

グリーンエネルギーのための複合電力技術開拓の研究成果概要

[研究代表者] 雪田和人 (工学部電気学科)

[共同研究者] 森 竜雄, 鳥井昭宏, 清家善之, 津田紀生, 五島敬史郎 (工学部電気学科)
河路友也 (工学部建築学科) 糸井弘行 (工学部応用化学科) 大澤善美 (工学部応用化学科)
森田 靖 (工学部応用化学科) 村田剛志 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

世界経済の急速な発展に伴い 21 世紀の科学技術に求められてきた地球環境保全、すなわち「低炭素社会の実現」のため、各専門領域を横断した技術開発が実施されつつある。特にライフラインの一つであるエネルギー供給技術に至っては、再生可能エネルギーの利活用に伴う新しい電力システムの制御・運用・解析技術やそれら技術を支える新しい半導体材料の開発の重要性がますます高くなっている。そこで、愛知工業大学では、永年に亘って培われてきた豊かで安心・安全な社会を創る省・創エネルギー技術の研究開発などをさらに推進するため、太陽光発電技術、蓄電技術、電力変換技術ならびにこれらの統合システムに関する要素技術を研究開発し、グリーンイノベーションに貢献することを目指す研究を推進してきた。

本プロジェクトは、Comfort and Community Green Grid System (C.C. グリーングリッドシステム) の開発と C.C. グリーングリッドを支えるエネルギーデバイス・材料開発の分野から構成した。C.C. グリーングリッドシステムの開発は、再生可能エネルギーを利活用し、省エネルギー効率を図る次世代電力システムの開発を目標とし、創エネルギー、蓄電、エネルギーマネジメントシステム (EMS) 技術の各分野に関して研究を実施するものである。本プロジェクトの成果は、現在提唱されているスマートグリッドにおける創エネルギー、蓄電、EMS 分野の高度化が期待され、快適性と利便性を失わない社会生活が実施できるエネルギーシステムを提案することを目指し実施した。研究内容としては、キックオフシンポジウム、若手シンポジウム 2 回、国際シンポジウム 2 回を実施した。教育分野としては、電気電子工学特論Ⅱを開講し海外の研究者、企業の研究者を招待し実学教育を実施した。さらに、このプロジェクトの取り組みは、国際会議や展示会などで、プロジェクト活動を PR した。

この 5 年間のプロジェクト活動は、学会誌 76 件、国際会議 185 件、国内発表など約 400 件の成果であった。

研究分野： 電力工学，電力系統工学，電気材料，

キーワード： 再生可能エネルギー、スマートグリッド、蓄電池、有機薄膜太陽電池、有機ペロブスカイト太陽電池、低温作製、逆構造

1. 研究開始当初の背景

世界経済の急速な発展に伴い 21 世紀の科学技術に求められてきた地球環境保全、すなわち「低炭素社会の実現」のため、各専門領域を横断した技術開発が実施されつつある。特にライフラインの一つであるエネルギー供給技術に至っては、再生可能エネルギーの利活用に伴う新しい電力システムの制御・運用・解析技術やそれら技術を支える新しい半導体材料の開発の重要性がますます高くなっている。

そこで、愛知工業大学では、永年に亘って培われてきた豊かで安心・安全な社会を創る省・創エネルギー技術の研究開発などをさらに推進するため、太陽光発電技術、蓄電技術、電力変換技術ならびにこれらの統合システムに関する要素技術を研究開発し、グリーンイノベーションに貢献することを目指す研究を推進してきている。

本プロジェクトは、Comfort and Community Green Grid System (C.C. グリーングリッドシステム) の開発と C.C. グリーングリッドを支えるエネルギーデバイス・材料開発

の分野から構成している。

C.C.グリーングリッドシステムの開発は、再生可能エネルギーを活用し、省エネルギー効率を図る次世代電力システムの開発を目標とし、創エネルギー、蓄電、エネルギーマネジメントシステム (EMS) 技術の各分野に関して研究を実施するものである。

その結果、現在提唱されているスマートグリッドにおける創エネルギー、蓄電、EMS 分野の高度化が期待され、快適性と利便性を失わない社会生活が実施できるエネルギーシステムを開発・提案する。そして、C.C. グリーングリッドの実現には再生可能エネルギーを支える太陽電池技術、蓄電技術、多種多様なセンシング技術やエネルギーハーベスト技術を必要としている。また LED や有機 EL などの省エネ技術の高性能化も必要であるため、エネルギーデバイス・材料開発を中心に研究を推進する。

2. 研究の目的

本プロジェクトでは、新エネルギー技術開拓を目指し、再生可能エネルギーによる新エネルギー技術を中心としたグリーングリッドシステムの開発を目的としている。この事業では開学以来培ってきた「環境に優しいエネルギー」による「電気・エネルギー」に関する研究を加速させ、グリーンエネルギーのための複合電力技術を開拓する国際的な拠点大学となることを目指す。さらに本学の教育研究の特色である「ものづくり」に関わる技術の向上と技術者の育成も実施を推進する。

図1に本プロジェクト事業の目標、体制を示す。



図1. 事業目標, 事業項目, 実施体制図

図2に、エコ電力研究システムが取り組んでいるスマート/マイクログリッドを示す。さらに、図3に、本プ

ロジェクトの開発目標であるグリーングリッドシステムを示す。

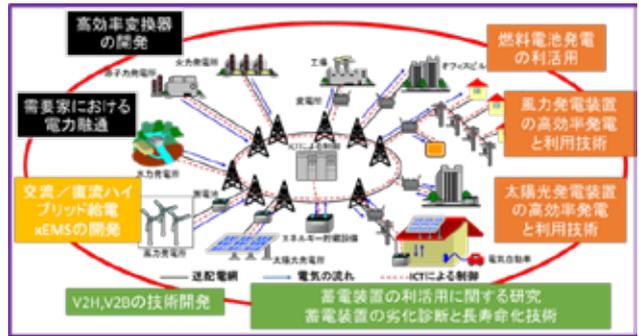


図2. スマート/マイクログリッドの構成図

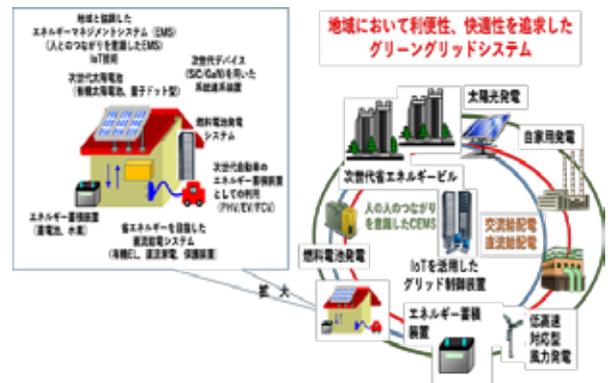


図3. グリーングリッドシステム

3. プロジェクト研究参加者

本研究のプロジェクトメンバーを示す。

- ・プロジェクトリーダー
- 氏名 職名 (所属学科)
- 雪田 和人 教授 (電気学科)
- ・サブリーダー
- 氏名 職名 (所属学科)
- 森 竜雄 教授 (工学研究科)
- ・工学研究科
- 氏名 職名 (所属学科)
- 徳田 豊 教授 (電気電子工学専攻)
- 津田 紀生 教授 (電気電子工学専攻)
- 鳥井 昭宏 教授 (電気電子工学専攻)
- 五島 敬史郎 准教授 (電気電子工学専攻)
- 大澤 善美 教授 (材料化学専攻)
- 森田 靖 教授 (材料化学専攻)
- 糸井 弘行 准教授 (材料化学専攻)
- 北川 一敬 教授 (機械工学専攻)
- 河路 友也 教授 (建設システム工学専攻)

・経営情報科学研究科

氏名 職名 (所属学科)
水野 勝教 教授 (経営情報科学専攻)

・経営学科

氏名 職名 (所属学科)
後藤 時政 教授 (経営学科)

・エコ電力研究センター

氏名 職名 (所属学科)
徳田 憲昭 客員教授
平松 大典 客員教授
合田 忠弘 客員教授

4. 研究内容

C.C.グリーングリッドシステムの開発

(1). 創エネルギー技術 (再生可能エネルギーによる高効率発電) 本プロジェクトでは、再生可能エネルギーによる発電技術として、太陽光発電、風力発電、燃料電池発電技術に注目し、下記に示す内容を実施した。

(1-1): 太陽光発電装置の高効率発電技術と利用技術 太陽光発電装置は、太陽光の日射に応じて出力変動をするが、急峻な出力変動時においてもシステム全体として効率よく発電するための技術開発を実施した。

(1-2): 風力発電装置の高効率発電技術と利用技術 風力発電装置は、風速の3乗に比例して発電出力が変化する。そこで、風力発電の風車羽の開発や風の増速や集風方法の開発を実施する。さらに、発電機の発電効率の増加などを実施した。

(1-3): 燃料電池発電の利活用 燃料電池は、電気エネルギーと熱エネルギーの両方に供給できるため、現在も期待されているエネルギー技術の分野である。そこで、愛知工業大学エコ電力研究センターにて開発してきたマイクログリッド・スマートグリッドへの燃料電池発電装置の導入および利活用技術について、太陽光発電と風力発電装置との協調運用について研究を実施した。

(2). 蓄エネルギー技術 (リチウムイオン電池、鉛蓄電池、キャパシタなど) 本プロジェクトでは、リチウムイオン電池、鉛蓄電池、キャパシタ (電気二重層、リチウムイオンキャパシタ) に注目し、下記に示す内容を実施した。

(2-1): 蓄電装置を用いたグリッド内におけるピークシフトやピークカット運用 マイクログリッド・スマートグリッドにおけるピークシフトやピークカット運用手法を確立するとともに、各電池の最適運用方法について検討した。

(2-2): リチウムイオン電池、鉛蓄電池の劣化診断と長寿命化 再生可能エネルギーによる発電出力の平滑化に用いた蓄電装置は、非常用電源として用いた場合よりも劣化進行が早いとの報告がある。そこで、本分野では再生可能エネルギーによる発電時における平滑化に用いた電池の電極に関しての劣化診断と長寿命化技術について実施した。

(3). エネルギーマネジメントシステム技術 本プロジェクトでは、交流給電方式と直流給電方式を用いたAC/DC給電方式によるエネルギー消費高効率の向上を図るとともに、生活に対応したエネルギーマネジメントシステムについて研究を実施した。

(3-1): 交流/直流ハイブリット給電方式 社会生活を行う際に使用している電気機器は、入力される交流電力から各機器内部において直流電力に変換しているものが多い。このため、あらかじめ直流電力にて、各機器に入力すると省エネルギー化が期待できる。しかし、かならずしも直流電力にて動作する機器だけではないので、各機器の特性に応じた省エネルギー化を図るため交流/直流ハイブリット給電方式について検討を実施した。

(3-2): エネルギーマネジメントシステムの開発 我々が社会生活を行ううえでの環境を支配する空調機器や照明機器、使用している電気機器を、再生可能エネルギーの発電状況や蓄電状況に応じて、エネルギー消費を最適に制御するシステムの開発を実施した。

C.C. グリーングリッドを支えるエネルギーデバイス・材料開発

(4). 省エネルギーと直流活用 長期エネルギー需給見通しにある高度な省エネルギーの実践として、一つはセンシングとインターネットを利用したスマート化によるエネルギーマネジメントの徹底であり、もう一つはLED・有機ELなどの省エネデバイスの活用である。本ワーキンググループでは、後者の省エネデバイスの高性能化・低コスト化を目指した研究を実施した。これら研究成果は、LED・有機ELともに直流デバイスであり、太陽電池や水

素を利用した燃料電池などの直流発電源に対する負荷としても期待される。

(4-1): LEDの材料に関する研究 本研究では、LEDの中心材料である深い準位過渡分光(DLTS)を利用したGaNに関する欠陥・トラップに関する研究を前プロジェクトから進めており、成果を上げてきた。本研究においても、これまでの研究成果を基盤として直接デバイスに応用した研究を実施した。

(4-2): 有機ELに関する研究 これまで培ってきた作製技術に加え、他大学などの研究者と連携することにより、新材料の応用研究を推進する。特に電導機構については、実デバイスがすでに実現しているために、デバイスシミュレーターや特定のモデルで解析できたことをもって解明されたとされている。キャリア注入や電荷移動などの理解も不十分なため検討を実施した。

(5) .創エネルギーとエネルギーハーベスト エネルギー自給率向上のための創エネルギーに関しては、最低限の原子力発電の利用と再生可能エネルギーの活用である。本プロジェクトでは、太陽電池開発、小風力発電、振動発電などを行う予定であるが、本ワーキングでは、有機系太陽電池の高性能化・低コスト化に加え、次世代太陽電池として注目されている量子ドット太陽電池の研究を実施した。

(5-1):有機系太陽電池に関する研究 本研究では、有機薄膜太陽電池を中心として前プロジェクトで進めてきた。本研究では、有機薄膜太陽電池はエネルギーハーベストを目指した研究を、有機ペロブスカイト太陽電池は作製手法の最適化により高性能化・低コスト化に関する研究を実施した。

(5-2): 量子ドット太陽電池の基礎研究 太陽電池において、赤外領域の活用は変換効率向上の最も有効な手段であり、シリコン系や化合物系の理論的な変換効率は、無機半導体を利用した量子ドット太陽電池の理論効率には遠く及ばないとされており、基礎的な研究を実施した。

(6). 蓄電技術 再生可能エネルギーのうち、太陽光や風力発電は自然変動の影響を強く受け、特に前者は夜間での発電は困難である。エネルギーの供給と需要のバランスを平準化するためには蓄電技術が重要である。しかしながら、電力用二次電池としてはNaS電池、レドックスフロー電池が実用化されているが、C.C. グリーングリッドでは、スマートデバイスやPHVなどの家庭規模でのバック

アップ電源を期待している。蓄電装置にかかるコストは非常に高く、また機器寿命も他の機器に比べて短いので、システム運用には通常最小限の導入で済ませることが多い。本ワーキングでは、蓄電材料の材料開発・研究を実施した。

(7). センシング技術 IoTでは、種々の情報を取得することが重要になるが、本プロジェクトでは、レーザを利用した計測技術などを開発して利用することを検討した。

5. 研究成果

本プロジェクトにおける代表的な研究成果を以下に示す。

(1). 省エネルギー社会の実現を目指した電力変換システム 本研究では、蓄電装置にリチウムイオンキャパシタ(LIC)を利用し、双方向変換器を用いて太陽光発電による電力を蓄電・放出する変動抑制システムを検討対象とする。太陽光発電の発電電力が大きい場合にはLICを充電し、発電電力が低下した場合にはLICの蓄電電力を放出することによって系統への送電電力の変動の抑制を目指す。太陽電池の発生した電力をLICに充電する場合には、DCリンク部分からLICに流れる電流を連続モードで駆動すると、LICとのリンク部分の漏れインダクタンスの影響で、双方向変換器のスイッチング時に大きな電流・電圧リプルが生じた。そこで、シミュレーションによりリプルの小さい回路構成を明らかにする。次に、電力を低周波で送電する場合には、線路インダクタンスと線路キャパシタンス成分によって送電電流に振動が発生する。受電電力を商用周波数に変換する必要がある場合には、変換器のスイッチングに起因する振動成分が小さいことが望ましい。シミュレーションにより送電電流に振動が発生しないスイッチングを明らかにする。

i) 研究の方法 シミュレーションにより、以下の点を明らかにする。

(a) 系統と太陽光発電システムと電力変動抑制システムを接続した回路構成を図4に示す。太陽光発電システムが発生する直流電力を、DC/DC変換した後にLICに蓄電する構成である。DC成分はDC/AD変換されて系統に接続される。この場合、LICの接続部分の漏れインダクタンスが原因となって変換機のスイッチングによって大きなサージが発生する。サージの小さい回路構成を明らかにする。

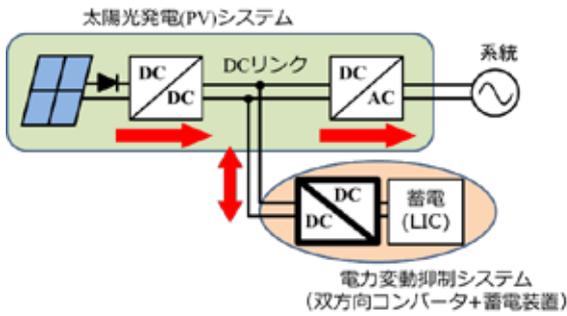


図 4, 系統連系された太陽光発電システムと電力変動抑制システム

(b) 低周波電力伝送するシステム構成を図 2 に示す。ここでは太陽光パネルを 3kV の直流電圧源で模擬してある。低周波交流に変換した後に送電し、整流した直流電力としての使用を念頭に置いている。低周波で電力を送送する場合には、回路に存在する LC 成分によって伝送される電流に振動が生じる。この振動成分が小さい変換機の制御法を明らかにする。

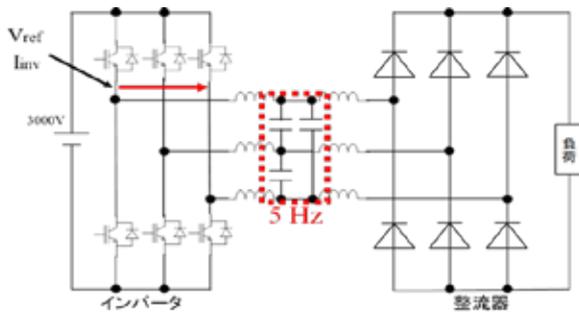


図 5, 直流電圧源で模擬した太陽光発電パネルと低周波送電用システムのインバータ・整流器・負荷の構成

ii) 研究成果 以下の成果が得られた。

(a) サージ電圧の発生を抑えるために、電力変動抑制システムの DC リンク側に C スナバを設置した。シミュレーション結果からサージ電圧を低減できた。しかし、電流経路の解析からキャパシタに蓄積されたエネルギーが損失となることが明らかとなった。そこで、スナバの構造を LC スナバに変更した。これによってキャパシタに蓄積されたエネルギーがインダクタに蓄積され、最終的に DC リンク部に戻るため損失が低減できることが明らかになった。

(b) 低周波交流を発生する変換機を、変換機電流 I_{inv} を用いて制御した。具体的には変換機電流が正弦波となる

ようにインバータの各素子をオン・オフした。シミュレーションでは、4 台の三相インバータのキャリア信号の位相を 90 度ずつずらして直列多重化した 30MVA の送電システムの動作を求めた。現在のところ、インバータの遅れ時間を $50\mu\text{s}$ とすると、キャリア周波数を約 2kHz とすることで振動の少ない制御が実現できた。

(2). 多孔質炭素材料のナノ細孔空間を利用したエネルギー貯蔵・変換材料の開発

本研究では、多孔質の炭素材料を利用した複合材料を合成し、高性能な電池の電極や燃料電池触媒などを開発する事である。また、これらの材料の構造や電気化学特性を評価することで、複合化された材料にナノ細孔空間がどのような効果を及ぼしているかを明らかにする。

i) 研究の方法 多孔質炭素と有機化合物あるいは有機金属錯体との複合化では、事前に減圧加熱乾燥により吸着水を取り除いて重量測定した多孔質炭素に、目的量の物質を量り取って気相雰囲気下で吸着させて行った。導電性高分子との複合化においては、同様に導電性高分子前駆体モノマーを気相雰囲気中で吸着させ、その後に電気化学的に酸化させることで細孔内でモノマーを重合させた。金属ナノ粒子や金属クラスター、金属単原子との複合化では、多孔質炭素に吸着させた有機金属錯体を加熱のみによる還元操作によって分解させ、目的の複合体を得た。複合化される金属粒子のサイズは、複合化する有機金属錯体の吸着量や熱処理温度によって制御した。得られた試料は、窒素吸脱着測定、X 線回折測定、X 線吸収スペクトル測定、ラマン分光測定、透過型電子顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、各種電気化学測定によって評価を行った。

ii) 研究成果 有機化合物や有機金属錯体は導電性に乏しいが、多孔質炭素材料のナノ細孔空間への複合化によって、炭素表面と広大な面積で接触する。したがっていずれの化合物との複合においても、複合化によって急速充放電特性と体積あたりの高容量化を両立することができた。しかしこれらの化合物の細孔内部への過剰な導入は、充放電における酸化還元反応に必要なカウンターイオンの拡散抵抗を増大させるため、急速充放電特性が低下することが分かった。導電性高分子との複合化についても、有機化合物や有機金属錯体と同様の結果が得られた。

多孔質炭素の細孔内部への金属ナノ粒子やクラスター、単原子の導入においては、原料となる有機金属錯体の導入

量や熱処理条件を最適化することで、粒径を制御できることを明らかにした。有機金属錯体は無機金属錯体と異なり、高い飽和蒸気圧と比較的低温で分解する性質を有する。したがって有機金属錯体の多孔質炭素材料への吸着量は、気相吸着法によって正確に制御できるため、本研究手法は複合化される金属の粒径を調節するために極めて有用であることが示された。

ナノサイズの細孔空間を利用することで、複合化前の物質本来の性質とは異なる性質が発現する。発現する材料特性には細孔のサイズが大きく影響することが明らかになってきており、現在ではこれらの解明に向けて研究に取り組んでいる。この関係を解明することで、実用的なデバイスとしての高性能化がどのように得られるかを明らかにすると同時に、本研究を通じた新たなメカニズム解明によって化学としての新たな基本原理の構築を目指したい。

(3) . エネルギーマネジメントシステム技術 HEMS (Home Energy Management System) は、ZEH (Zero Energy House) 実現のためには、必要不可欠なものとされ、政府の国家戦略室では、「グリーン政策大綱」の骨子の中で、2030年までにHEMSを全世帯に普及させるといった目標も示されている。2013年度末のHEMS累計導入戸数は16万戸で総戸数に対する普及率は0.3%であるが、2020年度末には10倍の3%の普及率に達するとの予測もあり、今後も増加傾向が継続することは確実である。一方で、HEMSが十分に活用されていない可能性もあり、HEMSがZEH実現に貢献しているのか懐疑的な部分もある。

本研究では、現状のHEMSがZEH実現に有効に活用されているのかを調査した結果から、HEMSに必要とされる要素等を明らかにすることを目的としている。

i) 研究の方法

(a) アンケート調査 2017年と2019年にアンケートを実施した。2017年は300サンプル収集し、ZEHに対する認知度、HEMSの閲覧内容・頻度を調査した。また、記入してもらったエネルギーデータを基にZEH実現度合いを算出し、各種条件との関連性を分析した。2019年の調査では、HEMS導入のきっかけ、ハウスメーカーや工務店のHEMSについての情報提供などについての質問項目を追加して実施した。

(b) シミュレーション 住宅用エネルギー消費量算出プログラム(BEST-h)を利用して、調査住宅についてシミュレーションを実施し、ZEH実現のために必要な条件等について検討した。

ユレーションを実施し、ZEH実現のために必要な条件等について検討した。

ii) 研究成果

(a) アンケート調査結果 ①2017年実施アンケート結果 図6に回答者の年代・性別毎のZEHの認知度に関する回答結果を示す。回答者は全てHEMS利用者である。HEMS利用者でありながら、ZEHの内容まで知っている人の割合は少なく、聞いたこともない人の割合も多い。図7にZEH達成有無別のHEMS閲覧頻度を示す。ZEH達成の方が閲覧頻度は高い傾向は表れているが、関係性は明確ではない結果となった。

②2019年アンケート結果 2019年の調査結果から、HEMSを導入した理由は、住宅の標準仕様、メーカーや工務店の勧めを合わせて半数程度となった。図8には、HEMS導入時の説明内容についての回答数を示す。ZEHの確認方法の説明は少なく、販売側もHEMSとZEHが結び付いていないことが想像される。

(b) シミュレーション結果 BEST-hによるシミュレーションで、太陽パネルの増設、冷暖房・給湯設備の効率向上などが、どの程度変化することによってZEHが達成できるのかを検討した。今後は、設備的な項目のみでなく、住まい方などのソフト的な改善検討にも活用可能であるかの検証を進める予定である。

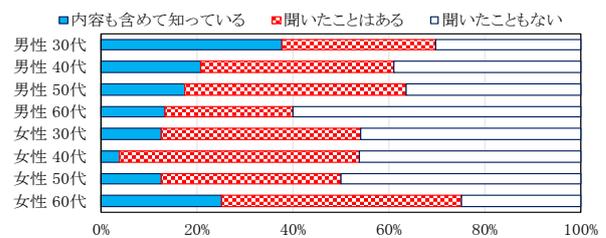


図6, ZEHの認知度に関する回答結果

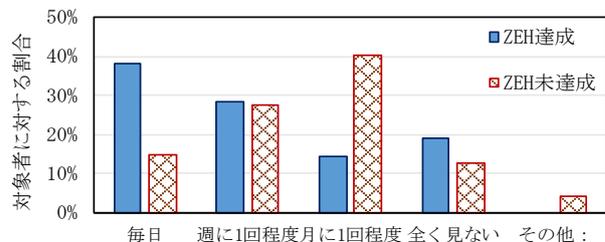


図7, HEMS閲覧頻度 (ZEH達成有無別)

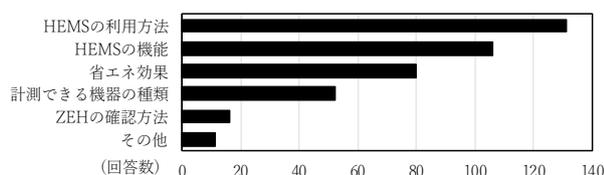


図 8, HEMS 導入時の説明内容についての回答数

(4) . 有機エレクトロニクスエネルギー変換デバイスの

作製と評価 本プロジェクトでは、有機 EL デバイス、有機系太陽電池を中心とした有機系エネルギー変換デバイスの物理や性能評価を行った。有機 EL は当初蛍光材料から始まりリン光材料の利用により実用化が大きく進展した。高価な貴金属元素を中心金属に持つリン光材料は重原子効果により内部量子効率 100%を実現したが、より低コスト化が実現可能な熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の研究が活発に行われている。残念ながら、当研究グループは新規材料合成は困難であるため、そこで利用されているキャリア輸送材料であるカルバゾール誘導体 mCP や mCBP などの積層膜について電気伝導を検討した。また逆構造型素子の電気伝導についても調べた。一方、有機系太陽電池では、有機薄膜太陽電池と有機ペロブスカイト太陽電池を対象とし作製過程と電導過程の研究を行った。

逆構造型有機 EL 素子において、ポリエチレンイミン (PEI) を ITO に吸着させた陰極を利用した素子では EL が観測されたが、PEI 無しの素子では EL が観測されなかった。発光層として Alq₃ を利用していたが、電子注入がない場合には正孔輸送性がある P 型材料であるが、電子注入がある場合には電子輸送性がある N 型材料になることを明らかにした。典型的な TADF 素子構造として、ITO/正孔注入層/正孔輸送層 (TPAC)/励起子エネルギー阻止層 (mCP)/発光層 (TADF ドープ mCBP)/電子注入層/陰極がある。正孔輸送材料であるジアミン誘導体 α -NPD の電導は正孔の空間電荷制限電流 (SCLC) で説明できるが、励起エネルギー阻止層であるカルバゾール誘導体 mCP を 10 nm 積層しても SCLC と見なせる電圧の二乗に比例した電流特性を示した。 α -NPD 層を SCLC、mCP をトンネル電流とした電導モデルを構築したところ、実素子の電導を説明することができた。

有機薄膜太陽電池では、可溶化フラレンである PCBM より低コストな無置換フラレン C60 を直接利用した素子開発、また難溶性顔料系材料 DBP をドロップキャスト

法で作製した素子開発を行った。両者ともに可能性は示唆したが、十分な性能を引き出すまでには至らなかった。

有機ペロブスカイト太陽電池では、高湿な環境下でも良質なペロブスカイト膜を作製できるエアフロー法を提案した。高压ポンベから供給されるドライエアー利用することにより夏季においても良質な膜質のペロブスカイト膜の作製に成功した。薄膜の二次処理と組み合わせることにより、変換効率 16% を超えるセルの作製に成功した。

次に 2 ステップ法による高品質膜作製技術のために、ペロブスカイト化の転換過程を調べたところ、非晶質性の高い PbI₂ 膜の実現が有効である可能性を見いだした。

(5) . 量子化学計算を用いた有機二次電池の正極活物質の分子設計

本研究では、独自に設計・合成した空気中でも安定な有機中性ラジカルであるトリオキソトリアンギユレン (TOT, 図 9) を正極活物質として用いた ORB を開発した。TOT は中性ラジカルからラジカルテトラアニオン種に至る四電子授受能を有し、現行 LIB のコバルト酸化物を超える高い電池容量を実現した。ORB の電池性能を向上させるためには、有機分子の安定性や酸化還元能、固体中での集合構造などの性質を多角的かつ精密に制御する必要がある。そこで本研究では、高性能な有機活物質の分子設計指針を確立することを目指し、様々な化学修飾を施した TOT 誘導体について量子化学計算を活用して酸化還元能を予測した。また、それらを有機合成し、二次電池性能の調査を実施した。

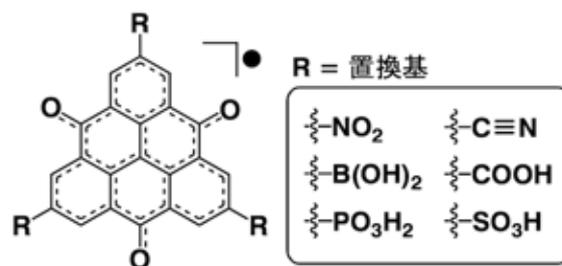


図 9, TOT の分子構造と合成した誘電体の置換基

i) **研究の方法** TOT の最も簡便かつ多様性のある化学修飾法は、骨格周辺に様々な置換基を導入することである。置換基効果によりフロンティア軌道エネルギーを制御することで、電池電圧を制御できると期待される。そこで、TOT の炭素骨格の 3 つの頂点部分に電子供与性・吸引性置換基を導入した誘導体について、密度汎関数 (DFT) 法を用いた量子化学計算を行い、フロンティア軌道エネルギー

ギーへの影響を調べた。また、酸化還元能への摂動がより大きいと考えられる分子骨格内部の化学修飾についても検討した。これらの中で、電池電圧が向上すると期待されるものについて実際に有機合成を行い、その溶液中での電気化学測定と二次電池特性の評価を行った。

ii) 研究成果 図 10 には様々な置換基 R を導入した **R₃TOT** について単占分子軌道 (SOMO) ならびに最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位を計算した結果を示す。置換基の電子的効果により、SOMO や LUMO は最大で 2 eV 程度変動することがわかった。実際にこれらの中でニトロ基やシアノ基、カルボキシ基などの電子吸引性置換基をもつ誘導体 (図 1 右) を合成した。電気化学的測定において、DFT 計算のとおり置換基効果により酸化還元電位を制御できることを実験的に明らかにした。その中で最も低い軌道エネルギーをもつニトロ基導入体を用いた二次電池を作製した結果、予想通りに最大で 0.8 V 程度電池電圧が向上する結果を得た。また、分子骨格内部に電気陰性度の高い窒素原子を導入した場合も LUMO が大きく低下することが示された (図 11)。これまでに、**TOT** 骨格内部に窒素原子を一つ導入した化合物の合成に成功し、酸化還元電位が高電位シフトする、すなわち電池電圧が高くなるという結果を得ている。

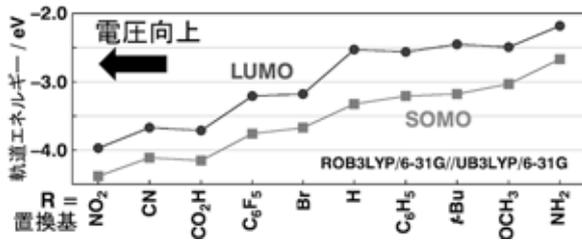


図 10, DFT 法により計算した **R₃TOT** の SOMO および LUMO のエネルギー

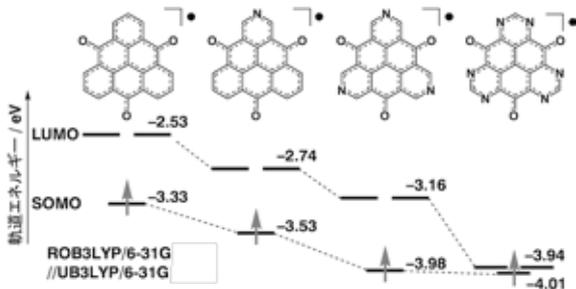


図 11, DFT 法により計算した窒素原子導入 **TOT** の SOMO および LUMO のエネルギー

(6) 熱電子発電の波長特性の解明の為のセシウムレーザープラズマの共鳴光電離特性

熱電子発電 (TIC: Thermionic Energy Conversion) は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する方法で、金属面を加熱し放出される熱電子放出現象を利用する。また、直接電気エネルギーへと変換できるため、力学的可動部を必要とせず、小型化で保守が容易などのメリットがある。しかし、高温動作による電極の寿命や、電極間に発生する空間電荷層による出力低下が理由で実用には至っていない。

しかし、エミッタから放出された電子は、電極間で負の空間電荷を形成し、出力が抑えられるという問題があった。負の空間電荷を解消もしくは緩和するため、現在までに 2 つの解決策が提案されている。1 つ目は、電極間隔を狭める方法で、2 つ目は電極間に電荷を生成し、空間電荷を中和する方法である。電極間隔を狭める方法は、安全性・寿命の点で問題がある。その為、現在の研究対象は、空間電荷を中和するタイプの熱電子発電に絞られてきている。

本研究では、電気炉の温度により、セシウムセル内のセシウム蒸気圧を変化させ、電極間にセシウム蒸気中に 852nm 付近の共鳴光を照射し、レーザープラズマを発生させ、セシウムの共鳴光電離特性を調べた。

i) 研究の方法

(α) 原理 セシウムの電離電圧は 3.894eV と小さく、セシウム金属の仕事関数も 1.95eV と小さい。また、セシウムは融点が 28.44°C で、常温付近で液体であり、加熱する事により気化しやすい。

一般に、光子 1 個のエネルギーは小さく、それだけでは電離させることができない。しかし近年、パルスレーザーが登場し、集光レンズの焦点において、極めて強くコヒーレントな光を集める事が可能になった。セシウムの第 1 励起準位への励起エネルギーは約 1.4eV であり、これを波長に換算すると 852nm および 894nm となる。特に、852nm の共鳴光は、最も効率良く吸収される。共鳴光の吸収によりセシウム原子は励起し、励起した 2 つのセシウム原子が衝突し、セシウム分子イオンを形成する。セシウム分子の電離電圧は約 2.8eV なので、多数の励起原子があれば効率良くセシウム分子イオンが生成でき、このセシウム分子イオンが空間電荷を中和すると考えられる。

(β) 実験装置 図 12 に実験装置の配置図を示す。本

研究では、Nd:YAG レーザー”LS-2135”で波長可変なチタンサファイアレーザ”LS-2211”をパルス発振させた。その出力光を、スプリッタを通してセシウム管を設置した、電気炉とフォトダイオード (PD) に照射した。PD で得られた波形から、パルス波形とパワーに変化が無いか調べた。電気炉内に照射されたレーザー光は、焦点距離が 40mm の集光レンズを通してセシウム管内の電極間に照射し、電極間にプラズマを発生させ、電極間の空間電荷を中和した。

セシウム蒸気圧の値を変化させながらプラズマを発生させ、そのときに流れる電流をオシロスコープで測定し、電極間に生じた電荷量を求め、セシウムの共鳴光電離特性を調べた。

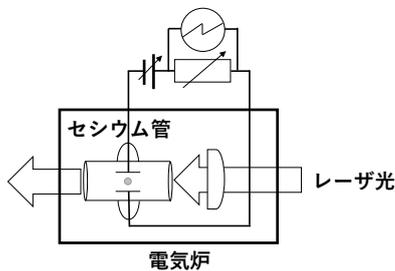


図 12. 実験装置配置図

ii) 研究成果 電荷の最大値と蒸気圧の関係を示した気圧依存特性を図 13 に示す。図 13 より、セシウム蒸気圧が 5Pa 以下の時、共鳴光波長付近で電荷量のピーク値は、セシウム蒸気圧の増加に比例して値が大きくなったが、セシウム蒸気圧が 10Pa のときに、電荷量飽和が確認された。

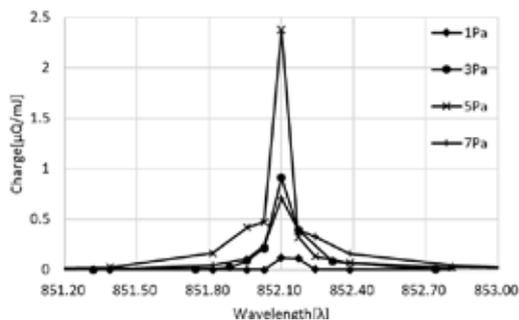


図13. 波長電離特性

(6) 熱電子発電の波長特性の解明の為のセシウムレーザープラズマの共鳴光電離特性 本研究では、MOVPE 成長 n-GaN のトラップ評価を行った。基板は GaN で、評価対象はホモエピタキシャル成長 n-GaN である。トラップ評価用デバイスとして、ショットキーダイオードを作製し

た。また、Si 基板に成長させた GaN 上に作製した HEMT の評価も行った。

i) 研究の方法 ショットキーダイオードと HEMT の構造 ショットキーダイオードは、ショットキー電極として Pt/Au あるいは Ni/Au を用い、オーミック電極は Ti/Al/Ni/Au を用いて GaN 基板裏面に作製した。HEMT は、Si 基板上に AlGaIn/GaN の構造である。

DLTS、MCTS 法 測定方法としては、電子トラップに対してはバイアス電圧を用いる DLTS 法、正孔トラップに倒しては光パルスを用いる MCTS 法である。用いた光源は波長 355 nm の発光ダイオードである。

ii) 研究成果 本研究の主目的である n-GaN の正孔トラップの代表的な MCTS 信号を以下に示す。図 14 は、n-GaN の窒素位置炭素と同定された H1 トラップの典型的な MCTS 信号である。図 15 は、禁制帯幅以下の光パルスを用いる ODLTS 測定により H1 トラップ信号を 3 つの信号に分離した結果である。炭素濃度が高い試料では、ほぼ H1c 信号になるが、低炭素濃度試料では H1b、H1c 成分が目立ってくる。H1b、H1c は Ga 空孔関連欠陥と考えており、低炭素濃度 MOVPE n-GaN では、窒素位置炭素は減少するものの、その場合には Ga 空孔関連欠陥が支配的となることを示唆している。図 16 は、HEMT のドレイン電流過渡応答の信号であり、H1 トラップが観測されている。

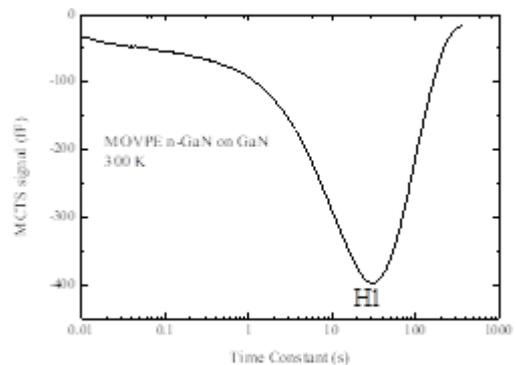


図 14, MOVPE n-GaN ショットキーダイオードの MCTS 信号

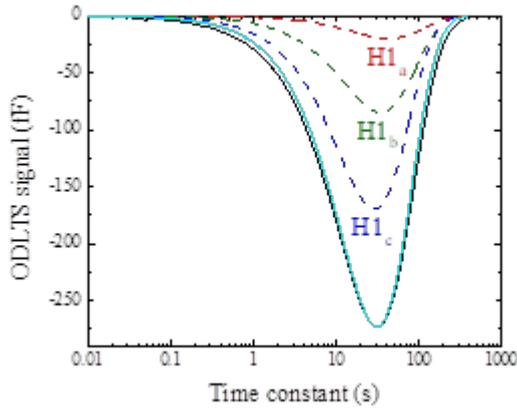


図 15, MOVPE n-GaN ショットキーダイのオードの ODLS 信号

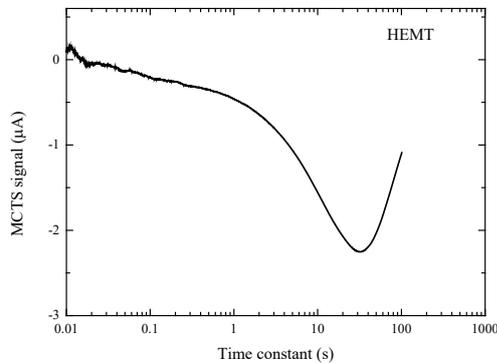


図 16, AlGaIn/GaN HEMT のドレイン電流 MCTS 信号

(7) 量子ドット太陽電池の基礎研究 現在の日本のエネルギー・発電は、地球環境保護の観点から再生可能エネルギーの普及や研究が非常に重要になってきている。半導体太陽電池の観点からは、太陽電池の製造コスト低減や変換効率の向上などの課題が急務である。変換効率とは太陽光エネルギーを電気エネルギーに変えることのできる割合であり、太陽電池の性能を示す指標の一つである。現在、太陽電池は Si が主流であり、最大の理論変換効率は 26~28%となっている。この変換効率の限界を超えるための方法の一つとして、中間バンド型について、簡潔に高効率化の仕組みを述べる、伝導帯と価電子帯の間に新たにエネルギーバンド(中間バンド)を形成するバンド構造で、単接合型では吸収できない小さいエネルギーの光を価電子帯から中間バンド、伝導帯へと2段階の励起によって吸収が可能になる。また中間バンドのキャリアを熱励起によるホットキャリアによっても2段階励起が生じる。この中間バンド型太陽電池の理論変換効率は集光時で

63.1%以上が期待され、超高効率太陽電池としての実用化に期待が寄せられている。

InGaAs/GaAs 近接積層量子ドット構造での変換効率は、12.2%であった。バルク GaAs 基板の変換効率は 12.4%であったため、中間バンド型構造を適用しても変換効率の向上には繋がっていない結果となった。

本研究の目的は、この原因を明らかにするため、歪み補償を用いない近接接合量子ドットの電子構造や中間バンド構造を詳しく調べることである。この多重積層ドットにおいて、中間層(バリア層厚)とキャリアダイナミクスを測定することにより結合状態及び中間バンド構造の量子ドット内部の波動関数分布について調査した。

i) 研究の方法 電子状態の異なる3試料を用意した。(1)電子・正孔とも中間バンドを形成しない(バリア層=20 nm)。 (2)電子のみバンド形成(バリア層=10 nm)していると思われる。(3)電子・正孔ともにバンド形成(バリア層=5 nm)されている、の3つの状態のドット試料を作製した。これは、光学応答での結合状態の変化の比較をするためである。本実験では、1種類の励起光源を使った1color Photo Luminescence, と2種類の励起光源を使った2color Photo Luminescence,測定を用いた。

ii) 研究成果 図17、図18は、バリア厚20nm,7nm,の1color Photo Luminescence,と2color Photo Luminescenceを示したものである。バリア厚20nmの場合では、2つの実験結果によるPL波形の変化がない事が明らかとなった。バリア層10nmでは、2color Photo Luminescenceの場合には、PL強度が減少していることが明らかとなった。

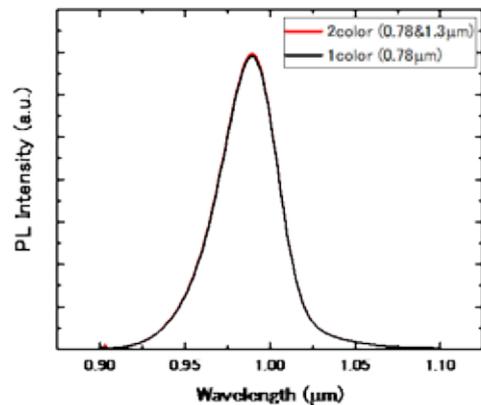


図 17. バリア層 20nm サンプルの実験結果

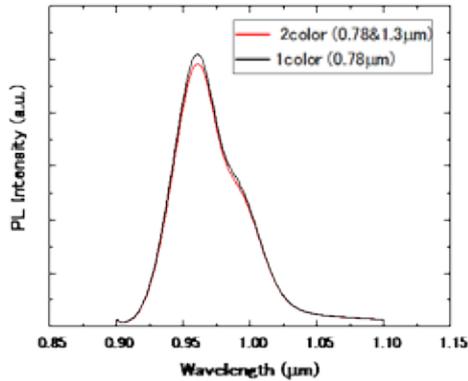


図 18, バリア層 10nm サンプルの実験結果

光励起されたキャリアの時間ダイナミクスを検討すると、1color のパルス光によって伝導体に生成されたキャリアは、ある時間をもって緩和する。1color 実験ではその過程を観察している。しかし、2color による励起は、量子ドット底部まで緩和したキャリアのみを励起するエネルギーで調整しているため、中間バンドが形成されている時のみ、量子ドット底部から伝導帯への再励起が起こり 2 段階励起過程が可能になる。バリア層=10nm 以下のサンプルにおいてはこの 2 段階励起過程が明瞭に確認できた。

また、ポンプ・プローブ法測定装置の構築を行った。その測定結果の一例を図 19 に示す。時間分解能は約 300 フェムト秒であり、数ピコ秒のキャリアダイナミクスの計測に成功した。

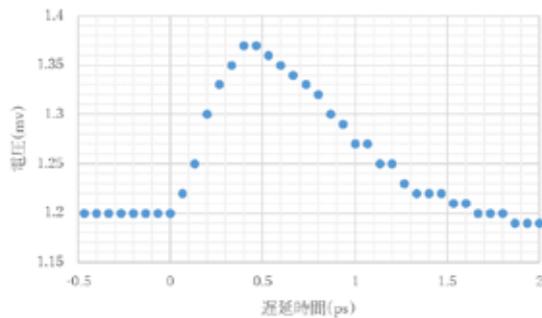


図 19, ポンプ・プローブ測定のカリヤダイナミクス

(8) 教育成果

本学大学院の授業における電気電子工学特論Ⅱを開講した。この科目では、海外の研究者、国内における企業、大学の先生方に講演を依頼し、最先端の技術が社会にどのように活用されているかについて、講演して頂いた。

(9) 展示会

学内外の展示会などで、本プロジェクトの活動について

広く PR した。

6. まとめ

本プロジェクトの活動は、平成 27 年度から実施した。特に研究活動については、キックオフシンポジウム、若手シンポジウム 2 回、国際シンポジウム 2 回を実施した。教育分野としては、電気電子工学特論Ⅱを開講し海外の研究者、企業の研究者を招待し実学教育を実施した。

さらに、このプロジェクトの取り組みは、国際会議や展示会などで、プロジェクト活動を PR した。

この 5 年間のプロジェクト活動は、学会誌 76 件、国際会議 185 件、国内発表など約 400 件の成果であった。

最後に、このプロジェクトに関係された先生方や本学総合技術研究所とエコ電力研究センターの職員の方々、学園本部の方々に多大なご協力をいただきましたことを感謝いたします。