

NATIONAL  
INSTITUTE FOR  
MATERIALS  
SCIENCE

# NIMS NOW

No. **3**  
2012 April

NANO-GREEN

## クリーンエネルギーへ

ナノアーキテクトニクスのアプローチ

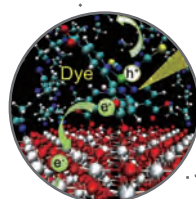
NANO-GREEN

# クリーンエネルギーへ ナノアーキテクニクスのアプローチ

NIMS、そしてMANAの考える環境・エネルギー問題は  
ナノアーキテクニクスを基盤として解決が試みられています。

燃料電池、光触媒、全固体リチウムイオン電池、  
さらには熱電材料、太陽電池などの  
効率化、新材料の開発を目指し、  
それらの基盤となる研究  
—界面における電子移動— を共通課題として、  
研究がつけられています。

現在の技術の改良ではなく、  
30年先、50年先を見据えた研究こそが、  
未来のエネルギーに大きく寄与するでしょう。









## 表面構造を自在に制御して高い効率でエネルギーや物質の変換を実現する

MANA ナノグリーン分野 コーディネーター  
MANA ナノグリーン分野 ナノ界面ユニット ユニット長  
魚崎浩平

持続的社會を実現する上で、高効率のエネルギー/物質変換プロセスの確立が不可欠です。ナノ界面ユニットでは原子、分子、さらには金属や半導体のナノ粒子を固体表面の所望の位置に構造を制御して配列(表面ナノアーキテクニクス)することによって、界面特に固体と溶液の界面におけるエネルギー/物質変換の高効率化を目指して研究をおこなっています。また、そのために必要な固液界面その場決定法の開発もすすめています。

### 金属表面を原子レベルで修飾して触媒活性な界面をつくる

水素や有機分子を燃料として直接電気に変換する燃料電池は理論効率の高さからクリーンな発電装置として注目されていますが、まだまだ効率や安定性が低く、実用化にはさらなる研究が必要です。特に酸素の還元やメタノールの酸化といった多電子、多段階反応の速度が遅く、その加速が大きな課題です。その解決には複数の反応サイトを持ったナノ合金触媒の開発が必要ですが、一般によく用いられる複数種の金属塩を化学的、電気化学的に還元させるという方法では得られた合金の内部や表面に単一金属で構成されるドメインが発生するという問題があり、原子レベルで混合した合金の作製

は困難です。

当ユニットでは1つの分子の中に複数の金属原子を含み、金属間距離および金属組成比が制御されているという構造的特徴を持つ異種金属多核錯体を固体表面に吸着させ、分解することによって原子レベルで混合した合金触媒(Pt-Ru、Pt-Niなど)の調製に成功し、メタノール酸化反応に対する高い電極触媒活性を確認しました(図1)。

### 金属や半導体の表面を修飾して光エネルギーの高効率化を実現する

太陽エネルギーを利用して水から水素、あるいは二酸化炭素から有用化合物をつくることは非常に重要です。アップヒル<sup>1)</sup>の電子移動がこれらの過程の基盤で、その高効率化が求められています。

ポルフィリン(光励起)-フェロセン(電子移動)結合分子をチオールを介して金属表面に固定した系は高い効率で光誘起電子移動が可能ですが、光吸収が小さいという問題がありました。私たちは金ナノ粒子を表面固定することによって、プラズモン吸収に基づく近赤外領域でのナノ光アンテナとして機能させ、効率向上を実現しました。

また、シリコンなどの半導体を電極として用いる光電気化学的エネルギー変換は古くから研究されてきましたが、効果や安定性に

問題がありました。私たちは光励起サイトであるシリコン表面に、電子移動を司るピオローゲン分子層を構造制御して構築し、その中に触媒として機能する金属錯体を分散固定することで高効率な光電気化学的な水素発生と二酸化炭素の還元に成功しました(図2)。

### 反応が起こっているその場で固体と溶液の界面を調べる

高効率エネルギー/物質変換固液界面プロセスの実現には固液界面での幾何、電子、分子構造の高い時間・空間分解能での測定が必要ですが、電子顕微鏡など真空中で有力な方法のほとんどは溶液の存在のために使えません。そこで走査プローブ顕微鏡、和周波発生分光法、表面X線散乱などの固液界面その場測定法の開発を並行してすすめ、固体高分子燃料電池反応の鍵である界面水の構造決定や水一分子層界面における分子構造のその場決定に成功しました(図3)。

1) 光エネルギーを利用して電子を低エネルギー状態から活性な高エネルギー状態へと励起し、さらに触媒などの機能部位に移動すること。光励起物質と電子移動体を接続することで、励起された電子を反応部分へ導き、効率的な光化学反応を図ることができる。

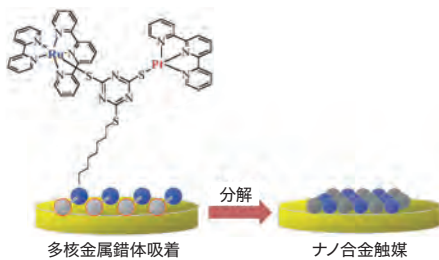


図1 多核金属錯体の吸着と分解によるナノ合金触媒の構築

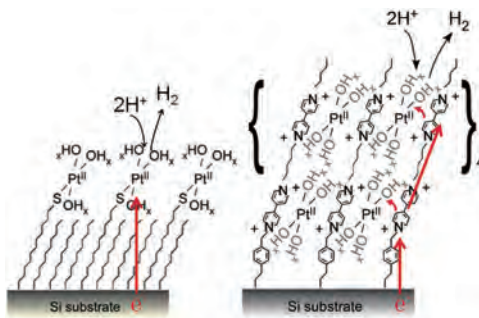


図2 有機分子層と金属錯体で修飾したシリコン電極における高効率光電気化学的水素発生

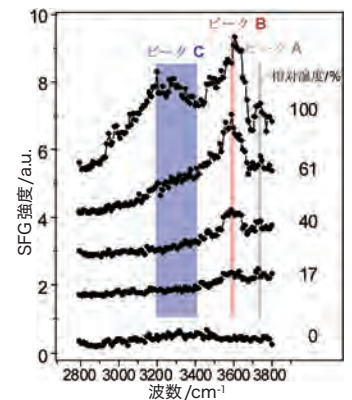


図3 和周波発生分光法による固体高分子電解質(ナフィオン)膜表面の相対湿度に依存した水の構造のその場決定。ピークA: 空気に接した水、ピークB: ナフィオンの硫酸根と相互作用した水、ピークC: ナフィオンの疎水(フッ化炭素)部分に吸着した水

# 人工光合成の実現に向けて

MANA ナノグリーン分野  
ナノ光触媒ユニット ユニット長  
葉 金花

## はじめに

太陽エネルギーを用いて水と炭酸ガスから酸素と化学資源を合成したり、水を水素と酸素に分解するといった光エネルギー変換・蓄積型の「人工光合成システム」の実現は、人類にとって究極の夢です。現代社会が直面しているエネルギー不足問題や、地球温暖化など環境問題の抜本的な解決に繋がることが期待されています。

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)に代表される光触媒は、環境浄化材料として広く利用される一方、二酸化炭素をメタノールなどの燃料に還元できることが30年前から知られています<sup>1)</sup>。しかし、強力な触媒反応を引き起こすまでには至らないため、その効率の改善が最大の課題となっています。

ナノ光触媒ユニットでは新たなナノ光触媒材料の可能性に挑戦するため、新しい複合酸化物半導体による光触媒材料の研究開発と、それらを用いた「二酸化炭素の還元と資源化」研究に取り組んでいます。

## 新規メソポーラス複合酸化物半導体光触媒

二酸化炭素の還元には非常に高いポテンシャルを必要とするため、複合酸化物半導体材料の設計開発には伝導帯の底が十分な高さを持つ材料の探索に焦点を絞る必要があります。

また、還元反応において、関与する電子数によって必要なポテンシャルも生成物も大き

く異なるため、より低い還元力でも反応がすすむためには、多電子反応を利用・制御することが必要不可欠となっています。さらに、二酸化炭素の吸着特性を向上させるために、多孔性ナノ・メソポア構造光触媒材料の作製&表面制御をおこなうことも重要です。

その取り組みの一つとして、最近我々は比較的高い伝導帯を有するZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(約-1.23V)とZn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>(約-0.62V)を用い、紫外光照射下における二酸化炭素の還元研究をおこないました<sup>2-3)</sup>。

まず、二酸化炭素の吸着特性を向上させるために、イオン交換法を用い、室温における多孔性ナノ・メソポア構造の作製法を開発しました。図1は作製したZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電子顕微鏡イメージ、図2は等温吸着離脱曲線及びポアサイズ分布図となります。作製した試料は3.5nmサイズのポアを中心としたメソポーラス構造で、比表面積が110.4m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であることがわかりました。

上記メソポーラス構造ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と固相反応法により作製したZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(比表面積: 4.6m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)を用いて二酸化炭素ガスの還元実験をおこなったところ、図3に示すように、メソポーラス構造材料が遥かに高い活性を示すことがわかりました。さらに、表面助触媒を担持することにより多電子反応の制御を検討したところ、RuO<sub>2</sub>を担持したメソポーラス構造ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光触媒においては、8電子反応が最も促進され、二酸化炭素がメタンに優先的に還元されることがわかりました<sup>2)</sup>。

また、最近では酸素欠損が二酸化炭素の吸着および光還元反応において極めて重要な役割を果たしていることが明らかになりました<sup>4-5)</sup>。

## 今後の課題

人工光合成は持続可能な社会の実現にとって非常に重要な技術となりますが、実現するためには多くの課題をクリアしていかなければなりません。とりわけ可視光応答化、キャリア再結合の抑制、多電子反応の制御、さらに耐久性に不可欠な自己修復機能の検討が必要です。

今後は、植物の光合成のメカニズムの理解に立ち返り、最先端の第一原理計算とその場計測手法を最大限に利用することによって、表面・界面での酸化・還元反応経路の解明、およびその理解に基づく表面・界面における高効率かつ選択的な反応の制御が強く求められています<sup>6)</sup>。これらの研究を総合的にすすめることによって、効率的な「人工光合成」システムの構築が期待されています。

## 文献

- 1) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Nature, 277, 637-638 (1979)
- 2) S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou, Z. G. Zou, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 6400-6404 (2010).
- 3) N. Zhang, S. Ouyang, P. Li, Y. Zhang, G. Xi, T. Kako, J. Ye, Chem. Commun., 47, 2041-2043 (2011).
- 4) K. Xie, N. Umezawa, N. Zhang, P. Reunchan, Y. Zhang, J. Ye, Energy Environ. Sci., 4, 4211-4219 (2011).
- 5) G. Xi, S. Ouyang, P. Li, J. Ye, et al., Angew Chem Int. Ed., 51, 2395-2399 (2012).
- 6) H. Tong, S. X. Ouyang, Y. P. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. H. Ye, Adv. Mater., 24, 229-251 (2012)

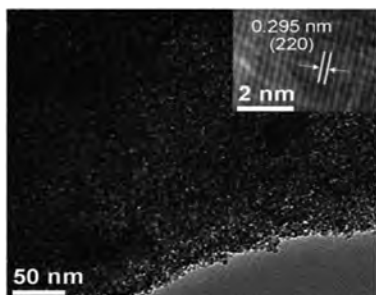


図1 メソポーラスZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の透過電子顕微鏡イメージ<sup>2)</sup>

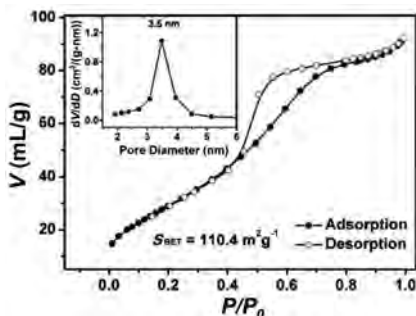


図2 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の等温吸着離脱曲線およびポアサイズ分布<sup>2)</sup>

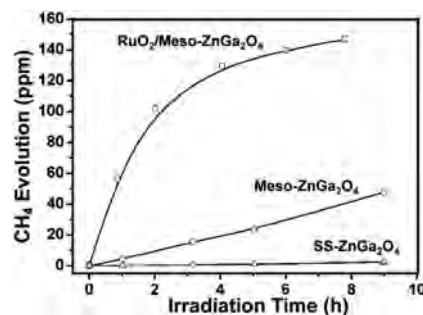


図3 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における二酸化炭素の還元反応によるCH<sub>4</sub>の生成<sup>2)</sup>



## 固体中を動くイオンから機能を引き出す

MANA ナノグリーン分野  
ソフトイオンクスユニット ユニット長  
高田和典

MANA ナノグリーン分野  
ソフトイオンクスユニット  
大西 剛

### 固体イオンクスとはなにか

水は電気を通さない物質ですが、そこに塩化ナトリウム(食塩)を加えるとナトリウムイオンと塩化物イオンに分かれ、これらが動き回ることによって電気を流すようになります。

このようにイオンが電気を運ぶ現象は、通常液体中で見られますが、固体中でも同様の現象が現れることがあります。このような現象、あるいはこのような現象を示す物質に関する研究を「固体イオンクス」と呼んでいます。

「イオンクス」は電子が機能を発現する「エレクトロニクス」に対応する語句で、ここではイオンが主役です。エレクトロニクスでは、真空管からトランジスタへと素子が全固体化することで革新的な進歩がもたらされたのと同様に、イオンクス素子においても全固体化による機能向上が期待されています。

例えば、液体の電解質中では、プラスとマイナスイオンをはじめ、溶媒分子など様々な物質が動き回りますから、素子の動作を完全に制御することは困難です。これらが好ましからざる動きをすると、性能低下を引き起こすこともあります。

それに対して、固体中では特定のリチウムイオンしか伝導しませんので、信頼性を飛躍

的に向上させることができます。

### リチウムイオン電池の全固体化を目指して

液体の電解質を使う理由は、イオンが動きやすいということです。そこで、イオンクス素子を全固体化するためには、固体でもイオンが高速で動く物質を探し出さなければなりません。

長年にわたる研究の結果、現在では液体よりも高いイオン伝導度をもつ固体も現れてきました。しかし、それだけでは素子の全固体化には十分ではありません。素子を構成するためにはイオン伝導体をつないでやらなければなりません。イオン伝導体同士が接触した界面では、イオン伝導体の内部とは違ったイオン伝導挙動が現れることがあります。

つまり、高速でイオンが伝導する電解質といえども、電極との接合界面ではイオン伝導が阻害される場合があります。そのため、電極と電解質の界面におけるイオンの移動を円滑なものにするための研究も必要です。

イオンクス素子の中で全固体化が熱望されているものがリチウムイオン電池です。その取り組みの中においても正極と固体電解

質の界面に大きな抵抗成分が発生し、出力性能が低下するという問題がありました。

私たちは正極と固体電解質に独特の界面構造を採用することによりこの抵抗成分の発生を抑制し、液体電解質を用いた市販リチウムイオン電池に匹敵するまでに全固体電池の出力性能を高めることに成功しました。

イオンクス素子の中には、このような電極/電解質以外にもさまざまな界面があります。このような界面に対しても原子レベルの制御をおこなうことで高機能化に取り組んでいます。

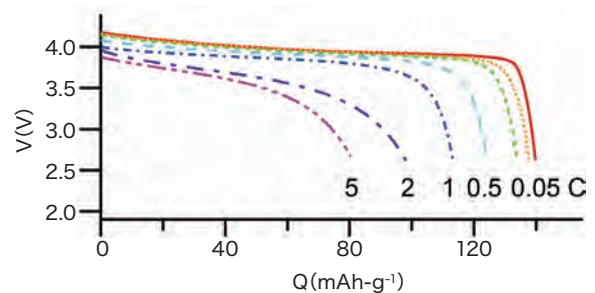
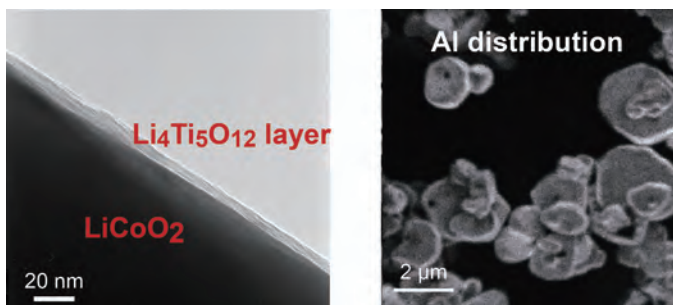


図1 全固体リチウム電池の出力性能を向上させる界面構造。LiCoO<sub>2</sub>粒子表面に形成したLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>層(左)と自己形成したAlの高濃度表面層(中)。いずれも硫化物固体電解質との接触界面の抵抗を低減し、LiCoO<sub>2</sub>電極の出力性能を向上させます(右:自己形成表面層の場合)。



# シリコンのナノ構造体で、新しい太陽電池をつくる

MANA ナノマテリアル分野 無機ナノ構造ユニット  
半導体ナノ構造物質グループ グループリーダー  
深田直樹

## Si太陽電池

太陽電池は21世紀のクリーンエネルギーの代表であり、バルク単結晶および多結晶のシリコン(Si)が、原料の安全性、資源の豊富性、および変換効率の観点で太陽電池材料の主流となっています。

これらはSiを利用しているため比較的コストですが、昨今の低価格競争を勝ち抜くには、さらに材料の削減を徹底することが重要です。しかし、Si層の薄膜化で使用量を少なくすると変換効率が低下してしまい、低コスト化と変換効率の両立は難しい課題となっています。

そこで私たちは、Siナノ構造を利用した、安価で環境負荷の小さい、新しい高効率太陽電池材料の開発をおこなっています。

私たちが注目しているのは、Siナノ構造体の、1次元構造からなるSiナノワイヤ(直径:10-200nm)と、0次元のSiナノ結晶(直径:1-10nm)です。

## 新しい太陽電池にSiナノワイヤを利用する

Siナノワイヤを利用した最も単純な太陽電池の概念図を図1に示します。Siナノワイヤの成長は、量産にも適したCVD装置を用いま

す。現在、1分間に1 $\mu$ mという速い成長速度を実現できています。図2(a)はCVD法(chemical vapor deposition、化学気相成長法)により成長したSiナノワイヤの走査電子顕微鏡像です。

Siナノワイヤを利用した太陽電池の第一の特徴としては、個々のナノワイヤ内部にpn接合を形成することで(図2(b))、一つ一つのナノワイヤが、極微細な太陽電池として働くことです。第二には、バンドギャップの自己変調機能をナノワイヤ内部に構築することで、広い波長範囲の太陽光の利用が可能になることです。さらに、ナノワイヤを利用した太陽電池材料では、表面がモスアイ構造を呈していることから、表面反射による太陽光の吸収口スを大幅に軽減することができます。実際に、ナノワイヤを成長した基板は、黒色を示しています(図2(c))。

## Siナノ結晶を利用した新規太陽電池

一方、Siナノ結晶の生成は、スパッタ装置によりおこないます。Siナノ結晶を太陽光の吸収体とし、Siナノワイヤを光キャリアの輸送経路として複合機能化した、新規材料の開発もおこなっています。

具体的には、太陽光の入射面からナノ結晶

のサイズを段階的に大きくすることで、バンドギャップの変調により、太陽光の吸収効率を向上させます。更に、Siナノワイヤを光キャリアの吸収体としてのみ利用するのではなく、光キャリアを効率よく取り出すための輸送経路としても利用することで、両材料の特徴を機能的に融合し、高効率かつオールSiという、低価格で環境負荷の少ない新規材料を開発します。

## 将来は、集光型太陽電池への応用も

今後の環境・エネルギー問題を考えると、次世代Si太陽電池材料の開発と、その実用化のための基礎・基盤技術を確立することは、必要不可欠と考えられます。

Siナノ構造を利用した太陽電池材料は、有望な材料の一つですが、高効率化のための構造最適化が重要です。

本研究では、理論計算によるデザイン設計も積極的に取り入れ、将来的には、集光型太陽電池へと応用する予定です。広いpn接合面積の利点を生かし、狭い設置面積でも高い発電量を達成できる新しい太陽電池の実現を目指して研究を展開させていきたいと考えています。

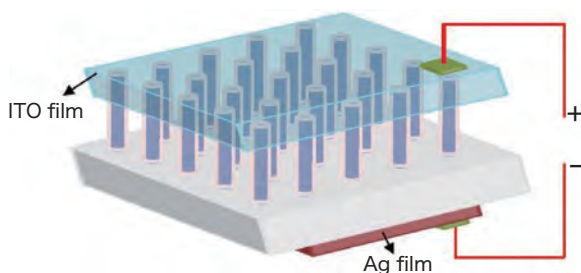


図1 Siナノ構造太陽電池の概念図

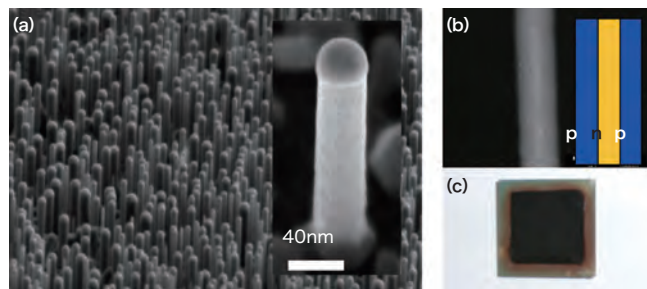


図2 Siナノワイヤの(a)走査電子顕微鏡像、(b)透過電子顕微鏡像、および成長後のSi基板の写真



## 高温熱電材料について

MANA ナノマテリアル分野 無機ナノ構造ユニット  
ネットワーク構造物質グループ グループリーダー  
森 孝雄

### 熱電材料の必要性・課題

現代社会では如何に効率的にエネルギーを使用できるかが大きな問題となっています。実際に、石油・天然ガスなど、消費する1次エネルギーの3分の2近くの莫大なエネルギーが廃熱として捨てられているのが現状です。

そうした状況の中では、ゼーベック効果を利用して廃熱を有用な電気に直接変換することができる熱電材料には大きな魅力があります。

熱電材料の性能を表す指数として  $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot \kappa^{-1} T$  が用いられます。優れた熱電材料の条件としては、電気伝導度 ( $\sigma$ ) は高いのに熱伝導度 ( $\kappa$ ) は低いこと、そしてゼーベック係数 ( $\alpha$ ) が大きいことが電気伝導度も高いこと (いわゆるトレードオフに反すること) が必要であり、性能を単純に上げることが容易でないことが分かります。

そういう事情もあって現状においては熱電材料の広範囲普及はまだ実現していません。ですが、新規材料の発掘やナノテクの躍進により、かつてないほどそれが近づいており、世界中で競争が激化しています。

### 熱電材料の戦略・開発ポイント

中高温域には、工場、焼却炉、火力発電所などの廃熱や太陽光集光熱などがあり、それを利用するために、温度安定性も一つの重要な要素です。その側面では、ホウ化物、酸化物、ケイ化物などの無機材料は内在した有利性を持っています。一方で、従来の高性能熱電材料は、Bi、Te、Pb、Ag など、稀少だったり、毒性のある元素で構成されたりしました。

我々は、ありふれて毒性のない元素を主成分とする無機材料を高機能化するために、クラスターなどの特徴的な原子のネットワーク構造に注目しています。架橋サイトを導入することで、ネットワーク構造の制御をおこなえることも明らかになって来ています。例えば図1のようにホウ素クラスター化合物の20年来のpn制御の問題を解決する有望な化合物を見出したり、新構造を取る高温耐酸化性のある高性能ケイ化物カゴ状化合物なども開発しています。

また、図2のように、亜鉛添加法など、材料のナノ・マイクロ構造を制御することで、熱電的性質の高性能化の筋道を探していま

す。一つのキーとして、組織制御のための焼結助剤としても、電子ドーパントとしても、2重の良好な作用を及ぼす添加剤を選定するための戦略も構築しています。

一方で、熱伝導率は上記のナノ・マイクロ構造制御による粒界でのフォノン散乱の仕方によって制御できますが、より原子レベルの本質的な熱伝導率低減機構についても調べています。ホウ素の周期律表での近所に炭素 (ダイヤモンド) やベリリウムがあるが、同様に強固な共有結合のネットワークを組む物質でありながら、それらが高熱伝導率で有名な材料であるのに対し、一般的にホウ素クラスター化合物は低熱伝導率を有し、そこに Symmetry Mismatch Effect などの有用機構があると考えられます (図3)。

これらの戦略のほかにも、トレードオフを凌駕するような新規原理 (強相関、Band Engineering、閉じ込め効果) の検証と実現もすすめており、熱電材料の早期の広範囲普及を目指しています。

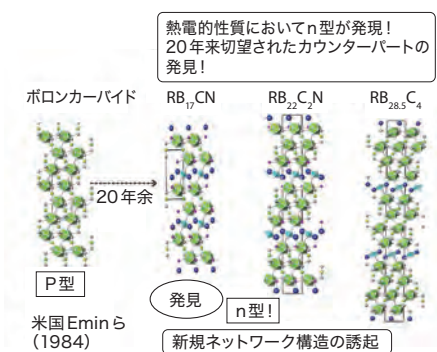


図1 n型ホウ素クラスター化合物の発見

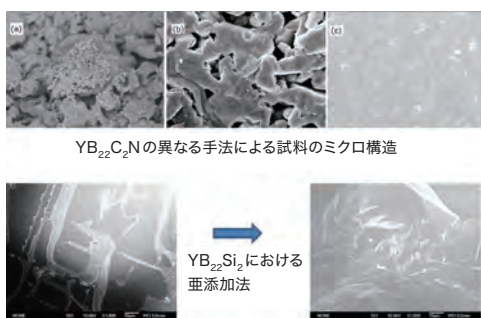


図2 ミクロ構造制御の例

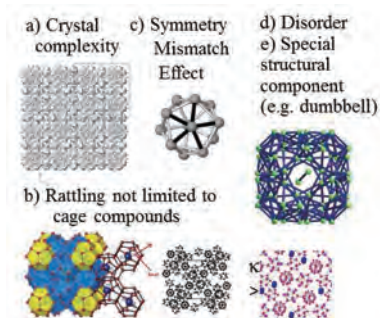


図3 熱伝導率低減メカニズム



# 界面エネルギー変換への計算科学アプローチ

MANA ナノグリーン分野 ナノ界面ユニット  
ナノシステム計算科学グループ グループリーダー  
館山佳尚

## 界面光励起・電子移動過程の電子・原子スケールメカニズムを明らかに

ナノシステム計算科学グループはMANAの第一原理計算モデリンググループとして2011年4月に発足しました。MANAおよびNIMS「次世代太陽電池の研究開発プロジェクト」等の実験研究の理論的サポートをおこないつつ、特にエネルギー・環境問題に関連した触媒・電池系システムの理解・開発の理論的先導を主要目標に研究しています。

様々な触媒・電池がこれまで世に出てきていますが、そのエネルギー変換の主要舞台である「電極固液界面」の微視的振舞いはまだよくわかっていません。また長い歴史を持つ電気化学も電子・原子スケールでの理解は実はまだまだです。

こうした実験的にも理論的にも未開の地である「界面の光励起・電子移動過程の電子・原子スケールメカニズム」を明らかにするため、当グループでは(1)原子スケールから固液界面反応を扱うための密度汎関数理論(DFT)分子動力学(MD)ベースの理論計算フレームワークの開発・確立、および(2)実在系界面におけるエネルギー変換機構の解明と高効率化ブレークスルーの提案を

ターゲットに日々研究をすすめています。

## 光触媒・色素増感太陽電池界面

界面エネルギー変換探索の一環として光触媒界面の研究をすすめています。最も代表的なTiO<sub>2</sub>アナターゼ/水界面は多くの応用例のわりに、その界面状態・反応機構がよくわかっていませんでした。そこで私たちはDFTMDサンプリング解析を用いて室温条件下の様々なTiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O界面の平衡構造および電子状態を解析しました。

成果の一例としてTiO<sub>2</sub>アナターゼ(101)および(001)/水界面の水の吸着様式、および界面特有の強い水素結合と弱い水素結合の存在を原子スケールから明らかにしました(図1)。またアナターゼ(101)面では水に覆われていても被覆率が1にならないこと、TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O界面は本質的に親水性であることといった従来とは異なる結果も得られました。さらに平衡電子状態の解析からは、TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの界面状態による触媒活性の違いについての知見も得られました。

色素増感太陽電池(DSC)系に関連して、TiO<sub>2</sub>アナターゼ/色素分子/電解質溶液界面についても研究をすすめています(図2)。高効率を出すRu色素の吸着構造探索では、新しいタイプの吸着アンカー様式が安定であ

ることを示しました。

またDSC系では非プロトン性有機溶媒のアセトニトリル(MeCN)が高い効率と耐久性をもたらすことが知られていますが、その機構には不明な点が多いことから私たちはTiO<sub>2</sub>(101)/MeCN界面のDFTMDサンプリング解析も実行しました。この研究では安価な大気条件下での製造過程を想定し、効率に悪影響を及ぼす水分子混入の効果も同時に調べました。計算の結果、TiO<sub>2</sub>(101)/MeCN界面の微視的平衡状態が明らかになり、さらに界面に元々存在した水分子はTiO<sub>2</sub>と特徴的な水素結合を組み、光照射後にラジカル化して耐久性低下をもたらすことが示唆されました(図3)。

## 固液界面反応向けの理論・計算手法

このような実在系の計算による固液界面の原子・電子スケール描像構築に加えて、電子移動・光励起に関する理論計算手法(Marcus理論や拘束MD法など)を“固液界面反応”のDFT解析に適用できるように計算手法改良もおこなっています。このように基礎的にも応用的にも先導的な研究に精力的に取り組んでいるところです。

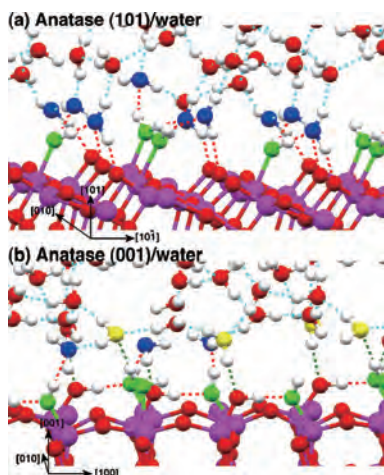


図1  
光触媒系固液界面TiO<sub>2</sub>アナターゼ(101)および(001)/水界面の平衡構造(水吸着・水素結合)。

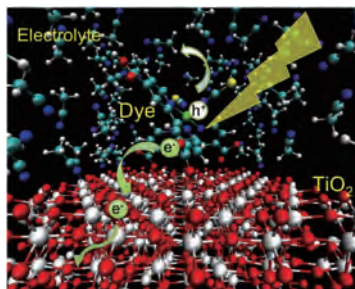


図2  
DSC系のTiO<sub>2</sub>電極/色素分子/電解質溶液界面反応の模式図。

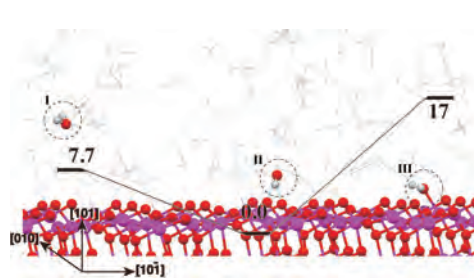


図3  
DSC系TiO<sub>2</sub>/MeCN界面における汚染水分子の準安定状態。特殊な水素結合と電子状態を持つ状態IIが最安定であることが分かる。

たてやま よしたか 博士(理学)。1998年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。金属材料技術研究所研究員、ケンブリッジ大学客員研究員、NIMS-MANA独立研究者、JST さきがけ研究員などを経て、2011年4月から現職。次世代スパコン戦略プログラム・CMSIメンバー。



## Interview

## ナノアーキテククスを駆使して、環境・エネルギー問題に迫る。

MANA ナノグリーン分野 MANA コーディネーター  
魚崎浩平

環境・エネルギー問題をナノアーキテククスとしてとらえると、界面の電子移動に至る。

MANAのナノグリーン分野のアプローチは基盤研究をすすめることで、将来的に大きな技術に発展することを目指している。

—— ナノグリーン分野のリーダーとして、どのようなことを考えていらっしゃいますか。

**魚崎:** ナノグリーン分野は、スタートしてから3年半ぐらいになるのですが、その間、人が結構入れ替わっています。ナノグリーンという新しいコンセプトであることにもよるでしょうが、人の出入りが激しく、ナノシステムやナノマテリアル分野とは違って、まだまだ発展途上といえますか、新しいイメージについて模索中といったところでしょうか。

もちろん、科学技術基本計画でグリーンイノベーションがうたわれ、国の方針に沿って

先導的な研究をやってきているのは確かなのですが、自然エネルギー・環境関連といっても、私たちはNEDOなどの支援を受けた応用研究とは違って、直接太陽電池をつくるというよりは、もっとブロード(広範囲)に基盤研究をしていこうと考えています。MANAはMANAらしく、ナノアーキテククスを駆使して、将来的に大きく展開するような研究をおこなっていくということです。

—— そうした基盤的研究というのは…。

**魚崎:** 例えば、光触媒や二次電池などといった明確な目標を持つものだけでなく、コンセプトとして重要なことに力を入れて研究する。太陽電池にしろ光触媒にしろその反応のメカニズムには必ず電子の動きが関係しているので、そこのところをきちっと理解するのが極めて大切なわけです。また、電池や触媒の効率をあげるためには、電子の動きを含めて原子や分子をどう並べるかについてもきちんと解明しておく必要があります。そうしたところを基盤的研究といっているのです。

—— 大学の研究とはどう違うのでしょうか。

**魚崎:** 大学の研究はもっぱら原理追求を目的とするのですが、私どもは、製品とは言わないけれども、ある程度目標を持った基盤の研究をしていきます。大学は学生が中心なので教育的効果も考えたテーマ設定となりますが、MANAはプロフェッショナルの集団ですから、目標に応じた先導的研究をおこないます。

—— そこで具体的な研究のやり方について教えてください。

**魚崎:** 光触媒や光電気化学反応によるCO<sub>2</sub>の固定やH<sub>2</sub>Oからの水素発生にしろ、二次

電池や燃料電池にしろ、共通の基盤は固体と溶液の境目で電子のやり取りがどうおこなわれるかであり、その過程を含む界面化学反応の実態を明らかにすることを目指しています。したがって私の研究も界面における電子移動ということで、そうした基盤的研究が今度大きな成果を生むものと期待しています。そのためには、計算科学を中心とした理論分野の強化も必要ですし、バイオ系とのコラボも重要だと考えています。5年後にはこの分野が大きく進んで、もっと大きな柱になってほしいですね。

—— リーダーとしての楽しみはどのように感じてますか。

**魚崎:** やはり一緒に研究した人が育っていくのを見ることです。だから若い人には、あまり目の前のことにとらわれないで、難しいけれどもレベルの高いことに挑戦しなさいと言っています。高い目標を持って他人のやっていない研究をした方が、すぐに結果が得られる研究に比べて時間はかかるけれどもその何倍もの成果を得ることが出来ます。最近では実験装置などが極めてよくなっているため、それに振り回されたり、インターネットなどに依存しすぎたりすることが見られますが、やはり研究をするには、なぜそれをやるのかを自分でよく考えて、自分の考え方をはっきり打ち出すことが大切です。わたし自身もそれを恩師のJohn Bockris先生から学びました。■

**うおさき こうへい** Ph.D. 1976年Flinders大学大学院博士課程修了。三菱油化株式会社(1971-1978)、Oxford大学(1978-1980)、北海道大学理学部講師(1980)、助教授(1981)、教授(1990-2010)。2008年MANAサテライトPI、ナノグリーン分野コーディネーター。2010年NIMS(MANA PI)、北海道大学名誉教授・総合化学院客員教授。





# シリコン表面上で単原子金属層の超伝導を実証

MANA ナノシステム分野  
ナノ機能集積ユニット  
ナノ機能集積グループ  
内橋 隆

MANA ナノシステム分野  
ナノ機能集積ユニット  
ナノ機能集積グループ  
Puneet Mishra

MANA ナノシステム分野  
ナノ機能集積ユニット  
ユニット長  
中山知信

MANA ナノシステム分野コーディネーター  
MANA 拠点長  
青野正和

## 超伝導材料が原子スケールの薄さになったら、その性質はどうなる？

超伝導は物質が低温で電気抵抗を失う現象で、1911年における発見以来、膨大な研究がおこなわれてきました。NIMSでもピスマス系酸化物高温超伝導体の発見をはじめとして、これまでに多くの成果を挙げてきています。

超伝導材料としてまず思いつくのは超伝導磁石や電送線などのバルク材料(線材)ですが、一方で超伝導薄膜はデジタル演算素子や単一光子検出器への応用研究がすすんでいます。

このような超伝導演算素子は消費電力を大きく抑制し、また超伝導単一光子検出器は完全な情報セキュリティを持つ通信技術を可能にすると期待されています。しかし、超伝導材料の薄膜化をすすめ、最終的に原子スケールの厚さになったときに超伝導の性質が保たれるのか否かは、わかっていませんでした。

## 金属原子一層が超伝導状態になることを世界ではじめて確かめる

私たちは、原子一層の物質が超伝導状態になるかどうかを調べるため、シリコン基板の上にインジウム原子が一層だけ配列した試料をつくりました。図1はその原子モデル、図2は試料の走査トンネル顕微鏡写真です。図2の写真ではインジウム原子が配列して、ある周期構造をつくっていることがわかります<sup>注1)</sup>。

さらに私たちはこの試料に電極を取り付け、低温でその電気伝導特性を測ることに成功しました。図2が電気抵抗値の温度依存性です。約2.8 Kで急激に抵抗値がゼロになって、超伝導転移が起こることがわかりました。このように金属原子一層が超伝導状態になることを直接的に確かめたのは、世界ではじめてのことです。

さらに試料に流す電流値を増やしていき、超伝導状態が破壊されときの電流値(臨界電流値)を測定しました(図3)。臨界電流値は非常に大きく、電流密度に換算し

て1.8Kで $6.1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>と見積もられます。これは、実用的な超伝導バルク材料での値と同程度の大きさです。原子一層にもかかわらず、このような「頑丈な」超伝導が実現することは驚きです。また、試料表面には必ず原子スケールの段差(原子ステップ欠陥構造)が存在し、そこで表面原子層は途切れています(図1を参照)。詳細な解析の結果、臨界電流値は原子ステップで決まっていることが示唆されました。これは原子ステップが天然のジョセフソン接合<sup>注2)</sup>である可能性を示しています。

このようにシリコン基板上に配列したインジウムなどの金属原子は、単に超伝導を示すだけでなく、デバイス応用にも適した魅力的な性質を持っています。今後は、ナノテクノロジー技術を駆使して原子スケールで超伝導特性を制御するなど、実用化を目指した研究が進展することが期待されます。

注1) 一般にシリコン基板などに配列した金属原子はバルクとは異なる原子構造と電子状態をとります。このような表面特有の構造を表面超構造と呼びます。

注2) ジョセフソン接合: 2つの近接した超伝導体が弱く結合した状態を指す。超伝導のもつ量子力学的性質を最も明瞭に示し、デバイス応用としても非常に重要である。

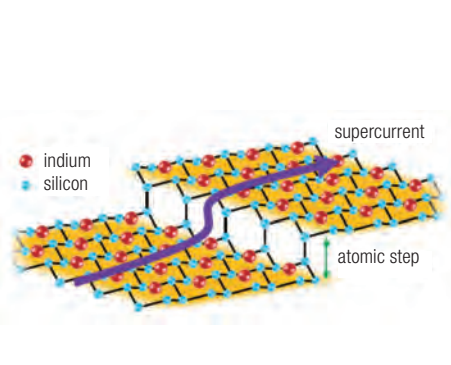


図1 シリコン基板上に配列したインジウム原子層の原子モデル。矢印は、超伝導電流が原子ステップ(atomic step)を超えて流れることを概念的に示す

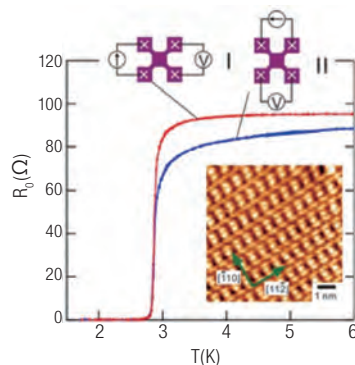


図2 電気抵抗値の温度依存性。2.8Kで超伝導転移が起こり、抵抗値がゼロになる。挿入図は試料表面の走査トンネル顕微鏡写真。I, IIでは電流の向きを変えて測定している

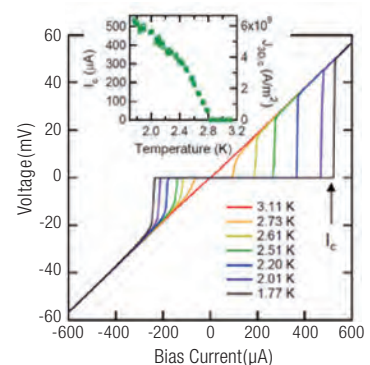
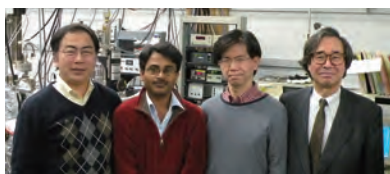


図3 電流-電圧特性の温度依存性。2.8 K以下では、臨界電流値(Ic)で超伝導状態から常伝導状態にスイッチする特性が見られる。挿入図は、臨界電流値の温度依存性を示す



うちはし たかし(右中) 博士(理学)。MANA研究者。固体表面におけるナノ物性研究に従事。/ フニート・ミシュラ(左中) Ph.D. NIMSポスドク研究員。走査トンネル顕微鏡を用いたスピン計測などに従事。/ なかやま ともふ(左) 博士(理学)/ MANA ナノシステム分野主任研究者、筑波大学連携大学院准教授。走査プローブ顕微鏡技術を活用するナノシステム研究に従事。/ あおの まさかず(右) 工学博士。1972年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。無機材質研究所、理化学研究所、大阪大学、NIMSナノマテリアル研究所長などを経て、2007年から現職。

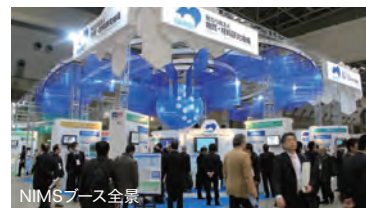


## 1 第11回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 nano tech 2012 出展

平成24年2月15日～17日、NIMSは「nano tech 2012 第11回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」(於:東京国際展示場)に出展しました。今年度の展示会テーマは「ライフ&グリーンナノテクノロジー」、来場者数は約4万5千人でした(同時開催展時含む)。NIMSブースでは、ナノスケール物質など15件の研究成果、除染関連研究成果、研究拠点紹介に関するポスター展示のほか、研究者によるミニ講演などをおこないま

した。ポスター展示では、特にグラフェンスーパーキャパシター、次世代半導体ナノ構造太陽電池、高誘電体ナノシート、超小型・高感度新センサー、再生医療用多孔質材料、放射能除染物質データシートなどの研究発表に注目が集まりました。NIMSブースには、政界から神本美恵子文部科学大臣政務官、逢沢一郎自由民主党衆議院議員、市原健一つくば市長などの方々を訪れられ、積極的な質問などを研究者に投げかけられていま

した。ほかにNIMSブースには海外からも多数の来訪がありました。



NIMSブース全景

## 2 MANA 国際シンポジウム 2012 を開催

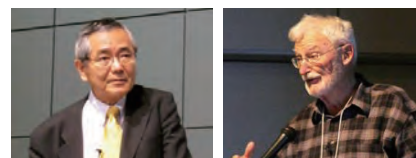
平成24年2月29日～3月2日までの3日間、MANAはICYSとの共催で、「MANA国際シンポジウム2012」(於:つくば国際会議場)を開催しました。潮田資勝理事長による開会宣言、内丸幸喜文部科学省研究振興局基礎研究振興課長による来賓挨拶、WPIプログラム委員会プログラムディレクターの黒木登志夫東京大学名誉教授、同プログラムオフィサーの齋藤軍治名城大学教授による開会挨拶に続いて、青野正和MANA拠点長による概要説明がおこなわれました。

特別講演では2010年ノーベル化学賞受賞者の根岸英一パデュー大学特別教授が登場。パラ

ジウム触媒クロスカップリング反応の研究にちなんだ講演がおこなわれました。会場内では、立ち見ができるほど詰めかけた聴講者が根岸教授の話に耳を傾け、質疑応答でも、多くの質問が寄せられました。

続いて、走査型トンネル顕微鏡に関する最初の論文発表30周年を記念した特別セッションがおこなわれました。STM開発者の一人で1986年ノーベル物理学賞受賞者のHeinrich Rohrer博士、MANAサテライト主任研究者のJames K. Gimzewski UCLA教授および青野正和 MANA 拠点長の3人が、STMの開発やその性能・技術

の進歩の歴史、STMの応用研究例について講演しました。MANAのナノシステム、ナノグリーン、ナノマテリアル、ナノバイオの各研究分野およびICYSの研究成果が3日間にわたって発表され、各セッションでは国内外の著名な研究者10名による招待講演もあり、世界35カ国、384名の参加者の意見が活発に交わされました。



根岸英一 パデュー大学 特別教授

Heinrich Rohrer 博士

## 3 NIMS 先端計測シンポジウム 2012 を開催

平成24年2月23日、NIMS千現地区において、NIMS先端計測シンポジウム2012(「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクト主催)が開催されました。

本シンポジウムは、2006年度から2010年度まで開催されてきたNIMSナノ計測センター研究成果発表会とNIMS量子ビームプロジェクト公開シンポジウムを統合・後継したものであり、物質・材料を対象とする先端計測解析技術と多様な応用展開に関して議論する場を提供するものです。本シンポジウムは、手法の相補的な組み合わせにより、材料研究開発のニーズに応える包括的な先端計測コンピネーションを提供することが基本コンセプト。物質の「表面」や「表層」

に敏感な走査型プローブ顕微鏡や電子分光法、固体内部の構造と状態を原子レベルで解析する先端電子顕微鏡法、フェムト秒の時間分解能でダイナミクスを解析する超高速現象計測、非晶質や配位構造の解析を可能にするNMR、軽元素や磁性の解析を可能にする中性子散乱計測、高度な物質解析を可能にする放射光計測などの先端計測技術群の最新トレンドを知ることができます。本シンポジウムは100人を超える参加者のもと、2名の基調講演、6名の依頼講演、58件のポスタープレゼンテーションで構成されました。NIMS研究者のみならず産業界、学界、研究開発独法の研究者、技術者が多く参加。先端的な計測技術とその材料応用に関して熱心な討論が交

わされました。懇親会においても産学独の交流が活発におこなわれました。今後、毎年同時期につくばにて開催される予定です。

※GREEN: Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science



若手研究員による研究報告(GREENリーダー 橋本綾子研究員)



田中信夫教授(名古屋大学)による基調講演

## 平成24年度 NIMS 一般公開 物質と材料のふしぎ 開催!

NIMS一般公開は、研究室や施設を広く公開し、研究者自身による実演デモを見ることができたり、材料に関係した体験型イベントを楽しむことができる、年に1度のイベントです。2012年

は4月18日(水)と4月22日(日)に開催です。18日は研究所を大々的に公開し、22日はクリエイティブなイベントを多数ご用意しています。入場 & 体験は無料!是非ご来場下さい。

