

# 産総研

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

# TODAY

2

2015  
February

Vol.15 No.2

## 特集

## 2 産総研論文賞

### —優れた成果を世界へ—

- ・多孔性配位高分子に金属ナノ粒子触媒を固定化
- ・グラフェンナノシートを用いたリチウム-空気電池電極触媒の研究
- ・共生細菌で殺虫剤に強くなる
- ・Interfacial Phase-Change Memory
- ・単一構造半導体型CNTの分離と応用の研究

### 最新の研究成果

- 12 アンモニアを燃料としたガスタービン発電
- 13 異種材料を組み合わせた多接合太陽電池
- 14 二酸化炭素からポリウレタン原料を合成
- 15 超低消費電力の光ネットワーク技術
- 16 自動車用の小型コネクタの評価装置

### 特許情報

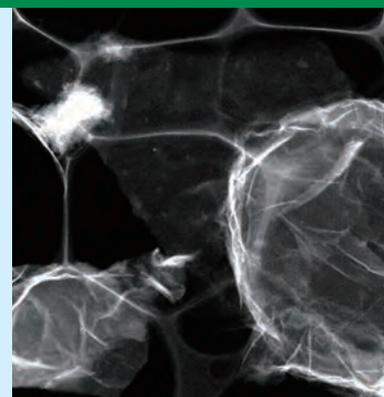
- 17 環境調和型バイオディーゼル燃料製造技術
- 18 バリアフィルムの水蒸気透過性測定方法

### 基盤技術

- 19 量子電圧雑音源を用いた熱力学温度測定技術
- 20 東京低地における「弥生の小海退」の発見

### シリーズ

- 21 進化し続ける産総研のコーディネーション活動(第58回)



上：グラフェンナノシートの透過型電子顕微鏡によるイメージ (p.5)  
下：ダイズの害虫として知られるホソヘリカメムシ (p.6)

# 産総研論文賞

## —優れた成果を世界へ—



産総研は、「技術を社会へ」をスローガンとして、研究成果を産業界に橋渡しすることで社会へ貢献していきたいと考えています。そのためには、わが国を代表する公的研究機関として、世界トップレベルの研究を行い、その成果を論文として発信していくことが必要不可欠です。この度、産総研論文賞を創設し、産総研が発表した数多くの論文の中から特に優れた論文を選定し、表彰しました。今回の特集では、受賞論文の概要をご紹介します。

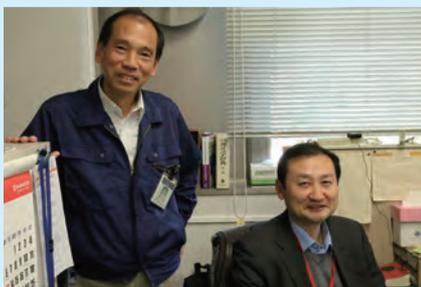
### 【受賞論文】

## Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal–Organic Framework: A Double Solvents Approach

A. Aijaz, A. Karkamkar, Y. J. Choi, N. Tsumori, E. Rönnebro, T. Autrey, H. Shioyama, and Q. Xu  
*Journal of the American Chemical Society*, 134 (34), 13926–13929 (2012)

## 多孔性配位高分子に金属ナノ粒子触媒を固定化

— 水素エネルギー社会実現に寄与する新しい技術 —



### 【受賞者】

ユビキタスエネルギー研究部門  
 アルシャド アイジャズ  
**Arshad Aijaz** (当時在籍)  
 しおやま ひろし  
**塩山 洋** (写真左)  
 じょ きょう  
**徐 強** (写真右)

### 研究の背景

環境に優しいクリーンな水素エネルギー社会の実現には、水素の貯蔵・運搬という大きな課題があります。化学的水素貯蔵は、化学結合によって水素化物という安定な形で高密度の水素を安全に貯蔵できるため、大規模な水素輸送や小型の移動型デバイスへの水素供給の有望な方法の一つとして期待されています。水素化物から水素を取り出すためには触媒が必要ですが、現状では触媒の活性と耐久性が不十分であ

り、水素化物からの水素発生反応の効率を大幅に改善できる高性能触媒の開発が望まれています。

### 金属ナノ粒子の固定化における課題

超微細な金属ナノ粒子の触媒を多孔性配位高分子の外表面に凝集することなく細孔内に均一に固定化することで、触媒の活性・耐久性を大幅に向上させることができます<sup>[1]</sup>。多孔性配位高分子は、金属イオンと有機配位子が無限に連結され、ジャングルジムのよ

うな構造(図1左)をもつ新しい固体材料です。これまでも多孔性配位高分子へ金属ナノ粒子を固定化するために、さまざまな方法が試みられてきましたが、触媒になる金属ナノ粒子が配位高分子の外表面に凝集して大きくなり、触媒反応に活性を示す有効な金属の表面積が小さくなることから、触媒活性を上げることができないなどの問題が生じていました。

### 二溶媒法で金属ナノ粒子を固定化する

そこで私たちは、親水性溶媒と疎水性溶媒を併用する新しい「二溶媒法」を用いて、外表面に凝集することなく、多孔性配位高分子のナノ細孔内へ金属ナノ粒子を固定化することに成功しました。金属ナノ粒子の固定化材料として用いたのは、内径2.9 nmと3.4 nmの親水性の空洞をもち、空洞間は直径1.2 nmと1.6 nmの窓でつながっているクロムの配位高分子  $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)]_3$  です。

多孔性配位高分子を疎水性溶媒(ヘキサン)に分散させ、さらに、触媒の前駆体である塩化白金酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )水溶液(親水性溶媒)を多孔性配位高分子におけるナノ細孔容積全体よりも少ない量で加えることにより、白金をナノ細孔内に完全に取り込むことができました。透過型電子顕微鏡で観察した結果、白金ナノ粒子が多孔性配位高分子の外表面に凝集することなく、完全に細孔内に固定化することを確認できました(図2)。また、この白金ナノ粒子が幅の狭い粒径分布(平均粒径は1.9 nm)となっていることもわかりました(図3)。

二溶媒法で多孔性配位高分子に固定化した白金ナノ粒子触媒を用いて、水

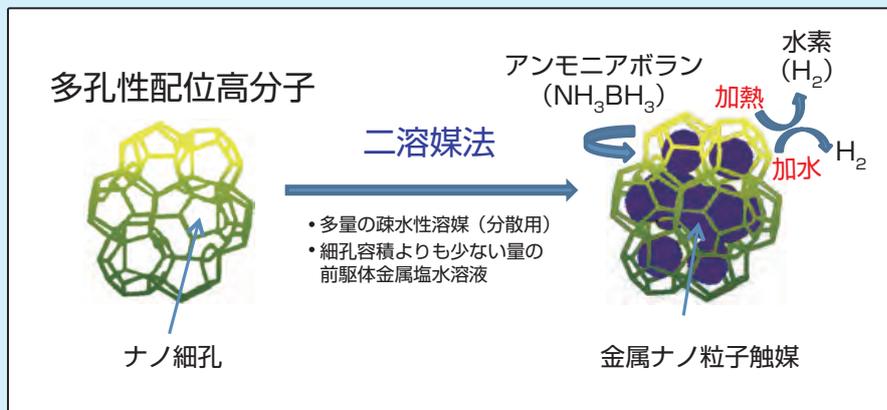


図1 多孔性配位高分子とその細孔内へ固定化された金属ナノ粒子触媒の模式図

素貯蔵材料であるアンモニアボランの加水分解・水素発生反応を行ったところ、これまで最も活性の高かった白金触媒よりも、水素発生速度が2倍向上しました。また、アンモニアボランの熱分解・水素発生反応を行ったところ、燃料電池電極触媒の活性を低下させるアンモニアなどの揮発性副生成物が観測されず、かつ、より低温で水素を生成できることがわかりました。反応後も、白金ナノ粒子が多孔性配位高分子の細孔内に保持され、安定な触媒活性を維持し、高い耐久性を示しました。

さらに、二溶媒法と液相濃度制御還元法を組み合わせることにより、非貴金属などの超微細ナノ粒子を多孔性配位高分子の細孔内部に均一に分散・固定化し、低コスト・高活性な触媒の開発にも成功しました<sup>[2]</sup>。

### 今後の展開

配位高分子には、多孔性のみならず、光特性や磁性などの優れた機能をもつものも数多く報告されています。配位高分子に固定化した金属ナノ粒子は、光反応や有機合成反応をはじめとするさまざまな触媒反応やセンサーなどへ

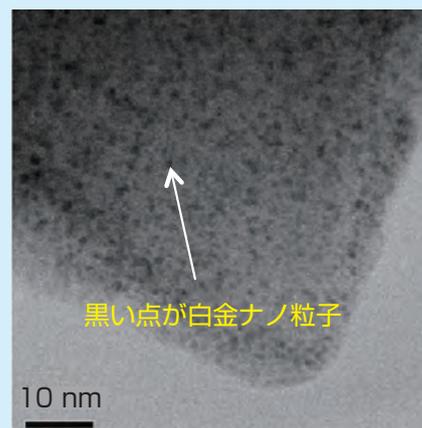


図2 多孔性配位高分子に固定化された白金ナノ粒子触媒の透過型電子顕微鏡による観察結果

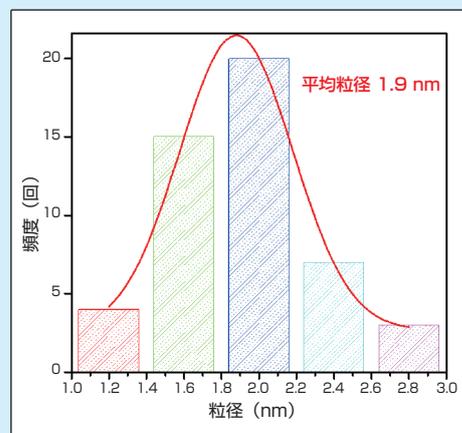


図3 白金ナノ粒子の粒径分布

の幅広い応用研究が現在世界中の研究  
者によって展開されています。二溶媒  
法は、金属ナノ粒子に限らず、多孔性  
配位高分子の細孔内への各種ナノ物質  
の導入や固定化に有効な手段として、  
触媒のみならずさまざまな配位高分子  
複合体合成に用いることができます<sup>[3]</sup>。  
今後、二溶媒法を用いて、多孔性配位

高分子に固定化した金属ナノ粒子触媒  
の開発を進めるとともに、環境やエネ  
ルギー技術に役立つさまざまな機能  
性材料に展開したいと思います。

なお、この研究は、経済産業省「日  
米エネルギー環境技術研究・標準化協  
力事業」による支援を受け、米国のパ  
シフィック・ノースウェスト国立研究

所のトム・アウトレイ博士らの協力を  
得て実施しました。

**参考文献**

- [1] A. Aijaz *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 13926 (2012).
- [2] Q. Zhu *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 10210 (2013).
- [3] Q. Zhu and Q. Xu: *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5468 (2014).

**【受賞論文】**

**Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts**

E. Yoo and H. Zhou: *ACS Nano*, 5 (4), 3020-3026 (2011)

**グラフェンナノシートを用いた  
リチウム-空気電池電極触媒の研究**



**【受賞者】**

エネルギー技術研究部門

劉 銀珠 (写真左)

周 豪慎 (写真右)

**リチウム-空気電池への期待と課題**

近年、化石燃料の消費に伴う二酸化  
炭素排出量の増加や、原油価格の激し  
い変化などを背景に、電気自動車が再  
び注目されています。今後の本格的な  
電気自動車の普及には大きなエネル  
ギー密度の蓄電池が必要で、そのため  
の二次電池の開発が急がれており世界  
的な競争となっています。そこで、理  
論上、リチウムイオン電池よりもはる

かに大きいエネルギー密度の「金属リ  
チウム-空気電池」が注目されていま  
す。

この電池は、金属リチウムを負極に、  
空気極を正極に使用し、正極側活物質  
として空気中の酸素を利用するので、  
理論的に正極の容量が無限となり、大  
容量を実現できます<sup>[1]</sup>。しかし、これ  
までの研究では正極において固体反応  
生成物である酸化リチウムが析出し、  
電解液と空気の接触が遮断され、放電  
が止まるなどの課題がありました。

これらの課題を解決するため、私た  
ちは、負極側に有機電解液を、正極側  
に水系電解液を用い、両者を固体電解  
質で仕切ることという独創的なハイブ  
リッド電解質構造(図1)をもつ「ハイ  
ブリッド型リチウム-空気電池」を提  
案してきました<sup>[2]</sup>。

**グラフェンナノシートを触媒として用  
いたハイブリッド型リチウム-空気電  
池の開発**

ハイブリッド型リチウム-空気電池

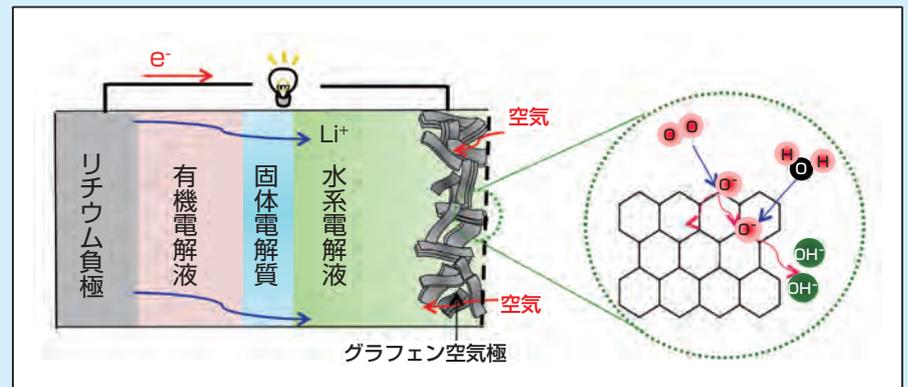


図1 グラフェンナノシートを用いたハイブリッド型リチウム-空気電池の構成

の提案により、固体反応生成物によって電池性能が劣化するというこれまでのリチウム-空気電池が抱えていた課題は解決しました。さらに実用化を進めるためには、ハイブリッド型リチウム-空気電池で安定な充放電サイクルを達成しなければなりません。そのためには充放電時の高い過電圧や低いサイクル特性などの問題を解決する必要があり、酸素還元反応と酸素発生に対して高活性で、耐久性に優れた空気極触媒の開発が求められます。

そこで私たちは、安価な炭素材料であり、特異な物性をもつグラフェンナノシートに注目し、高活性かつ安定な電極触媒を開発しました<sup>[3]</sup>。グラフェンナノシートは、グラフェン(グラファイトから人工的に一層を剥離した構造をもつ平面状物質)が数層重なったシート構造をしています(図2)。グラフェンナノシートは2次元の炭素材料であり、理論的に高い比表面積、高電気伝導性、熱安定性などをもつため電極材料として期待されています。

グラフェンナノシートの電池特性を調べた結果、アルカリ水溶液において数十時間放電した後でも、通常電極触媒として用いられている白金を含むカーボンブラックに近い放電電位を示し、異なる構造をもつ炭素材料、アセチレンブラックより高い放電電位を示すことがわかりました(図3 (a))。さらに、グラフェンナノシートに熱処理をして表面状態を制御すると、50回程度の充放電を行っても放電電位や充電電位に大きな変化は見られず、安定なサイクル特性をもつことが確認でき、グラフェンナノシートを電極触媒として使うと優れた電池特性が実現できることを見出しました(図3 (b))。

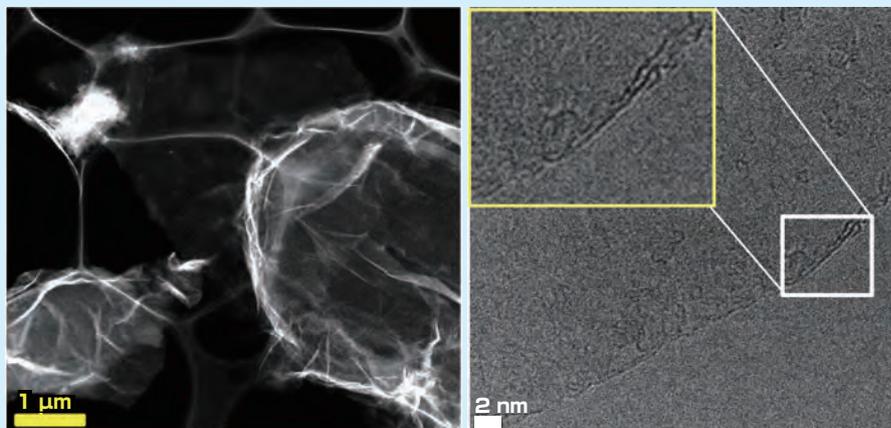


図2 グラフェンナノシートの透過型電子顕微鏡によるイメージ  
グラフェンナノシートは数層のグラフェンが重なり湾曲したシート構造をもっている。

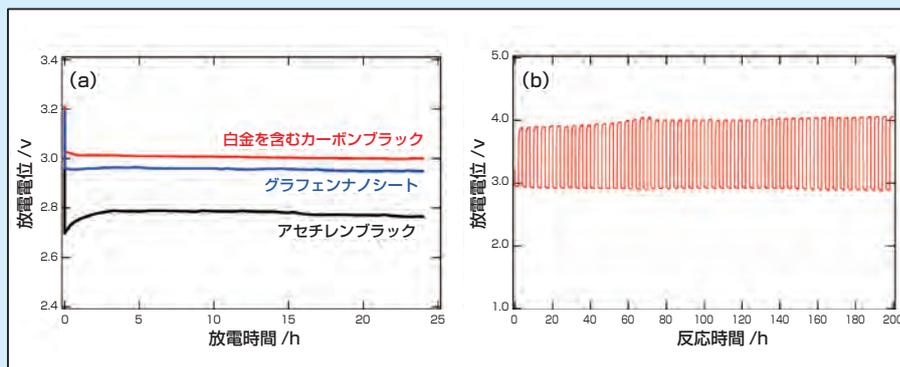


図3 放電曲線(a)と熱処理したグラフェンナノシートのサイクル特性(b)  
グラフェンナノシートが高い放電電位を示し (a)、50サイクルでも安定した充放電であることがわかる (b)。

現在、より優れた性能のリチウム-空気電池の開発を目指して、反応機構の詳細な解明、空気極材料と電極構成の最適化などの検討を行っています<sup>[4][5]</sup>。

### 今後の展望

今後は、ハイブリッド型リチウム-空気電池の長所を生かして、有機系電極と水系電極の組み合わせを变えることにより、リチウム-空気電池のみではなく、リチウムレドックスフロー電池<sup>[6]</sup>などへの展開も検討しています。さらに、電池材料メーカーや自動車会社などとの共同研究を進め、グラフェ

ンナノシートを利用したハイブリッド型リチウム-空気電池の製品化に取り組みたいと考えています。

### 参考文献

- [1] K. M. Abraham and Z. Jiang: *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1 (1990).
- [2] Y. Wang and H. Zhou: *Journal of Power Sources*, 195, 358 (2010).
- [3] E. J. Yoo and H. Zhou: *ACS nano*, 5, 3020 (2011).
- [4] E. J. Yoo *et al.*: *Energy & Environmental Science*, 5, 6928 (2012).
- [5] E. J. Yoo and H. Zhou: *RSC Advances*, 4, 13119 (2014).
- [6] Y. R. Wang *et al.*: *ChemSusChem*, 4, 1087 (2011).

## 【受賞論文】

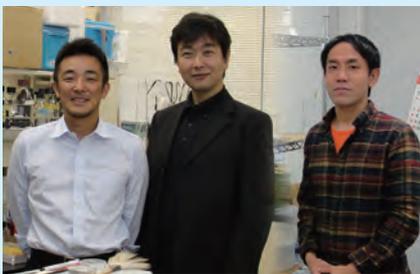
### Symbiont-mediated insecticide resistance

Y. Kikuchi, M. Hayatsu, T. Hosokawa, A. Nagayama, K. Tago, and T. Fukatsu

*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109 (22), 8618-8622 (2012)

## 共生細菌で殺虫剤に強くなる

—害虫が環境中の殺虫剤分解菌と共生して殺虫剤抵抗性を獲得することを発見—



### 【受賞者】

生物プロセス研究部門

菊池 義智 (写真右)

深津 武馬 (写真中央)

細川 貴弘 (写真左)

### 殺虫剤抵抗性害虫の問題

近年、気候変動や人口増加による世界的な食糧難が懸念されるなか、環境負荷や残留農薬の問題はあるものの、食料の安定供給のために殺虫剤の重要性はますます高まっています。一方、単一の殺虫剤を連続使用すると、しばしば殺虫剤に抵抗性のある害虫が出現することが古くから知られていました。現在までに約500種類の農業害虫や衛生害虫において殺虫剤への抵抗性発達が報告され、世界的に大きな問題となっています。

抵抗性発達のしくみとしては、クチクラ層の肥大による浸透性の低下、解毒能力の向上、標的タンパク質の構造変化などさまざまな事例が報告されていますが、このような抵抗性は、これまで「昆虫自身の遺伝子で規定され

る性質である」と当然のように考えられてきました。一方で、多くの害虫が体内に共生細菌を保有していることから、それら共生細菌が宿主となっている害虫の殺虫剤抵抗性に影響を及ぼす可能性が指摘されていましたが、推測の域を出るものではありませんでした。

### 殺虫剤を分解する共生細菌の発見

フェニトロチオンは世界中で最も広く使われている殺虫剤の一つで、有機リン系の化合物です。これまでに、さまざまな土壌細菌がフェニトロチオンを分解して餌(炭素源)として利用できることが報告されてきました。フェニトロチオン分解菌は農耕地の土壌中にごく低頻度で存在しており、フェニトロチオンを連続して散布することによりその密度が増します。

ダイズの害虫として知られるホソヘリカメムシ(図1)は、消化管に盲嚢と呼ばれる袋状の組織を発達させており、その中にバークホルデリア(*Burkholderia*)属の細菌を保有しています。ホソヘリカメムシの共生細菌バークホルデリアは環境土壌中に一般的に生息しており、幼虫が成長過程で経口摂取することにより、毎世代新たに共生関係が成立します。いくつかの地域の農耕地の土壌や、そこに生息するホソヘリカメムシから、バークホル

デリアの分離・同定を行ったところ、土壌から分離されたバークホルデリアの中に、わずかながらフェニトロチオンを分解する菌株が含まれていました。

これらのフェニトロチオンを分解できるバークホルデリア(分解菌)と分解できないバークホルデリア(非分解菌)を、それぞれホソヘリカメムシに感染させて宿主への影響を比較したところ、共生細菌の定着率や宿主の生存率、成長速度、体のサイズなどに大きな違いは見られませんでした。しかし、分解菌に感染したカメムシでは、非分解菌に感染したカメムシに比べて、フェニトロチオンへの抵抗性が大幅に増大していました(図2)。これらの結果は、共生細菌の感染によって害虫カメムシが殺虫剤抵抗性を獲得したことを示しています。



図1 ダイズの害虫として知られるホソヘリカメムシ

### 土壌からの殺虫剤分解菌の獲得

ダイズの害虫であるホソヘリカメムシに加え、稲の害虫であるクモヘリカメムシや、サトウキビの害虫であるカンシャコバナナガカメムシ（いずれもバークホルデリアと共生している）について野外調査を行ったところ、カンシャコバナナガカメムシの一部（南西諸島集団の約8%）にのみフェニトロチオン分解菌の共生が確認されました。日本のカメムシ野外集団においては、フェニトロチオン分解菌の感染率は一般に低いようです。国内の農耕地では農薬使用量は厳密に管理されており、多くの農耕地土壌における分解菌の密度は検出限界以下にとどまっています。つまり、農耕地土壌における分解菌の密度が低いために、カメムシへの分解菌の共生率が低い可能性が考えられます。

上述のように、フェニトロチオン分解菌は殺虫剤であるフェニトロチオンを分解してエネルギー源として利用することができます。実験室内で畑の土にフェニトロチオンを週1回の頻度で1か月間散布したところ、そこから取り出した土壌細菌の、実に80%以上をフェニトロチオン分解菌が占めていました。さらに、この土壌でホソヘリカメムシを飼育したところ、驚くべきことに90%以上の個体で分解菌が共生していました。この結果は、農耕地におけるフェニトロチオンの散布が土壌中のフェニトロチオン分解菌の増殖を促し、これによって共生細菌を介した害虫の殺虫剤抵抗性発達が促進される可能性を強く示唆するものです(図3)。

### 今後の展開

害虫が土壌中の殺虫剤分解菌を取り

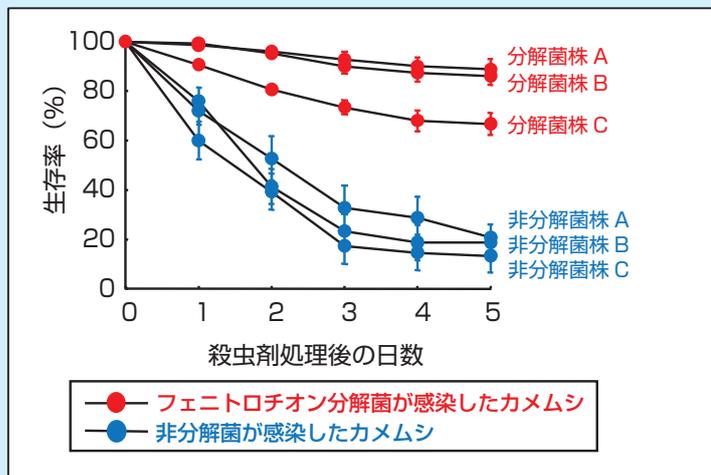


図2 フェニトロチオン処理した場合のホソヘリカメムシの生存率

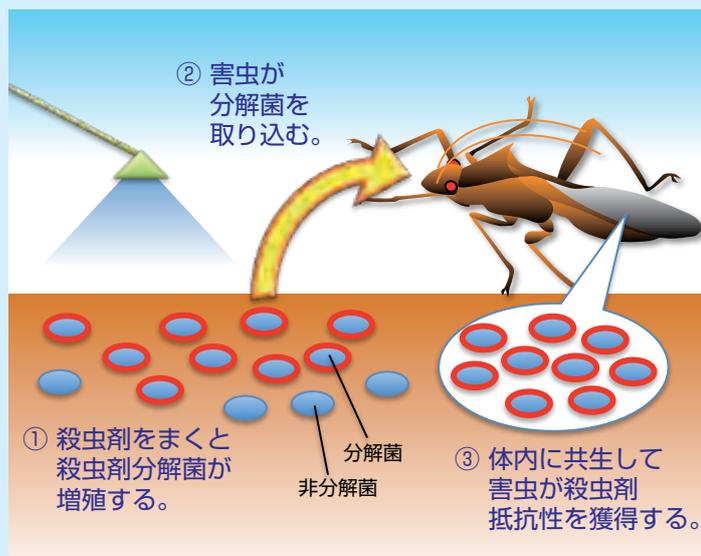


図3 共生細菌により殺虫剤抵抗性が発達するしくみ

込むことにより殺虫剤抵抗性になるという現象は、これまで知られていなかったまったく新しい現象で、現行の害虫防除法では考慮されていない盲点といえます。今回の論文の発表後、農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業(農林水産省競争的資金)による支援を受け、フェニトロチオン分解菌のゲノム解析や分解遺伝子の特定、農耕地土壌における細菌群集の動態解明な

どの研究を推進しています。この現象の総合的な理解を通じて、害虫のみに着目したこれまでの防除法にとどまらず、土壌細菌の性質や群集動態も考慮した新たな害虫管理・防除法の確立が期待されます。

### 参考文献

[1] Y. Kikuchi et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 109, 8618-8622 (2012).

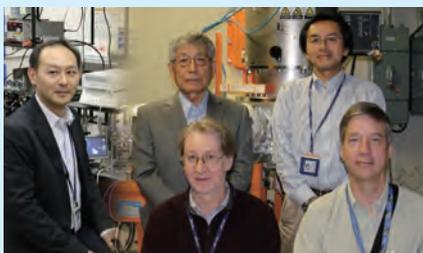
【受賞論文】

Interfacial phase-change memory

R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, and J. Tominaga  
Nature Nanotechnology, 6 (8), 501-505 (2011)

# Interfacial Phase-Change Memory

## —超格子型相変化メモリーの開発—



【受賞者】

ナノエレクトロニクス研究部門

とみなが じゅんじ  
富永 淳二 (写真右上)

ポール フォンス  
Paul Fons (写真右下)

アレキサンダー コロボフ  
Alexander Kolobov (写真中央下)

ロバート シンプソン  
Robert Simpson (当時在籍)

ミロス カルバル  
Milos Krbal (当時在籍)

電子光技術研究部門

ふかや としお  
深谷 俊夫 (写真中央上)

計測標準研究部門

やぎ たかし  
八木 貴志 (写真左)

### カルコゲン化合物の可能性と相変化メモリーの開発

フラッシュメモリーに替わる次世代の不揮発性固体メモリーとして、相変化メモリー (PRAMあるいはPCRAMと呼ばれている) が実用化されています。

相変化メモリーは、カルコゲンと呼ばれる元素(硫黄、セレン、テルル)から構成されるカルコゲン化合物を利用しています。カルコゲン化合物には、ほかの半導体と違った特徴があります。例えば、ゲルマニウム-アンチ

モン-テルル化合物は、結晶状態とアモルファス状態では光の反射率が20%ほど異なり、電気抵抗には三桁もの大きな差が生じます。結晶とアモルファスの相変化に伴う光物性の差は、1990年代後半に記録型の光ディスク(DVD)やブルーレイディスクなどの形で応用され、広く普及を果たしました。

他方、電気的な相変化メモリーへの応用はつい最近のことで、光ディスクと同様の普及が期待されています。さまざまな課題を技術者らが克服して相変化メモリーの実用化に漕ぎ着けたわ

けですが、商品化された今でも改良が進んでいます。まだ解決が困難な課題としては、メモリーの書き換えに必要な電流の問題があります。エコの時代を乗り切るには現状の10分の1程度の小さな電流で動作することが求められていました。

相変化メモリーの低消費電力化への取り組みはここ5年くらい盛んに行われ、ナノテクノロジーを駆使して動作領域(結晶-アモルファスの相変化部分)の体積を限界まで極小化して動作電流を抑える方法が一般的な攻略法でした。これは、熱力学第一法則に沿っ

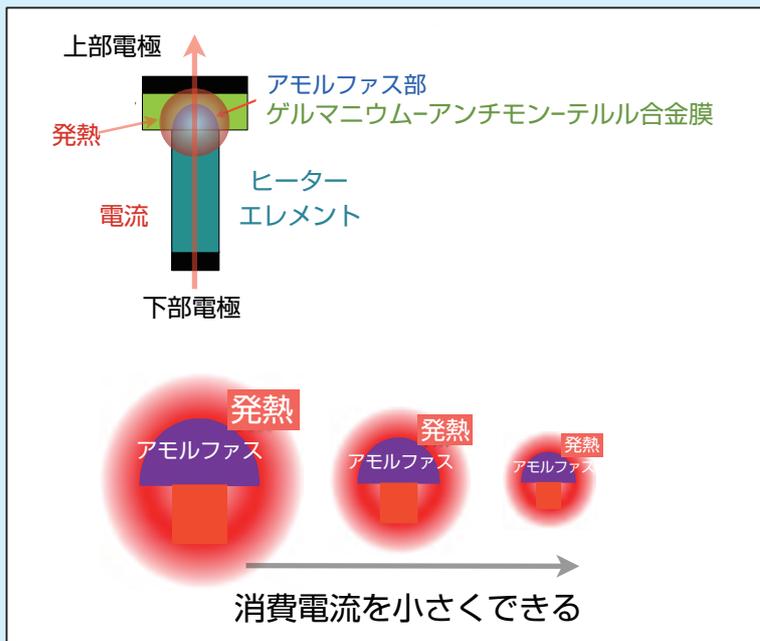


図1 相変化メモリーの構造(上)とアモルファス部の体積を極小化して電流を低減するトレンド(下)

た理にかなった方法です(図1)。実際に実用化された相変化メモリーは、この原理に沿って作製されています<sup>[1]</sup>。

### 光ディスクの研究から生まれた仮説に基づく挑戦

産総研で相変化メモリーの研究開発がスタートしたのは2006年ころです。私たちはそれ以前に行っていた光ディスクの応用研究の成果の中から、動作領域を極小化しなくても相変化メモリーの電流問題を解決できる手法を探していました。そして、解決の糸口は「テルル原子と結合するゲルマニウム原子の結合価数が抵抗値を決めている」という、2004年に発表した私たちの実験結果<sup>[2]</sup>にありました。「ひょっとすると、アモルファス状態を用いなくても、結晶状態だけで同様の大きな抵抗変化を発生させることができるかもしれない」という「仮説」をたて、それを検証する方法を模索しました。

### 超格子型の結晶積層膜

これまでゲルマニウム-アンチモン-テルル化合物は「合金」として利用されてきましたが、私たちは熱力学の相平衡状態に立ち返り、ゲルマニウム-テルル(GeTe)相とアンチモン-テルル(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)相との疑二元系化合物である点に着目しました。これら二つの相を薄膜として積層して、ゲルマニウム原子だけを一軸方向にのみ動かすことができないか量子力学計算を行ったところ、安定に動作できることを見出しました。そしてその計算結果に基づき、実際に実験装置を用いて積層膜の作製条件について検討しました。その後、約2年の歳月をかけて「超格子構造」が、特殊な装置を用いることなく半導体の

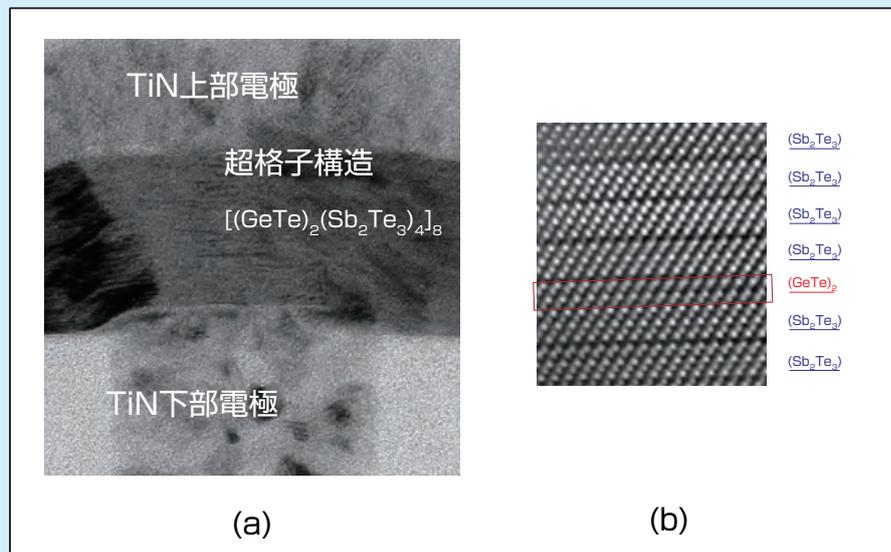


図2 超格子構造を搭載した相変化デバイスの断面の電子顕微鏡像 (a) と高分解原子像 (b)

生産現場で広く利用されているスパッタリングと呼ばれる方法で作製できることを見出しました(図2)。

また当時、相変化メモリーの共同研究を実施していた企業に協力をいただき、相変化メモリーデバイス上の「超格子構造」が低電流で安定なスイッチ動作をするかどうかをテストすることができました。その結果、期待通りに合金デバイスと比べて電流が半分以下に、また電圧も半分以下に低減でき、かつ記録消去回数も100万回から10億回以上に向上できることが確認できました。これらの成果はNature Nanotechnology誌に掲載されました<sup>[3]</sup>。

### 成果の普及と今後の展開

震災直後でもあり、プレスリリースは控え、学会発表で成果の普及に努めました。発表当初は、「相変化メモリーとは、カルコゲン合金の結晶-アモルファス相転移を“融解”という“熔ける”プロセスを通して行うのものであって、同様あるいはそれ以上の成果が“熔け

ずに”発現するはずがない」と酷評されました。しかし、次第に実験結果と計算モデルの正当性が世界中で理解され始めました。

さらに、この超格子構造は「トポロジカル絶縁体」と呼ばれる新しい物理現象と関連している可能性が示されたことから<sup>[4]</sup>、相変化メモリーの域を超えた新しい機能デバイスへの展開も見え始めています。

### 参考文献

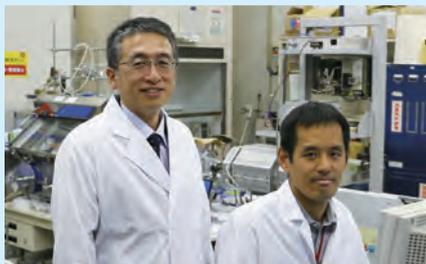
- [1] B. K. Cheong et al.: *Phys. Status Solidi*, B249, 1985-1991 (2012).
- [2] A. Kolobov et al.: *Nature Mater.*, 3, 703-708 (2004).
- [3] R. Simpson et al.: *Nature Nano.*, 6, 501-505 (2011).
- [4] J. Tominaga et al.: *Adv. Mater. Interfaces*, 1, 1300027 (2014).

## 【受賞論文】

# Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography

H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura: *Nature Communications*, 2, 309 (2011)

## 単一構造半導体型 CNT の分離と応用の研究



### 【受賞者】

ナノシステム研究部門

劉 華平 (当時在籍)

西出 大亮 (当時在籍)

田中 文士 (写真右)

片浦 弘道 (写真左)

### 期待のナノ材料

#### 単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は炭素原子が六角形に並んだシートが丸まったホースの様な中空の繊維で、直径が数ナノメートル (1ナノメートルは1ミリメートルの100万分の1) のナノ材料です (図1)。SWCNT は極めて高い電子・正孔移動度、高電流耐性、高い機械的強度など優れた特性を多数もつため、折り曲げることのできる電子デバイスや、超高精細で高速な電子回路といった次世代電子デバイスの材料としての利用が期待されています。

SWCNT は炭素原子の並び方 (構造) により、金属的な性質を示すものと半導体的な性質を示すものがあり、さらに、半導体型のSWCNTでも構造によっ

て異なる電気特性 (バンドギャップ) をもつことが知られています。現在のSWCNTの合成方法では、金属型や半導体型、単一構造のSWCNTを選択的に大量に合成する方法がありませんでした。産総研では、ゲルを用いて大量の金属型と半導体型のSWCNTを分離する技術を開発してきました。この論文ではこれを発展させて、ゲルを充填した多段カラムにSWCNTの分散液を注ぐだけで、電気的性質の異なる単一構造の半導体型SWCNTを分離できる手法を報告しました。

### 単一構造半導体型 SWCNT の新規分離法

これまでに開発した金属型・半導体型SWCNTの分離手法は、多糖のゲルのビーズを詰めた容器 (カラム) に界面活性剤でSWCNTを分散させた水溶液を注ぐと、半導体型のSWCNTがゲルに吸着し、吸着しない金属型SWCNTと分離するというものでした<sup>[1]</sup>。

しかしこの方法では、さまざまな種類の半導体型SWCNTを構造ごとに分離することは困難でした。通常、カラムを用いた分離の精度を高めるには、カラムに添加する試料の量を少なくしたり、カラムの長さを延ばしたりしますが、この研究では全く逆の発想で、少量のゲルに対して大量の試料を添加 (オーバーロード) すると特定の構造の半導体型SWCNTだけが吸着すること

を発見しました<sup>[2]</sup>。さらに、複数のカラムを直列につなぐことにより、一度に何種類もの構造の異なる半導体型SWCNTを得ることに成功しました (図2)。1番上のカラムには最もゲルに吸着しやすい構造の半導体型SWCNTだけが吸着して、残りが2段目のカラムに注ぎ込まれます。2段目のカラムには、1段目のカラムに吸着しなかったSWCNTの中で最も吸着しやすい (つまり2番目に吸着しやすい) 構造の半導体型SWCNTが吸着します。このようにして、1段目には1番吸着しやすい半導体型SWCNT、2段目には2番目に吸着しやすい半導体型SWCNTという順番でそれぞれのカラムに順番に吸着す



図1 カーボンナノチューブの構造と特徴

ることになります。この分離法を二回繰り返すことで、最終的に13種類の単一構造半導体型SWCNTの分離に成功しました(図3)。

SWCNTは炭素からなる「煤(すす)」で、多様な構造を含む混合物の状態では黒色をしています。単一構造にまで分離すると多様で鮮やかな色を示します。この分離法で使用する分散剤は安価で、ゲルカラムは繰り返し使用でき、自動化が可能な分離手段であるため、低コストで大量に分離することができます。

### さらに進んだ分離法の開発

上記分離法の開発の後、さらに分離法の改良を進め、分離時の温度が重要であることを明らかにしました(図4)<sup>[3]</sup>。温度を低温にすると、特定の構造をもつ単一構造の半導体型SWCNTのみがゲルに吸着ようになります。先述の分離法と異なりこの分離法では、大量のSWCNT試料をカラムに添加する必要が無く、オーバーロード法に比べて高純度の単一構造SWCNTが得られるというメリットがあります。

さらに最近では、オーバーロード法や温度調節による分離で、鏡像関係(右手と左手のように鏡で映した関係で、互いには重ねあわせることができない)の単一構造SWCNTを得ることに成功しました(図5)<sup>[4]</sup>。これにより、完全に単一な構造をもつSWCNTを得ることができ、SWCNTの基礎研究と応用開発がさらに進むことが期待できます。

今後さらに簡便に高純度の構造分離したSWCNTを大量に得られる手法の開発と、分離したSWCNTを用いた応用開発を推進していきたいと考えています。

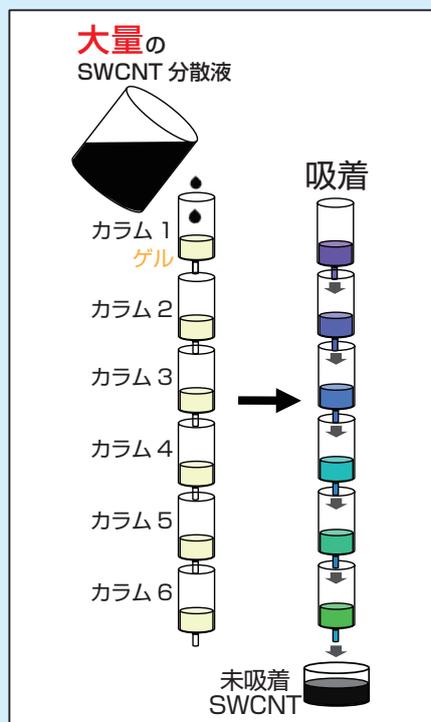


図2 多段カラムを用いた半導体型SWCNTの構造分離の模式図  
少量のゲルに対して、大量のSWCNT試料を添加する点が重要。



図3 今回の手法によって市販のSWCNTから分離した13種類の単一構造半導体型SWCNTの分散液と軸方向からみた分子モデル図  
図中の数字(n,m)は、SWCNTの構造を表す指数。



図4 温度制御による単一構造半導体型SWCNTの分離の模式図  
この分離では大量のSWCNT試料は不要。

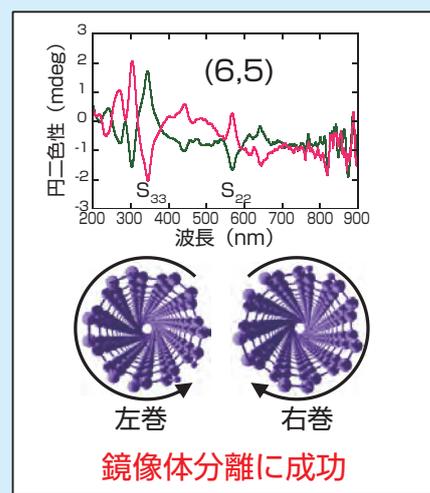


図5 SWCNTの鏡像体分離  
鏡像体は円二色性スペクトル測定により区別でき、互いに正負が反転したピークを示す。

### 参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*: *Appl. Phys. Express*, 2, 125002-1-3 (2009).
- [2] H. Liu *et al.*: *Nature Commun.*, 14, 309-1-8 (2011).
- [3] H. Liu *et al.*: *Nano Lett.*, 13, 1996-2003 (2013).
- [4] H. Liu *et al.*: *Nano Lett.*, 14, 6237-6243 (2014).

# アンモニアを燃料としたガスタービン発電



## 壹岐 典彦

いきのりひこ  
n-iki@aist.go.jp

エネルギー技術研究部門  
ターボマシングループ  
研究グループ長  
(つくばセンター)  
(兼) 再生可能エネルギー研究センター  
水素キャリアチーム付  
(福島再生可能エネルギー研究所)

ガスタービンなどのターボ機械を主としたエネルギー技術の研究開発を通して、グリーンイノベーションの推進を目指しています。

## 関連情報：

### ● 共同研究者

小林 秀昭 (東北大学)、古谷 博秀、辻村 拓、倉田 修、松沼 孝幸、井上 貴博、鈴木 雅人 (産総研)

### ● 用語説明

\* マイクロガスタービン：小型のガスタービンで、分散型 (小型) 発電の電源や熱も同時に供給するコージェネレーションなどに用いられている。

\*\* 脱硝装置：燃焼により生成される窒素酸化物を排気ガスから除去する装置。今回用いた装置はアンモニアの供給と触媒により窒素酸化物を窒素分子と水に転換している。

### ● プレス発表

2014年9月18日「ガスタービンでアンモニアを燃焼させる発電技術」

● この研究開発の一部は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP (戦略的イノベーション創造プログラム) (管理法人：JST) によって実施されています。

近年、再生可能エネルギーの大量導入・利用の際のエネルギー貯蔵・輸送用の媒体として、水素や水素キャリアへの期待が高まっています。アンモニアは水素含有量の多い水素キャリアとして期待されていますが、今回、灯油とアンモニアを混合供給できる燃焼装置を試作して、アンモニアを燃焼してガスタービン発電をすることに成功しました。

## 灯油の供給量を30%削減

私たちは今回、灯油の30%相当をアンモニアで置き換えた状態で混焼して、21 kWのガスタービン発電をすることに成功しました。

図1に今回開発したマイクロガスタービン\* 発電装置を示します。今回の技術は、液体と気体の二系統の燃料を供給できる燃焼器を試作し、それを用いて灯油とアンモニアを安定して混焼させるものです。定格出力50 kWのガスタービン発電装置を用い、約40%出力の21 kW発電で約30%相当のアンモニアを灯油に加えて混焼させ、灯油のみを用いた燃焼 (灯油専焼) とほぼ同じ出力での発電に成功しました。また燃焼直後の排気中の窒素酸化物は高濃度であったものの、工夫した脱硝装置\*\*を後段に付けることで10 ppm未満までに抑制でき、空気中への排気は環境基準に十分適合しました。

図2にガスタービンへの燃料供給と発電出力の変化を示します。まず、灯油だけを供給してガスタービンを起動し、21 kWの発電が安定

して始まった後、気体燃料を供給するガス配管に窒素-アンモニア混合ガスを供給してアンモニアの燃焼を開始し、徐々にアンモニアの比率を上げ、最終的には窒素供給を止めて、灯油-アンモニア混焼を実現しました。発電出力を一定に制御する運転を行ったところ、アンモニア燃焼による発熱量分だけ、灯油の供給量を削減することができ、灯油の供給量を30%削減した状態で21 kWの安定的な発電出力を維持しました。このようなアンモニアを燃料としたガスタービン発電の実証は世界でも初めてのものです。この技術を発展させることで、100%アンモニアの燃焼による発電が期待でき、発電分野におけるCO<sub>2</sub>排出削減に貢献できます。

## 今後の予定

今後、引き続きアンモニア比率を増加させた灯油-アンモニア混焼、天然ガス-アンモニア混焼やアンモニア専焼 (CO<sub>2</sub>、すすフリー) での実証実験を行う予定です。

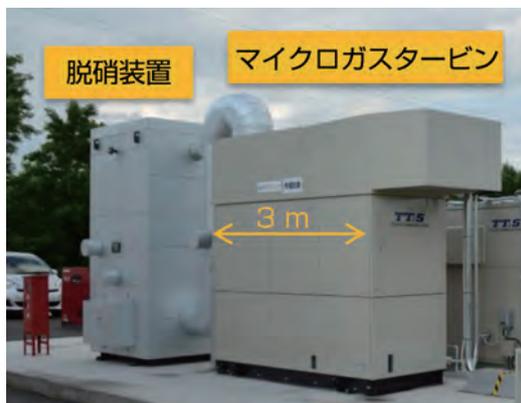


図1 アンモニア直接燃焼マイクロガスタービン発電装置

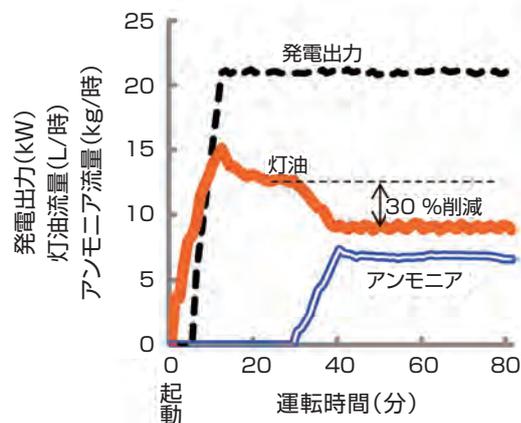
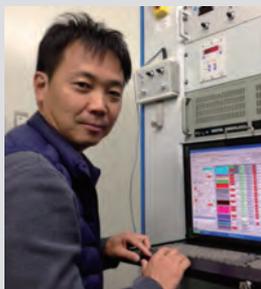


図2 ガスタービンへの燃料供給と発電出力の変化

# 異種材料を組み合わせた多接合太陽電池



## 菅谷 武芳

すがや たけよし  
t.sugaya@aist.go.jp

太陽光発電工学研究センター  
先進多接合デバイスチーム  
研究チーム長  
(つくばセンター)

変換効率 40 % を超えるような超高効率太陽電池が安価に実現できれば、面積が小さくて済むのでその応用範囲が大きく広がります。今回開発した方法をもとにして、安くて効率の高い多接合太陽電池を作製し、日本のエネルギー問題の解決に貢献することを目指しています。

## 関連情報：

### ● 共同研究者

牧田 紀久夫、水野 英範、大島 隆治 (産総研)

### ● 参考文献

H. Mizuno *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, 101(19), 191111 (2012).

### ● 用語説明

\*多接合太陽電池：種類の異なる（異なる波長の太陽光を吸収する）太陽電池セルを直列につなぎ合わせ、全波長の太陽光を吸収させて変換効率を高めた太陽電池。

● この研究開発は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「革新的太陽光発電技術研究開発（革新型太陽電池国際研究拠点整備事業）（平成 20～26 年度）」による支援を受けて行いました。

多接合太陽電池\*は広範囲の波長の太陽光を有効に利用できるため、高効率化（40 % 以上）が可能です。製造コストが高いため、現時点での用途は宇宙用や集光発電施設用に限られています。私たちは安価な超高効率多接合太陽電池の普及を目指して、さまざまな種類の太陽電池を自由自在に直接接合できるスマートスタック技術を開発しました。

## Pd ナノ粒子を用いたスマートスタック技術

これまでの多接合太陽電池の製造方法は、結晶成長技術により複数のセルを一括形成する方法が主流です。しかしこの方法には、結晶を成長させるためにセル材料の選択が制限され、成長技術が難しいという問題があります。

そこで私たちは、さまざまな種類の太陽電池を自由自在に直接接合できるスマートスタック技術を開発しました（図）。スマートスタック技術はプロセスが簡単な半導体接合法で、複数セルを自在に直接接合できます。この技術は、Pd ナノ粒子を用いるため、Siとも接合できますし、表面平坦性の劣る CIGS 太陽電池とも接合できます。そのため、低価格のセル材料を自在に組み合わせることができ、高効率化・低コスト化に適しています。Pd ナノ粒子は、半導体間の接触を介した電流経路となるため低抵抗であり、またナノ粒子領域は小さく薄いため、光損失もとても少なくできます。

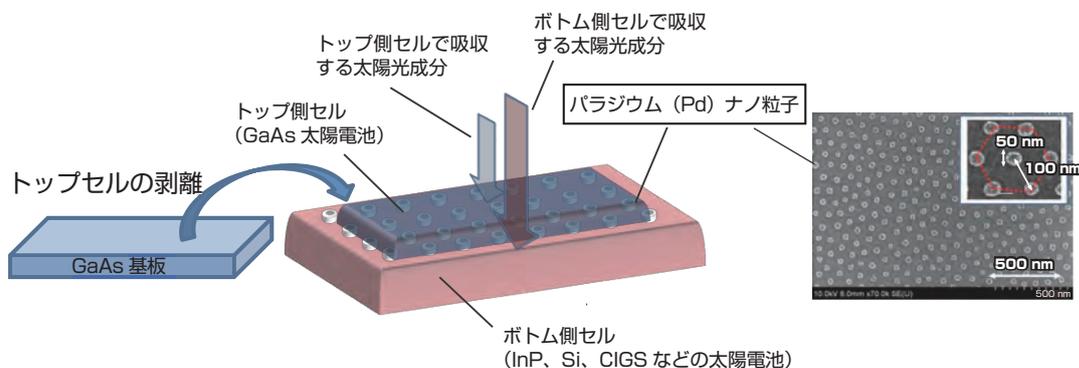
この技術により、格子定数が大きく異なる GaAs 基板と InP 基板上にそれぞれ成長した III-V 族化合物半導体太陽電池を接合

しました。GaAs 上には GaInP(1.9 eV)/GaAs(1.42 eV) 2 接合セルを、InP 基板上には、InGaAsP(1.05 eV)/InGaAs(0.75 eV) 2 接合セルを作製しました（括弧内は吸収する光のエネルギー）。それぞれを接合して、GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 4 接合太陽電池を作製したところ、30.4 % の変換効率を達成しました。

また、GaAs 上 GaInP/GaAs 2 接合セルと CIGS 太陽電池を接合した 3 接合太陽電池では変換効率 24.2 % を実現しました。図に示すように GaAs 基板を再利用できるため、今回開発した技術により、安価な超高効率多接合太陽電池の普及が期待できます。

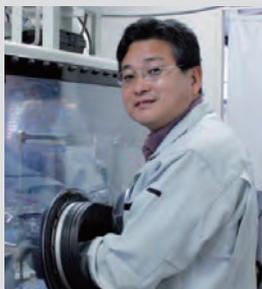
## 今後の予定

今後は、この技術による多接合太陽電池の量産化が可能となるよう、III-V 化合物半導体トップセル作製の低コスト化、大面積基板での剥離技術、GaAs 基板再利用技術の研究開発を進め、変換効率 40 % 以上を目指します。



スマートスタック技術の模式図とパラジウムナノ粒子の電子顕微鏡像

# 二酸化炭素からポリウレタン原料を合成



## 崔 準哲

ちえー じゅんちよる  
junchul.choi@aist.go.jp

触媒化学融合研究センター  
触媒固定化設計チーム  
主任研究員  
(つくばセンター)

二酸化炭素からの化学品合成技術に加え、触媒の固定化技術をコアに、機能性化学品の高効率・低環境負荷製造技術の開発を目指しています。

## 関連情報：

- 共同研究者

安田 弘之、小野澤 俊也、  
深谷 訓久（産総研）

- 用語説明

\* アミン：アンモニアに類似した性質をもつアルカリ性有機化合物。

\*\* スズアルコキシド化合物：アルコールの分子構造の一部がスズと結合した化合物の総称。

- プレス発表

2014年9月30日「二酸化炭素からポリウレタン原料を効率的に合成」

ポリウレタンは、生活・建築資材、自動車部品、塗料などに広く利用されている材料です。しかし、その製造には、猛毒で腐食性の強いホスゲンが原料として用いられています。私たちは今回、CO<sub>2</sub>加圧下でアミン\*とスズアルコキシド化合物\*\*を反応させると、ポリウレタンの原料となる芳香族ウレタンが高収率で合成できることを見いだしました。

## 環境調和性と経済性に優れた反応プロセス

今回開発したCO<sub>2</sub>を原料とするウレタン合成法では、アルコールの代わりにスズアルコキシド化合物を用います。これにより、触媒を使わないでCO<sub>2</sub>と芳香族アミン（アミンの一種）から高収率で芳香族ウレタンを合成できます。例えば、CO<sub>2</sub>（圧力5 MPa、約50気圧）、アニリン（芳香族アミンの一種）、アニリンと同量のジブチルスズジメトキシド（スズアルコキシド化合物の一種）を、150℃で20分間反応させると、対応する芳香族ウレタンが41%の収率で得られました。また、アニリンに対して5倍量のジブチルスズジメトキシドを用いた場合、収率は82%に達しました。なお、このときの副生成物の収率はわずか1%でした。実際にポリウレタン製造に用いられている2,4-ジアミノトルエン（芳香族アミンの一種）をアニリンの代わりに用いたときの目的生成物の収率は49%でした。

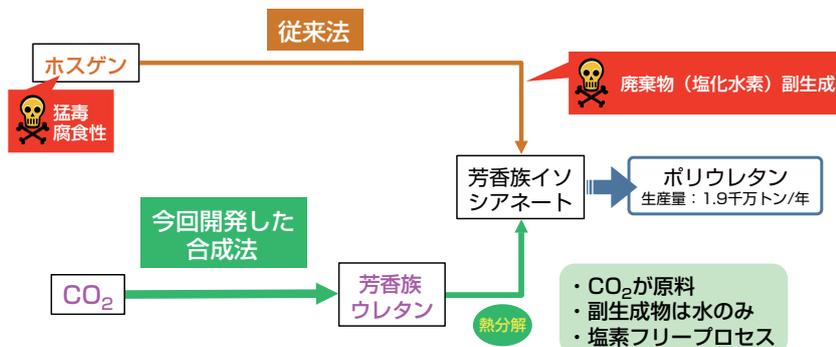
今回開発した合成法では、スズアルコキシド化合物をアミンと同量以上用いますが、反応後

にスズ残留物を回収し、水を取り除きながらアルコールと反応させるとスズアルコキシド化合物が再生します。このスズアルコキシド化合物を次の反応に再使用できるため、反応プロセス全体で消費されるのはCO<sub>2</sub>と芳香族アミン、アルコールだけであり、しかも化学式上の副生成物は水だけです。また、この方法は、原料などに塩素を一切使用しないことも特長です。

このように、今回開発した合成法は、再使用可能なスズアルコキシド化合物を用いて、ポリウレタンの原料となる芳香族ウレタンを効率的に合成できる、環境調和性や経済性に優れた反応プロセスであり、ポリウレタン製造プロセスの革新につながるものと期待されます。

## 今後の予定

今後は、反応条件を最適化することで、反応のさらなる効率化を図ります。また、さまざまなアミンやアルコールへの適用性について検証します。さらに、スケールアップの検討も進め、早期の実用化を目指します。



これまでのポリウレタン製造法と今回開発した芳香族ウレタン合成法

# 超低消費電力の光ネットワーク技術



## 松嶋 功

まつしまいさお  
i.matsushima@aist.go.jp

ネットワークフォトンクス研究センター  
上級主任研究員  
(つくばセンター)

総勢 152 人からなる研究プロジェクトの戦略・広報を担当しています。入所以来 36 年間、レーザーや光技術の研究をしてきました。現在はダイナミック光パスネットワークのアプリケーション開拓、成果普及、次期計画の検討などを行っています。8K スーパーハイビジョンで東京オリンピックの見た試合を誰もが自由に見られる光ネットワークを目指しています。

## 関連情報：

- 共同研究者

並木 周 (産総研) はじめ協働企業 10 社を含む 152 人

- 用語説明

\*ダイナミック光パスネットワーク：ユーザーとユーザー、ユーザーとデータセンターなどを光スイッチなどで経路を切り替える方式でつなぎ、光のまま情報のやり取りを行うネットワーク。

- プレス発表

2014 年 10 月 1 日「超高精細映像などの大容量を超低消費電力で扱えるネットワーク技術」

● この研究開発は、文部科学省「先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム(平成 20～29 年度)」のプロジェクト「光ネットワーク超低エネルギー化技術拠点」(<http://www.aist-victories.org/>) により行われています。

現在、国内の通信ネットワークの総トラフィックは年率 20～40% で増大しており、大容量のデータを低消費電力で扱える新しいネットワーク技術が望まれています。私たちは今回、これまでの電子ルータを使ったネットワークに比べて 1000 分の 1 以下の低消費電力で超高精細映像などの情報を扱える新しい光ネットワーク技術を開発しました。

## ダイナミック光パスネットワークの開発と実証

現在のネットワークでは、LSI を用いて電子的にパケット処理するルータが使用されています。この方式はメールやウェブ閲覧などの小さい情報(小粒度の情報)を扱うには適していますが、情報量の増大に比例して消費電力が増大する問題があります。私たちは、電子的なルータを介さない、光スイッチによる回線交換型の新しい「ダイナミック光パスネットワーク\*」を提案し、開発に取り組んできました。今回、情報の粒度に応じてパス(経路)を切り替えるスイッチを開発して、これらを階層的に配置することで、小粒度から大粒度までの情報を扱うことを可能にしました。これにより、多くの利用者を収容でき、比較的小さい映像情報から非圧縮の 4K/8K 超高精細映像などのとても大きな情報までを、超低消費電力かつ低遅延で扱えるネットワークが実現できます。

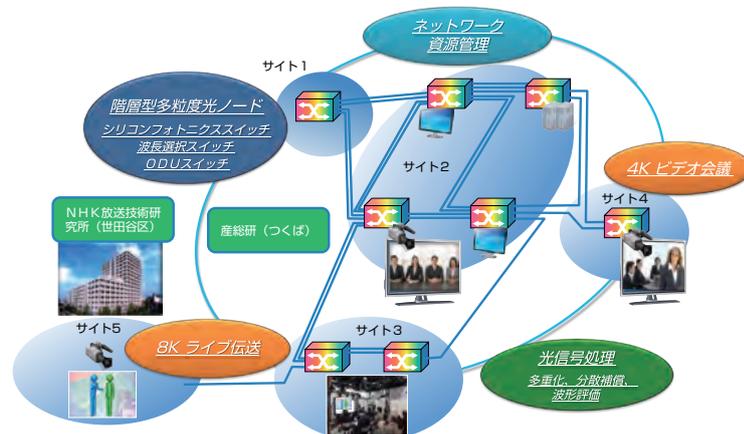
今回、実証実験で使用したネットワーク(図)は 8 つのノードを用いたものですが、わずか 6 kW 程度の電力消費で約 90 Tbps (現在の国内総トラフィックの 36 倍) の情報を扱うこ

とができました。また、さまざまな粒度の情報に対応できる技術を開発し、全国をカバーする数千万加入のネットワークへの拡張が可能になりました。

2014 年 10 月 8～9 日の公開実証実験では、NHK が開発した 8K スーパーハイビジョン映像を、東京都世田谷区の NHK 放送技術研究所からダイナミック光パスネットワークを用いて非圧縮で伝送し、世田谷にいる演奏者とつくばの演奏者が津軽三味線を合奏する実験を行い、時間遅れの少ないダイナミック光パスネットワークでは合奏ができることを示しました。また、医療現場においても、超高精細映像を低消費電力で遅延なく自在に切り替えられるネットワークが必要であることを実演しました。

## 今後の予定

今回の実証実験で性能が確認されたネットワーク機器を活用してテストベッド(実際の運用環境に近づけた試験用プラットフォーム)を構成し、今後 3 年間で実用化に向けたさらなる研究開発を推進します。



実証実験で使用したネットワークの構成

# 自動車用の小型コネクタの評価装置



## 清水 哲夫

しみず てつお  
tetsuo-shimizu@aist.go.jp

ナノシステム研究部門  
ナノ光子電子応用研究グループ  
上級主任研究員  
(つくばセンター)

ナノ材料・デバイスの評価を行うために電子顕微鏡中に駆動装置、計測装置を組み込んで研究を行ってきました。その研究の適応研究事例として自動車用コネクタの小型化のために評価装置の開発を行いました。ナノ材料・構造に適した計測手法の開発を通じて新しいデバイス実現に貢献することを目指しています。

## 関連情報：

### ● 共同研究者

堀江 智之、渡邊 騎通、宮脇 淳（産総研）、大沼 雅則、近藤 貴哉（矢崎部品）、山形 由紀（矢崎総業）

### ● 参考文献

T. Shimizu *et al.*: *Proceedings of The Sixtieth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, 403-406 (2014).

### ● 用語説明

\*ワイヤーハーネス：自動車に搭載されているさまざまな電子部品に、バッテリーからの電力と制御信号を伝える、複数の電気配線とコネクタからなる集合部品。

### ● プレス発表

2014年9月25日「自動車用の小型コネクタの評価装置を開発」

より安全で快適な自動車を作るため、自動車に搭載される電子機器やセンサーの数は増加し続けています。それとともに低燃費化のために、電気配線の軽量化やコネクタの小型化が一層求められています。私たちは今回、銅板にスズメッキを施して製品化されている自動車ワイヤーハーネス\*用コネクタを小型・軽量化するための評価装置を開発しました。

## 電気接点で電気が流れるメカニズムを解明

今回開発した装置は、走査型電子顕微鏡の試料室内にナノメートルスケールで押し込み長さを調整できる高精度化したマニピュレーターを組み込んであり、接触荷重と精密な接触電気抵抗の計測ができます。自動車のコネクタのモデルとして、平坦なスズ基板上に酸化スズを成膜した試料（オスコネクタのモデル）と、先端曲率半径を数 $\mu\text{m}$ 程度に加工したタングステンプローブ（メスコネクタのモデル）を用い、押し込み試験を行いました。

走査型電子顕微鏡下で観察しながら、タングステンプローブの押し込み深さ、接触荷重、接触電気抵抗を同時計測しました。図1は、20秒おきに、500 nmずつプローブを試料に押し込んだときに測定した接触荷重と接触電気抵抗の値です。20秒ごとに接触荷重が増加し、押し込み途中で接触電気抵抗は数十 $\text{M}\Omega$ から100  $\text{k}\Omega$ 程度に急激に減少しています。

図2に1.6  $\mu\text{m}$ の押し込み操作を行った圧痕表面の走査型電子顕微鏡写真を示します。表面の酸化スズ膜が割れて、その割れ目に下地のス

ズが入り込んでいる様子がわかります。さらに、この試料を集束イオンビーム装置により圧痕の断面（図2のA-A'に示した位置）が露出するように加工して走査型電子顕微鏡で観測したところ、酸化スズ膜が割れた部分にスズが入り込んでいる様子がより明瞭にわかりました。さらに、酸化スズ膜が割れた部分でも、スズが入り込んでいないもの、途中まで入り込んでいるもの、表面まで入り込んでいるものが混在していることがわかりました。

接触電気抵抗が大きく減少した圧痕には、酸化スズの割れとスズの入り込みが確認でき、それが電気接点の導通に大きく寄与していることがわかりました。

## 今後の予定

今後は、開発した装置を用いて微小領域での構造と接触電気抵抗との相関や、導電に要する接触荷重などに関するデータを取得するとともに、コネクタの小型・軽量化に貢献できる装置の高精度・多機能化を進めます。

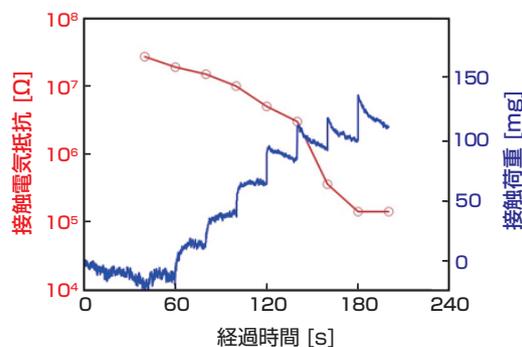


図1 接触荷重と接触電気抵抗の関係

プローブを試料に押し込むと、接触荷重（青色）は増加し、接触電気抵抗（赤色）は押し込み途中で減少した。

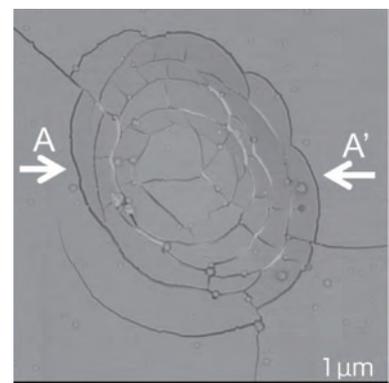


図2 今回開発した装置を用いて作製した圧痕の電子顕微鏡写真

酸化スズ層が割れて、その割れ目から下地のスズ（より白く見えている部分）が入り込んでいる。

# 環境調和型バイオディーゼル燃料製造技術

廃棄物低減を目指した環境に優しい製造方法を提供

国際公開番号  
WO2014/115356  
(国際公開日:2014.7.31)

研究ユニット:

エネルギー技術研究部門

**適用分野:**

- バイオディーゼル燃料製造
- 有機合成 (酸触媒反応)
- 多孔質材料

バイオディーゼル燃料は、現行ではアルカリ触媒法により製造されています。アルカリ触媒法は、再利用ができない廃触媒や触媒除去のための洗浄水廃水など廃棄物が多く発生する製造プロセスです。この発明は、リサイクル可能な固体触媒を用いることで、廃棄物の排出量の低減を目指し、環境に優しい製造プロセスを提供するものです。

**技術の概要**

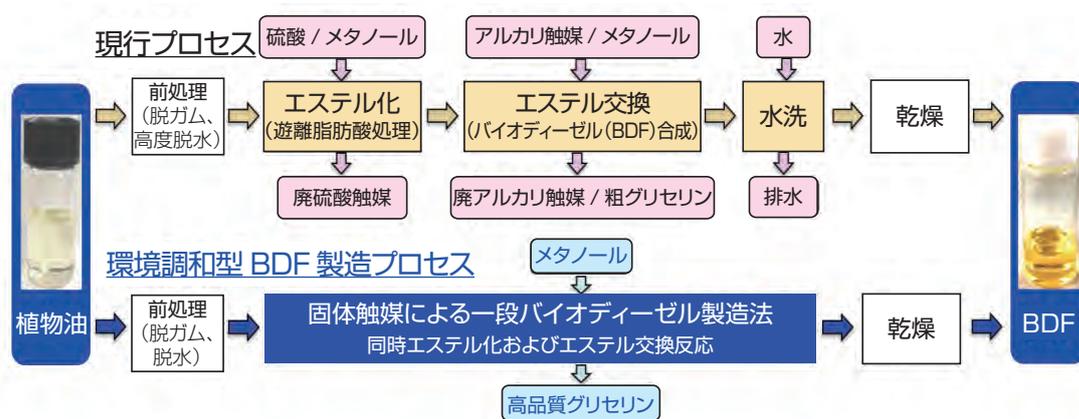
バイオディーゼル燃料 (脂肪酸メチルエステル) は、油脂 (脂肪酸トリグリセリド) とメタノールからアルカリ触媒を用いたエステル交換反応により得られます。現行の製造法では、油脂中の不純物である遊離脂肪酸を硫酸などの酸触媒でエステル化した後、エステル交換反応を行う二段法が多く採用されています。この方法では、触媒の再利用ができないため、廃触媒が大量に発生するだけでなく、生成油中に残存する触媒の除去のための水洗工程で、大量の廃水が発生します。この発明では、触媒がリサイクル可能であり、原料油脂中に水分や遊離脂肪酸が存在しても高収率でバイオディーゼル燃料を製造することができます。また、触媒の繰り返し使用が可能で廃触媒の発生がなく、生成油に

溶け込むこともないため、洗浄工程の簡略化も可能となりました。

**発明者からのメッセージ**

バイオディーゼル燃料の品質規格は、実情に合わせてより厳しい規格値に改定されてきています。この規格に見合う燃料を製造するためには、不純物が混合しない製造プロセスが必要であり、今回の発明はこのような要件を満たす製造法です。

東南アジア地域では、国策としてバイオディーゼル燃料導入拡大が図られています。この発明は、日本のメーカーの自動車が多く走るこれらの地域で、良質なバイオ燃料供給に貢献できると考えています。



現行プロセスおよび環境調和型バイオディーゼル燃料 (BDF) 製造プロセス

Patent Information のページでは、産総研所有の特許で技術移転可能な案件をもとに紹介しています。産総研の保有する特許等のなかにご興味のある技術がありましたら、知的財産部技術移転室までご連絡なくご相談下さい。

**知的財産部技術移転室**

〒305-8568  
つくば市梅園 1-1-1  
つくば中央第2  
TEL : 029-862-6158  
FAX : 029-862-6159  
E-mail : aist-tlo-ml@aist.go.jp

# バリアフィルムの水蒸気透過性測定方法

## カルシウム腐食法の簡便化

国際公開番号  
WO2014//119690  
(国際公開日：2014.8.7)

研究ユニット：

環境化学技術研究部門

### 適用分野：

- バリアフィルムの開発
- 電子デバイス製造工程の品質管理

有機ELやフレキシブル太陽電池などの次世代の電子デバイスには、素子劣化の主な要因とされる水蒸気の透過を抑制するために、バリアフィルムが使用されます。カルシウム腐食法はバリアフィルムの評価法の一つですが、大型の測定装置と高度な測定技術が必要です。この発明は、水蒸気検出ユニットを用いることにより、カルシウム腐食法による水蒸気バリア性の評価法を簡便化するものです。

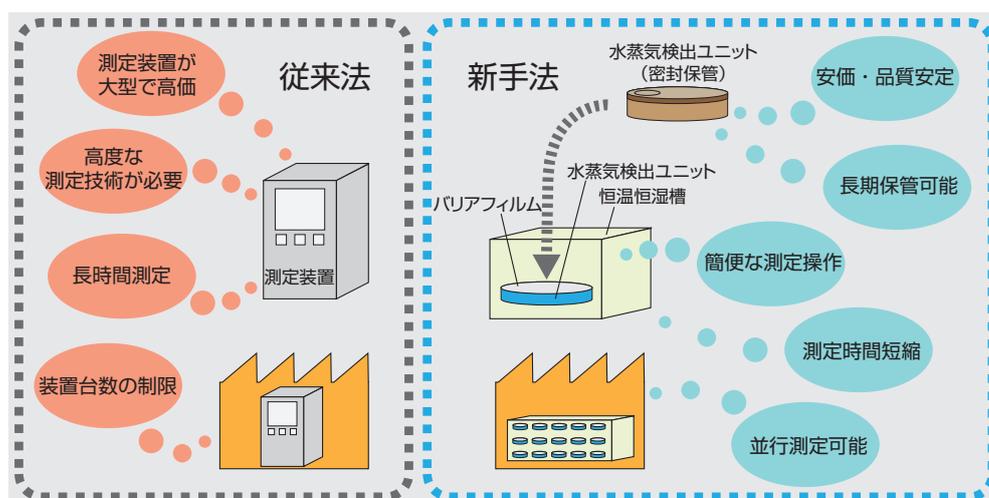
### 技術の概要

カルシウム腐食法は、バリアフィルムを透過した水蒸気を金属カルシウムの腐食、つまり水和反応の色調変化によって検出する測定方法です。従来法ではバリアフィルムの表面に金属カルシウムの薄膜を形成した後に測定面以外を封止しますが、この操作に大型の装置と高度な技術が必要であるため、測定は容易ではありませんでした。新手法では、金属カルシウムをあらかじめ水蒸気透過抑制部で被覆した、水蒸気検出ユニットを使用します。水蒸気検出ユニットは密封缶の内部で水蒸気を遮断して保管され、測定時に密封缶から取り出してバリアフィルムを装着します。そして恒温恒湿槽内部で測定環境に曝露し、金属カルシウムの腐食状態から水蒸気透過性を解析します。水蒸気検出ユニット

を用いることで、測定の際に金属カルシウムを形成する大型の装置と高度な技術が不要となり、 $10^{-3}$  (g/m<sup>2</sup> day) 以下の水蒸気バリア性を簡便に測定できます。

### 発明者からのメッセージ

これまでのカルシウム腐食法は大型の装置と高度な技術を必要としましたが、新手法は水蒸気検出ユニットを用いることにより、簡便かつ安価に測定ができます。安価で品質の安定した水蒸気検出ユニットを用いることにより、複数の測定を並行して行うことも可能です。新手法は、各種電子デバイスの製造現場における、バリアフィルムや封止材料の品質管理に活用が期待されます。



Patent Information のページでは、産総研所有の特許で技術移転可能な案件をもとに紹介しています。産総研の保有する特許等のなかにご興味のある技術がありましたら、知的財産部技術移転室までご連絡なくご相談下さい。

### 知的財産部技術移転室

〒305-8568  
つくば市梅園 1-1-1  
つくば中央第2  
TEL：029-862-6158  
FAX：029-862-6159  
E-mail：aist-tlo-ml@aist.go.jp

従来のカルシウム腐食法によるバリアフィルムの水蒸気透過性測定と、水蒸気検出ユニットを用いた新手法水蒸気検出ユニットを用いることで、簡便かつ安価に水蒸気バリア性測定を行うことができる。

# 量子電圧雑音源を用いた熱力学温度測定技術



**浦野 千春**  
うらの ちはる  
c-urano@aist.go.jp

計測標準研究部門  
電磁気計測科  
量子電気標準研究室  
主任研究員  
(つくばセンター)

入所当初は抵抗標準を担当。  
現在は電圧標準の維持・管理・  
供給および交流電圧標準の開発  
を担当しています。

抵抗器の両端に発生する雑音電力と温度の間には、抵抗器の種類に依存しない普遍的な関係（ナイキストの関係）が成り立つことが知られています。私たちは、超伝導デバイスを利用してつくられた量子電圧雑音源を用いてこの雑音電力を精密に測定する技術の開発に取り組んでいます。これにより、熱力学温度の精密測定およびボルツマン定数の再定義に貢献したいと考えています。

## 量子電圧雑音源

ジョセフソン接合と呼ばれる超伝導デバイス（図1）に電流パルスを入力すると、量子化された電圧パルスが発生します。一つ一つの電圧パルスの面積は厳密に $h/2e$ の整数倍になっています（ $h$ はプランク定数、 $e$ は電気素量）。毎秒 $f$ 個の電圧パルスを単調に発生させると、平均電圧は $hf/2e$ となります。これが現在の電圧標準の原理です。

ジョセフソン接合に入力する電流パルスを変調すると、オーディオプレーヤーでデジタル信号から音楽を再生するのと同じように、任意の波形を発生させることができます。超伝導デバイスは、オーディオプレーヤーと異なり、出力電圧のスペクトル強度が $h$ 、 $e$ 、周波数 $f$ および任意の数値の積だけで厳密に記述できるという特徴があります。この方法を利用して、時間領域ではノイズのように振る舞い、周波数領域ではどの周波数でも振幅が一定に見える波形をつくることができます（図2）。このような基準信号源は有限周波数領域で機能する計測器を評価

するのに有用です。

## 熱力学温度測定への応用

量子電圧雑音源の興味深い応用例の一つとして、熱力学温度の測定が挙げられます。量子電圧雑音源と量子化ホール抵抗標準を基準とすれば、抵抗器の発生する雑音電力の絶対値を精密に測定でき、ナイキストの関係式から温度を求めることができます。このように、熱力学の関係式から求める温度を熱力学温度と呼びます。

熱力学温度の測定にはさまざまな方法がありますが、量子電圧雑音源を用いてナイキストの式から温度を求める方法は、測定に用いる器物の材質や形状に依存しないため、解析が単純で、広い温度範囲で利用できると考えられています。抵抗器が水の三重点など既知の温度にある場合は、ナイキストの式からボルツマン定数を求めることができます。

今後は、量子電圧雑音源を用いた熱力学温度測定技術によって、ボルツマン定数の再定義や温度定数の再定義に貢献することを目指します。

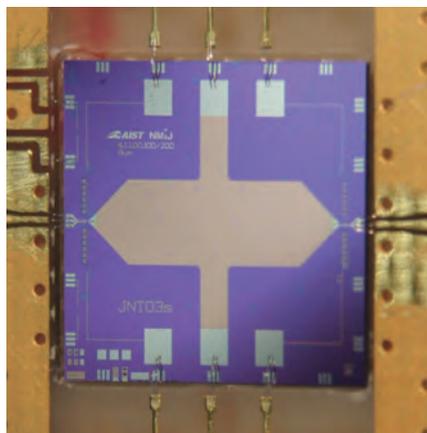


図1 量子電圧雑音源用超伝導デバイス

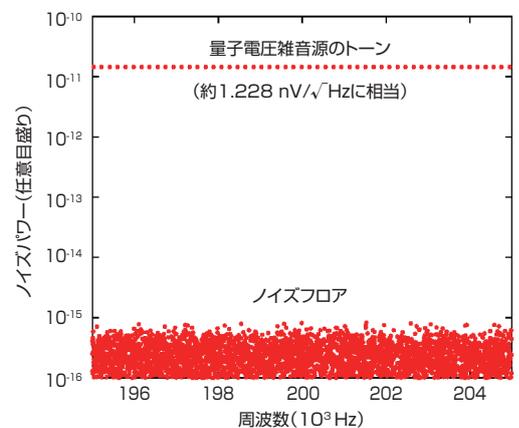


図2 量子電圧雑音源のスペクトル

# 東京低地における「弥生の小海退」の発見



田邊 晋

たなべ すすむ  
s.tanabe@aist.go.jp

地質情報研究部門  
平野地質研究グループ  
主任研究員  
(つくばセンター)

入所以来、日本列島の沿岸平野の地下に分布する過去2万年間に形成された地層（沖積層）の分布と成り立ちを研究しています。これまで東京低地や濃尾平野、新潟平野、利根川低地、多摩川低地などにおいて調査を行ってきました。これらの成果は、論文のほか、地質図幅などで公表しています。

## 関連情報：

### ● 参考文献

田邊 晋、石原 与四郎：東京低地と中川低地における沖積層最上部陸成層の発達様式：“弥生の小海退”への応答，地質学雑誌，119(5)，350-367(2013)。

● 本論文は2014年日本地質学会論文賞を受賞しました。

東京低地にて地表面直下に現在のものとは異なる、広い幅の河道砂層を発見しました。この砂層は約3千年前に海水準が現在よりも2 mほど低下・安定したことによって形成されたと考えられます。沿岸平野の地質災害、特に地震時における液状化ポテンシャル評価の観点からもこの砂層の成り立ちを明らかにすることが重要です。

## 東京低地の河道砂層

「弥生の小海退」は2～3千年前に海水準が現在よりも2 mほど下がったとされる現象です。この現象は、約50年前に東海地方で発見され、その後日本列島のさまざまな沿岸平野で報告されてきました。しかし「弥生の小海退」は、地球物理学的には説明が難しい現象のため、その存否を巡っては議論が続いています。地質情報研究部門では、東京低地における地震動予測を一つの目的として、軟弱地盤の分布と成り立ちを調べてきました。その過程で、平野地下の標高-3 m付近に、現在のものとは異なる、幅が約5 kmもある河道砂層を発見しました（図1）。この河道砂層は、植物片の年代測定や河川の土砂供給量の予測計算などから、約3千年前に海水準が現在よりも低下・安定し、河道が側方移動したことによって形成されたと考えられます（図2）。約3千年前以降は、海水準が現在の水準まで上昇することで河道が固定され、流路に沿ってのみ河道砂層が、その側方に氾濫原泥層が分布しました。

## 液状化への影響

河道砂層のような浅層の砂層は、帯水層を形成することが多く、それを泥層が被覆している場合、液状化の発生する条件が整っているといえます。ほかの沿岸平野でも「弥生の小海退」のような海水準変動があった場合、同様のプロセスで河道砂層が地表面を構成する氾濫原泥層の下に広範囲に存在することが推定されます。つまりこのような河道砂層の有無は、地震時の液状化ポテンシャル評価に大きく関わってきます。

## 今後の取り組み

利根川低地における研究では、海水準は、4千年前から低下し、3千年前には標高-2 m、2千年前には現在の水準に戻ったことを示す結果が得られています。今まで得られた知見と新たなパラメーターを加えることで、地球物理学的にもこの現象を説明できるか検証を進めています。これらの成果の液状化ポテンシャル評価への活用が期待されます。

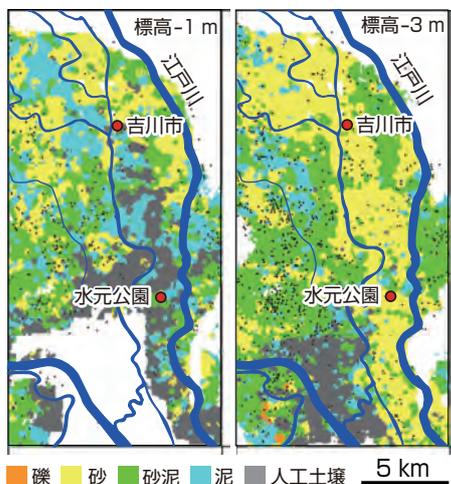


図1 標高-1 mと-3 mにおける地層の平面分布  
標高-3 mの河道砂層（黄色）は現在の河道（濃い青）よりも広い幅をもつ。この河道砂層は標高-1 mにおいて氾濫原泥層によって覆われている。

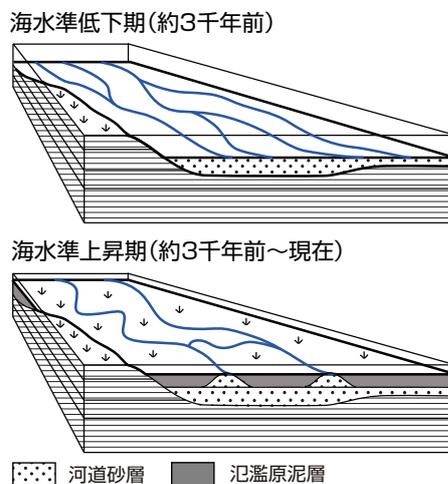


図2 河道砂層の発達モデル  
約3千年前、河道は側方移動により広範囲に砂層を堆積させたのに対し、約3千年前以降、河道は固定し側方に氾濫原泥層が広がった。

# シリーズ：進化し続ける産総研のコーディネーション活動(第58回)

## 技術移転 -皆さまとともに、皆さまのために-

技術移転マネージャー なかま けんいち  
仲間 健一

### 技術移転マネージャーへの道

産総研の技術移転マネージャーとして、ナノテクノロジー・材料・製造分野の技術移転を担当しています。民間企業で、マイクロオプティクス、ガラス材料、微細加工、光通信や光計測デバイスの研究開発、マーケティング、研究企画、技術戦略や知財戦略の策定、光受動部品の標準化活動などの業務に従事したのち、当時の経済産業省の認定TLO（産総研イノベーションズ）で産総研の技術移転業務に従事し、2010年4月から知的財産部技術移転室に所属しています。

### 技術移転マネージャーとしてのパッション

産総研は、その研究成果を知的財産化し、企業の皆さまにライセンスしてビジネスに活用いただくことによって、社会に貢献することができます。技術移転マネージャーの仕事は、産総研の研究者が創生した技術シーズとビジネスニーズとが出会い、知り合い、結ばれるプロセスをお手伝いする仕事です。産総研の知的財産を活用して企業の皆さまが新しいビジネスで大きく発展されること、そして「産総研からライセンスを受けて本当に良かった！」と笑顔になっていただくことがこの上ない喜びです。

### 技術移転活動の実際

産総研では、産総研の知的財産を活用してビジネスを展開する企業の皆さまと「実施許諾契約」を締結し産総研の知的財産をライセンスしていますが、論文やホームページなどでの発表や特許公報などの公開情報だけで知的財産活用の可否を判断するのはとても難しいことです。そこで産総研では、現

在の産総研の技術で作製した研究試料を試験的に評価していただくための「研究試料提供契約」、これまでに産総研で蓄積してきた技術ノウハウのフィージビリティを企業の現場で素早く評価していただくための「技術情報開示契約」、事業化検討のための営業マーケティング活動などに向けて産総研の知的財産を利用できる「オプション契約」などの技術移転スキームを準備しています(図1)。

私たちは、技術相談などの機会を通じて産総研の技術シーズとビジネスニーズとの距離感を把握し、これらの技術移転スキームを組み合わせることで最小の投資で最大の成果が得られるように、企業の皆さまと研究者の間に立ってさまざまな提案と効果的な契約で総合的に貢献しています。また、産総研との共同出願特許に関しては企業の皆さまの事業に特化した(競争領域)特許については共有者の意向を重視した「共有特許実施契約」を締結して独占的に活用いただくこともできますので、産総研単独の知的財産や汎用的・基盤的に利用できる(共通基盤領域)特許の非独占的な「実施許諾契約」とともに、知財アセットとして安心してご活用いただけるよう、積極的に協力しています。

### 今後の技術移転活動に向けて

産総研の技術移転スキームも日々進化していますが、事業は人なりと言われるように、技術移転の成功は企業の皆さまと産総研の研究者との信頼関係と相互理解があってこそ、と感じています。「お役に立てる産総研の技術移転」をモットーに奉仕の精神でこれからも、皆さまとともに、皆さまのために、技術移転活動を進めていきたいと思ひます。

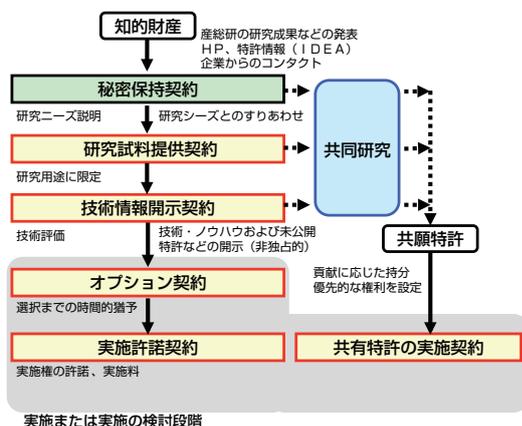


図1 産総研の技術移転プロセス



図2 打ち合わせ中の筆者

## IEC 東京大会における産総研関連併催イベント報告

2014年11月4日～15日の2週間にわたり、東京国際フォーラムにて第78回国際電気標準会議（IEC）東京大会が開催されました。日本での大会開催は、1999年の京都大会から15年ぶり、4回目となります。今回、世界83カ国からおよそ2,600名（うち海外から約1,900名）の参加がありました。産総研は、以下の併催イベントにおいて研究開発と一体化した国際標準化推進活動の紹介などを行いました。

### 開会式およびウェルカム・レセプション(11月10日)

開会式には宮沢洋一 経済産業大臣から、またウェルカム・レセプションでは岩井茂樹 経済産業大臣政務官、前田信弘 東京都副知事から、それぞれ式辞が述べられました。産総研からは中鉢良治 理事長、三木幸信 理事が出席し、IEC大会幹部、企業幹部の皆さまに、産総研の国際標準化活動をアピールしました(図1)。また、レセプション会場ではヒューマノイドロボットHRP-2のデモンストレーションを行い、参加者約1,000名の注目を集めました(図2)。

### 併催イベント「国際標準推進戦略シンポジウム」(11月11日)

2011年から毎年主催している「国際標準推進戦略シンポジウム」をIEC大会と同じ会場で開催しました。「イノベーションで市場を拓くための国際標準化」をテーマに、新しい技術分野である「プリントド・エレクトロニクス」の技術開発および国際標準化の最新動向について、国内だけでなく欧米・アジアのエレクトロニクス産業界などのキーパーソンをお招きし、議論しました。産総研からは主催者あいさつを金山敏彦 副理事長が、「フレキシブル・プリントド・エレクトロニクスの技術開発と標準化」と題した講演を鎌田俊英 フレキシブルエレクトロニクス研究センター長が行いました。来場者数は333名でした(図3)。



図3 盛況となった国際標準推進戦略シンポジウム

産総研からは主催者あいさつを金山敏彦 副理事長が、「フレキシブル・プリントド・エレクトロニクスの技術開発と標準化」と題した講演を鎌田俊英 フレキシブルエレクトロニクス研究センター長が行いました。来場者数は333名でした(図3)。

### 併催イベント「技術展示会」(11月11日～12日)

IEC東京大会の協賛企業・団体27者による技術展示会が開かれました。産総研は、研究所紹介ビデオの上映、「プリントド・エレクトロニクス」の研究成果を活用したセンサーなどの試作品の展示、福島再生可能エネルギー研究所、国際標準化への産総研の取り組みに関するパネル展示を行い、産総



図1 IEC大会関係者らと意見交換する中鉢理事長



図4 技術展示会における産総研ブース

研ブースには100名を超える来訪者がありました(図4)。

### 併催イベント「テクニカルビジット」(11月13日)

IEC上層委員会メンバー16名(中国、韓国、オランダ、カナダ、ブラジル、南アフリカ、日本)を福島再生可能エネルギー研究所にお招きし、世界に開かれた再生可能エネルギーの研究開発の推進と新産業の集積を通して震災からの復興に貢献する産総研の取り組みを見学していただきました。一行は大和田野芳郎 福島再生可能エネルギー研究所長らの説明を受けながら、ラボ見学ならびに意見交換を行いました(図5)。

この大会および併催イベントを通して、産総研における研究開発と国際標準化の一体的推進の取り組みを国内外にアピールすることができました。なお、次回のIEC大会は、2015年10月12日からベラルーシのミンスクにて開催予定とのことです。



図2 HRP-2のデモンストレーションの様子



図5 IEC上層委員会の福島再生可能エネルギー研究所訪問

## 「さくらサイエンスプラン」による短期の共同研究を実施

アジアの未来を担う青少年を日本に招へいし、日本の最先端の科学技術への関心を高め、それによって優秀な人材の育成に貢献することを目的に、(独)科学技術振興機構は、今年度より「日本・アジア青少年サイエンス交流事業」(さくらサイエンスプラン)を開始しました。その一環として、2014年7月～8月に、中国やアセアン諸国などの高校生や大学生が多数、産総研を訪問しました(産総研 TODAY2014年10月号21ページ参照)。

このプランには、アジアの若手研究

者を招へいし、日本の研究者と短期(3週間程度)の共同研究活動を行うコースもあり、産総研では第1回および第2回の公募において計3件が採択され、いずれも3週間の日程で、10月～11月に実施されました。その内容は、「陽電子ビーム施設の実験技術の研究」について、計測フロンティア研究部門に中国科学院高エネルギー物理研究所より1名、「太陽電池の校正・測定のトレーサビリティ技術に関する研究」について、太陽光発電工学研究センターに中国科学院上海マイクロシステム・情報

技術研究所より1名、「未利用バイオマス資源の有効利用に関する研究交流」について、バイオマスリファイナリー研究センターにミャンマー・ダゴン大学より10名、となっています。

さらに、第3回公募において2件(計量標準管理センターにタイより10名、生物プロセス研究部門に中国より1名)が採択され、今年度中に実施される予定です。

このような活動を通じて、飛躍的に発展しつつあるアジアとの連携が強まることが期待されます。



筑波大学の陽電子ビーム装置見学の様子



基準太陽電池セル校正の様子



課題研究(農業残渣からのバイオエタノール生産)の実施状況

## 駐日 ASEAN 大使らの来訪

2014年12月12日、ハジ・マハムード・ビン・ハジ・アーマッド駐日ブルネイ・ダルサラーム国大使をはじめとする在京 ASEAN 各国大使館関係者がつくばセンターを訪問されました。

今回のご訪問は、ASEAN 諸国の駐日大使を始め関係者の方々につくば市内の公的研究機関を知っていただくため、一般財団法人日本自動車研究所(JARI)と産総研が企画しました。東南アジア諸国連合貿易投資観光促進センター(AJC)のご協力をいただき、

マハムード・アーマッド大使のほか、カンボジア、インドネシア、ラオス、マレーシア、ミャンマー、タイの各在京大使館より参事官ら、AJCより大西事務総長ら、JARIより半田専務理事など計19名のご来訪が実現しました。

まず、中鉢産総研理事長と大西AJC事務総長からあいさつがあり、金山産総研副理事長から産総研の概要をご説明しました。その後の自律走行車いす、モビリティロボット研究の説明では、数名の方に各機器の機能性の

高さを体験していただきました。高品質バイオ燃料研究の見学では、アジア各国との研究連携の実態と、人材招へいプログラムによる人材交流の重要性を、地質標本館では、日本の地震に関する情報を中心にご説明しました。

意見交換の際には、産総研の本部と地域センターとの関係、研究者の人材確保、知的財産権などに関するご質問をいただくなど、高いご関心がうかがわれました。



前列左から、金山副理事長、大西 AJC 事務総長、マハムード・アーマッド大使、中鉢理事長、半田 JARI 専務理事、矢部理事



高品質バイオ燃料の説明

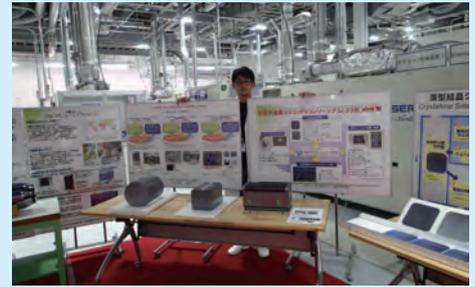


自律走行車いすの説明

## 次世代結晶シリコン太陽電池の研究開発

再生可能エネルギー研究センター 太陽光チーム 水野 英範 (福島再生可能エネルギー研究所)

現在市場に出回っている太陽電池は、その80%以上が結晶シリコンという材料を用いた製品です。太陽光チームは、その結晶シリコン太陽電池の高性能化・低価格化につながる研究開発を行っています。原料となる結晶シリコンの塊（インゴット）をスライスし、一つ一つの太陽電池（セル）を作製、それらを並べて製品（モジュール）化するための「ミニ工場」をもっており、さまざまな企業とコンソーシアムを形成し開発技術の実用化を加速させます。その中で水野研究員は、結晶シリコンと異種材料を融合させ、結晶シリコンでの発電効率の限界を超える多接合型太陽電池の開発を行っています。



結晶シリコン太陽電池実験棟展示スペースにて



### 水野さんからひとこと

世界中で導入が進む太陽光発電施設ですが、今後のさらなる普及にはより良い太陽電池をより安く提供する技術の開発が不可欠です。エネルギー転換期を迎えた日本こそがその主導権を握るべきであり、その中心的役割として、産総研、特に福島再生可能エネルギー研究所への期待は非常に大きなものがあります。私は自己組織化で得られる金属ナノ粒子配列が太陽電池の多接合化に応用できることを見出しました。この独自技術を進展させ、福島をはじめとした被災地域の活性化、ひいては日本の国際競争力向上に貢献するべく日々研究に取り組んでいきます。

イベントの詳細と最新情報は、産総研のウェブサイト（イベント・講演会情報）に掲載しています  
<http://www.aist.go.jp/>

# EVENT Calendar

2015年2月

1月13日現在

件名	開催地	問い合わせ先
<b>2 February</b>		
3日 つくば産産学連携促進市 in アキバ	東京	03-5298-2005
3～4日 産総研・産技連LS-BT合同研究発表会	つくば	029-862-6032
12日 産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ	つくば	029-862-6792
18日 電子光技術シンポジウム「超短パルスレーザーの応用とポータブルセンサの未来」	東京	029-861-5338



産 総 研  
TODAY

2015 February Vol.15 No.2

(通巻169号)  
平成27年2月1日発行

編集・発行  
問い合わせ

独立行政法人産業技術総合研究所  
広報部広報制作室

〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 中央第2

Tel: 029-862-6217 Fax: 029-862-6212 E-mail: prpub-ml@aist.go.jp

ホームページ

<http://www.aist.go.jp/>

● 本誌掲載記事の無断転載を禁じます。 ● 所外からの寄稿や発言内容は、必ずしも当所の見解を表明しているわけではありません。