお

よびヒートシンクの温度が相ごとで等しくなることが確認された。以上のことから、提案した手法により、三相インバータの相間の損失アンバランスが解消されることが可能であることを示した。

謝辞

本研究の一部は関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けたものである。ここに記して感謝の意を表す。また、本研究に協力いただいた神戸高专 佐藤 駿 氏と福谷 帆香 氏に厚く御礼申し上げる。

参考文献:

- [1] N. Mohan, T. M. Undeland, and W. P. Robbins, "Power electronics: converters, applications, and design", (John Wiley & sons, 2003)
- [2] R. W. Erickson and D. Maksimovic, "Fundamentals of power electronics", (Springer Science & Business Media, 2007)
- [3] 渡辺大貴・小岩一広・伊東淳一・大沼喜也・宮脇慧: 「昇圧 形アクティブバッファを有する電解コンデンサレス太陽光発電用系統連系インバータの開発」, 電気学会論文誌 D, Vol. 135, No. 5, pp. 467-474 (2015).
- [4] 大井健史・奥田達也・武藤浩隆・菊永敏之・松本秀雄: 「パワーモジュール内部の配線形状に起因する分流アンバランスの解析 と実験的検証」, 電気学会論文誌 D, Vol. 121, No. 3, pp. 333-339 (2001)
- [5] 佐藤以久也・田中孝明・堀元人・山田隆二・鳥羽章夫・久保田寿夫: 「SiC MOSFET とパワー系 IVH 基板を用いた高密度モータ駆動用インバータ」, 電気学会論文誌D, Vol. 140, No. 7, pp. 526-533 (2020)
- [6] 平尾高志・和田圭二・清水敏久: 「三相インバータのレグ間キャパシタ電流アンバランスとその抑制法」, 電気学会論文誌D, Vol. 138, No. 6, pp. 491-498 (2018)
- [7] 堀口剛司・塚本剛平・富永真志・西村正・藤田英明・赤木 泰文・木ノ内伸一・大井健史・小山正人: 「物理モデルに基づく並列接続 IGBT の PWM 連続動作時における接合温度解析」, 電気学会論文誌D, Vol. 134, No. 5, pp. 486-495 (2014)

-
- [8] D. Bortis, J. Biela, and J. W. Kolar, "Active gate control for current balancing of parallel-connected IGBT modules in solid-state modulators", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 36, No. 5, pp. 2632-2637 (2008)
- [9] Y. Xue, J. Lu, Z. Wang, L. M. Tolbert, B. J. Blalock, and F. Wang, "Active current balancing for parallel-connected silicon carbide MOSFETs", 2013 *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, pp. 1563-1569 (2013)
- [10] 安東正登・小暮浩史・小川和俊・河野恭彦・石川勝美: 「パワーモジュールの並列間および三相間のスイッチング損失アンバランスを低減する回路構造の開発」, *電気学会論文誌 D*, Vol. 140, No. 2, pp. 63-70 (2020)
- [11] M. Minami, H. Fukutani, S. Motegi, and M. Michihira, "Novel two-phase PWM scheme by using variable switching pause period for unbalanced three-phase inverter", *IEEE Journal of Industry Applications*, Vol. 12, No. 1, pp. 84-85, (2023)
- [12] H. W. Van Der Broeck, H.-C. Skudelny, and G. V. Stanke, "Analysis and realization of a pulse width modulator based on voltage space vectors", *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 24, No. 1, pp. 142-150 (1988)
- [13] S. Ogasawara, H. Akagi, and A. Nabae, "A novel PWM scheme of voltage source inverters based on space vector theory", *Archiv fur Elektrotechnik*, Vol. 74, No. 1, pp. 33-41 (1990)
- [14] J. W. Kolar, H. Ertl, and F. C. Zach, "Influence of the modulation method on the conduction and switching losses of a PWM converter system", *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 27, No. 6, pp. 1063-1075 (1991)
- [15] 澤田純兵・茂木進一・中村佳敬・山田正樹: 「三相電圧形インバータの出力電圧高調波により生じる磁気騒音の比較」, *電気学会論文誌D*, Vol. 139, No. 11, pp. 901-907 (2019)
- [16] 茂木進一: 「三相電圧形変換器のためのパルス電圧重畳による新しい二相 PWM 法の提案とその効果」, *電気学会論文誌D*, Vol. 138, No. 2, pp. 113-121 (2018)
- [17] H. Ayano, M. Kitada, Y. Iguchi, Y. Matsui, and J. Itoh, "Reduction of motor acoustic noise with rampwise DPWM", 2020 23rd *International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, pp. 789-794 (2020)
- 成果発表:
Shun Sato, Honoka Fukutani, and Masataka Minami, An Experimental Loss Analysis of Two-phase PWM Scheme by using Variable Switching Pause Period for Unbalanced Three-phase Inverter, *IPEC2022 Student Poster Competition*, 17-1P14, Himeji, Hyogo, Japan, May 17, 2022
- Honoka Fukutani, Shun Sato, and Masataka Minami, A Numerical Loss Analysis of Unbalanced Three-phase Inverter by using Variable Switching Pause Period Two-phase PWM Scheme, *IPEC2022 Student Poster Competition*, 17-2P11, Himeji, Hyogo, Japan, May 17, 2022
- Shun Sato, Honoka Fukutani, and Masataka Minami, Loss Analysis of Unbalance Three-phase Inverter Driven by Two-phase PWM scheme using Variable Switching Pause Period, *Proceedings of 2022 IEE-Japan Industry Applications Society Conference, Young Engineer Poster Competition, Y-4*, Sophia University, 2022/08/30. (Poster)
- 佐藤 駿, 福谷 帆香, 南 政孝, 可変スイッチング休止区間二相 PWM 法を適用したインバータの損失および温度の評価, *電気学会 産業応用部門 半導体電力変換/家電・民生/自動車合同研究会 (SPC/HCA/VT)*, SPC-22-222, HCA-22-047, VT-22-022, pp. 11-16, 東
-

京海洋大学 越中島キャンパス & web ハイブリッド,
2022年12月12日.

[投稿中] Masataka Minami, Shun Sato, and
Honoka Fukutani, Loss and Temperature
Evaluation of Unbalanced Three-Phase Inverter
Driven Two-Phase PWM Scheme by Using Variable
Switching-Pause Period, IEEJ Journal of Industry
Applications

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

人口減少社会の減災復興のための 地域ガバナンスの再編についての実践研究

大阪大学大学院人間科学研究科
准教授 宮本 匠

1. 緒言

近年、毎年のように大きな災害が日本各地を襲うようになってきた。過去 5 年の主な災害をあげても、2016 年:熊本地震、2017 年:九州北部豪雨、2018 年:大阪北部地震、平成 30 年 7 月豪雨、胆振東部地震、2019 年:九州北部豪雨、台風 15 号、台風 19 号、2020 年:令和 2 年 7 月豪雨、2021 年:令和 3 年 7 月豪雨と、毎年どこるか 1 年に複数の災害が起きていることが分かる。このように災害が頻発化、広域化することで、それぞれの被災地に関わることができる外部支援者も限定的なものになりつつある。

例えば、近年の豪雨水害におけるボランティア数について、被害件数あたり災害ボランティア(ボランティアセンターで受け入れたもの)が何人活動したのかをまとめたものをみてみよう(表 1)[1]。被害が相対的に局所的なものであった平成 29 年九州北部豪雨に対して、被害が広域化した平成 30 年 7 月豪雨や、令和元年台風 19 号ではボランティア数が少なくなっていることが分かる。また令和 2 年 7 月豪雨におけるボランティアの少なさは新型コロナウイルスの感染拡大の影響と考えられる。

一方で、行政による災害対応も、行財政改革の中で職員数が減少しこれまでのような被災者支援が行われない事態も残念ながら増加しつつある。近年の災害では「復興しない被災地」が散見されるようになってきたという指摘もあり、その背景には災害対応に十分な資源をもたない行政が、そもそも被災した事実自体を見なかったこととして放置してしまう「集合的否認」が生じていることが述べられている[2]。

このように外部支援や行政による支援が限定的なものとなる中で災害対応や災害復興をはかるときに、どのような課題が生じるだろうか。官民協働や新しい公共についての議論はこれまでも数多く展開されているし、実際に取り組まれている活動も少なくないが、地域活

表1 近年の豪雨災害における被災件数あたりのボランティア活動人数(立部・宮本、2021)

災害名	ボランティア活動人数(3 か月間のべ) (人)	住家被災件数(軒)	被災件数あたりのボランティア数(人)
平成 29 年九州北部豪雨	60, 772	3, 121	19.5
平成 30 年 7 月豪雨	238, 567	50, 470	4.7
令和元年台風 19 号	193, 436	101, 673	1.9
令和 2 年 7 月豪雨	43, 154	43, 154	2.6

動はともすれば、参加者層に偏りが生じることが多く、活動が地域社会全体に広がりにくかったり、活動テーマ自体の広がりに限界を抱えることが多い。そこで、本研究では、災害によって否応なく突きつけられた地域課題に対して、災害がなければ関わってこなかったような人々が台頭し、集まり、新たなグループやネットワークを形成して活動を行っている事例に着目する。本稿では対象として、本稿では平成 30 年 7 月豪雨(以下、西日本豪雨)で被災した広島県坂町の事例から、主に住民組織のあり方に焦点をあてて考察したい。住民組織を対象とした既往研究では、既存の自主防災組織や自治会による防災活動および災害対応に関する事例研究がなされており、組織の平時の活動や、活動を通じた住民同士のつながりの構築の重要性等が示唆されている[3、4]。本稿では、このような平時と災害時の

連続性という観点を考慮しつつ、既存の住民組織の活動だけでなく、長期的な復興の中で新たに立ち上げられた住民組織にも着目する。両者の関係やダイナミズムを分析することで、災間の災害復興における示唆を考察していきたい。

2. 調査対象

研究対象は、2019年8月豪雨及び2021年8月豪雨の被害にあった佐賀県武雄市と、2018年の西日本豪雨の被災地である広島県坂町である。佐賀県武雄市は、佐賀県の西部に位置する市であり、人口47,034人、17,801世帯である(2022年10月1日現在)。2006年3月に、旧武雄市、山内町、北方町が合併して誕生し、9つの町(武雄町、橘町、朝日町、若木町、武内町、東川登町、西川登町、山内町、北方町)で構成されている。2019年8月の大雨によって、武雄市では六角川が氾濫し、死者3名、全壊2棟、大規模半壊34棟、半壊712棟、一部破損(浸水以外)14棟、床上浸水202棟、床下浸水332棟の被害が出た[5]。主に北方町、朝日町に大きな被害が出ており、その他の町にも局所的な被害が発生した。多くの家が半壊の被害となったことで、リフォームをして生活をするという選択をされた被災者が多く、工業者が足りないなどの課題もあったものの、2021年8月には多くの方が自宅に戻り生活を再開させていた。

こうして、落ち着いた生活を取り戻しつつあった被災地に再び浸水被害をもたらしたのが2021年8月の大雨である。2021年8月の大雨では、六角川が大規模に氾濫はしなかったものの、六角川の排水機能を上回る大雨が降ったため、各所の排水ポンプが停止し多くの浸水被害をもたらした。浸水被害として大規模半壊87棟、半壊832棟、一部損壊6棟、床上浸水96棟、床下浸水390棟の被害が出ており、2年前よりも被害件数が増加している[6]。2019年よりも浸水した水位が高かったという家も多く、甚大な被害をもたらした。被災エリアも2019年とほぼ同一であり、北方町や朝日町で多くの被害が出たほか、2019年は床下浸水が多かった橘町

でも床上浸水の被害が数多く発生した。

広島県安芸郡坂町は、広島市安芸区と呉市に隣接している町である。「坂地区」、「横浜地区」、「小屋浦地区」の3つの地区から構成されている。高い交通利便性から広島市や呉市のベッドタウンの性格ももちつつ、海と山に囲まれた自然豊かな地域である。総人口で見ると12,943人、高齢化率は29.6%と、それほど高齢化が著しく進んでいるようには見えないが、実は地区別で見ると大きく差がある。町の中心部であり、海面の埋め立て地に、子育て世代向け定期借家住宅として整備された公営の平成ヶ浜住宅や、多数の民間の戸建て住宅やマンションが建設されている坂地区の高齢化率は25.5%と比較的低いのに対し、横浜地区は32.3%、小屋浦地区は40.2%と高い高齢化率を示している。ここからわかることは、坂町は、若年世帯の新規移住者が比較的多いような都市的な坂地区と、伝統的な共同体の色彩の濃い小屋浦地区のような地域が混在していることである。

このような地域を西日本豪雨が襲った。坂町にもたらした被害について、坂町土砂災害対策有識者委員会がまとめた報告を参考に簡単に紹介したい[7]。坂町に限らず、広島県の山地は、広島花こう岩という岩石からできている。この花こう岩は長い間、雨や風にさらされると「マサ土」と呼ばれる砂のような土に変化する。この「マサ土」は水分を含むと非常にもろく崩れやすい性質をもっている。このような地質的特徴をもつ坂町を豪雨が襲った。

7月5日から降り始めた雨は、7月6日5時40分に大雨警報の発令に至り、その後、断続的に降雨が続いた。雨が急激に激しさを増したのは、6日夕方からで、坂町に隣接する呉市天応観測所では6日18時50分から19時50分に1時間最大の58mmの雨量が、そして6日6時から7日6時の24時間に305mm、5日の降り始めから8日までの累加雨量459mmが記録されている。坂町では、6日15時に「避難準備・高齢者等避難開始」を発令、指定避難場所を開設、17時35分の土砂災害警戒情報を受けて17時40分に「避難勧告」を発令、さらに19時40分の大雨特別警報を受けて「避難指

示」を発令したが、18時45分ごろ横浜地区でがけ崩れが発生、19時25分ごろには小屋浦地区で土石流が発生と、19時前後から町内各所で土砂崩れや土石流が発生し、土砂や流木等によって閉塞した河川から水があふれだし、大雨特別警報を前に、すでに町内全域で甚大な被害がもたらされていた。

この豪雨により、坂町では2021年8月4日時点で、死者20名(うち災害関連死が4名)、行方不明者1名、重傷者4名、軽傷者8名の人的被害が発生した[8]。罹災証明交付件数に基づいた家屋の被害は、全壊が293件、大規模半壊が483件、505件であった。特に、土石流の発生した小屋浦地区に甚大な被害が生じた。

3. 災害後の対応

武雄市では、発災後に武雄市社会福祉協議会を中心に、災害ボランティアセンターが設立されたのだが、武雄市災害ボランティアセンターが受け入れ態勢の限界があり、1日200名以上のボランティアの受け入れは困難と判断したため、武雄市災害ボランティアセンターでは受け入れきれない災害ボランティア等の外部支援の受け入れ窓口として、市民有志の民間の災害ボランティアセンター「おもやいボランティアセンター」が設立された。「おもやい」という言葉は、「思いやり」とは全く別の意味で、「舩(おもや)う」を語源とした佐賀県の方言で、「ともに」、「一緒に～する」、「わけあう」、という意味がある。例えば、子どもたちに対して「お菓子をおもやいしなさい」というと、「お菓子を分け合いなさい」という意味となる。団体としての「おもやい」には、災害時に大変な思いをしている被災者と苦労を「おもやい」し、地域の復興を「おもやい」しながら目指すという意味が込められている。

「おもやいボランティアセンター」(以下、「おもやい」)に参加した人々は、実に多様である。代表は、災害支援NPOでの勤務経験があり、10年前に武雄市に移住し寺の住職になった男性である。副代表は、地元の工務店に勤務しつつ、市民活動に災害前から広くかかわ

ってきた女性だ。ほかには、水害時に転職活動中でボランティアに参加したことがきっかけに「おもやい」に参加した人、コロナ禍で失業中だった人、元青年海外協力隊だった人、子育て団体を主宰していた人などがいる。このように、災害支援の経験がある人もいればない人もいるし、もともと武雄市に長く暮らし市民活動に参加してきた人もいれば移住者もいる。それぞれ異なる関心、専門性を持っている。このような多様性、ハブリッド性を持つ人々が集まっているのが「おもやい」の特徴である。これら多様な人々が活動に参加することで、「おもやい」ではさまざまな活動を水害後に展開することができた。それをまとめたものが図1である。

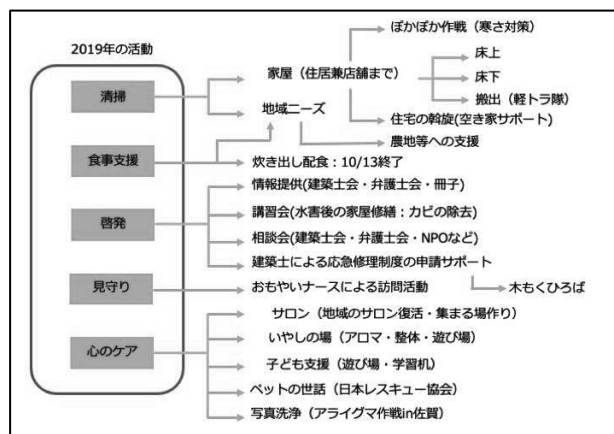


図1 2019年の「おもやい」の活動[9]

一方で、坂町の災害対応で特筆すべきは、「住民協」と呼ばれる住民組織の活躍である[1]。「住民協」とは、「住民福祉協議会」の略称である。戦後、国民健康保険等の社会福祉事業を展開するにあたり、地域住民自身が福祉事業を担うための主体として、1960年代前半から設立されるようになった。現在坂町には17の住民協が存在する。住民協は、坂町と坂町社会福祉協議会からの補助金及び住民からの会費で運営されており、おおよそ地域での自治会に相当する。活動は、伝統行事の継承活動(祭り、盆踊り、とんどなど)、地域の交流活動(運動会、ふれあいサロンなど)、環境維持活動(遊歩道・河川・海岸の清掃等)、安全活動(避難訓練、消火栓訓練、防犯パトロールなど)を行っている。

この度の豪雨災害における住民協の特徴的な取り組みとして、災害ボランティアセンターとの連携がある。被災者からのニーズと災害ボランティアのマッチングを

行う災害ボランティアセンターでは、災害直後は、被災者からの要請が少なく、せっかくな駆けつけたボランティアが活動できずに被災地を後にしてしまうことが少なくない。これはニーズがないわけではなく、そもそもボランティアセンターができたことを知らない、ボランティアに何を頼めばよいのかわからないなど、災害ボランティアセンターと被災者の間で十分なコミュニケーションができていないことに起因する問題である。そのため、災害ボランティアセンターの運営には被災地域住民との連携が欠かせない。

坂町社会福祉協議会が設置した災害ボランティアセンターである坂町災害たすけあいセンター（以下、たすけあいセンター）では、各地区のボランティアへの依頼のとりまとめとボランティアの受け入れを住民協に担ってもらうこととした。というのも、被害が広域に及んだ西日本豪雨では、経験豊富な外部支援者が分散してしまい、災害ボランティアセンターの運営を支援する外部人材が不足していた。そこで、地域住民が住民協を通してボランティアへの依頼と受け入れを行うこととなった。実際にどのように依頼をとりまとめるかは、それぞれの住民協の役員に委ねられていたため、新興住宅地等でもともと住民協の中での結びつきが強くない地域ではうまく機能しなかったり、住民協に属さない被災世帯にボランティアが派遣されないといった課題も見られたが、住民にとって身近な住民協が介在することで丁寧なボランティアのコーディネートも行われた。さらに、地域の事情に詳しいとはいえ、住民協も災害対応や災害ボランティアの受け入れは初めての経験である。そこで、被災地内外の社会福祉協議会の職員や外部の民間団体が住民協のサポートに入った。地域住民との間に住民協が存在することで、外部支援者のサポートも円滑に進んだ。

このように、豪雨直後の坂町における災害対応では、住民協が大きな働きをした。このような働きは、地区内での共同体的な強い結びつきが発揮されたためだと言える。しかし、住民協の活動はあくまで地区内での活動にとどまり、被災者が仮設住宅に入居したり、地区外に転居したりするようになると、その支援にまで住民協

が動くことは見られなくなった。

つまり、地区内で発生した水害という事態に対して、既存の住民組織である住民協は平時の機能を拡張させて災害対応に力を発揮した。しかし長期的な復興過程において、それぞれの地区という地理的空間を超えた被災住民支援や、新たなコミュニティ形成の問題について、住民協自身がそれらの問題に柔軟に対応するには至らなかった。

長期的な復興過程において、地理的な境界を超えて活動するために設立されたのが、住民有志による「NPO 法人 SKY 協働センター」（以下、「SKY」）だった。「SKY」が設立された背景には、災害直後から継続的に外部支援に入った兵庫県立大学大学院減災復興政策研究科の存在がある。兵庫県立大学の教員と学生有志は、坂町において災害ボランティアセンターの運営人員が不足しているという情報をもとに、「兵庫県立大学減災復興政策研究科災害支援チーム」を発足させ、7月13日から9月10日までの60日間、延べ138名が常駐型で支援を行った。たすけあいセンターより、避難所の環境が劣悪なため、その環境改善や避難所でのボランティアの受け入れをしてほしいと依頼されたため、避難所での活動が支援の中心となった。

常駐型支援を終えた9月10日以降は、応急仮設住宅や、みなし仮設として町有住宅に入居した被災者への支援活動を月に1～2回訪問して実施した。2020年3月ごろから、新型コロナウイルスの感染拡大により、兵庫県から大学院生が訪問することが難しくなった。時期を同じくして、2020年3月、災害公営住宅が町内各地区に合計85戸建設された。そのため、ちょうどこのころは仮設住宅から災害公営住宅へと引っ越しをする被災者が多いタイミングだったが、その支援を行うことができなかった。代わりに、坂町の地元のボランティアらが毎日のように引っ越しの支援を行った。この地元のボランティアの一人が「SKY」の代表者となった男性だ。

この男性は、坂地区在住で、地区の住民協役員であり、消防団の副分団長も務めていた。豪雨の際は消防団員として救助活動などにかかわり、その後はたすけあいセンターを通じて、週末にボランティア活動を行っ

ていた。ボランティア活動にかかわって気づいたことは、たすけあいセンターにやってくるボランティアは町外の人ほとんどであることだった。坂町の問題に、地元の住民の参加が少ないことにもどかしさを感じた。町外のボランティアがしていることは、本当は坂町の人がいなければならぬ問題ではないかと考えた。そこで、兵庫県立大学からボランティアとして現地に通っていた人々と相談し、結果的には住民有志の「SKY」を立ち上げるようになった。

「SKY」は新たに立ち上がった坂町住民を中心とした組織であるが、メンバーの多くはこれまで住民協のメンバーとして活動してきた人々である。だから、「SKY」の活動は、これまでの人間関係を活用し、住民協や坂町行政と緊密に連携し、細やかに調整しながら行われた。例えば坂町の小屋浦地区にコミュニティ・ハウスを設置する活動があったのだが、この際も、あくまで主体は小屋浦地区の組織とし、「SKY」はその支援を行うという配慮がなされていた。

このように、坂町の災害復興では、状況が災害時から平時へと移行するとき、既存の住民組織や行政が生活再建後に生じる活動に十分に働きかけられず、また外部からの支援にも限界が生じていた。そこで、これまで既存の住民組織の中で活動し、行政とも連携していた住民が新たな住民組織を立ち上げることで、災害復興の中でエアポケットのように生じてしまう新たな問題を、既存の住民組織や行政の働きかけを促したり、それらの活動を補完しながら、解決を試みた。その問題を新たな住民組織だけで担うのではなく、坂町内の様々なアクターとの協働で解決しようとしている点に坂町の災害復興の特徴がある。このような坂町の災害対応における住民組織の活動から、今後の災害復興に向けた示唆を考察したい。

4. 考察

私たちはこれからますます頻発化し、広域化し、激甚化する災害多発時代を生きることになる。さらに、このような時代を日本社会は社会資源が縮小するという

右肩下がりの状況で迎えることになる。これらの前提は、阪神・淡路大震災以降の災害対応の前提を変化させると考えられる。災害が頻発化し、広域化すると、西日本豪雨における坂町がそうであったように、外部支援者がそれぞれの被災地に分散してしまうことになる。これまでのように経験豊富な外部支援者が、さまざまな外部資源を被災地につなげながら支援を展開することが難しくなる。兵庫県立大学のように、常駐型の外部支援者が存在することで外部支援のネットワークの結節点となり、支援が拡大していくことも困難になるだろう。また、人口減少に伴って行政機能も縮小している。武雄市では、社会福祉協議会が受け入れ態勢の限界から、十分な外部支援を受容することができないと初めから宣言されていた。坂町においても、災害公営住宅が建設された後のコミュニティ形成は住民に委ねられることになり、行政がそれ以上の関与を積極的に行うことはなかった。外部支援や行政の対応が限定的になる中で、被災住民自身による災害対応の比重が自然と増していくだろう。

これまでの住民組織についての支配的な見方はこうだ。町内会等の伝統的な地縁組織は、高齢化も進み、加入率も低く、かつてのように機能しなくなっている。だから、それに代わるような新しい主体が必要だ。そこで阪神・淡路大震災以降に台頭してきたのが、NPO法人等の新しいアソシエーション(association)だ。ここで前提となっているのは、社会学の古典として、テンニースが社会を主として構成する社会集団の類型をグマインシャフトからゲゼルシャフトへの移行として提示したように、伝統的な地縁共同体(communitiy)から、アソシエーションへの移行である。確かにこのような傾向自体があることは否めないだろう。しかし、これまでのような分厚い外部支援が期待できなくなる状況の中で、被災者自身による災害対応の比重が増すのなら、古くてもう機能しないように思われているような従来の住民組織にも、あらためて焦点を当てて、その得意分野で活動できるような環境を準備していくことも重要ではないだろうか。

例えば、坂町の事例から明らかになったことは、社

会資源が縮小する中での災害多発時代においては、素朴に伝統的な地縁共同体からアソシエーションへの「移行」とみるのではなく、従来の住民組織と、新しいアソシエーションの共存や、協働、場合によっては混淆を考えていく方がよいということである。住民協は地理的な境界を超えられない限界を抱えつつも、地域と外部者の媒介となり、直後の支援活動を円滑なものにした。住民協の限界を感じた人々によって立ち上げられた「SKY」も、コミュニティ・ハウスの設置の際に見られた配慮のように、住民協の存在を否定するわけではなく協力しながら活動をしている。また、「SKY」のメンバーは、NPO 法人を立ち上げた後も、住民協や消防団等の住民組織における活動も続けている。このような「混淆」は、武雄市における「おもやい」の構成員の多様な背景や、それをもとに展開されたさまざまな活動からも見て取ることができる。

これらの事例を踏まえて、伝統的な地縁共同体の限界を乗り越えるために設立されるアソシエーションに求められることは、地縁共同体を否定するのではなく、積極的に協力し合いながら、地域の中の資源が徹底的に活用されるように働くことである。衰退しつつある伝統的な地縁組織も重要だし、NPO のような新たな主体も大切だ。さらに、平時には災害対応のために活動するとは想定されていないかもしれないような趣味のサークル活動のように、地域内の多様なつながりを今一度洗い出しておくことが、災害への備えとしての地域防災にとって今後ますます重要となっていくと考えられるし、災害対応の際は既存概念にとらわれずにこれらの組織、人々が地域内で協働していくことが求められていくだろう。「おもやい」や「SKY」のようなアソシエーションはこの協働を進めていくための媒介となったり、協働の場になったりすることが期待されている。

このような新しい協働は、住民組織の中でだけでなく、地域と行政の関係も変化させるはずだ。行政の下部組織としての性格を濃厚に持つ伝統的な地縁組織が、これまで取り組んでこなかったような活動をしたり、NPO のような新たな主体と協働するなら、それは自然と行政が取り組んできた領域と地域住民が取り組んできた領

域の境界の再考につながるだろう。つまり、今後の災害復興においては、住民組織の再編だけでなく、広い意味での地域のガバナンスの再編がはかられるのだといえよう。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました

参考文献:

- [1] 立部知保里・宮本匠 既存の住民自治組織の災害時における役割に関する研究、日本災害復興学会論文集、18(2021)45-57.
- [2] 宮本匠 人口減少社会の災害復興の課題—集合的否認と両論併記、災害と共生、3(2019)11-24.
- [3] 岡西靖・佐土原聡 地域防災力向上のための自治会町内会における地域コミュニティと災害対策に関する調査研究—横浜市内の自治会町内会を対象としたアンケートに基づく考察、日本建築学会計画系論文集、71(2006)77-84.
- [4] 柿本竜治・吉田護 自主防災組織の事前の災害への備えと災害時の活動の関係性—2016 年熊本地震時の熊本市の自主防災組織の活動状況の分析、都市計画論文集、54(2019)1086-1093.
- [5] 佐賀県 令和元年佐賀豪雨(令和元年 8 月 27 日からの大雨)による被害状況等(令和 2 年 9 月 10 日 15 時現在) (2022)
- [6] 佐賀県 令和 3 年 8 月 11 日からの大雨による被害状況等をお知らせします(8 月 8 日 17 時 00 分現在) (2022)
- [7] 坂町土砂災害対策有識者委員会:平成 30 年 7 月豪雨災害時の坂町における避難対応等の検証と今後の適切な避難行動の支援に向けた提言 (2022)
- [8] 広島県危機管理課 平成 30 年 7 月豪雨災害による人的被害について (2022)
- [9] 頼政良太 災害時の多様なボランティアのあり方についての研究 兵庫県立大学大学院減災復興政策研究科博士論文

歯科パノラマ X 線画像と人工知能による自然災害時の 身元不明遺体の人定システム開発

近畿大学病院 歯科口腔外科
教授 榎本 明史

1. 緒言

歯科情報は個人の特徴を示し、かつ腐敗しにくく、死後においても安定しているため、身元不明の個人の特定が必要な場合、法医学・法歯学の分野でも効果的な情報ツールとして扱われています¹⁻³。

家族に何も言わずに家を出て、私物や身分証明書を残さずに亡くなった身元不明遺体は、日本国内に約 2 万件存在し、年々その数は増加しています。全国の警察に報告される行方不明者の総数は、年間約 10 万人程度であり、ほとんどは早期に生存が確認されて特定されますが、毎年約千体程度の遺体が「身元不明遺体」として蓄積されています。

さて近年、日本では地震や豪雨などの大規模災害が多発しています。2011 年の東日本大震災では、歯科医師の多大な努力により、多くの遺体が歯科チャートを利用して確認されました。被災都道府県を含む全国歯科医師会の延べ 2,600 人の歯科医師が、5 ヶ月間で約 8,750 体から歯科所見を収集し、個人の特定に大きく尽力しました。日本政府は、数十年以内に発生が懸念される南海トラフ地震が発生した場合、最悪の場合、推定死者数は 32 万人を超え、経済被害は 220 兆円を超える試算しています⁴。

身元不明者の個人の人定依頼の実施のほとんどは歯科施設にて行われます。この人定において、実際の作業は人力によるもので多くの時間と労力が必要となっています。死亡した個人を特定する必要がある場合、生前と死後の歯科情報を比較

する必要がある、したがって、個人の死後の歯科チャートは歯科医が個々の死体から取得する必要があります。得られた歯科チャートは、その後、可能性のある他の個人と比較するために生前の歯科カルテなどの資料と照合されます⁵。従来のこのシステムには、いくつかの問題が挙げられています。まず、生前の歯科カルテとの比較は人海戦術で行う必要があります、非常に労力が伴います。第二に、生前の歯科カルテは経時的に歯科治療により歯科チャートが変化していくため、歯科治療により生前の歯科チャートを更新する必要があります。第三に、遺体の死後の歯科チャートの取得も手作業で作成されるため、これもまた労力のかかる仕事となります。

これらの問題に対処するために、歯科パノラマ X 線写真 (PR) を使用した自動個人識別ツールの研究が近年なされています⁶⁻¹⁰。しかしながら、検証には時間がかかり、まだ十分な識別率を示すことができていません¹¹。

そこで、私たちは本研究で PR と深層学習手法のみを用いた自動識別システムの開発に取り組み、このシステムにより非常に迅速な識別と良好な識別率をもたらすことを可能としました。

2. 方法

本研究には、1,663 人 (年齢の中央値は 48 歳 (17~85 歳)) からの 4,966 の PR を使用しました。PR を含むデータセットは、複数の地元の歯科医院から提供していただき、本研究は当学の倫理審査委員会によって承認 (R02-319) されています。

(データセット)

PR 検査は、パノラマ X 線撮影機器（旭レントゲン（京都）あるいは、モリタ（大阪））を使用し、画像は JPEG 形式でダウンロードされ、フィルタリングのもと、Matlab バージョン R2021a（MathWorks®、(マサチューセッツ州、米国)）を使用して研究を実施しました。歯の特徴を抽出するために、すべての PR は 2800×1500 ピクセルにスケールリングおよびトリミング後、画像の露出過度のエッジの削除処理をしています。

(深層学習手順)

深層学習システムは、GeForce RTX 2060 SUPER グラフィックカード（NVIDIA、(カリフォルニア州、米国)）を使用して実施しました。ディープラーニングアーキテクチャは、Vgg16、Vgg19、ResNet50、ResNet101、および EfficientNet のニューラルネットワークを転移学習として使用し、画像一致の確率（一致確率）を計算するように設計しました。20~500 エポックの学習回数で学習を実行し（バッチサイズ=16）、トレーニングフェーズの画像セット（トレーニングデータ）は 4,966 枚の画像のうち 3,303 枚を使用しました。

(モデルの性能評価)

評価のために、データベース内の 1,663 人のすべて（トレーニングデータとして使用していない 1,663 個のテストデータ）にて検証を行い、検証とする各 PR が、データベース内の 1,663 のラベルのすべてと特定できるかどうかを比較検討しました。全ラベルから 1 つの候補ラベルのみを選択して精度検証を行っています。

この検証は、各ラベルには数枚の画像しか含まないが、ラベル数は多数であるモデルであるため、Precision を優先してモデル精度を検討しました。指標の計算は次の通りです。

Precision (positive predictive value) = TP (true positive)/(TP (true positive) + FP (false positive))。Precision 曲線は、単一の指数関数 $f(t)$

$=\sum_{i=1}^n A_i(1-e^{-(t/\tau)^a})+ C$ (C は定数値、A は振幅係数) を使用して適合させました。

3. 結果

(深層学習の所要時間)

トレーニングデータをモデルデータセットにインポートするのに必要な時間は約 140 秒でした。これらのモデルを使用して学習プロセスの 200~500 エポックを実行して、学習モデルを作成するために必要な時間は 3~6 時間となりました。テストデータセットを学習モデルに適応させ、PR のラベルを検出する時間は約 15 秒で同定が可能でした。

(深層学習システムの診断性能)

トレーニングデータセットに含まれていない 1,663 の PR テスト画像データを使用して、すべてのモデル (Vgg16、Vgg19、ResNet50、ResNet101、および EfficientNet) での精度を図 1 に示します。

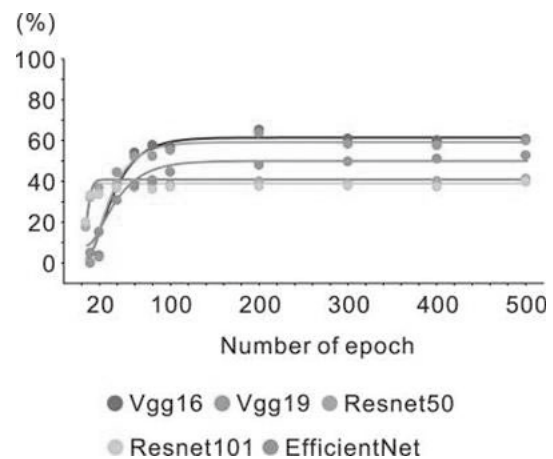


図 1 各モデル (Vgg16, Vgg19, ResNet50, ResNet101, and EfficientNet) の精度曲線を示す。

エポック数の増加に伴い、すべてのモデルで精度が向上し、モデルの学習曲線は、100~200 エポック後に徐々に減衰し、横ばいとなる形になりました。最良の CNN モデルは Vgg16 で、200 エポッ

クにて 65.6%の精度を示しました。Vgg16 のパフォーマンスについては、画像上の歯の特徴量が少ない個人でもうまく識別することができるものでした。図 2 に示すように、抜歯により歯を失った個人が正常に識別できたことを示しています。一方、図 3 は歯の喪失による変化が非常に大きな識

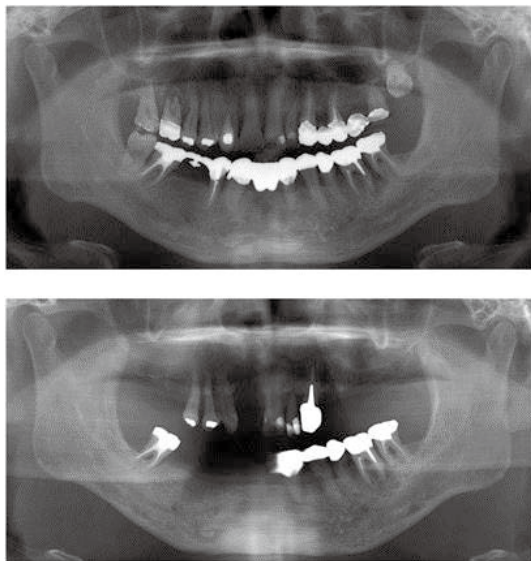


図 2 個人識別が正しく実行できた症例を示す。上下の 2 画像に歯列に変化があっても正しく識別できている。

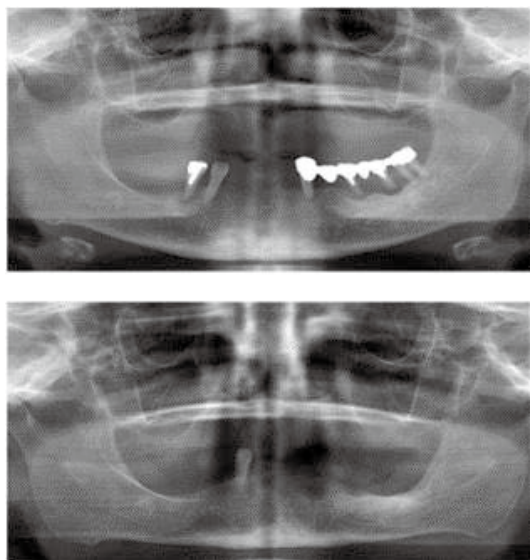


図 3 個人識別が正しく実行できなかった症例を示す。2 画像に大きな歯列の変化があったことが原因と考える。

別に失敗した例を示しています。

信号処理時間は 1 画像あたり 5~10 秒でした。エポックの数が増えるにつれて、精度も上がり、その後は徐々に頭打ちとなっています。

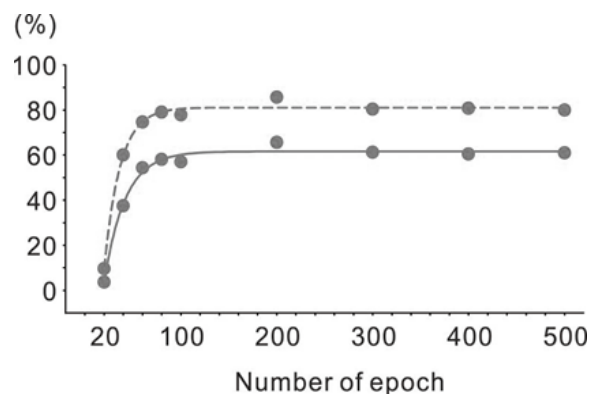


図 4 Vgg16 を使用した Top-1 (solid line) と Top-10 (dotted line) Precision カーブを示す。

次に Top-N Accuracy の概念を利用し、候補ラベルでトップ 10 候補の一致率を検討し、結果の精

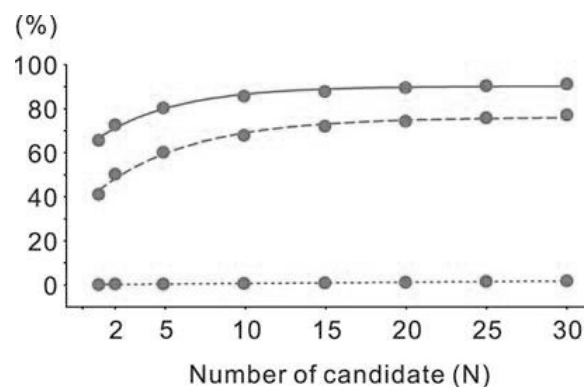


図 5 異なる最適化アルゴリズムを使用した Vgg16 を使用した Top-N (dotted line) Precision カーブを示す。上から SGD、Adam、RMSprop となる。

度曲線を図 4 に示しています。精度は 200 エポックで 85.7%になりました。つまり、このモデル

では、5～15 の候補ラベルのもとでは、約 80～90% の一致率を示したということです。さらに 200 エポックのこのモデルを使用して、SGD、Adam、RMSprop の3つの最適化アルゴリズムを使用して一致率を比較しました。図 5 はこれらの最適化アルゴリズムの一致率を示し、SGD が最適な最適化アルゴリズムとして有効となる結果となりました。

4. 考察

本研究では深層学習手法を使用して PR を使用し、個人自動識別のモデルを作成しました。過去の研究では、約 24,500 人の個人の PR による歯の特徴をエンタリーし、SURF ソフトウェアでのモデルで優れた一致率が示されました⁹⁻¹¹。しかしながら、これらの研究ではテスト識別の数は 100 人未満に制限されており、部分的な評価となっていました。本研究では、データ取得された全ラベルの 1,663 人のすべての個人に対して識別テストを実行しました。

Vgg16 は他のより新しい CNN モデルである Vgg19、ResNet50、ResNet101、および EfficientNet よりも良好の精度を示しました¹²。このニューラルネットワーク Vgg16 は、Simonyan と Zisserman によって深層学習ニューラルネットワークとして提案されたもので、13 の畳み込みニューラルネットワークと 3 つの全層ニューラルネットワークを組み合わせたものです。この Vgg16 は、ディープラーニングシステムでの歯科用パノラマ画像の使用に適したモデルである可能性が高いようです。

さらに本研究のデータセットでは、Top-N Accuracy にて予測結果を取得し、一致率は、5～15 の候補ラベルで約 80～90% となりました。したがって、このモデルの微調整を追加することで、モデルのパフォーマンスを向上させることができ

ると考えます。実際の歯牙鑑定においても 10～15 例程度の歯牙鑑定による個体識別は適切に問題なく行うことができると考えます。また、本モデルでは、歯の特徴量が少ない個人を正常に識別することができました。以前の研究では、歯が数本しかない症例においては識別のための十分な特徴を示さないということから識別困難でした。また、生前と死後の PR 間の補綴物や抜歯による歯科チャートの変化により識別が困難ともなっていました。しかしながら、本モデルは、深層学習の手法を使用して良好な識別精度を持つことができました。

もう 1 つの重要な成果は、計算時間が大幅に短縮されたことです。過去の SURF モデルシステムを使用した場合、約 44,000 の PR に対して各 PR のマッチングを行うために 1 個人の個人に付き数時間を必要としていましたが、本モデルでは 1 個人あたり 3,303 の PR 比較の計算時間は 5～10 秒でした。これは中央処理装置 (CPU) の代わりにグラフィックスプロセッシングユニット (GPU) システムを使用したディープラーニングモデルの開発ができたためです。言うまでもなく、より高速なコンピューター処理ユニットを使用すれば、もっと信号処理時間を大幅に短縮することができます。

死後の歯科パノラマ X 線 (PR) 撮影は身元不明の遺体を特定するのに非常に効果的です。遺体から PR を取得する際に、適切な咬合面を取得し、タオルなどを使用して頭を正しい位置に保つこと撮影が可能となります。つまり、死後の PR 画像撮影は個人識別のための効果的なツールとなると考えます¹³。

患者の歯科情報は、個々の歯科医院や病院にて登録されるため、これらの情報のデジタルによる一元管理ができれば、大災害時などの身元不明の遺体の個人特定に非常に役に立つことが考えられます。大学は災害やさまざまな犯罪が発生した

場合に、地域社会のニーズに対応するためにさまざまな知識と専門知識を総合的な能力で提供する必要があります¹⁴。今後、地域の歯科医師会、警察、行政などと連携し、この識別システムを有事に役立てることができるよう活動していきたいと考えております。

5. 利益相反

本研究において提示する利益相反はありません。

6. 謝辞

本研究は、公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の 2021 年度研究助成（防災科学）による支援のもと実施いたしました。ここに深く感謝いたします。

7. 参考文献

1. Miki Y, Muramatsu C, Hayashi T, et al. Classification of teeth in cone-beam CT using deep convolutional neural network. *Comput Biol Med* 2017;80:24-9.
2. Adams BJ. The diversity of adult dental patterns in the United States and the implications for personal identification. *J Forensic Sci* 2003;48:497-503.
3. Sweet D. Why a dentist for identification? *Dent Clin North Am* 2001;45:237-51.
4. Disaster management in Japan. https://www.bousai.go.jp/jishin/nankai/nankaitrough_info.html: 2019. [[Date accessed: 2022 Oct 08, 2022]]
5. Forrest AS. Collection and recording of radiological information for forensic purposes. *Aust Dent J* 2012;57 Suppl 1:24-32.
6. Mahdi FP, Motoki K, Kobashi S. Optimization technique combined with deep learning method for teeth recognition in dental panoramic radiographs. *Sci Rep* 2020;10:19261.
7. Muramatsu C, Morishita T, Takahashi R, et al. Tooth detection and classification on panoramic radiographs for automatic dental chart filing: improved classification by multi-sized input data. *Oral Radiol* 2021;37:13-9.
8. Ortiz AG, Soares GH, da Rosa GC, Biazevic MGH, Michel-Crosato E. A pilot study of an automated personal identification process: applying machine learning to panoramic radiographs. *Imaging Sci Dent* 2021;51:187-93.
9. Matsuda S, Miyamoto T, Yoshimura H, Hasegawa T. Personal identification with orthopantomography using simple convolutional neural networks: a preliminary study. *Sci Rep* 2020;10:13559.
10. Heinrich A, Guttler FV, Schenkl S, Wagner R, Teichgraber UK. Automatic human identification based on dental X-ray radiographs using computer vision. *Sci Rep* 2020;10:3801.
11. Heinrich A, Guttler F, Wendt S, et al. Forensic odontology: automatic identification of persons comparing antemortem and postmortem panoramic radiographs using computer vision. *Rofo* 2018;190:1152-8.
12. Kim YH, Ha EG, Jeon KJ, Lee C, Han SS. A fully automated method of human identification based on dental panoramic radiographs using a convolutional neural network. *Dentomaxillofac Radiol* 2022;51:20210383.
13. Ohtani M, Oshima T, Mimasaka S. Difficulty in taking panoramic radiographs of corpses in a recumbent position. *Res Pract Forens Med*

2020;63:87-96.

14. Aoki T, Ito K. What Is the role of universities in disaster response, recovery, and rehabilitation? Focusing on our disaster victim Identification project. *Ieee Commun Mag* 2014;52:30-7.

大規模災害後の公平性を担保したインフラネットワーク復旧モデル

大阪大学大学院工学研究科
特任講師(常勤) 坂井 勝哉

1. はじめに

災害発生後、インフラネットワークが破壊されると、元の状態に復旧するまで累積的な損失 (resilience loss) が生じることとなる。大規模災害が発生した後、限られた資源制約の下、ネットワークを戦略的に復旧させるためにあらかじめ計画を立てておくことは重要である。復旧計画において、resilience loss を最小化することは、効率性の観点では最適化といえる。しかし、公平性の観点からは必ずしも良いとはいえず、合意形成の観点から計画を策定することは重要である。

本研究の目的は、災害後のネットワーク復旧計画のための公平性の枠組みを構築し、インフラネットワーク復旧問題の特徴を公平性の観点から明らかにすることである。

2. モデル

本研究では、以下の問題を考える。

- 災害により、すべてのネットワークリンクが破壊され、交通に支障が出る。
- ネットワークのリンクを回復する順序を決定する戦略を決める。
- Resilience loss を消費者余剰損失の累積合計として定義する。
- 各起終点ペアの交通費用は、その最短経路の長さで定義する。

効率的な戦略として、消費者余剰を最大化 (resilience loss を最小化) するモデルを式(1)に示す。

$$\max_{\mathbf{o}} z = \int_0^T \left\{ \sum_{rs} \delta_{\mathbf{o}(t)k}^{rs} \left(\int_0^{D_{rs}(C_{rs}(\mathbf{o}(t)))} D_{rs}^{-1}(D) dD - C_{rs}(\mathbf{o}(t)) \cdot D_{rs}(C_{rs}(\mathbf{o}(t))) \right) \right\} dt \quad (1)$$

平等な戦略として、都市間の消費者余剰損失の最大値 (θ_{max}) と最小値 (θ_{min}) の差を最小とするモデルを式(2)に示す。

$$\min z = \theta_{max} - \theta_{min} \quad (2)$$

最適化モデルとして、効率性と平等性の目的関数を重みづけパラメータ α で連結したものを式(3)に示す。

$$\max_{\mathbf{o}} z = \int_0^T \left\{ \sum_{rs} \delta_{\mathbf{o}(t)k}^{rs} \left(\int_0^{D_{rs}(C_{rs}(\mathbf{o}(t)))} D_{rs}^{-1}(D) dD - C_{rs}(\mathbf{o}(t)) \cdot D_{rs}(C_{rs}(\mathbf{o}(t))) \right) \right\} dt - \alpha(\theta_{max} - \theta_{min}) \quad (3)$$

公平性の定義として、本研究ではパレート改善の概念を導入する。パレート改善の定義は以下の式(4)の条件である。

$$\tau_i - \varphi_i \geq 0 \quad \forall i \in I \quad (4)$$

ここに、 τ_i はランダムにリンクを復旧した場合のノード i の消費者余剰の resilience loss であり、 φ_i は提案戦略によるノード i の消費者余剰の resilience loss である。

全てのリンク順序を定める確定的モデルは、最後に接続されるノードが不利になることから、パレート改善が達成できない。逆に、一部のリンクに優先順位を与え、残りのリンクは確率的に順序を決める確率的モデルはパレート改善を達成できる可能性がある。

3. 数値シミュレーション

本章の数値シミュレーションを行うにあたり、以下の仮定をおく。需要関数は最大潜在需要が D_0 であり45度の傾きの線形関数とする。リンクパフォーマンス関数について、混雑は考えないものとして一定の旅行時間であり、旅行費用 C_{rs} は最短経路のリンク長によって定義されるものとする。

3.1 Hub and Spokes ネットワーク

まずは図 1 に示すようなネットワークを用いる。式(3)の最適化モデル(MIP)を考える。最適化のフレームワークで効率性と平等性の重みを変えて出力した結果を図 2 と図 3 に示す。効率性と公平性との間でトレードオフが確認された。いずれの戦略を取ったとしても、平等性を優先すると効率性が低下し、逆に、効率性を優先すると平等性が低下することが示された。

次に、公平性を担保する戦略(パレート改善を達成する戦略)について考える。図 4 で示すように、大都市に関連するいくつかのリンクのみを優先する戦略は、パレート改善を達成するのに効果的であることが示された。

3.2 3x3 グリッドネットワーク

大都市を最短距離で結ぶリンクを優先する戦略でパレート改善を達成できるのか、3x3 のグリッドネットワークで検証する。

パレート改善を達成できたケースとして、ノード 4 と 6 が大都市の場合であった。このときの消費者余剰損失割合の変化を図 6 に示す

パレート改善が達成できないケースとして、ノード 5 と 6 が大都市の場合、ノード 8 と 9 が大都市の場合、ノード 1 と 9 が大都市の場合であった。このうち例として、ノード 5 と 6 が大都市の場合の消費者余剰損失割合の変化を図 7 に示す。

4. 結論

本研究は、大規模災害後の交通ネットワークの復旧戦略に焦点を当て、公平性の問題に焦点を当てた。効率性と公平性の両方を含む最適化モデルを使用して、それらの間のトレードオフを示し、パレート改善の実現可能性を検討した。ハブアンドスポークネットワークでは、最初にハブを接続する戦略によりパレート改善を達成できた。3x3 グリッドネットワークでは、パレート改善は、大都市が比較的近くに位置し、すべての小規模都市が優先的に接続されたノードの近くに位置する場合に達成できた。

成果発表:

“Equitable Sequence to Restore Transportation Network Links After Extreme Disaster”, Kenny Chandra Wijaya and Katsuya Sakai, The 9th International Symposium on Transport Network Resilience, 2023.

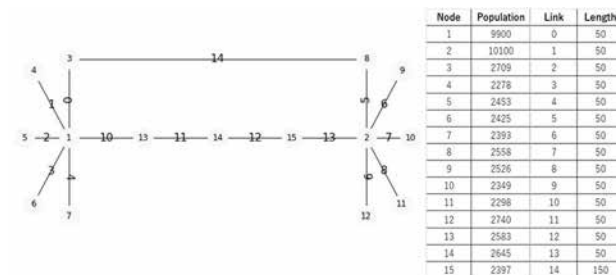


図 1 Hub and spokes ネットワーク

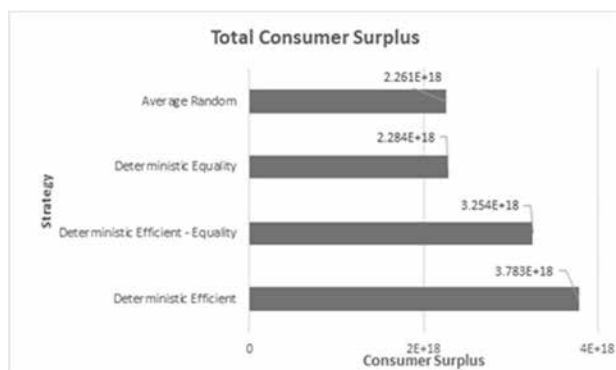


図 2 総消費者余剰

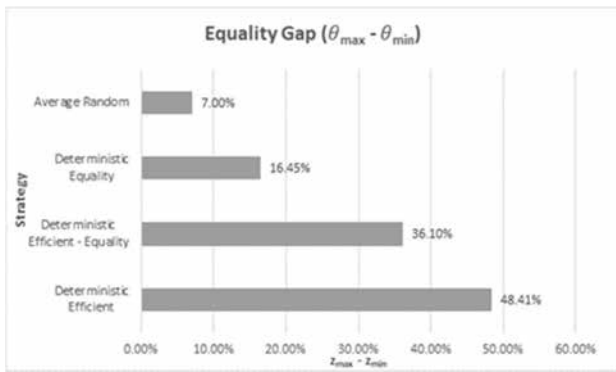


図 3 ノード間での消費者余剰の差

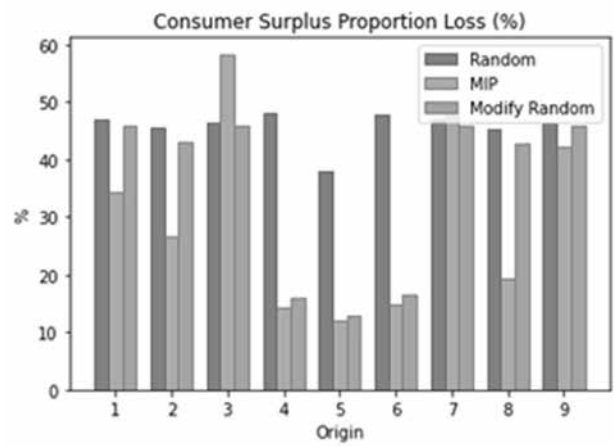


図 6 ノード 4 と 6 が大都市の場合

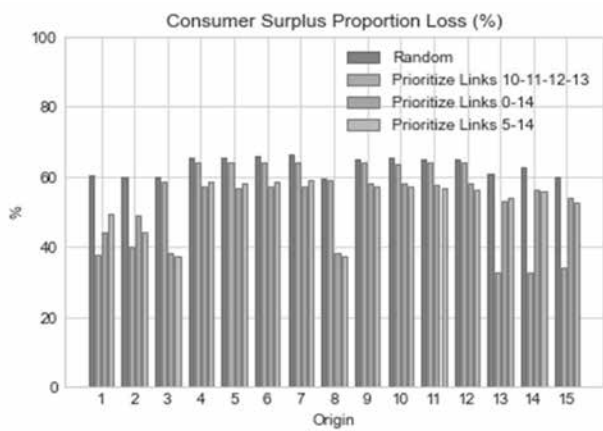


図 4 一部リンク優先戦略の消費者余剰損失比較

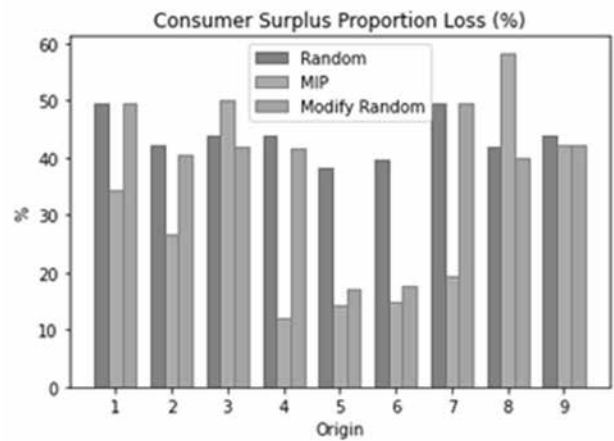


図 7 ノード 5 と 6 が大都市の場合

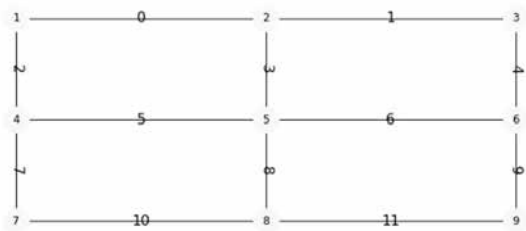


図 5 3x3 グリッドネットワーク

補強土壁の耐震性評価に資する土圧計測システムの構築

京都大学大学院工学研究科
准教授 澤村 康生

1. 緒言

補強土壁とは、地盤中に別の部材(補強材)を敷設することで、垂直に近い壁面を持つ土構造物を建設可能とする工法である。過去の地震における被災調査[1,2]と既往の研究[3,4]より、補強土壁は高い耐震性能を有していることが確認されているが、補強材周辺の壁面に作用する土圧の分布、および、それが地震時にどのように変化するのかについては未解明である。また、現行の耐震設計では、補強土壁の高い耐震性能を表現するために作用外力を低減させるという力学的に矛盾した設計法が採用されており、設計法の高度化に向けて大きな課題である。

これまで筆者らは、面圧測定センサーを用いて同構造の地震時土圧の計測を試みてきた[5,6]。面圧測定センサーは、地盤分野の土圧問題を解決する新たな計測装置として近年注目を集めている[7,8,9]。しかしながら、現象の解明に必要なサンプリング周波数を有するセンサーは計測精度が低く、逆に計測精度がよいセンサーではサンプリング周波数が十分ではないという問題に直面した。そこで本研究では、新たに面圧測定センサーと小型圧力計を組み合わせた土圧計測システムの構築を試みる。面圧測定センサーは特に地震前後の壁面土圧を広範囲で計測する役割を果たし、背後の小型圧力計により局所的な動土圧の推移を高精度で計測する。

はじめに、重力場(1g 場)において面圧測定センサーと小型圧力計を用いたキャリブレーションを行い、両者の感度と適正な計測条件を検討した。特に面圧測定センサーにおいては、44×44 ケの計測点それぞれに個別の構成係数を用いて校正することを試みる[10]。つぎに、実構造物の応力状態を再現するた

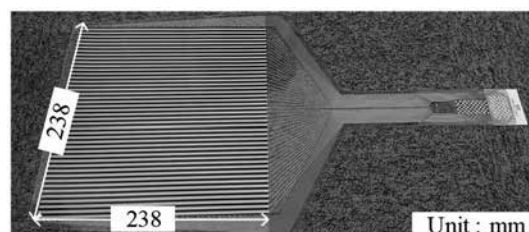


図 1 実験で使用した面圧測定センサー
(NITTA 社, I-SCAN 210)

め、京都大学防災研究所の遠心力載荷装置を用いて遠心力 50g 場において振動台実験を実施し、補強土壁の壁面に作用する動土圧の計測を試みた。

2. 重力場におけるキャリブレーション

2.1 実験方法

図 1 に実験で使用した面圧センサー (NITTA 社, I-SCAN 210, 定価容量 : 80 kPa, 最大サンプリング周波数 : 628 Hz)を示す。センサーシートは 2 枚のフィルム状の樹脂で構成されており、それぞれのシートには行電極と列電極(いずれも 44 本)が一定の間隔で配置されている。それらの交点 1936 点がセンシングポイント(以下、セルと呼称)となり、加圧時の電気抵抗値の変化からセルに作用する圧力を測定する。Madabushi and Haigh (2018) [10]は、全てのセルに対して個々に校正係数を求めることで、圧力分布を高精度に計測することが可能であることを報告しており、本研究においても同様の手法を用いる。面圧センサーの計測結果は 0~255 のデジタル値に変換されて出力される。また、感度調節機能により測定範囲を変えることができ、センサーの最大測定値は最高感度で 20.8 kPa, 最低感度で 468 kPa となる。本研究では、測定範囲を 0~105.2 kPa(分解能 0.413 kPa)として実験を行った。

図 2 に実験で使用した土圧計(東京測器社, PDB-100KPB, 容量 100 kPa, 分解能 0.0667 kPa)を示す. 土圧計は T 字型で, 受圧面の後ろから入出力ケーブルが伸びている. 実験では载荷土台に T 字型の穴を設けて土圧計を埋め込み, 土圧計の受圧面と周囲に凹凸が生じないようにした.

図 3 に静的载荷実験の機構を示す. 静的载荷装置は遠隔操作により载荷軸が昇降する仕組みあり, 土槽に固定することで反力を取った. 载荷板は面圧センサーの受圧部と等しい大きさ(234 mm × 234 mm)とし, 载荷板と载荷土台の間に厚さ 10 mm の緩衝材 (和気産業社, NR スポンジゴム)を設置することで荷重を一樣に载荷するようにした.

本研究では, 図 3(b) に示す 3 ケースの実験を実施した. はじめに, 土圧計のみを用いた Case-1 より, 同試験装置の性能を確認した. つぎに, 面圧センサーのみを用いた Case-2 を実施し, 面圧センサーの各セルにおける構成係数を求めた. 最後に, Case-1 の条件において上から面圧センサーを貼付した Case-3 を実施し, 両者を併用した場合とそれぞれを単独で設置した際の計測結果との比較を行った. なお Case-3 では, 各土圧計の設置位置と面圧センサーのセルが同じ位置になるようにしている. 面圧センサーと土圧計のサンプリング周波数はそれぞれ 628 Hz, 1000 Hz であり, 5 秒間の平均値を用いて結果を評価した.

2.2 実験結果

図 4 に各ケースにおける計測器の測定結果を示す. Case-1 における土圧計のみの計測結果から, 本载荷装置の機構により, 载荷面全面にほぼ均等に圧力が载荷されていることを確認した. ただし, 载荷土台の四隅では計測値が载荷圧よりわずかに小さい傾向が見られた. これは面圧センサーの受圧部と同じ大きさの载荷板と緩衝材を用いて実験を行ったため, 隅角部において荷重が適切に伝わらなかったものと考えられる.

図 5 には, 面圧センサーのみを用いた Case-2 のキャリブレーション結果を示す. 同図には, 縦軸に行電極

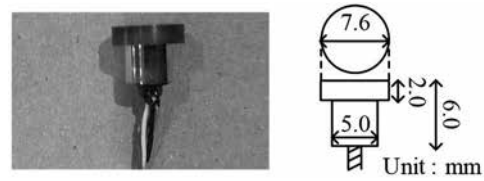
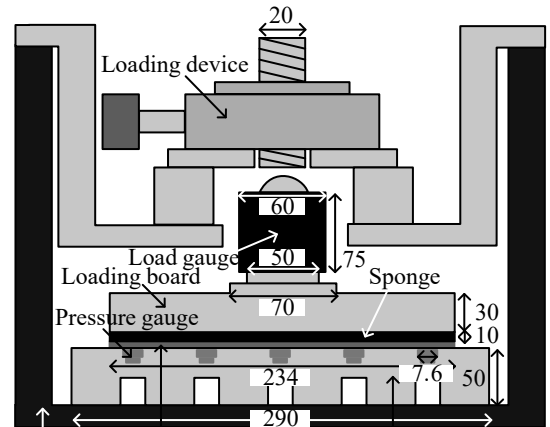
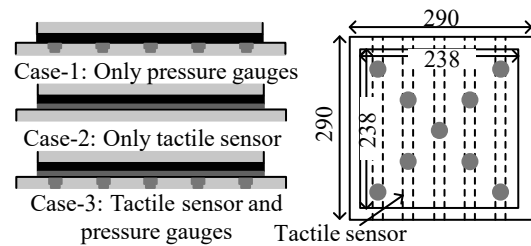


図 2 実験で使用した土圧計(東京測器社, PDB-100KPB)



Earth tank Tactile sensor Loaded foundation Unit : mm
(a) 载荷装置の機構(Case-3 の場合)



(b) 実験ケース (c) 土圧計の配置
図 3 载荷試験の機構と実験ケース

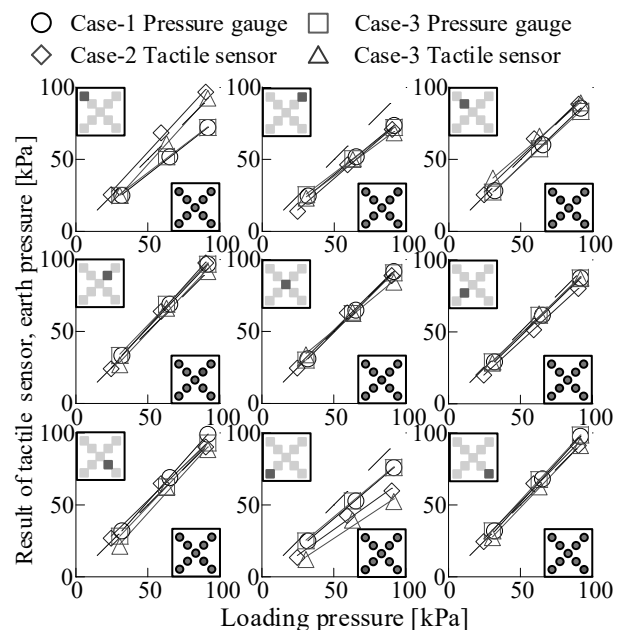


図 4 各ケースにおける面圧センサーと土圧計の結果

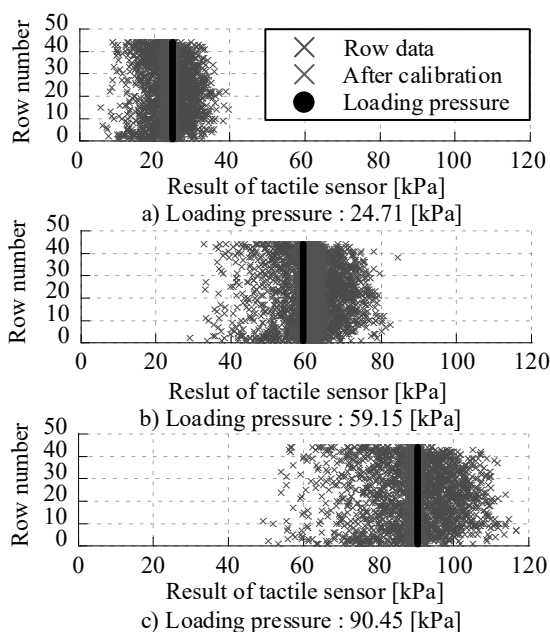


図5 面圧センサーの計測結果の校正

の位置(44 本), 横軸に各行電極におけるセルの計測値(44 点)を示している。実験では, 載荷面には均等に圧力が作用していると仮定して 24.71, 59.15, 90.45 kPa を載荷し, 3 点の回帰直線から各セルにおける傾きと切片を求めて校正係数とした。図 4 における Case-2 の計測値は, 図 5 によるキャリブレーションを経て校正した値である。

最後に図 4 に示す結果から, 面圧センサーと土圧計を併用した場合と, それぞれを単独で設置した場合を比較する。同図より, 面圧センサーと土圧計を併用して実験を行った際のそれぞれの計測値は, 面圧センサーと土圧計をそれぞれ単独で設置した際の計測値とほとんど同じであることが確認できる。さらに, 面圧センサーと土圧計を併用した場合, 両者の計測値は同様であることを確認した。つまり, 土圧計を載荷土台に埋め込み, 上から面圧センサーを貼付することで, 両者を組み合わせた計測が可能であることを確認した。

3. 遠心力載荷装置を用いた振動台実験

3.1 実験方法

実験には, 京都大学防災研究所所有の遠心力載荷

装置を用いた。本実験では, 壁高 12.5m の帯鋼補強土壁を対象に, 地震時に壁面に作用する動土圧を測定し, 地震時挙動を解明することを目的に遠心力 50G 場において動的遠心模型実験を行った。本実験で用いた剛性土槽(長さ 450mm×高さ 500mm×奥行 300mm)である。

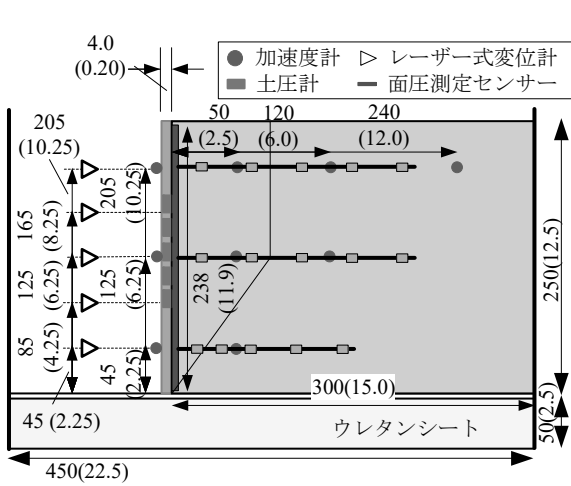
補強土壁の設計は, 補強土壁工法設計・施工マニュアル[11]に準じて行った。また, 本研究では比較のために重力式擁壁を用いた実験も実施した。重力式擁壁の壁高は帯鋼補強土壁と同じとし, 設計には道路土工-擁壁工指針[12]を用いた。図 6, 7 に補強土壁と重力式擁壁を対象とした遠心模型実験の概略図を示す。同図には, 面圧測定センサーと土圧計の配置も示す。また, 本実験ではノイズ対策として土槽底面にウレタンシートを敷き, その上に表面が滑らかな厚さ 3.0 mm のアクリル板を設置して実験を行った。また, 重力式擁壁の場合において, 側面にも厚さ 5.0mm のウレタンシートを設置し, ノイズ対策を行った。

模型地盤は豊浦砂を相対密度 80%を目標に突き固めにより管理した。また, 基礎地盤は十分な強度を持つ地盤としたため, ウレタンシート底板を基礎地盤として扱うこととした。

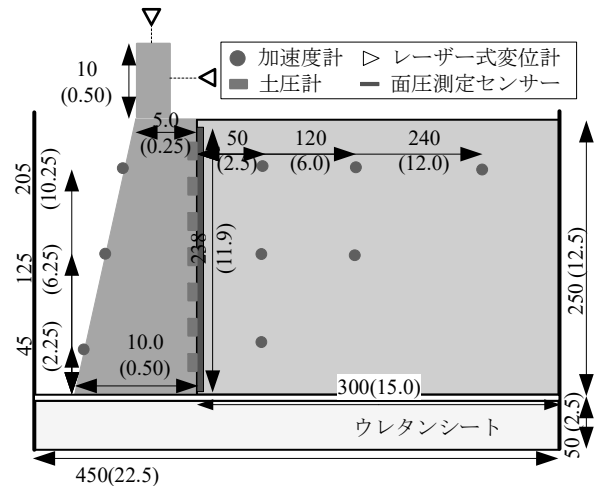
本実験では繰り返しの地震動による模型の挙動を把握するために, 振動台の最大加速度を漸増させるステップ加振とした。実験では, 従来のジオテキスタイル補強土壁の動的遠心模型実験[13]を参考に, 重力式擁壁, 補強土壁ともに遠心加速度 50 G に達した常時の状態を Step 0 として, 壁面変位が大きく変動するまでとなるように定形波(周波数 1.0 Hz)を 20 波ずつ与え, 加振を行った。

3.2 実験結果

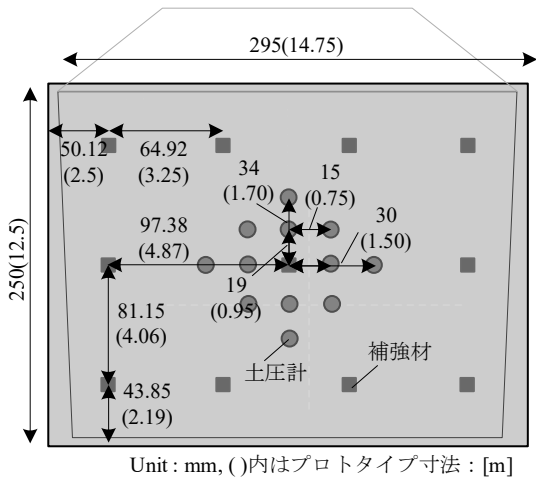
ここでは, はじめに重力式擁壁を対象に行った実験結果を示し, 開発した土圧測定システムの遠心場における適用性を示す。図 8 には, 遠心力 50g 到達時において重力式擁壁に作用する土圧の分布を示す。同図より面圧測定センサーと土圧計でほとんど等しい土圧



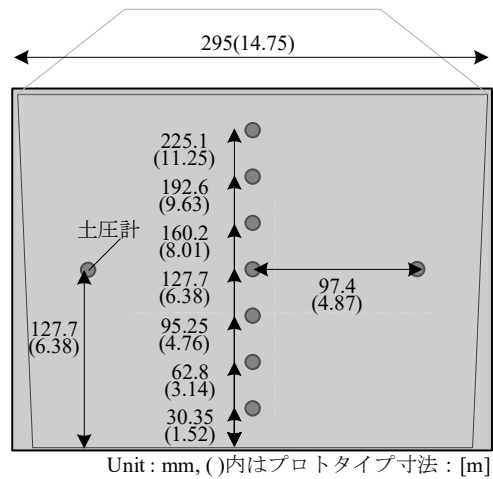
(a) 実験模型の概略図と計測器の配置



(a) 実験模型の概略図と計測器の配置



(b) 面圧測定センサーと土圧計の位置
Unit : mm, ()内はプロトタイプ寸法 : [m]



(b) 面圧測定センサーと土圧計の位置
Unit : mm, ()内はプロトタイプ寸法 : [m]

図6 遠心模型実験の概略図(補強土壁)

図7 遠心模型実験の概略図(重力式擁壁)

が計測されており、開発した土圧計測システムの遠心場における有効性を確認した。また、壁面土圧の計測値は、壁面上部から中部にかけては Jaky の式により求めた理論値と一致しているが、壁面下部では理論値よりも小さくなっている。これは、Jaky の式では底部の摩擦を考慮していないためであると考えられる。

つぎに、補強土壁を対象とした実験結果を示す。図9には各ステップの加振後における壁面土圧の分布を示す。同計測結果は面圧測定システムによる計測値である。なお補強材取付位置で他よりも大きな土圧が計測されているのは、センサーシートの上からボルトを用いて補強材と壁面を固定しているためである。同図より、Step 0 ~ Step 9 にかけて全体的に土圧が大きくなって

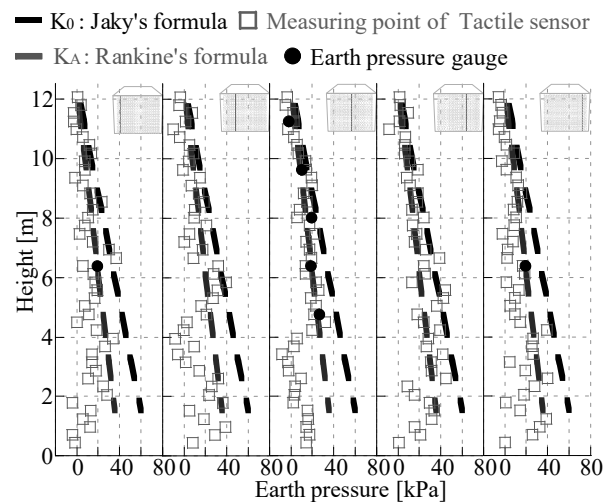


図8 面圧測定センサーと土圧計の計測結果
(重力式擁壁, 加振前)

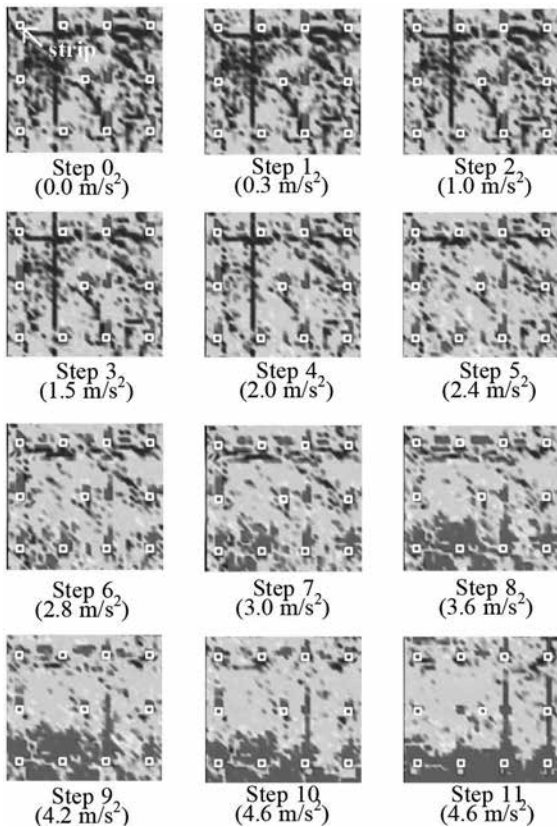


図9 面圧測定センサーで計測した加振後の土圧分布 (重力式擁壁)

いることが確認できる。一方で、Step 9 ~ Step 11 では壁面下部 ($H = 2.19$ m) から壁面上部 ($H = 10.31$ m) にかけて徐々に土圧が減少している。これは、Step 10 および Step 11 では、それ以前よりも大きな壁面変位が発生したため、地盤の密度が低下したことが原因であると考えられる。また、いずれの加振レベルにおいても底面から壁面下部 ($H = 2.19$ m) では土圧が徐々に大きくなっている。これは、壁面中部から下部にかけて徐々にほらみだすように変形したことで地盤の自重が計測値に反映されていることが考えられる。また、各ステップにおいて補強材直下の計測点の値は同じ行のそれ以外の計測点の値よりも小さいことがわかる。この結果から、補強材直下では補強材底面と盛土との間で摩擦力が働き壁面に作用する土圧が小さくなっていると考えられる。

図 10 には、Step10 を対象として、加振中に補強材周辺に設置した土圧計で計測した壁面土圧の時刻歴を

示す。土圧計は上から 2 段目の中央に位置する補強材の周辺に配置している。ここでは、補強材から土圧計までの距離を d とする。まず、図 10 (a) のグラフを用いて、同じ高さに設置された土圧計同士の比較を行う。図 10 (a-1) より、補強材の取り付け位置と同じ高さに設置された土圧計では、加振中の $t = 10.0 \sim 12.0$ s において補強材から遠い位置 ($d = 1.50$ m) と近い位置 ($d = 0.75$ m) で時刻歴に位相ずれが生じていることが確認できる。一方で、図 10 (a-2), (a-3) より、補強材取り付け位置とは異なる高さ同士の土圧計では、補強材からの距離によらず位相のずれはわずかである。

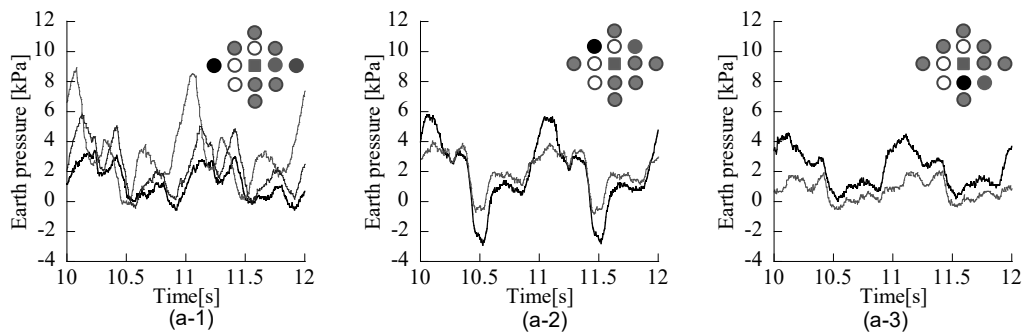
つぎに、図 10 (b) を用いて同一垂直方向に並んだ土圧計の時刻歴について整理する。図 10 (b-1) より、補強材取り付け位置と上下に並んだ土圧計では、補強材からの距離により時刻歴の位相ずれが発生していることが確認できる。一方、図 10 (b-2) のように補強材の取り付け位置と異なる同一垂直方向同士の土圧計では、ほとんど位相差がない。

最後に、図 10 (c) を用いて補強材から同距離における土圧計の時刻歴について整理する。図 10 (c-1) および (c-2) から、 $d = 0.75$ m, 0.95 m, 1.21 m において位相がほとんどずれていないことがわかる。一方で、図 10 (c-3) から補強材から水平方向に $d = 1.50$ m 離れた位置と垂直方向に $d = 1.70$ m 離れた位置では位相がずれていることが確認できる。また、補強材の上下方向における $d = 1.70$ m 離れた位置同士でも位相がずれていることが確認できる。

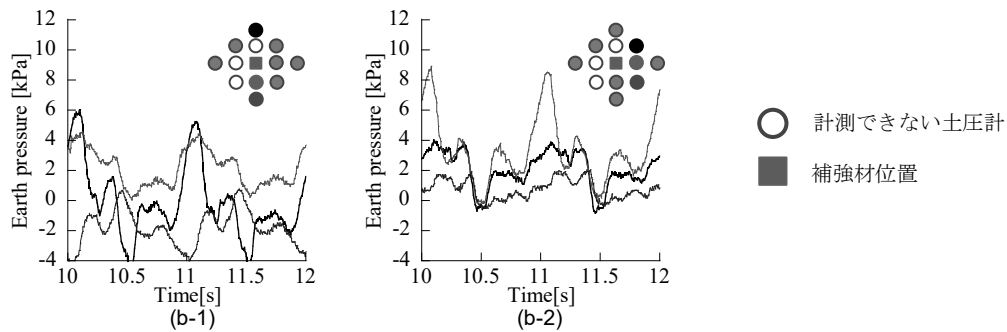
以上より、補強材の取り付け位置周辺では壁面に作用する土圧が複雑に変化することが確認された。今後はより精緻に分析を進める必要がある。

4. まとめ

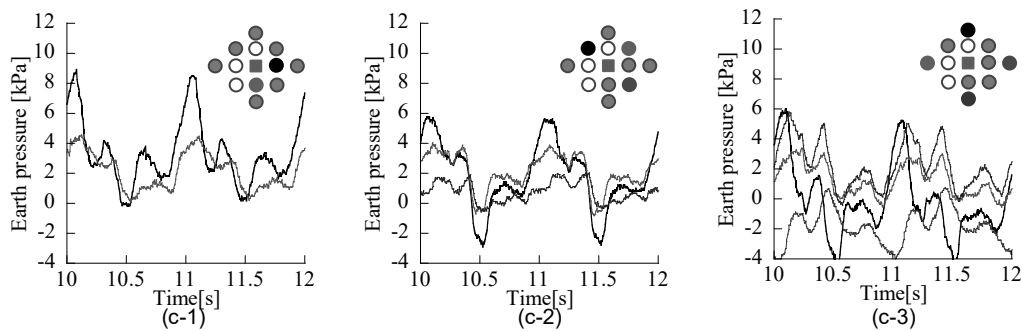
本研究では、面圧測定センサーと小型圧力計を用いて、新たな土圧計測システムの構築を試みた。はじめに、重力場 ($1g$ 場) においてキャリブレーションを行い、両者の感度と適正な計測条件を検討した。特に面圧測定センサーにおいては、 44×44 ケの計測点それぞれ



(a) 同一水平方向に並んだ土圧計同士の比較



(b) 同一垂直方向に並んだ土圧計同士の比較



(c) 補強材からの距離が等しい土圧計同士の比較

図 10 補強材周辺の土圧計の時刻歴

に個別の構成係数を用いて校正することで、特に静的な条件において精度よく土圧を計測できることを確認した。また、開発した土圧測定システムでは、面圧測定センサーと小型圧力計を併用した場合も、互いに計測値に影響を及ぼさないことを確認した。つぎに、実構造物の応力状態を再現するため、遠心力50g場において振動台実験を実施し、補強土壁の壁面に作用する動土圧の計測を試みた。その結果、壁面変位と壁面土圧の関係が、補強材からの距離により異なることを確認した。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本研究に協力していただいた、元 京都大学大学院工学研究科大学院生の宮崎紀光さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] Kuwano, J., Miyata, Y. and Koseki, J.: Performance of reinforced soil walls during the 2011 Tohoku earthquake, *Geosynthetics International*, Vol.21, No.3, pp.179-196, 2014.

-
- [2] 伊藤修二, 辻 慎一郎, 久保哲也, 廣田慎司:熊本地震による補強土壁の被災調査結果, ジオシンセティックス論文集, Vol.31, pp.227-234, 2016.
- [3] 中島進, 藪雅行, 石原雅規, 佐々木哲也:模型実験・地震被害事例の解析による道路構造物としての補強土壁の耐震性の評価, 土木技術資料, Vol.54-9, pp.38-41, 2012.
- [4] Sawamura, Y., Shibata, T. and Kimura, M.: Mechanical role of reinforcement in seismic behavior of steel-strip reinforced earth wall, *Soils and Foundations*, Vol.59, No.3, pp.710-725, 2019.
- [5] 宮崎紀光, 澤村康生, 宮崎祐輔:動土圧の測定を目的とした面圧測定システムの遠心模型実験への適用性, 2021 年度土木学会関西支部年次学術講演会, III-15, 2021.
- [6] 宮崎紀光・澤村康生・宮崎祐輔:帯鋼補強土壁の補強材周辺に作用する動土圧に関する遠心模型実験, 第 56 回地盤工学研究発表会, No.13-7-3-05, 2021.
- [7] Palmer, M. C., O'Rourke, T. D., Olson, N. A., Abdoun, T., Ha, D. and O'Rourke, M. J.: Tactile Pressure Sensors for Soil-Structure Interaction Assessment, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol.135, No.11, pp.1638-1645, 2009.
- [8] Olson, S. M., Hashash, Y. M. A., Muszynski, M. R., Phillips, C., and Polito, C.: Using tactile pressure sensors to measure lateral spreading-induced earth pressures against a large rigid foundation, *Proceedings of the Fifth International Conference on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics*, S. Prakash, Ed., pp.1-10, 2010.
- [9] Gillis, K., Dashti, S. and Hashash, Y. M. A.: Dynamic calibration of tactile sensors for measurement of soil pressures in centrifuge, *Geotechnical Testing Journal*, Vol.38, No.3, pp.262-274, 2015.
- [10] Madabushi, S. S. C., and Haigh, S. K.: Using pressure sensors to measure dynamic earth pressures around dual-row walls, *International Journal of Physical Modelling in Geotechnics*, Vol.19, Issue 2, pp.58-71, 2018.
- [11] 一般財団法人 土木研究センター:補強土 (テールアルメ) 壁工法設計・施工マニュアル 第 4 回改訂版, 2014.
- [12] 公益社団法人 日本道路協会道路土工:道路土工 — 擁壁工指針, 2012.
- [13] 榎本忠夫, 中島進, 佐々木哲也:分割型壁面のジオテキスタイル補強土壁に関する動的遠心模型実験 (その 1 実験条件および遠心力載荷時の安定性), ジオシンセティックス論文集, Vol.25, pp. 161-168, 2010.
- 成果発表:
Miyazaki, N. and Sawamura, Y.: Development of a earth pressure measurement system using a tactile pressure sensor and compact pressure gauges, Proc. of the 33rd KKHTCNN Symposium on Civil Engineering, KU-037, 2022.
-

KRF Kansai Research Foundation
for technology promotion

公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団

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

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