

名古屋大学工学研究科 エネルギー理工学専攻
エネルギー材料工学講座

エネルギーナノマテリアル科学グループ

尾上 順(教授), 中谷 真人(准教授)

博士後期課程 1 名 (2018 年度単位取得退学), 博士前期課程 5 名, 学部 3 名 (2021 年度の実績)

研究分野と研究方針

【概要】

持続可能な未来社会を実現するためには、二酸化炭素を削減(最終的には排出ゼロ)しつつ経済活動を維持することが求められている。しかしながら、環境を優先する(二酸化炭素の排出削減)と、経済活動(エネルギー消費)を抑えることになり、逆に経済活動を優先すると環境に悪影響(二酸化炭素の排出増加)を与えることになり、両者はトレードオフの関係である。この問題を解決すべく、我が国では科学技術基本計画に基づく「エネルギー・環境イノベーション戦略 2050 (NESTI2050)」を策定し、産・学・官が一体となり取り組んでいる。我々のグループでは、NESTI2050 及び Society5.0, 更には SDGs (国連サミット 2015) に立脚して、ナノ空間材料や機能性分子材料を環境・エネルギーへ応用し、上記のトレードオフの関係を打破することを目指している。具体的には、ナノ炭素科学・エネルギー変換科学・量子材料科学・幾何誘起新電子物質科学を基盤に、実験・理論の両面から、有機太陽電池、有機熱電変換デバイス、省エネデバイス、二酸化炭素の固定化・有価物質変換、貴金属・レアメタル回収、放射性廃棄物処理、に関する研究を行っている。また、以上の研究を通して、広い視点でグローバルに活躍できる人材の育成も行なっている。

【キーワード】

ナノカーボン, 有機分子, 有機金属骨格体, 高分子, ナノ空間材料, 有機熱電変換デバイス, 有機太陽電池, 不揮発メモリ, 放射性廃棄物処理, 希少金属資源の回収, 二酸化炭素の固定・有価物質変換, エネルギーハーベスティング, IoT, 計算科学, *In situ* 赤外分光, *In situ* 走査プローブ顕微鏡, 四探針マイクロスケール電気計測, 可視吸収分光, 光電場変調高感度分光感度測定, サイクリックボルタメトリー

【主な研究と内容】

(A) 新奇ナノ炭素材料の開発と応用

分子を共有結合で連結していくと、分子結晶とは全く異なる機能・特性が創発されることがある。我々は、フラレーン(C₆₀)分子を連結・融合させることで、エネルギー変換や触媒活性などの機能を有する低次元材料の開発を進めている。これまで、C₆₀薄膜への紫外可視光や電子線の照射によって、C₆₀分子間の重合反応([2 + 2]環化付加反応)および融合反応(一般化 Stone-Wales 転移)を誘起できることを見出し、これらを利用した 1 次元・2 次元構造体の形成やその物性解明および応用探索を進めてきた。1 軸方向に融合した 1 次元ピーナツ型 C₆₀ポリマー薄膜は、C₆₀薄膜や 2 次元光重合ポリマー薄膜にはない

高い電気伝導性や熱的安定性、化学的性質を示すことがこれまで明らかになっており、エレクトロニクス材料やナノ空間反応場への応用が期待される。

今年度、我々の研究室では、1次元ピーナッツ型 C_{60} ポリマー薄膜が内部に幅 0.3 nm の周期的サブナノ空間を有することに注目し、この空間を反応場として利用する研究を進めている。これまで、大気中の二酸化炭素 (CO_2) を炭酸イオン (CO_3^{2-}) として室温で固定化できることを見出しており、さらに形成された CO_3^{2-} を原料とした有価物質の合成を進めることで、環境・資源問題の解決に貢献する。

(B) 人体装着型高性能熱電材料の開発

近年、電子機器は「周辺に配置するモノ」から「携帯するモノ」、さらには「人体に装着するモノ」に進化しようとしており、このような人体装着型素子(ウェアラブルデバイス)は、モノのインターネット(IoT)を基盤とする安心・安全な未来社会(Society 5.0)を実現するための鍵とされている。ヒトの体温から電力を取り出す高性能熱電変換素子は、様々な人体装着型素子の独立電源として注目されている。熱電素子をヒトの肌に密着させ、体温をエネルギー源とする場合、素子を構成する熱電材料には、「高性能」・「人体に優しく」・「柔らかい」ことが求められる。我々の研究室では、有機分子材料を基盤とした柔らかくて高性能な熱電材料の開発を進めている。

分子系薄膜材料の物性計測では、構造欠陥(ドメイン境界等)の影響が支配的に振る舞うことが多く、分子薄膜本来の熱電物性については、未だ不明な点が多い。このため、ドメイン境界等の影響を排除した分子材料の物性評価を実現するために、薄膜試料の単ドメイン(サイズ 100 nm ～ 数 μm) の電気特性や熱電特性を計測する手法の開発を進めている。現在まで、マイクロ電極アレーを分子膜上へ真空一貫で形成することで分子膜の単ドメインへ電極接続し、電気特性や熱電特性を評価する技術確立しつつある。

(C) 有機太陽電池のエネルギー変換素過程の解明

有機太陽電池(OPV)は、軽量で高い柔軟性を示す素子をインクジェットプリンターで大量生産できるため、既存の無機材料(シリコンや化合物半導体)ベースの太陽電池に比べて、人体装着型デバイスの独立電源として有用性が高い。現在、エネルギー変換効率 η が 17%と向上してはいるが、無機太陽電池のそれ(25-40%)に比べて、なお低いのが現状である。我々の研究室では、OPV の性能向上へ向けて、光電変換の各素過程(光吸収、励起子拡散、電荷分離、キャリア伝導)における律速因子の解明の研究を進めている。特に、OPV の性能に及ぼす微視的效果(ドナー・アクセプター界面での分子配列や分子間相互作用など)や分子間重合反応が素子性能に及ぼす影響をマルチスケール(ナノからミリメートルスケール)で調べることで、素子の高性能化へ向けた新たな指導原理の確立を目指している。

(D) 金属配位高分子ナノ空間材料を用いた高レベル放射性廃棄物ガラス固化プロセスへの応用

使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル放射性廃棄液(HLLW)は、ガラス固化され深地層処分されることになっている。このガラス固化プロセスにおける最も大きな技術課題は、モリブデン(Mo)酸塩によるイエローフェーズ形成とメルター(ガラス溶融炉)への白金族元素(ルテニウム:Ru, ロジウム:Rh, パラジウム:Pd)の沈積である。このため、現行のメルターの運転では、Mo 酸塩の濃度調整や沈積した白金族元素を除去するための洗浄運転やドレインアウトを実施する必要があり、結果的にガラス固化体の発生本数、地下処分スペース、さらには処理費用の大幅な増大が問題となっている。我々の研究室では、ナ

ノ空間を有する有機金属骨格体の一種であるフェロシアン化物を収着剤として用いて、白金族元素および Mo をガラス固化の前段階で一括回収するシステムの開発を行っている。このシステムを高性能化するためには、白金族および Mo に対する収着性能を支配する因子を解明することが重要となることから、理論・実験の両面から収着機構の解明から高性能収着材料の設計まで一貫通貫で行っている。

2021 年度の研究・教育の概要

【C₆₀ ベース高導電性 N 型熱電材料の創製】

C₆₀ 薄膜は、大きなゼーベック係数 $|S|$ (121 mV/K)を示すため、次世代熱電素子の材料として期待されているが、実用化のためには導電率 σ を 10^4 倍以上向上させ高い出力特性($S^2\sigma$)を実現する必要がある。一般的に、固体材料の σ はキャリアドープによって増加するが、 $|S|$ とキャリア密度 n のトレードオフが $S^2\sigma$ の飛躍的な向上を妨げている。一方、C₆₀ 薄膜へ光重合反応を誘起すると、キャリアドープ無しに導電性が向上するので、 $|S|$ と n のトレードオフを打破した高 $S^2\sigma$ が期待できる。重合反応を利用した S と σ の制御では、重合体のサイズ(重合度)分布が制御因子として考えられる。本研究では、C₆₀ 薄膜の光重合および解重合過程において反応速度論的解析を行い、光照射時間に対する生成物(C₆₀ 分子, 2 量体および 3 量体以上)の割合変化を明らかにした。

厚さ 300 nm の C₆₀ 薄膜へ波長 300~410 nm の紫外(UV) 光をフルエンス 0.2 W/cm² の条件で照射し光重合反応を誘起した。C₆₀ 分子と 2 量体に帰属される赤外吸収ピーク強度(吸光度)の時間変化[それぞれ $A_M(t)$ および $A_D(t)$]を調べ、反応初期での $A_M(t)$ および $A_D(t)$ を速度式(1)および(2)でそれぞれフィッティングした。

$$A_M(t) = A_{M0} \exp(-kt) \quad (1) \quad A_D(t) = A_{Df} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (2)$$

ここで、 k は共通の速度定数であり、 A_{M0} および A_{Df} はそれぞれ光照射前および2量体のみから構成される薄膜の吸光度である。実験結果をフィッティングして得られた A_{Df} の値を用い、C₆₀ 分子, 2 量体, オリゴマー(3 量体以上の重合体)の各割合を調べたところ、オリゴマー以上の割合は、UV 光を 40 時間以上照射した場合でも 25%以上には増加せず飽和した。これはダイマー同士の重合反応により大きな重合体を形成する確率が極めて低いことを示している。さらに、加熱による解重合過程についても同様に解析し、活性化エネルギーを算出したところ、ダイマー(1.26 eV)よりもオリゴマー(1.78 eV)の方が大きいことが分かった。これはダイマーの選択的解離が可能であることを示しており、これを利用してサイズの大きな重合体から薄膜を構成する方法についても提案した。

◎本研究に関連する誌上発表:

[1] T. Izumi *et al.*, *Chemical. Physics. Letter*, under review for acceptance (2022).

【金属フタロシアニン/C₆₀ ヘテロ接合二層膜の構造・光物性相関と太陽電池性能評価】

有機薄膜太陽電池(OPV)は従来型の太陽電池と比較して軽量性や柔軟性などの面で優れており、環境発電素子として期待されている一方で、その光電変換素過程の詳細については未解明な

点が多く、実用化に向けた性能向上には素過程の本質的解明が必要不可欠である。当研究室では、OPVの性能向上の指針を得ることを目的に、 C_{60} と金属フタロシアニンMPc ($M = Pb, Zn$)をそれぞれ電子受容体(D)および電子供与体(A)としたD/Aヘテロ積層型OPVをモデル素子として、光電変換素過程(①光吸収②励起子拡散③電荷分離④電荷輸送)の解明に取り組んでいる。今年度は、2種類のD膜の構造・光物性の相関およびD/A界面形状と外部量子効率(EQE)を比較することにより、EQEを支配する物理因子を明らかにした。

C_{60} および鉛フタロシアニン(PbPc)薄膜、 $C_{60}/PbPc$ 積層膜のフォトルミネッセンス(PL)測定を行い比較したところ、 C_{60} およびPbPcに由来する発光が積層膜を形成することで共に減少することが分かった。これは、積層膜中の C_{60} 層およびPbPc層内で発生した励起子がD/A界面での電荷分離によって非輻射的に失われていることを示している。亜鉛フタロシアニン(ZnPc)/ C_{60} 積層膜においても同様にPL強度の減少が観測されたが、PbPc/ C_{60} では特にこの傾向が顕著であることから、PbPc/ C_{60} 積層膜中では、電荷分離がより効率的に誘起されていると考えられる。この原因を調べるために、ZnPc薄膜およびPbPc薄膜中における励起子ダイナミクスを時間分解PLによって調べたところ、発光寿命には大きな差異はなかった。即ち、 $C_{60}/PbPc$ と $C_{60}/ZnPc$ での電荷分離効率の差異は、薄膜中の励起子寿命では説明できない。一方、各積層膜のD/A界面のモホロジーを原子間力顕微鏡(AFM)観察から調べたところ、D/A界面の接触面積はPbPc/ C_{60} の方がZnPc/ C_{60} よりも約1.5倍大きく、これが電荷分離の効率を向上させている因子の一つであると考えられる。電荷分離機構の解明と制御は近年のOPV研究において最も注目されている研究項目一つであり、本研究の成果は、効率的電荷分離が可能なOPVの構造設計に新たな識見を与えるものと期待される。

また、この他にPbPc/ C_{60} ヘテロ二層有機太陽電池における外部量子効率に対する C_{60} 光重合効果に関しても調べた結果、外部量子効率が改善することを明らかにした。

◎本研究に関連する誌上発表:

[1] M. Kato *et al*, *AIP Advances* **11**, 075227 (2021). [Featured article]

[2] M. Kato *et al*, *Scientific Reports* **12**, 8810 (2022).

【プルシアンブルーナノ粒子の白金族元素・モリブデン元素の収着機構の解明】

都市鉱山や高レベル放射性廃液中に多く含まれる希少金属(Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ruなど)を低コストかつ効率的に回収するためには、分離精製プロセスで用いる高性能収着材の開発が重要である。今年度、我々はナノ空間材料の1つであるプルシアンブルー(PB)ナノ粒子を用いて、硝酸水溶液中における白金族元素(Ru, Rh, Pd)及びモリブデン(Mo)イオンに対する収着性能とそのメカニズムを紫外可視近赤外分光・X線回折・プラズマ誘導質量分析および第一原理計算により調べた結果、既往の収着材(活性炭、ゼオライトなどの粘土層)と比べて高い収着性能を有することを発見した。その原因として、 Ru^{4+} と Rh^{3+} は骨格中の Fe^{3+} イオンと、 Pd^{2+} は骨格中の Fe^{2+} イオンと、 Mo^{6+} は骨格中の Fe^{2+}/Fe^{3+} と、それぞれ置換することで効率良く収着することを明らかにした。これらの成果は、毎日新聞電子版(2022年5月27日)にオンライン掲載されている(<https://mainichi.jp/articles/20220527/k00/00m/040/093000c>)。

しかしながら、PBナノ粒子を用いた収着では、「収着平衡に達するまでに1週間以上の長期間を要すること」や「ナノ粒子のためハンドリングが困難であること」など、実プロセス導入に向けての課題もわかってきた。来年度は、これらの課題解決へ向けて、検討を始める予定である。

◎本研究に関連する誌上発表:

[1] J. Onoe *et al.*, *RSC Advances*. **11**, 20701 (2021).

[2] S. Watanabe *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 5135 (2022). [Press release]

【マクロ環状平面超分子の自己組織化二次元周期ナノ反応場の創製と分子サイズ認識収着】

サイズや形状が均一な周期的内部ナノ空間は、特定の分子や金属イオンを吸着・収着する性質を示すと共に孤立空間を利用した化学反応の制御等に利用可能であるため、目的に応じたサイズ・周期性をもつナノ空間を人工的に構築する技術は、医療・環境・化学・資源回収の様々な分野への応用が期待されている。本研究では、本学大学院理学研究科の田中グループと共同で、サイズ 1 nm 四方の平面内部空孔をもつマクロ環状化合物(MC)を基板表面上へ自己組織化させることで、二次元ナノ空間反応場を創製し、この反応場に C₆₀ を蒸着したところ、C₆₀ 分子がナノ空間に選択収着(分子認識)することを見出した。

本研究で用いた MC 分子は、カルバゾールと配位子であるサルフェン部位が交互に連結した骨格からなる高い平面性を持つ分子で、本学大学院理学研究科の田中教授および河野講師によって開発された [S. Kawano *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2295–2302 (2015)]。本研究では、MC 分子の希薄溶液(溶媒: クロロホルム)を室温下で Au(111)清浄表面上へ滴下した後、超高真空走査型トンネル顕微鏡(UHV-STM)にて観察したところ、MC 分子が約 4 nm の周期で face-on 状態(環平面が Au(111)に対して平行に配向)で二次元周期構造が形成されることを見出した [S. Kawano *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 167–171 (2018): **Press release**]。さらに、今年度は周期的に並んだ MC 分子の内部空孔へ C₆₀ 分子が選択的に吸着される興味深い結果を見出した。C₆₀ 分子は室温下において分子間距離 1.0 nm の最密充填構造をとることが知られているが、MC による二次元周期ナノ空間反応場に選択吸着することで、分子間距離 4 nm で規則配列する。したがって、C₆₀ 分子と MC との相互作用による超分子機能発現が期待され、このような孤立した機能性分子を周期配列させる技術は分子メモリ等の分子デバイスを構築するための要素技術としても大変興味深い。

◎本研究に関連する誌上発表:

[1] S. Kawano *et al.*, *Journal of American Chemical Society* **144**, 6749–6758 (2022). [Press release]

【本年度の研究成果発表の概要】

	国内会議発表	国際会議発表	国際会議予稿	学術論文
教員	26	1	1	7
学生	20	0	0	1

本年度の卒業論文・修士論文・博士論文のタイトル

【卒業論文】

- ・パラジウムの高効率回収に向けたフェロシアン化銅薄膜の作製に関する研究・希少金属元素の高効率リサイクルに向けたフェロシアン化鉄薄膜の作製法の検討
- ・高性能熱電材料の創製に向けた導電性プルシアンイエローの合成に関する研究
- ・フラーレン薄膜を用いた水溶液中のロジウムイオン収着に対する印加電圧効果に関する研究

【修士論文】

- ・プルシアンブルー薄膜の酸化還元状態制御による金属イオン収着に関する研究

【博士論文】

- ・金属フタロシアニン・フラーレン二層ヘテロ接合型有機薄膜の光電変換素過程に関する研究

その他・特記事項

【受賞】

和泉竜馬(M2)

第53回日本原子力学会中部支部研究発表会 中部支部奨励賞, 2021年12月17日

【プレスリリース等】

- ・「電極基板の上にサッカーボール分子 C_{60} を整列させた！！」
名古屋大学研究発信サイト(<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2022/03/c60.html>)
2022年3月30日
- ・「単分子メモリの実現に期待、名大がフラーレン C_{60} を思い通りに整列する技術を開発」
マイナビ マイナビニュース 2022年3月