

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)、渡邊 慎太(特任助教;8月から東京工業大学へ異動)
博士前期課程3名、学部2名、外国人研究生2名(2020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、フラーレン(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ており、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。

(B) 1次元ピーナツ型 C₆₀ポリマーのナノ空間反応場を用いた二酸化炭素固定

ゼオライトや金属有機骨格体は、内部のナノ空間において、活性ガスの貯蔵や通常の気相で困難な化学反応を誘起できるという特徴を有す。これを利用して大気中の環境負荷物質 (CO₂, SO_x, NO_x など) から工業的に有用な物質を合成できれば、環境・資源問題の解決に貢献できる。我々の研究室では、1次元ピーナツ型 C₆₀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 (CO₂) を炭酸イオン (CO₃²⁻) として固定化できることを見出し、さらに、形成された CO₃²⁻を原料とした有価物質の合成を進めている。

(C) 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。

(D) マイクロスケール薄膜熱電特性計測手法の開発

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を確認しつつある。

(E) 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効果 (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。

(F) 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の開発

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、ガラス固化体の発生本数が30%程度増大する。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。このシステムをより効率化するためには、白金族および Mo に対して、より高い収着性能を有する材料の開発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新規材料設計まで一貫通貫で行っている。

2020 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】

これまで、C₆₀ 薄膜や C₆₀ 重合体薄膜が既存の無機材料に比べ非常に大きなゼーベック係数 ($|S| > 50$ mV/K 以上)を示すことを報告してきた。一方で、実用化のためには、導電率 σ ($10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下)の向上と N 型・P 型特性の制御が必要不可欠である。昨年度は、C₆₀ と酸化モリブデン (MoO₃) を真空共蒸着すると、大きなゼーベック係数 ($|S| = 32$ mV/K) が保持されつつ、 σ が 10^3 倍まで増加することで、出力因子 (PF) が C₆₀ 薄膜よりも 10^2 倍大きな複合薄膜の作製に成功した。さらに、C₆₀・MoO₃ 複合膜は、C₆₀ ベースの材料としては初めて P 型熱電特性を示した。一方で、実用的な熱電素子は P 型および N 型熱電材料が電極を介して直列接続された π 型構造をとるため、C₆₀ ベースの熱電素子を実現するには PF の大きな N 型熱電材料の開発が必要である。本年度は、高導電性 N 型熱電材料の創製へ向けて、ドナー材料である炭酸セシウム (Cs₂CO₃) と C₆₀ を複合化させ、その電気特性および熱電特性を調べた。

Cs₂CO₃ と C₆₀ を 1 : x (C₆₀:Cs₂CO₃) の供給比で真空共蒸着することで複合膜を形成し、 σ および S を真空一貫で評価したところ、 σ は x に対して著しく増加し、C₆₀ 薄膜と比べて最大で 10^6 倍の値が得られた。また、 x によらず S は負の値を示したため、C₆₀・Cs₂CO₃ 複合膜は電子がキャリアとして振る舞う N 型熱電特性を示すことが分かった。以上の結果は、Cs₂CO₃ から C₆₀ への電子供与が起きていることを示す。また σ の向上により、複合膜の PF は C₆₀ 薄膜に比べて最大で約 5.5 倍まで向上した。残念ながら、 σ の増加に対して $|S|$ は 1/1000 まで急激に減少したので、C₆₀・MoO₃ 複合膜ほどの PF の向上は得られなかった。このような $|S|$ の減少は、カリウム (K) ドープした C₆₀ 薄膜でも観測された。K や Cs₂CO₃ との複合化による $|S|$ の大きな減少を解明するために、エネルギーギャップの減少やキャリア散乱機構の点から現在検討を進めている。

【フルスペクトル型有機薄膜太陽電池の実現に向けた鉛フタロシアニン蒸着膜の光吸収特性制御】

C₆₀ (電子受容体 : A) と金属フタロシアニン MPc (電子供与体 : D) からなるヘテロ接合型有機太陽電池 (OPV) をモデル素子として光電変換素過程を解明することで、OPV の高性能化を目指している。多くの C₆₀/MPc OPV は太陽光に対して、波長 λ が 400~800 nm の領域に感度を示すが、さらなる性能向上には、 λ が 800 nm 以上の近赤外 (NIR) 波長領域における感度拡張が有効である。本年度は、D 層材料として鉛フタロシアニン (PbPc) に注目し、PbPc 薄膜の結晶構造 (単

斜晶・三斜晶)を制御することでNIR領域に光吸収を示すPbPc薄膜を形成し、NIR域で光電変換可能なOPVを実現した。

PbPc薄膜を室温で成膜し、 λ が200~1100 nmの光に対する吸収特性を調べたところ、厚さ20 nmの薄膜では、 $\lambda = 738$ nmにおいて分子内の π - π^* 遷移に由来する強い吸収ピークが観測された。この薄膜を160°Cで加熱処理すると、 $\lambda = 738$ nmの光吸収が減少し近赤外域($\lambda = 898$ nm)に新たな吸収ピークが現れた。これは、加熱処理によってPbPc薄膜が単斜晶から三斜晶に構造相転移したことで説明される。一方、膜厚40 nmのPbPc薄膜を室温で成膜すると、 $\lambda = 738$ nmおよび898 nmに共に強い吸収が現れることから、基板界面から20 nm以上離れた領域では単斜晶と三斜晶が混在していることが分かった。このPbPc薄膜をD層として用いたPbPc(40 nm)/C₆₀(50 nm) OPVを作製し、EQEスペクトルを測定したところ、PbPc薄膜とC₆₀薄膜の光吸収に対応した幅広い波長域(400~1100 nm)で動作することを確認した。

【鉄フェロシアン化物の薄膜化および電気化学的荷電状態制御】

工業廃液中の希少金属元素を低コスト・効率的に回収するために、溶液中金属イオンの分離精製プロセスで用いる高性能収着材の開発が急務である。これまで当研究室では、約0.5 nmの内部空間を有する金属フェロシアン化物(MHCF: M = Fe, Al, Co, Niなど)のナノ粒子粉末を用いて、高レベル放射性廃液中の白金族元素(Pd, Rh, Ru)及びモリブデンイオンを一括回収する研究を進めてきた。その結果、収着平衡に達するまでに長期間(1週間以上)を要することやナノ粒子のためハンドリングの悪さが問題点として明らかになった。この問題を解決するために、電気化学反応を利用した収着速度の高速化に取り組んでいる。本年度は、導電性基板上へのFeHCF薄膜作製と電気化学反応を利用した荷電状態制御を検討した。FeHCF薄膜を交互浸漬方法およびスピコート法を用いて、ナノスケールで膜厚を制御した薄膜作製に成功した。交互浸漬方法では、基板を原料溶液(フェロシアン化カリウム水溶液および硝酸鉄水溶液)へ順番に繰り返して浸漬することで、FeHCFを基板上でボトムアップ的に構築できることを確認した。また、スピコート法では、大気圧プラズマで親水処理した基板上にFeHCFナノ粒子分散液を滴下し、遠心力によって均一化した溶液膜を加熱乾燥させることで薄膜を作製した。紫外可視吸収分光測定を行ったところ、どちらの方法で作製した薄膜も $\lambda = 700$ nmにFe(II)からFe(III)への電荷移動遷移に由来する吸収ピークが現れたことから、Fe(II)とFe(III)イオンが規則配列したFeHCF薄膜が形成していることがわかった。

さらに、KCl水溶液(0.1 M)へ浸漬させたFeHCF薄膜/ITOを作用極として、サイクリックボルタノメトリを行った。その結果、電気化学的に酸化反応および還元反応を誘起することで、FeHCF骨格の荷電状態をFe(II)/Fe(III)からFe(III)/Fe(III)およびFe(II)/Fe(II)へ制御できることが分かった。以上の酸化還元反応は再現性良く繰り返して何度でも誘起でき、これを金属イオン収着プロセスへ組み込むことで収着速度を律速する金属イオンの拡散が促進され、収着速度を大幅に向上させられることが期待される。

【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	8	2	0	6
学生	4	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】

- ・フラーレンと炭酸セシウムの複合化による高導電性 N 型熱電材料の創製に関する研究
- ・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
- ・有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた鉛フタロシアニン薄膜の光吸収特性の制御に関する研究

【修士論文】

なし

その他・特記事項

【受賞】

- ・日本液晶学会論文賞(A部門), 2020年9月

【プレスリリース】

- ・名大(尾上, 中谷)・阪大(北河)他:「薄膜を使って二酸化炭素と水から炭酸イオンを生成する技術, 名大などが開発」, マイナビニュース, 2020年10月29日掲載
- ・名大(尾上, 中谷)・阪大(北河)他:「1次元凹凸周期構造フラーレンポリマー薄膜内の特異なナノ空間反応場を使って二酸化炭素と水が室温で反応することを発見: 二酸化炭素固定・有価物質変換に期待」, 日本の研究.com, 2020年11月6日掲載