MEXT MINISTRY OF EDUCATION, CULTURE, SPORTS, SCIENCE AND TECHNOLOGY-JAPAN

元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞研究ダイジェスト

物質から材料へ

Research Digest 2016→2017

新学理が牽引する
物質・材料機能発現メカニズムの
理解と産業応用

■主催

- 磁性材料研究拠点（国立研究開発法人物質・材料研究機構）
- 電子材料研究拠点（国立大学法人東京工業大学）
- 触媒・電池材料研究拠点（国立大学法人京都大学）
- 構造材料研究拠点（国立大学法人京都大学）

■共催

- SPring-8
  （国立研究開発法人理化学研究所放射光科学総合研究センター、
  公益財団法人高輝度光科学研究センター）
- J-PARC/MLF
  （大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構、
  国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、
  一般財団法人総合科学研究機構、茨城県）
- 放射光科学研究施設「PF」
  （大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構）
- HPCI（「京」・ポスト「京」）、
  （国立研究開発法人理化学研究所計算科学研究機構［AICS］、
  一般財団法人高度情報科学技術研究機構［RIST］）
- 国立大学法人東北大学金属材料研究所
- 国立大学法人東京大学物性研究所
- 大学共同利用機関法人
  自然科学研究機構分子科学研究所
- 情報統合型物質・材料開発イニシアティブ「MI^{2}I」
  （国立研究開発法人物質・材料研究機構）
- 計算物質科学研究センター（CCMS）
  （東京大学物性研究所）

文部科学省
元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞
研究ダイジェスト2016→2017
2018年3月28日発行

発 行 者：文部科学省　元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞
制作協力：サイテック・コミュニケーションズ　デザイン：高田事務所　撮影：由利修一

©本誌掲載の写真・画像・図版・記事の無断掲載を禁じます。2018.3

★本冊子は2018年2月5日（月）、6日（火）に東京大学　伊藤謝恩ホールで開催された元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞/大型研究施設　連携シンポジウム（第3回）―新学理が牽引する物質・材料機能発現メカニズムの理解と産業応用―で発表された研究成果をもとに制作しました。

Element Strategy Initiative:
To Form Core Research Centers

Understanding the function expression mechanism of materials and their industrial applications led by new theories

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>／大型研究施設 連携シンポジウム（第3回）開催にあたって

磯谷桂介

文部科学省 研究振興局長

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>は、希少元素代替材料の創成をめざして2012年にスタートしました。

代替素材技術は、現行の第5期科学技術基本計画においても、省資源化技術と並んで重要な政策課題と位置づけられています。また国際的にも、国連で採択されたSDGs（持続可能な開発目標）のように、持続可能社会の構築は大きな潮流となっています。この目標に貢献し、世界をリードする本事業については、今後の発展を期待する声が広く聞かれるところです。

10年計画の事業も残すところ4年となりました。学理から応用への流れを確実にし、画期的な成果の創出に向けて、引き続き着実に取り組んでまいりたいと考えます。

研究の加速化には、放射光施設SPring-8、J-PARCやスパコン「京」などの大型研究施設を活用した解析技術が不可欠です。第3回を迎える本シンポジウムで、プロジェクトの成果はもちろん、大型研究施設や民間企業の研究成果も交えて、参加者各位の間で議論が深まり、さらなる連携強化の機会が生まれることを期待しております。

末尾ながら、本シンポジウムの企画と開催に尽力された関係者に敬意を表するとともに、ご列席の皆様のますますのご発展を祈念して、私の挨拶とさせていただきます。

2018年2月5日

1 元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/ 大型研究施設 連携シンポジウム（第3回）開催にあたって 磯谷桂介

3 大型研究施設 連携シンポジウム 第3回 ―新学理が牽引する物質・材料機能発現メカニズムの理解と産業応用 開催趣旨 福山秀敏

5 研究拠点ハイライト

磁性材料領域 広沢 哲 5
電子材料領域 細野秀雄 7
触媒・電池材料領域 田中庸裕 9
構造材料領域 田中 功 11

13 経産省・文科省から

産学連携が新たな価値を生み出す時代へ 佐藤文一
元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>5年間の成果 齊藤康志

14 大型研究施設／ソフト・データ

SPring-8 櫻井吉晴 14
KEK-PF 村上洋一 15
J-PARC 金谷利治 16
物質科学アプリ 常行真司 17
物質科学データ 伊藤 聡 18

19 招待講演

坂本修一 19
高田昌樹 21
堂前和彦 23
日置敬子 25
岸本浩通 27

29 各研究領域の研究

磁性材料領域
三輪真嗣 29
小野寛太 31

電子材料領域
清水克哉 33
小嶋健児 35
齋藤英治 37
辛 埴 39

触媒・電池材料領域
菅野了次 41
小林玄器 43
山田淳夫 45
前田 理 47

構造材料領域
高橋 淳 49
安田秀幸 51
澁田 靖 53

55 ポスター発表

57 PD講評

澤岡 昭 57
玉尾皓平 58

大型研究施設連携シンポジウム 第3回

—新学理が牽引する物質・材料機能 発現メカニズムの理解と産業応用

開催趣旨

元素戦略プロジェクト
プログラム運営委員会専門委員

福山秀敏

東京理科大学

文部科学省元素戦略プロジェクト設置の背景は、2007年の文部科学省元素戦略検討委員会報告書に記された、「物質・材料の特性・機能を決める元素の役割を解明し、利用する観点から材料の創成につながる研究」でした。その後、2010年に希少金属が逼迫する問題が起こり、その緊急性を踏まえて2012年1月6日にナノテクノロジー・材料科学技術委員会において、それまでのJSTによる個別研究に加え、物質材料研究そのものに革新をもたらし飛躍させるべく、元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>の活動が決定されました。

そこで打ち出されたビジョンは、「材料科学、金属学、物理学、化学、先進機器解析等を結集し、従来の学問体系を超えて研究を大きく展開し、さらにその場で人材育成を行う」と、「産業界の視点を取り入れ、イノベーションの創出に直結する高い達成目標設定、分野融合による基礎科学の領域拡大、学問的課題解決を目指す」というもので、物質・材料基礎科学が社会性をもつ、ないしはその意識をもつ必要があるという指摘でありました。これは、かねてから当該アカデミアがもつ課題を克服する道筋の提示であり、本プログラム導入の際の文科省関係者の方々のご尽力に、あらためて謝意を表します。

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>の英語名はElement Strategy Initiative: To Form Core Research Centersです。これは個別の研究テーマの集まりではなく、研究拠点の形成が、日本にとって必要であることを意識したものです。具体的には、磁性材料、電子材料、触媒・電池材料、構造材料の4拠点がそれぞれに解析評価、電子論、材料創製の研究グループをもち、たがいに連携して社会のニーズを認識したうえでの学理の追究をおこなってまいりました。

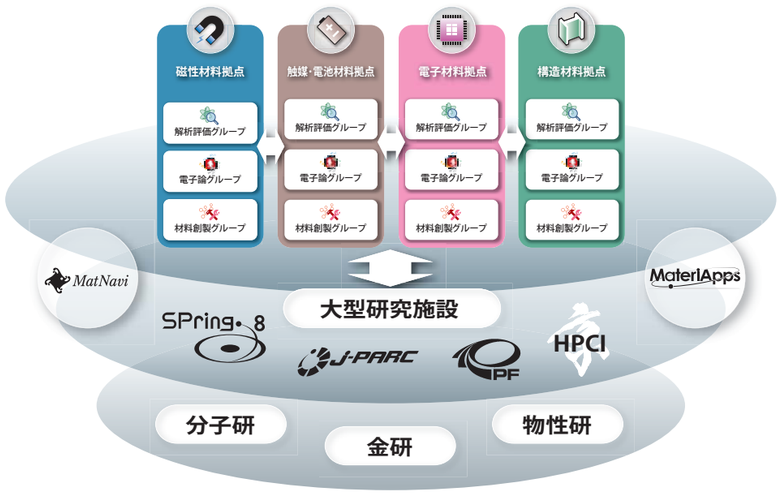
拠点の活動を強力に推し進める際に重要な役割を果たしたのは、わが国が誇る最先端の大型研究施設との連携でした。さらに、プロジェクトの各拠点と大型研究施設の間の連携を、分子科学研究所（分子研）、東北大学金属材料研究所（金研）、東京大学物性研究所（物性研）等の基礎研究機関が支えるという盤石な体制がつくられました。

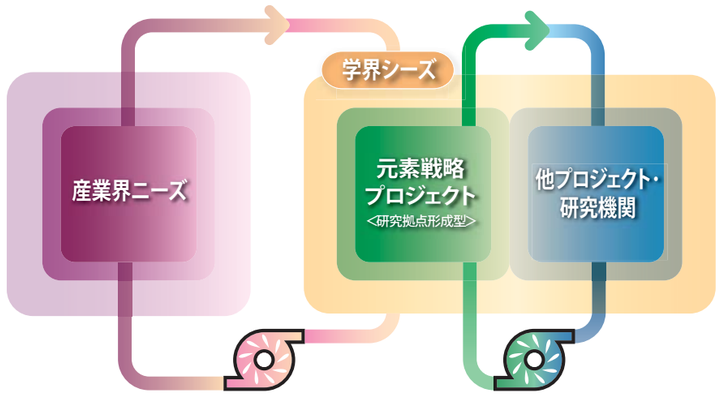
一方、プロジェクトの進捗に伴って、外部の研究プロジェクトと協同して研究する機会も多くなり、元素戦略プロジェクトの体制はそれらを包みこむように拡大しつつあります。本シンポジウムでもこれが反映され、元素戦略プロジェクトに限らず、関連する多彩な研究が紹介されます。

元素戦略プロジェクトのような研究活動は世界でもあまり例がありません。今後は世界に向けて発信し、次回の第4回は国際シンポジウムとして海外からも多くの聴衆をお招きし、活動の輪を広げたいと考えておりますので、ご協力のほど、よろしくお願い申し上げます。

＊本シンポジウムのホームページでは、プログラム委員による座談会「元素戦略のこれから」を掲載しています。合わせてご覧いただきたいと思います。

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>と連携体制





連携シンポジウムの役割

『元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>・大型研究施設連携シンポジウムは、「学理の追究を通して」物質材料科学にかかわる研究者・研究機関および産業界の間の連携・協力を促進するポンプの役割を果たしている。

プログラムの作成に当たられたプログラム委員の先生方に、誌面を借りてお礼申し上げます。

■ プログラム委員

雨宮 慶幸　東京大学
入山 恭彦　大同特殊鋼(株)
魚崎 浩平　物質・材料研究機構
潮田 浩作　日鉄住金総研(株)
川合 眞紀　分子科学研究所
杉山　純　(株)豊田中央研究所
瀬戸山 亨　三菱ケミカル(株)
高尾 正敏　元大阪大学／パナソニック(株)
高梨 弘毅　東北大学金属材料研究所
常行 真司　東京大学
寺倉 清之　物質・材料研究機構
林　眞琴　総合科学研究機構
細野 秀雄　東京工業大学
福山 秀敏　東京理科大学

磁性材料領域

元素戦略磁性材料拠点が創出した永久磁石の材料科学とその応用

Point

- ネオジム磁石を超える永久磁石をめざし、1-12系Sm-Fe-Co単層膜を合成
- 実測と第一原理計算により、希土類磁石材料のデータベースを拡張
- 原子モデルの保磁力理論を構築

広沢　哲

元素戦略磁性材料研究拠点
代表研究者
物質・材料研究機構

ネオジム磁石を超える材料候補の発見

永久磁石はいろいろなところに使われていますが、近年、電気自動車で需要が急速に拡大し、風力発電にも需要の拡大が予測されています。それに対応して高性能磁石を大量生産するには、希少元素をあまり使わず、動作温度でもっと高い磁力を出せる永久磁石が求められています。

この分野では、元素戦略プロジェクトの前半期末に、われわれは1-12系Sm-Fe-Co材料で、$ThMn_{12}$のきわめて高純度な単結晶薄膜をつくり、従来の$Nd_2Fe_{14}B$を大きく超える飽和磁化を測定しました[1]。また、300K以上では、従来のどの永久磁石用化合物よりも高い磁化を示し、200℃での磁化と磁気異方性を種々の物質と比較したところ、両方の数値が、200℃まで使用できるDyを多量に含んだ従来のネオジム系磁石を超える領域にあることがわかりました。

この1-12系Sm-Fe-Co材料を何とか実用の材料にしたいというのがわれわれの願いです。

熱力学のデータベース構築に向けて

永久磁石というのは単相では保磁力が出ません。表面付近で発生する磁化反転が内部へ進行するのを食い止めるため複相組織にしていますが、従来のネオジム磁石ではディスプロシウムを加えることで磁化を減衰させています。そこで、複相組織を制御して物質本来の究極的な性能を引き出すことを今期の目標にしています。そのための学理としては、材料組織制御の指針となる「原子モデルの保磁力理論」と、材料創製プロセスの指針となる「熱力学のデータベース」があります。

まず、熱力学のデータベースについて紹介します。磁石の材料というのは本質的に非常に微細な構造をもつ非平衡組織です。そのような組織が生成するダイナミックな過程をモデル化する研究がかなり進んでいます。ある組織の生成と物性値との関係、例えば拡散係数、表面エネルギー、生成エネルギーの範囲などを推定できるようになってきたのです。これに実測値を加えて、データが整備されてきました。

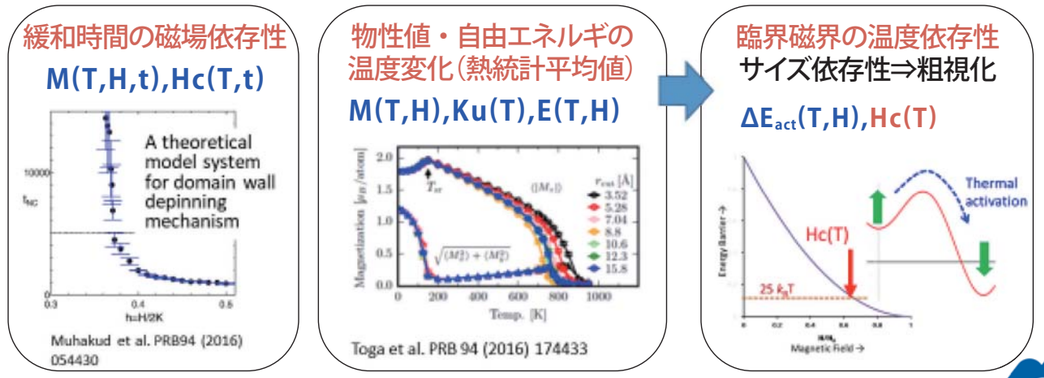
次の段階では、機械学習を使って、逆問題的に組織から物性値を推定できるようにしたいと考えています。現在は、磁石材料を記述する記述子の開発などを進めています。

電子論から微細単結晶の磁化過程を記述

原子モデルの保磁力理論も、この拠点の研究で生まれたものです。従来の保磁力理論は連続体モデルであって、交換長（数nm）未満の組織を議論することができませんでした。これに対して、原子モデルの保磁力理論では、原子モデル、つまり原子配置と各原子の磁性をもとにしており、さらに熱励起の効果を取り込んでいます[2]。

例えば、$Nd_2Fe_{14}B$の各格子点に磁気モーメントを置いた原子スピンモデルをつくり、スピン間の相互作用を第一原理計算で求めて議論する。それによって、ダイナミクスを計算したり、熱統計量として、磁化や異方性などを計算したりしていく。あるいは、磁化反転のエネルギーバリアを計算して保磁力を議論することができるようになってきています。その結果、保磁力の温度変化を熱活性化過程ありとなしで比べられるわけで、これは非常に大きな進歩です。

こうしたモデルと現実材料との接点となる界面の構造[3]についても、種々の界面について大規模な第一原理計算シミュレーションを行って、微量元素を入れることで構造がどう変化するかなどを計算しています。また、1-12系についてもスピンモデルをつくっており、磁気異方性の温度依存性なども実験とかなり合うようなレベルに達しています。



原子モデル保磁力理論の構築
ここでは、磁石化合物の結晶10nm立方の中にある約8万3000個のスピンの運動を計算し、磁石の使用温度で緩和時間や自由エネルギーがどのくらい変化するかなどを調べている。

参考文献：[1] Y. Hirayama, YK Takahashi, et al. Scripta Mater. 138, 62 (2017). [2] S. Miyashita et al. Scripta Mater. in press , https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.012 [3] T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Acta Mater. 115, 269 (2016).

連携機関：東北大学、産業技術総合研究所、東京大学、東京大学物性研究所、京都大学、高エネルギ加速器研究機構、高輝度光科学研究センター、名古屋大学、北陸先端科学技術大学院大学、東京工業大学、九州大学、東北学院大学、兵庫県立大学

関連 Web http://www.nims.go.jp/ESICMM/research/index.html

電子材料領域

元素戦略「電子材料拠点」：最近の進歩から

Point

- 多存元素を活用した透明ｐ型アモルファス半導体を新たに開発
- 普遍的な不純物である水素の役割の解明をめざす
- IGZOの特性向上にも水素が重要であることを明らかにする

細野秀雄

元素戦略電子材料研究拠点
代表研究者
東京工業大学

溶液塗布だけでできる透明p型アモルファス半導体の開発

電子材料領域は広範囲の材料を対象としており、使用される元素もきわめて多くなります。本日は、最近の代表的な成果に絞って紹介します。

まずは、室温でこれまで実現できなかった液相から合成できる透明p型アモルファス半導体を創出しました(図1)。透明p型半導体の研究は20年来続けてきましたが、材料の設計指針を転換し、Cu-Sn-Iという3成分に着目したことで実現したものです。透明p型アモルファス半導体の電子の移動度は、すでに実用化されているIGZO（In-Ga-Zn-O）に代表されるｎ型アモルファス半導体に匹敵します。

この新しい半導体はプラスチック基板上への成膜が容易にできるので、曲がる透明な電子回路の開発や、有機EL、ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層などへの応用が期待されています。ちなみに、材料のI（ヨウ素）の生産では日本は世界第2位の産出国で、多存元素の活用につながります。

高感度水素測定装置TDSを開発

われわれの拠点では、従来行われてこなかった電子材料研究の中から、重要なテーマを見つけて研究していこうというスタンスをとっています。その1つが水素です。水素はさまざまな材料の中に普遍的に存在していますが、本格的に解析して、材料特性にどう効いているかを研究したプロジェクトはありませんでした。

まず、水素原子H^0は陽子1個、電子1個からなりますが、電子1個の状態は不安定なので、自然界では単独で存在することはあまりありませせん。電子を失って水素イオンH^+になったり、電子をもらって水素化物（ヒドリドイオン）H^-になったりしています。NMRのケミカルシフトが水素の電荷を評価するのに広く使用されていますが、化学シフトの電荷の対応は1:1ではありません。H^-であってもOHの同じような位置に出てくることがあります。これがH^-の存在が見過ごされてきた原因だと感じています。われわれはIGZOの水素不純物と特性劣化の関係に着目しました。まずは、従来の装置では感度が足りないので、ppmオーダーの検出感度をもつ昇温脱離ガス分析法(TDS、図2）を開発しました。TDSは加熱して出てくる水素を調べるので、感度を上げるため、ガスが出ないように、材質を選択し、レーザーで加熱して、真空度を高くして排気速度を減らすシステムにしました。

この装置の検出限界をS/N比3と仮定すると、1cm×1cm×1μmの薄膜試料から1cm^{3}あたり9.5×10^{15}個の水素原子が定量できます。ZnOの薄膜のように今まではまったく測定できなかったものができるようになったわけで、これからはいろいろな解析に使っていこうと考えています。

IGZO-TFTの特性を損なう水素の役割を解明

IGZOは2003～04年にTFT（薄膜トランジスタ）をつくり、2012年くらいから実用になってきて、2015年にIGZO-TFTで動作する大型有機ELテレビが家電量販店に出ました。2016年には65インチ4Kディスプレイができましたが、まだまだ問題があるのです。TFTは1個1個の画素をスイッチさせているので、つねに光が当たって、ほとんどの時間はn型の場合マイナスの状態になっています。ところが、閾値が移動して制御が困難になることが起こります。

その原因はバンドギャップ（電子が存在できない領域）だと考えられてきましたが、実験的な証拠は得られていませんでした。われわれはまず、SIMS（二次イオン質量分析計）でIGZO薄膜の水素原子を測りました。その結果、10^{20}cm^{-3}の水素が含まれていることに驚かされました。SPring-8の硬X線でもその存在が確認されました。そこで、薄膜のスペクトルをとり、透過と反射の波長を調べました。そのデータをもとにしてシミュレーションで構造を求めたところ、酸素欠損サイトにH^-が入っている、つまりOHとH^-が存在することがわかりました（図3）。

次に、OHとH^-のどちらが害を及ぼしているかを計算したところ、H^-が大きく効いているという結果が出てきました。さらに、TDSで測定したところ、金属イオンとくっついたH^-がオリジンであることがほぼ証明されました。問題はH^-をどうやって除去するかですが、原因はわかったので対処の仕方はあるだろうと考えています。

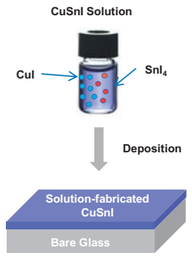


図1　透明p型アモルファス半導体
室温下で、溶液コーティングで製膜にでき、印刷も可能。電子の移動度はｎ型アモルファス半導体に匹敵する。

図2　試作した高感度水素測定装置TDS

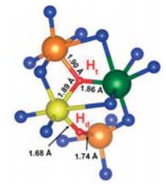


図3　IGZO薄膜の構造モデル。
酸素欠損サイトを占めるH^-が特性変化を起こしていることを明らかにした。

参考文献：[1] T.Hanna et al. Rev. Sci. Instrum. 88, 053103 (2017). [2] J.Bang et al. Appl. Phys. Lett. 110, 232105 (2017). [3] Y. Hinuma et al. Nat. Commun. 7, 11962 (2016).

連携機関：物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、東京大学

関連 Web http://www.ties.titech.ac.jp/

触媒・電池材料領域

京大 触媒・電池元素戦略研究拠点が創出した学理とその応用

Point

- 実験と理論計算科学のインタープレイで学理を追究
- 担体が関わる新機構に基づく革新的な三元触媒担体材料
- 超濃度電解液の新展開—高性能と高い安全性

田中庸裕

元素戦略触媒・電池材料研究拠点
代表研究者
京都大学大学院工学研究科
分子工学専攻

希少元素の減量と代替をめざす

われわれの拠点の目的は希少元素フリーの触媒・電池を創製するための方法論を確立することと、そのための化学反応を支配する指導原理を明確にすることです。対象となる元素としては、触媒では白金、パラジウム、ロジウムのほぼ70%以上が自動車の排ガス浄化触媒に使われており、白金族の減量あるいは代替が課題となっています。

電池でのターゲット元素は言うまでもなくリチウムです。リチウムはチリ、アルゼンチンといった限られた地域で80%が産出されており、需要が急増していますので、いつまで安定供給されるかわからない状況です。したがって、リチウムを別の元素に替えていくことが必要です。

パラジウムの量を10分の1まで減量

まず、自動車触媒を代表する三元触媒への取り組みをご紹介します。ガソリン車の排ガスの中に含まれるハイドロカーボン、不完全燃焼の一酸化炭素、窒素酸化物の3つを同時に除去することから三元触媒と呼ばれるのですが、それらの除去にロジウムやパラジウムが使われているのです。

これらの触媒反応の中で最も重要なのはNOxの還元です。従来、NOxの還元は金属粒子の表面にNOが吸着し、窒素と酸素原子に解離。COがその酸素を使ってCO_2になり、窒素が出ていくという反応機構で考えられていました。したがって、貴金属粒子を高分散化して表面積を担保することが非常に重要だと言われてきました。

われわれは、理論計算と実験を進めて、CO等の酸化には、貴金属だけでなく、担体の酸素欠損が重要な役割を果たすMars van Krebelen（MvK）機構が重要であることを見いだしました。MvK機構では、COは酸化され、また酸素の欠損サイトは酸素分子により再酸化されます。そこで、酸素欠損サイトがNOにより再酸化されるような担体候補を探しました。そして、$Sr_3Fe_2O_7$で酸素欠損サイトが再酸化され、N_2分子が発生することを突き止めました（図1）。さらに、Mn修飾六方晶$YbFeO_3$が、低温で高酸化活性を示し、同機構に基づいてNOの低温還元を進ませることがわかり、パラジウムの量を5分の1～10分の1に減らせる可能性が出てきたのです。

電極、溶媒でも革新的な材料を開発

電池の研究では、LiをNaに転換し、エネルギー密度の高い材料を得ることをめざしています。これまで、われわれは「世界の材料開発センター」と言われるほど多くの材料を開発してきました。そして2014年には、従来、使われなかった硫酸塩の物質「アルオード石」で、3.8Vの高電圧を実現しました。しかも、1分以下の超高速充放電ができることがわかったのです。

負極材料でも、チタン、アルミニウム、炭素からなる「MXen」を開発しました。MXenは高いサイクル特性とレート特性を示し、高速充放電を実現できることがわかりました。

溶媒の研究では、高電圧、高レートが期待できる超濃厚溶液の考え方を提唱し、リチウムイオン水系電解質ではこれまでになかった３Vを超える高電圧系フルセルが可能なことを実証しました（図2）。

また、超濃厚溶液をナトリウムイオン電池に拡充し、TMP（リン酸トリメチル）を使ったNaFSA/TMPが、高寿命、高性能なNa電池となることを示しただけでなく、不燃性、消火性のある、絶対安全電池へと展開しています。

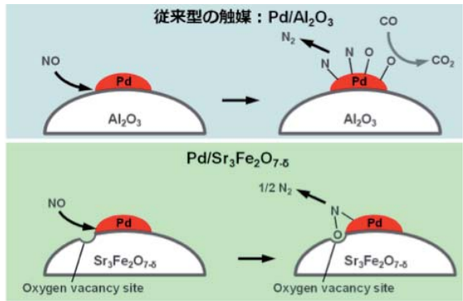


図1　新規触媒担体$Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$は非常に高い酸素貯蔵能をもっている。

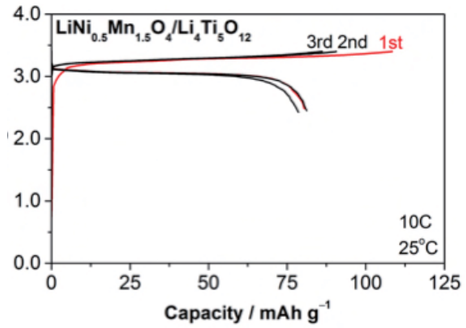


図2　濃厚水溶性電解質により高電圧を達成

参考文献：[1] H. Asakura et al.,; J. Am. Chem. Soc., 140, 176 (2018), DOI: 10.1021/jacs.7b07114 [2] K. Beppu et al.; Catal. Sci. Technol., 8, 147 (2018), DOI: 10.1039/C7CY018. [3] A. Yamada et al.; Nature Energy, published on line, DOI:10.1038/s41560-017-0033-8

連携機関：東京大学、自然科学研究機構分子科学研究所、九州大学、熊本大学、東京理科大学

関連 Web

http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2017/171211_3.html
https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_20171128103249021823579 4.html

構造材料領域

「強さ」と「ねばさ」を具備する構造材料の創製

ー元素戦略研究拠点（ESISM）の挑戦ー

Point

- 構造材料で「強さ」と「ねばさ」の両立をめざす
- 常識を覆す力学特性を合金元素に頼らずに導く
- 材料の変形についての新しい学理を開拓

田中　功

元素戦略構造材料研究拠点
代表研究者
京都大学大学院工学研究科

転位メカニズムへの挑戦

通常の金属材料に大きな力が加わると、力を除いても元の形に戻らない「塑性変形」を起こします。金属材料の塑性変形は、結晶中に多数存在する「転位」と呼ばれる原子状の欠陥が活動することで引き起こされます。転位の運動・増殖を促進すれば塑性変形が容易になるため延性（ねばさ）が現れ、逆にうまく抑制すれば塑性変形が困難になるため強度（強さ）が増します。したがって、強さとねばさはトレードオフの関係となることは常識で、転位メカニズムの宿命と考えられてきました。

これまでの多くの研究では、強さとねばさのバランスをとるため、さまざまな合金元素を添加することが行われてきました。私たちは、転位メカニズムの宿命という固定概念を打破して、合金元素を添加することなしに、組織制御によって革新的な構造材料を創出する、そのための学理構築をめざしています（図1）。

バルクナノチタンにおける特異な現象

これまでの研究では、「バルクナノメタル」という材料に着目してきました。普通の金属材料が10～100μm強の結晶粒径からなる多結晶体なのに対して、バルクナノメタルは結晶粒径を1μm以下にした、いわば粒界だらけの金属材料です。一般にバルクナノメタルは、粗大粒径の多結晶体に比べて高い強度を示します。例えば純粋なアルミニウムであっても、うまく組織制御すると鉄並みの強度になります。それでも、転位論の呪縛からは逃れられず、粒径を小さくすることで強度は上がっても、延性はほとんど失われてしまいます。

ところが、この問題を克服できる場合があることがわかってきました。ある種のバルクナノメタルでは、従来の転位メカニズムとは異なる塑性変形を起こすのです。その場合には、粒界において、特殊な転位や双晶、相変態に成長するような特異な原子の集団運動が生じることがわかってきました。これを私たちは「変形子」と呼んでいます（図2）。これをうまく制御すると、強度と延性が両立できます。工業用純チタンで粒径21μmと1μmの試料をつくって比較したところ、1μmの粒径では強度が2倍近くになり、延性もそれほど劣らないという結果が出ました（図3）。これは旧来の転位論ではまったく説明できない現象です。

最先端の実験と理論計算技法を駆使して研究を展開

バルクナノチタンの中で何が起こっているのか、原子レベルで調べました。チタンのような六方晶金属では、結晶学的な方位に応じて、転位が分類されます。バルクナノチタンを圧縮変形させた後に電子顕微鏡観察すると、通常のチタンの変形では見られない特殊な転位が多数活動していることがわかりました。これが、バルクナノチタンにおける延性向上を担っているのです。同様の研究をチタンと同じ六方晶のマグネシウムについても実施し、粒径を制御することで、強度と延性をバランスさせることに成功しました。

そのほかにもさまざまな解析評価実験を行っていますが、とりわけJ-PARCによる中性子回折実験では重要なデータを得ることができています。中性子では、変形中の試料の内部までを見通すことができるため、加工熱処理に伴う相変態や双晶形成など重要な情報が得られます。

理論計算では、第一原理計算により、塑性変形にともなう原子の集団運動を格子振動の観点から解析することや、大規模な分子動力学シミュレーションで変形子形成の素過程を解析し、大きな成果を上げています。

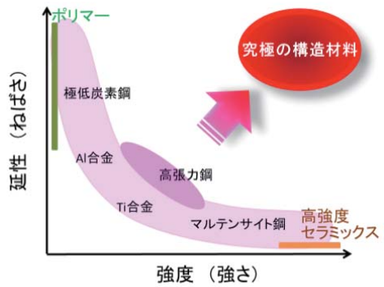


図1　転位メカニズムの宿命への挑戦

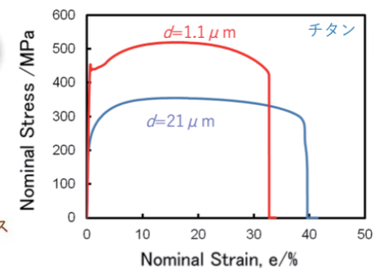


図3　バルクナノチタンにおける強度と延性の両立

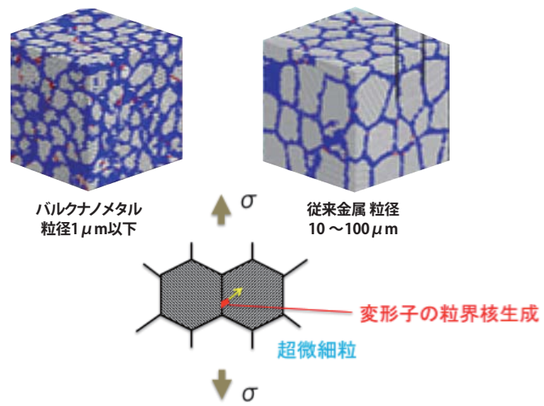


図2　バルクメタルと変形子の粒界核生成

参考文献：[[1] Y. Z. Tian, et al; Sci. Rep., 5, 16707 (2015) [2]J.Y. Zhang, K. Kishida and H. Inui; Int. J. Plasticity 92 45 (2017). [3] A. Togo, and I. Tanaka; Scr. Mater., 108, 1 (2015)【被引用数 535】

連携機関：東京大学、大阪大学、物質・材料研究機構、九州大学　経産省 ISMA、内閣府 SIP

関連 Web　http://esism.kyoto-u.ac.jp/

産学連携が新たな価値を生み出す時代へ

佐藤文一
経済産業省 産業技術環境局 審議官

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>は、経産省の「革新的新構造材料等研究開発」や内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）の一環である「革新的構造材料」などの事業と連携しており、産業界としても経産省としても、大きな期待を寄せているところです。

経産省では最近、「コネクテッド・インダストリー」を推進しています。多様な産業やサービスをつなげて新たな価値を生み出すことを意味しており、それによって社会的課題の解決をめざそうということです。こうした動きにとっても、材料の重要性が高まっています。

本プロジェクトは、材料分野におけるわが国の国際競争力を強化する上で極めて重要であり、本格的な異分野協働の先頭を走る取り組みです。また、基礎と応用を融合させて産学連携事業の新たな姿を示す好例となるものと考えます。

このシンポジウムが産学の連携のさらなる契機となることを期待し、ご成功を心より祈念する次第です。

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>5年間の成果

齊藤康志
文部科学省 研究振興局参事官
ナノテクノロジー物質材料担当

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>は、わが国の産業競争力に直結する4領域である「磁性材料」、「電子材料」、「触媒・電池材料」、「構造材料」で構成され、卓越した各代表研究者のもとに、密接な連携と協働によって一体的に進んでまいりました。その領域は、物質の機能を支配する元素の役割の理論的解明、新材料の創成、その特性評価に及びます。

プロジェクトは6年目に入り、多数の成果があがっております。消火機能を備えたナトリウムイオン電池の電解液材料、マテリアルズ・インフォマティクスを活用した赤色半導体材料、材料特性に大きな影響を及ぼす微量水素の検出とその作用の解明、ネオジム磁石を超える材料候補の発見、大型解析設備を活用した微小磁気検出や構造材料の変形挙動解析などがあり、本日のシンポジウムでも成果を発表いたします。

本シンポジウムが、今後の連携と先端技術の創出や活用のきっかけとなることを期待するとともに、参加者の皆様には活発なご議論をお願い申し上げる次第です。

SPring-8における物質・材料科学と産業応用

櫻井吉晴
公益財団法人高輝度光科学研究センター

SPring-8の施設の空撮（理化学研究所提供）

SPring-8は1997年10月から供用開始し、生命科学、物質科学から産業応用に至るまで、さまざまな課題解決に貢献してきました。低エミッタンス、高エネルギーX線光源といった特徴を利用して、物質領域から材料、製品に至るまで、多様な領域をカバーする手法を用意しています。一方で、次の光源に向けた議論も進めています。次期光源では、マルチスケールでの計測技術がなお一層進展すると期待しています。

物質科学での最近の研究成果の例としては、永久磁石材料の保磁力機構解明に向けた磁区解析、シリコン基板上の高Ge濃度シリコン結晶の可視化、実燃料電池の劣化過程の可視化、KUMADAIマグネシウム合金に関する研究、リチウムイオン電池での酸化・還元軌道の可視化などがあります。

産業応用に向けた取り組みとしては、メゾスコピック領域の3D/4Dイメージングと高エネルギー X線の利用があります。長年、メゾスコピック領域を調べる手法がなく、分解能ギャップが存在するといわれてきました。これを解決するために、X線ナノCTの開発を進めています。

高エネルギー X線の利用は、製品をターゲットにすることをめざしています。高エネルギー X線散乱によって、電池の中のリチウム濃度分布を調べた例があります。充電過程においてセパレータ部分に若干リチウムが残っているのを見ることができました。電池容量の損失の原因になっていると見られています。

この2つの取り組みは、物質領域から製品領域に至る幅広い構造の可視化を、シームレスに達成することが可能になることを示すものです。

われわれはマルチスケール計測を推進して学術と産業を結ぶことを考えています。また階層的な視点のもとで、放射光、中性子、計算機科学の連携は今後ますます重要になっていくと考えています。

関連 Web http://www.spring8.or.jp

KEK-PFにおける物質・材料科学と元素戦略への取組み

村上洋一
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所放射光科学研究施設

PFとPF-AR（アドバンストリング）。PFは39ステーション、PF-ARは8ステーションある。

高エネルギー加速器研究機構（KEK）フォトンファクトリー（PF）は、1982年に放射光発生に成功したX線領域で日本初の放射光施設です。PFはSPring-8に比べて比較的エネルギーの低いX線を利用できます。その強みを生かすための改造を継続的に行うことにより、現在でも国際的競争力を保っています。

PFは数多くの国家プロジェクトに参画しており、元素戦略プロジェクトもその1つです。特に電子材料と磁性材料の拠点においては、PFスタッフがPIとして研究に参画し、新材料の評価・解析、材料コンセプトの確立、材料評価手法の開発などに力を入れています。

電子材料拠点では、エレクトライドの材料開発に取り組んでいます。PFでの光電子分光実験により、理論的に予言された電子状態が実際に実現していることを明らかにしました。この研究は、新規アンモニア触媒の開発にも役立っています。一方、PFでは材料評価方法の開発も精力的に行っています。電子材料は薄膜となるケースが多いのですが、これまで薄膜の精密構造解析はほとんど行われていませんでした。特殊な透過配置によるX線回折実験を行い、精密な吸収補正、多数の測定点収集、基盤からの反射の分離など基本的なことを積み重ねることにより、薄膜構造解析手法を確立することができました。

KEKでは、放射光だけでなく他の量子ビームも提供しています。水素ドープの鉄系超伝導体の研究では、放射光による精密な結晶構造情報に加え、中性子では磁気構造を、ミュオンでは磁性相と非磁性相の割合の決定などの決定を迅速に行いました。このようなマルチプローブによる材料研究は、今後ますます重要になっていくでしょう。材料創製グループ、電子論グループと協力し、放射光、中性子、ミュオン、陽電子を利用した精密測定・解析を迅速に行うことにより、量子ビーム利用を材料開発に役立てていきたいと考えています。

関連 Web http://www2.kek.jp/imss/pf/

J-PARCにおける元素戦略の取組み

金谷利治
高エネルギー加速器研究機構
J-PARCセンター 物質・生命科学実験施設

J-PARC施設の空撮

J-PARC（大強度陽子加速器施設）のMLF（物質・生命科学実験施設）では、加速器からパルス陽子ビームを受け取り、中性子とミュオンのビームを発生させて、物質科学と生命科学の実験を行っています。放射光と比べると、中性子は強度で6～7桁下がりますが、その特徴を生かした研究が行われています。

最近の成果をいくつか紹介します。

中性子が水素やリチウム等の軽元素に敏感であることを利用し、全固体セラミックス電池でのリチウムの電導パスが正確に決められました。

高性能タイヤの開発にも関係しています。中性子が軽元素、特に水素に対して非常に敏感であること、また軽水素と重水素を見分けることを利用した実験です。

磁性材料の基礎物性評価に関する成果もあります。一般に磁石の性能を決めるパラメータには、保磁力、キュリー温度などがあり、それらに対応する微視的な量があります。中性子ブリルアン散乱法で、それらのパラメータを決定しました。

MLFには高温高圧のビームラインがあります。高圧でつくられる物質の起源を探るために役立っています。具体的には、地球の内部構造や鉄中の水素、低温高圧における新しい氷の相の発見などの研究があります。

1つの金属原子に9つの水素が結合した物質群が高圧合成でつくられ、その試料の中性子回折測定を行いました。新たな高密度水素貯蔵材料、超伝導材料、および固体電解質としての展開に期待しています。

世界初となるエネルギー分散型のイメージング装置も2年前から稼働し始めました。磁気イメージングやブラッグエッジイメージング、共鳴吸収イメージングが行えます。

より効率的に施設を利用していただくために、3年間のビームタイムを保証する長期課題枠を設けました。また、施設のスタッフが申請の初期から関わるリエゾン（課題提案者）の制度を導入しました。積極的に連携し、試料環境やデータ解析環境を相談しながら進める制度です。

関連 Web https://j-parc.jp/MatLife/ja/index.html

物質科学シミュレーションのアプリ開発と普及

MateriApps

HPCI

常行真司

東京大学大学院理学系研究科
東京大学物性研究所

物質科学シミュレーションのポータルサイトMateriAppsのトップページ

現在、研究を進める上では、日本中のさまざまなスーパーコンピュータを利用しながら進めることが必要な状況になっています。そのような環境を実現するのが、HPCI（革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ）という基盤システムです。これは「京」コンピュータと、全国の大学・研究機関に設置されたスーパーコンピュータをネットワークで結び、ユーザーの多様なニーズにこたえるための革新的な共用計算環境を実現するものです。

そのような状況の中で、アプリ開発はここ10年で大きく様変わりしました。計算機が速くなり、大規模、長時間、あるいは近似精度の高い計算が可能になってきました。それによりシミュレーションの守備範囲が拡大しました。一方で、高度なプログラミング技術が要求されるようになり、アプリ開発がチーム化され、あるいはプロジェクトが大型化してきました。

アプリ開発の大規模なプロジェクトとしては「京」やポスト「京」コンピュータがあります。私は、ポスト「京」のデバイスと材料に関するグループの代表を務めています。そこでは例えば量子デバイスシミュレータのアプリ開発や、さまざまな材料の物性値を計算できる手法の開発などが行われています。

物質科学の分野も含め、世界的にアプリの無償公開や商用化が進みました。公開されているアプリに新機能を追加することできるようになっており、アプリの公開は手法開発に携わる研究者にも恩恵をもたらしています。

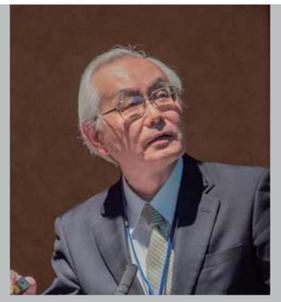
アプリ開発がチーム化され、プロジェクトが大型化する中で、アプリの公開や普及が重要になってきています。そのための方法として、われわれは計算物質科学のポータルサイトMateriAppsをつくりました。現在は200以上のアプリが紹介されています。MateriApps LIVE!という環境も提供しています。これはUSBメモリに入っており、ノートPCなどで手軽に利用できるようにしたものです。

関連 Web http://ma.cms-initiative.jp

MI²I拠点における物質科学データの整備と普及

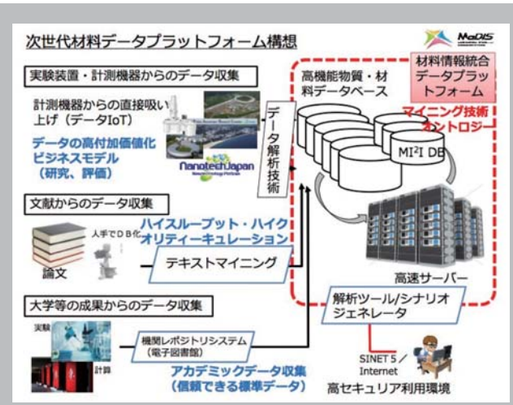
MatNavi

Mi²i



伊藤　聡

国立研究開発法人物質・材料研究機構



次世代材料データプラットフォーム構想

MI²I（情報統合型物質・材料開発イニシアティブ）は、物性研究者やデータ科学研究者が参加するマテリアルズインフォマティクス（MI）の研究推進および体制構築プロジェクトです。

MI研究を進める上で重要なものは材料データベースです。MI²Iは、NIMSが運用してきた大規模な材料データベースMatNaviをベースにしていますが、MatNaviは人が参照することを前提につくられているため、現在、ソフトウェアから呼び出すためのAPI(Application Program Interface)を開発しています。最近の成果としては、ベイズ最適化手法を用いた化合物半導体の熱物性設計や、ベイズ推論による新規化合物探索などがあります。

バイオ分野に比べて材料のデータは少ないのですが、材料科学の強みは、実験データがなければ基礎方程式をコンピュータで解くことによってデータをつくり出せることです。そのためMatNaviも含めて、計算データベースをつくる動きは世界中にありますが、そこでは近似手法等をそろえたデータをきちんと用意することが極めて重要です。

固体・材料では、同一組成でもプロセスが異なれば得られる特性は異なるので、プロセスに関するデータも収集する必要があります。ここでは研究者が日々研究室で得ているデータをいかにして収集するかが鍵になります。NIMSでは、そのようなデータをデータベース化する事業を昨年から始めました。重要なことは、研究者に大きな負担をかけずにデータが集められる方法を開発することと同時に、誰が見ても意味がわかるようにしておくことです。また、データ科学に基づくスペクトル解析などの付加価値をつけるなど、データの高付加価値化によってデータ収集のインセンティブとすることを考えています。

SPring-8やJ-PARCのような大型研究施設とも連携してデータを取り込んだり、論文や機関リポジトリから材料データを収集する仕組みも考えています。産業界はそこから手法を学び、“本番のデータ”を活用してビジネス展開につなげてもらえればと思います。各企業のもつ“本番のデータ”はすぐには世の中には出てこないでしょうが、産業界の特許の情報が、いずれデータプラットフォームに入ってくるだろうと考えています。そのような仕組みをこの4月から本格的に設計・開発していこうとNIMSでは考えているところです。

関連 Web http://www.nims.go.jp/MII-I/index.html

今求められる大学発イノベーション

Point

- 大学・学問のあり方は変わらなければならない
- 学術的な成果をもとに価値を生み出していくことが必要
- 学問分野を再構成し、新しい領域を開拓することが産学連携の肝

坂本修一

文部科学省 科学技術・学術政策局
産業連携・地域支援課

大学発イノベーションの観点における日本の状況

学問が取り組むべき重要な課題は数多く社会に存在します。最近は、新たな領域を開拓する人材の育成を含めて、本格的な産学官連携が重要であるという議論が盛んになされています。今の知識社会の中で、大学あるいは学問のあり方は変わらなければならないという社会的要請があります。

ドラッガーは著書『断絶の時代』の中で、教育と研究に加えて、社会への貢献、すなわち知識を行動に移し、社会に価値をもたらす第3の機能が大学には加わったと書いています。

この新しい機能の内容は次のようなものです。大学が社会に価値をもたらすことが期待されるにつれ、これまでの専門分野の論理ではなく、社会的課題を中心に学部の再編成を行うことが求められるようになってきました。社会的課題に対応するための学際的なアプローチの教育においては、専門家の仕事に敬意をもつべきことを教える必要があります。一方で専門分野の教育においては、1つの専門分野だけでは何も実現できず、他の専門知識とともに価値に結びつけることを教えなければなりません。

そういった変革に、欧米の有力大学は積極的に対応しています。図1はアメリカの政治学者ストークスの考えに従い、動機によって研究を分類したものです。分類には、根本原理を追究するかしないか、用途を考慮するかしないかという2つの軸が設定されています。日米のトップ1%の研究者を調査した結果、右上の「パスツールの象限」に該当する研究は、アメリカが33%、日本が15%でした。

この結果は、大学発イノベーションという観点から見て、日本では大きな懸念が生じ得る状況にあることを示しています。日本でも、論文発表だけではなく、学術的な成果をもとに価値を生み出すところまで実践する必要があると、われわれは考えています。

国家戦略として重要な高性能材料の創製を目標としつつ、関連する幅広い研究コミュニティの連携を深化させ、そして国際的にも高い水準にある学問分野の再構成によってまったく新しい研究アプローチを生み出す。さらに価値創造の実践にまで踏み込むことを、元素戦略プロジェクトは掲げたものといえます。

学問分野の再構成を行って新しい領域を開拓する、その芽となるような課題を探索していく活動を、われわれは分野を超えて進めていきたいと考えています。それが産学連携の肝でもあります。

企業と大学の連携のありかたが変わる

企業の研究開発部門と大学との関係は、研究成果や技術を企業がどう取り込むかだけではなく、企業が将来展開しようとする事業戦略に必要な技術シーズを協働でつくることを企業側は望みはじめています。さらに製造部門や事業部門まで、大学に大きな役割が期待されています（図2）。

大学の技術をもったベンチャーが大学から生み出されてアライアンスの先となる、そして重要な部分を担っていくところまで、今後は連携のあり方が必要になってくると考えています。

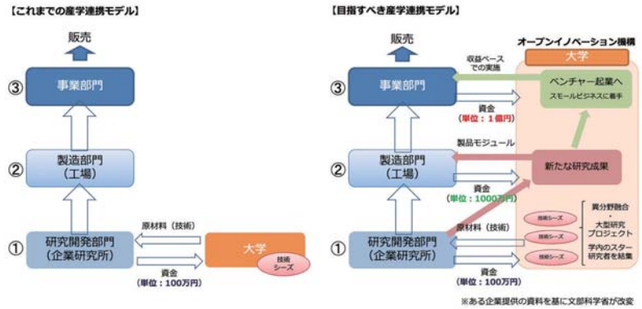


図1　これまでの産学連携と今後の産学連携モデルの在り方
※ある企業提供の資料を基に文部科学省が改変

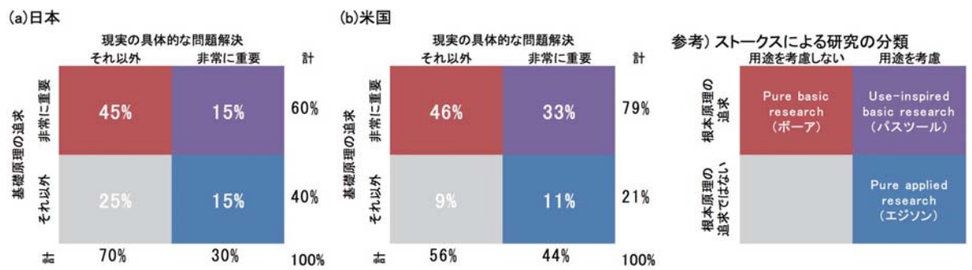


図2　ストークスに従った研究プロジェクトの分類に関する日米比較調査
出典：科学技術政策研究所、一橋大学イノベーション研究センター、ジョージア工科大学　「科学における知識生産プロセス：日米の科学者に対する大規模調査からの主要な発見事実」、調査資料-203（平成23年12月）

関連 Web　http://www.jst.go.jp/opera/koubo.html

3GeV放射光が変える材料科学と産業活用

ー東北放射光計画の現状とこれからー

Point

- 空間分解能は5nm、輝度は100倍、コヒーレンスは100倍に
- SLiT-Jの輝度は世界の3GeV放射光施設を上回る
- 年間に6000時間利用できる安定光源をめざす

高田昌樹

東北大学多元物質科学研究所

次世代放射光源は物の見え方を変える

最適化された低エミッタンス電子ビーム光源である次世代放射光源によって、物の見え方が変わります。放射光のいちばんの利点は元素選択性です。また高輝度性、コヒーレント性の活用で、機能の可視化が進んでいくと考えています。個別計測から機能を見る統合計測へ進むべきとして取り組んできて、最近になってそれを見ることが可能になってきました。

放射光の偏光を活用して、100ナノ分解能で磁区の性能を可視化するなど、その先駆けは始まっています。また燃料電池でも、マイクロメートルの分解能でコンピュータトモグラフィとXAFSを組み合わせて、元素の化学状態選択で3D可視化されています。全固体リチウムイオン電池でも、クラックによる反応進行への影響を3次元的に可視化しています。

そのような可視化は、現状では非常に時間がかかりますが、次世代放射光では短時間でできるようになります。次世代放射光では、空間分解能は100nmから5nmに、輝度は100倍、コヒーレンスは100倍になりますので、材料科学に大きく寄与できると考えています。

東北放射光施設計画SLiT-J

低エミッタンスの放射光は、電子蓄積リングの進化によって生まれたものです。現世代から次世代へは、偏向電磁石の数（Bend数）が2個から多数個になっています。SPring-8-II計画ではBend数が5つのものを計画しています。われわれが進めている東北放射光施設計画SLiT-J（図1）は、ユーザー側が必要とする光源性能を検討した結果、4つの偏向電磁石からなるDDBA（Double Double-Bend Achromat）を採用しています。

SLiT-Jの輝度は、世界の3Gev放射光施設を上回っています。軟X線領域での光源性能は海外の約10倍になります。SLiT-Jでは、産学連携による、持続可能なイノベーションエコシステムとしてビジネスエコシステムを考えています。学術の協調と会社どうしの競争をしっかりとやっていきます。

3GeV放射光は外殻電子を中心に、幅広い領域をターゲットにできます（図2）。SLiT-Jではイノベーションを加速するために、世界にも類を見ない年6000時間利用できる安定光源をめざしています。効率よく進めるために、計測装置はスタンドアロンで配置し、ビーム調整のための時間ロスを排除してすぐに実験ができるようにしています（図3）。

今後の展開

イノベーションエコシステムの実現に向けて、われわれは学術、産業界だけでなく、NIMSや産総研、経団連や銀行の方々とも議論を進めています。分析会社による利用支援をシステムとして取り入れ、ビジネスエコシステムのプラットフォーム強化をめざしています。

次世代放射光は科学の方法を一変させ、仮説検証サイクルの高速化を加速します。われくわれは元素戦略プロジェクトなどとともに、材料科学の産業活用を推進していきたいと考えています。

図1　SLiT-Jの建設予想図

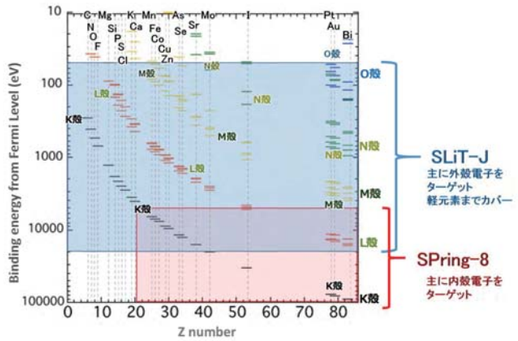


図2　3GeV放射光は主に外殻電子をターゲットとし、軽元素までカバーする。

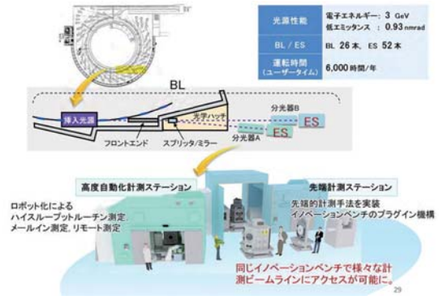


図3　ハイスループットを高めるビームライン（BL）とエンドステーション（ES）

関連 Web

http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu4/toushin/__icsFiles/afieldfile/2017/ 07/31/1388523_001_1_1.pdf
http://www.mext.go.jp/component/b_menu/other/__icsFiles/afieldfile/2017/12/22/1399821 _1.pdf

量子ビームのモノづくりへの活用と将来への期待

Point

- くるまの電動化に向けたパワーコントロールユニットや二次電池の改良が目標
- オペランド状態解析と3次元非破壊構造解析を中心に技術開発
- 今後は単なる材料解析から部品の解析に注力

堂前和彦

株式会社豊田中央研究所
分析部量子ビーム解析研究室

量子ビームの特徴を利用して研究を進める

トヨタ自動車では、2050年にはエンジンだけで動く車をほぼゼロにしようという目標を立てています。その中で、ハイブリッド車やプラグインハイブリッド車のパワーコントロールユニットや二次電池を改良していくことを目標に研究を進めています。

量子ビームの高強度であること、物質透過能があること、高輝度であること、スピンがあることなどの特徴を利用し、SPring-8やKEK PF、J-PARCなどで研究を進めてきました。

リチウム二次電池や排ガス浄化触媒などでの応用例

いくつかの応用例を紹介します。

リチウム二次電池が高温で過熱した時の反応をあらかじめ知っておくことは重要です。そこで新たに開発したXAFS-XRD同時計測セルを利用して、室温から450℃まで加熱しながらニッケルの価数や構造の変化を調べました。その結果、ニッケルの価数も構造変化も、不可逆的に変化していることがわかりました。

リチウム二次電池は負極の表面にSEI被膜があります。被膜の形成には最初の充電条件が深く関係しており、その条件を決めることは重要です。従来見ることが難しかったのですが、最近、われわれは中性子反射率を使って、充放電しながら膜厚や組成の変化を調べています。

また、排ガス浄化触媒の白金の状態をXAFS測定で測定しながら排出ガスの分析を同時に行うことで、白金の表面での反応がわかるようになってきました（図1）。従来はブラックボックスであった触媒での貴金属の変化がわかるようになっています。

リチウム二次電池の急速充放電時における、リチウムイオンの挙動をリアルタイムで見てみました。時間変化を追うと、リチウムの濃度むらが生じており、それを画像としてあらわすと、充放電条件とリチウムイオンの分布に偏りが生じていることがわかりました（図2）。

将来のパワーモジュール内の接合材料は、現在よりも高温に耐える必要があります。接合材料の候補の1つが銅ナノ粒子です。銅ナノ粒子の接合材を使用した時の熱疲労をX線CTで観察することにより、接合材料の疲労亀裂の内部の進展挙動がわかってきました。

われわれは、結晶粒レベルでの継続変形、強度を見るために走査型3次元XRD顕微鏡を開発しました。マイクロビームを走査しながら回折パターンを撮り、結晶構造を3次元に再構成するものです。金属変形や、結合材料の中での応力発生などを見ていこうと考えています。

最近では、単に材料を見るだけでなく部品そのものを解析したいという希望が増えてきているので、今後力を入れていきたいと思っています。

機能の向上やサポートの充実にも期待

放射光でのリアルタイム性や、中性子での空間・時間分解能の向上を期待しています。また大量のデータの処理や解析についてユーザーレベルで使いやすくしたり、オペランド計測などを一般ユーザーが簡単にできるようにしたりといったサポートが増えてくれるとありがたいと考えています。

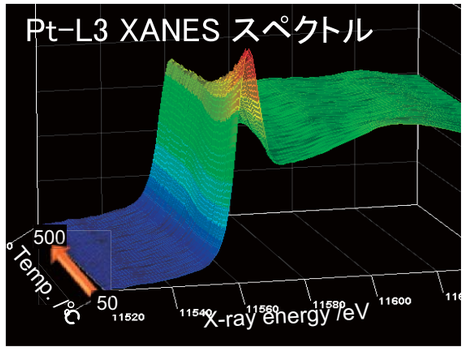


図1　Pt/Al_2O_3触媒にNO-CO混合ガスを流して昇温しながら、Ptの酸化数変化と触媒活性を調べた。

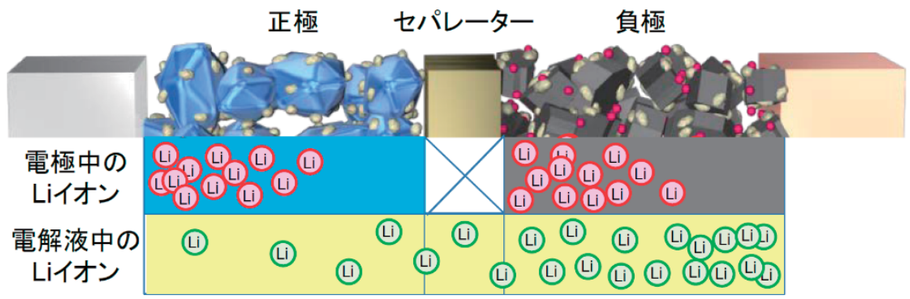
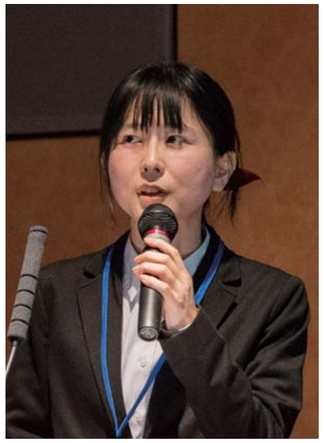


図2　放電時のリチウムイオンの偏りのイメージ

重希土類元素フリー熱間加工ネオジム磁石の開発と自動車駆動モータへの実用化

Point

- 熱間加工磁石の特徴を生かす開発を行った
- ハイブリッド車(HEV)の駆動モータに使用可能な板磁石の量産化を達成
- 磁石材料の開発とモータ設計技術の融合で、HEV用駆動モータの重希土類フリー化を達成



日置敬子
大同特殊鋼株式会社

重希土類フリー磁石が求められている

今後、電動車両が増えると、モータに搭載されるネオジム磁石の需要も急速に増大します。ネオジム磁石にはその使用環境に応じて重希土類元素を添加していますから、重希土類元素の需要も今後急速に増えていくことになります。

一方で、重希土類元素は採算性のある鉱山が中国に偏在していることや、採掘において環境負荷が高いという問題があります。重希土類フリー磁石の開発は、そのような状況下でなされているさまざまな取り組みの中の1つです。

完全重希土類フリーで量産実用化を実現

今回は磁石材料の開発と、本田技術研究所のモータ設計技術の融合によって、重希土類元素を使用しないハイブリッド自動車の量産を可能にしました。

ネオジム磁石の現在の主流は焼結磁石ですが、私たちは熱間加工磁石の特徴を生かす開発を行ってきました。熱間加工磁石は結晶粒が微細であるため、重希土類元素に頼らずとも耐熱性を上げるのに有利です。ただし従来技術のままでは、一般的に駆動モータに使用される板状に成形できないこと、磁気特性の面でも保磁力が不足していることなどの課題がありました。

ネオジム磁石は微細組織をもっていますが、成形条件の制御でさらに微細化を行いました。それにより耐熱性の面でも改善する結果が見られました(図1)。

粒界相量を変えて組織解析を行った結果、磁石の粒界相の厚みを調整することによって保磁力向上に効果があることが明らかになりました。従来から予想されてはいましたが、近年の観察技術の進歩によって実証されました。

粒界相の組成を調査した結果、粒界相の組成がネオジムリッチになるほど、言い換えると鉄比が減るほど保磁力が向上することが明確になりました。結晶粒間の磁気的な孤立状態が高まったことが保磁力向上の原因だろうと考えています。

磁石形状に関して、今回、ハイブリッドの駆動モータに使用可能な板磁石の量産化を達成しました(図2)。本田技術研究所が今回開発したモータでは、磁石形状やローター構造の新設計によって磁石にかかる逆磁界を低減しています。新設計のモータの磁場解析の結果を見ても減磁が起きていません。

今回の開発では、板磁石の成形を可能にした上で、粒界相の制御などによって、ジスプロシウムが4～5 wt.%入ったレベルの焼結磁石の特性まで、完全重希土類フリーで量産実用化を達成することができました。

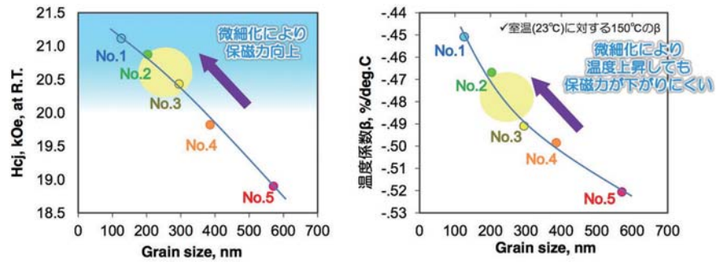


図1　結晶粒微細化制御により、高保磁力化、温度特性向上を達成

図2　新開発のモータ(ロータ)と重希土類フリーネオジム磁石

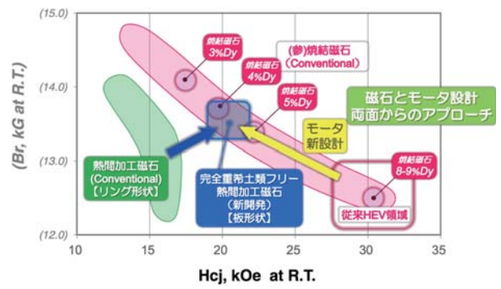


図3　重希土類フリー化の達成

要求特性は引き続き高い目標へ

従来、HEV用駆動モータには、ジスプロシウムが8～10 wt.%入った磁石が必要でした。最近は、重希土類元素の使用量抑制の流れの中で、高残留磁束密度、B_r・低保磁力の流れになっています。この傾向はモータの冷却能力の向上、磁気回路改善、磁石の厚肉化などによって実現しています。

今後は同等特性でコスト低減、また保磁力は維持してモータ小型化のための高磁力化、また資源リスクを抑えたままで高耐熱性化のための高保磁力化の方向など、引き続き要求特性は高い目標に向かって変化すると考えています。

計測　計算

量子ビームとスーパーコンピュータの連携活用による低燃費タイヤの開発

Point

- タイヤゴムの物性・機能を生み出すゴム内部の構造とダイナミクスの把握が重要
- 軟X線、ミュオン、中性子などを複合的に利用して研究を進めた
- コンピュータシミュレーションも活用して実験と組み合わせた

岸本浩通

住友ゴム工業株式会社
研究開発本部

タイヤの性能向上と次世代技術開発に必要なこと

タイヤの性能向上には、グリップ性能、低燃費性能、耐摩耗性能の3つを向上させる必要があります。しかしこれらは相反的な関係にあります。3大性能すべての向上と、次世代技術開発のためには、従来見えなかったゴムの内部構造を把握して制御することが必要です。

タイヤのゴムの素材は、10数種類以上の素材からなる非常に複雑な構造をしています。ナノ領域からマクロ領域までの階層構造が複雑に相互作用して、ゴムは機能を発現しているのです。また、ゴムは幅広い時間スケールで機能しています。そこでゴム内部の構造が生み出す応答特性、ダイナミクスを知ることが非常に重要です。

量子ビームを利用してゴムのダイナミクスなどを研究

これまでの構造解析だけでは、グリップ、燃費、摩耗を切り分けることがなかなかできませんでした。しかし、例えば時間方向で見たら、グリップと燃費を分けられるのではないか（図1）。それを見るためのツールがSPring-8の放射光やJ-PARCの中性子です。軟X線、ミュオン、中性子などを複合的に利用しながら、ゴムの階層構造とダイナミクスの研究を行ってきました。

その結果、ゴム内部のシリカ粒子は一次凝集構造と二次凝集構造などでネットワークを形成していることがわかりました。また、応力がずっと発現する歪領域ではポリマーが非常に強く配向することで強度を上げることや、シリカ階層構造の変化がポリマーに多彩な変化をもたらしてゴムの強度を向上させていること、ヒステリシスロスとシリカの構造変化が密接に関係していること、高次の凝集構造の存在が低燃費性能に影響していることなどがわかってきました。

また、シリカ粒子をつなぐ界面ポリマーが物性に大きく関与しているのではないかと考え、J-PARCの中性子準弾性散乱からシリカ界面吸着ポリマーのダイナミクスを調べ、反射率からその構造を調べました。その結果、シリカ界面吸着ポリマーのダイナミクスと、シリカとポリマーの相互作用がゴムの破壊などと非常に密接に関係していることがわかりました。

このような実験結果に基づき、コンピュータシミュレーションも活用することで、破壊を抑えることができる結合剤の最適な分子長がわかりました（図2）。その結果、グリップ性能と低燃費性能が最高クラスでありながら、従来なら摩耗性能が10%程度上がればよいところが、50%も上げることに成功しました。

タイヤゴム内部のさらなる理解に向けて

グリップ性能、燃費性能、耐摩耗性能はともに変化していきます。性能変化の抑制や次世代の技術開発を進めていくためには、有機物質の化学状態をもっと知る必要があります。そのために高輝度の軟X線を活用したいと考えています。

コヒーレントX線回折イメージングなどを応用して、さらにゴム内部構造のローカルな部分で起きていることを詳細に調べていくことで、タイヤゴム内部の理解がさらに進むだろうと考えています。

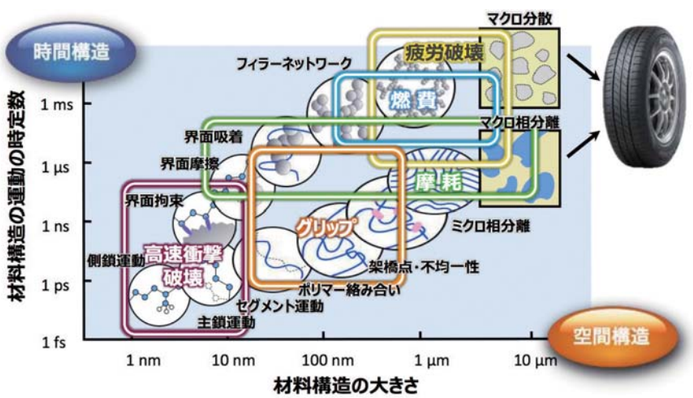


図1　ゴム材料中の時間・空間の階層構造と、タイヤ性能（推定）との関係

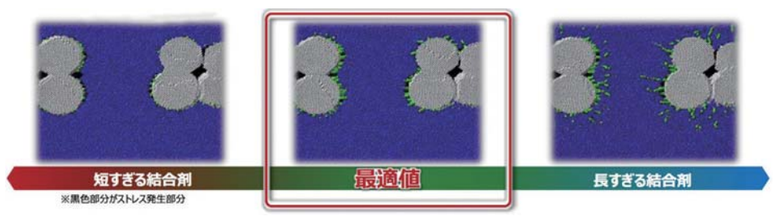


図2　結合剤と破壊の関係をシミュレーション

関連 Web
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2015/151112/
http://www.srigroup.co.jp/newsrelease/2016/sri/2016_098.html

計測　計算

電圧制御による超省電力スピントロニクスデバイスの材料開発と放射光による界面磁気機能の解明

Point

- IT機器の低消費電力化には不揮発性メモリ（MRAM）用材料開発が有効
- 電圧磁気効果の機構をSPring-8の放射光と第一原理計算で解明
- 軌道磁気モーメントに加え、磁気双極子*Tz*項が電圧で変調する機構を発見

三輪真嗣

大阪大学
大学院基礎工学研究科

MRAMの性能アップをめざして

電力を消費せずに書き込んだ情報を維持できる不揮発性メモリ（MRAM）があれば、IT機器の消費電力は大幅に削減できます。情報書き込み時の省エネをふまえると、磁気トンネル接合を用いたスピントロニクスデバイスを電圧書き込み式で使うデバイスが有望視されています。ただ、実用化するためには現在の5～10倍の性能が必要です。そこで、SPring-8での実験と理論計算から電圧磁気効果の機構を明らかにする研究を行いました。

電圧磁気効果の機構を放射光で調べる

電圧磁気効果の機構を明らかにするために原子数層分の厚さの金属磁石をはさんだデバイスを作製しました（図1）。SPring-8による放射光X線分光実験を行い、XMCD法とサムルール解析をすると、デバイス内部の軌道磁気モーメントやスピン磁気モーメント、そして磁気双極子*Tz*項が評価できます。本研究では、これらの物理量が外部電圧によりどのように変化するかを調べました。

Fe3原子層とMgOのデバイスでは、酸化還元反応によって磁気異方性の変化が起きるかを確かめました。強磁性を示すPt1原子層をはさんだデバイスからは、電圧により格子間隔が変化して磁気異方性が変わっているかをEXAFS振動から確認しました。これらにより酸化還元反応や格子緩和の影響は極めて小さいことがわかりました。

Co1原子層をはさんだデバイスは元素選択的にCoのみプローブして、軌道磁気モーメントの変化を捉えました。FePtとMgOを使ったデバイスでは、同様に元素選択的にPtのみプローブして磁気双極子モーメント*Tz*項の変化を捉えました。*Tz*項は強磁性体中の電気四極子により生じる物理量です。

これらの結果から、電圧磁気効果の機構は、3*d*遷移金属では軌道磁気モーメント機構が支配的で、5*d*遷移金属では軌道磁気モーメント機構と電気四極子機構の足し算になっていることがわかりました。特にこれまで知られていなかった電気四極子機構の関与は重要な発見です。（図2）

スピントロニクスデバイス材料の開発につなげる

第一原理計算で、それぞれの機構が電圧磁気効果にどのように寄与しているかを分解してみると、FePtの電圧磁気効果を示す指標140 fJ/Vmはそれぞれ逆符号の軌道磁気モーメント機構と電気四極子機構が相殺された結果であるために140という小さな値になっているとわかりました。

本研究で明らかになった電圧磁気効果の発現メカニズムを考慮して、電圧磁気効果が大きいスピントロニクスデバイス材料開発を戦略的に進めていこうと考えています。

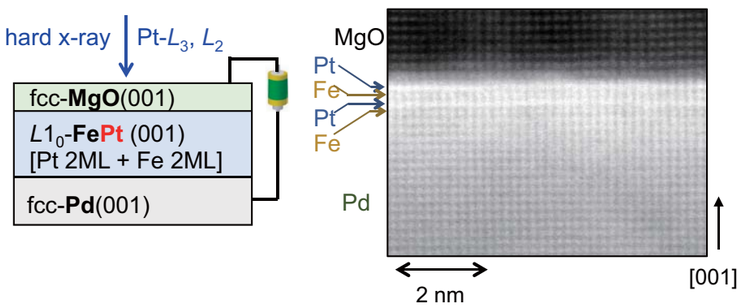


図1　大型放射光施設SPring-8を使用した実験設計
右の電子顕微鏡断面写真から、1原子層レベルで精密に制御された狙い通りのサンプルができていることを確認。このような高品質素子を使うことで、第一原理計算との厳密な比較が可能になった。

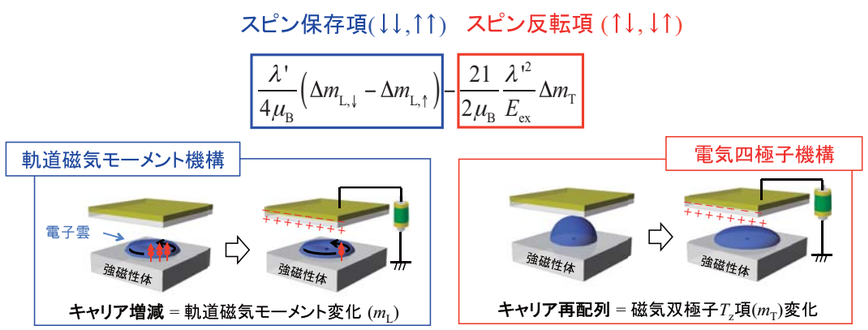


図2　電圧磁気効果を第一原理計算で分解
電圧磁気効果は、電子増減（軌道磁気モーメント）や再配列（磁気双極子*Tz*項）により生じていることがわかった。

参考文献：[1] T. Maruyama et al. ; Nat. Nanotechnol. 4, 158 (2009).　[2] T. Kawabe et al. ; Phys. Rev. B 96, 220412(R) (2017).
[3] S. Miwa et al. ; Nat. Commun. 8, 15848 (2017).
連名者（共著者）：鈴木義茂・Frédéric Bonell・松田健彰・塚原拓也・河辺健志・吉川晃平・縄岡孝平・田村英一・後藤穣（大阪大学）、野崎隆行・湯浅新治（産業技術総合研究所）、鈴木基寛・中村哲也・小谷佳範・豊木研太郎（高輝度光科学研究センター）、辻川雅人・白井正文（東北大学）、宝野和博・大久保忠勝（物質・材料研究機構）

関連 Web　http://ysuzukilab.html.xdomain.jp/web_miwa_HP/index.html

プロジェクト名
元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞（磁性材料研究拠点；ESICMM）

計測　計算

量子ビームを用いた希土類永久磁石の研究

Point

- 量子ビームを用いて磁気構造や磁気的相互作用エネルギーを可視化
- X線顕微鏡 高分解能磁気イメージングによるネオジム磁石の保磁力解析
- 中性子回折によるDy置換ネオジム磁石の希土類サイト選択性の解明

小野寛太

高エネルギー加速器研究機構

高性能磁性材料開発のために新規評価・解析法を

電気自動車や発電機に使われるモーター用希土類永久磁石材料には希少元素が使われています。希少元素をなるべく使わずにさらなる高性能磁性材料を開発するため、微細構造制御などが研究されています。それゆえ、磁性材料内部の新規評価・解析法にも高い性能が求められます。

磁性材料の特性は、原子レベルに起因する特性（飽和磁化・磁気異方性定数・キュリー温度）と、もっと大きな粒界相や磁区構造に起因する特性（保磁力・残留磁化）があります。原子レベルの結晶構造解析や磁気構造解析には中性子回折やX線回折が、磁区構造や結晶粒径、組織構造には中性子小角散乱やＸ線顕微鏡が有効です。

X線を使った新規評価・解析法

薄片化した試料をX線顕微鏡で観察し、15nmという高い空間分解能で局所領域の磁気的な顕微分光ができる装置を開発しました。新規材料開発などで、単結晶が得られなくても、X線MCDから多結晶体の一部の基礎物性値を分析できます。

そのほかにも、特定の元素を識別して磁区観察ができますので、磁石のジスプロシウム（Dy）のみ・ネオジム（Nd）のみの磁区観察も可能です。Dy磁区の定量解析データを使って、「Dy粒界が拡散していると磁壁エネルギーが増大し、それが高保磁力化につながる」という知見が得られました。

さらに、X線顕微鏡を使った、磁気エネルギーの直接可視化も可能です。この手法で、熱間加工磁石の磁気双極子相互作用エネルギーが低減する様子を観察できました（図1）。Nd-Cu浸透処理なしの磁石では、外部磁場をかけられると周りの粒子の影響で非常に大きな反磁場がかかる様子、そして、結晶粒界にNd-Cu浸透処理をするとそれが低減される様子がわかりました。高保磁力化のメカニズムが解明できました。

中性子を使った新規評価・解析法

中性子回折を利用すると、原子レベルの構造解析も可能です。この手法の成果として、Dy含有ネオジム磁石の結晶構造の解析があります。結晶構造には希土類元素が入れる2種のサイトがあります。4fと4gです。Dyがどちらに入るのかこれまで実験的に確認されていませんでした。そこで、Dy濃度を変化させ、2つのサイトのどちらに入りやすいかを中性子回折実験で確認しました（図2）。

実験結果を再現できる熱力学CALPHAD法、第一原理計算の生成エネルギー計算を使ったモデルも構築でき、この成果を使えば、サイト占有率が計算から求められるはずです。今後、磁気異方性を高める物質設計への指針を与えることに貢献できるのではないかと考えています。

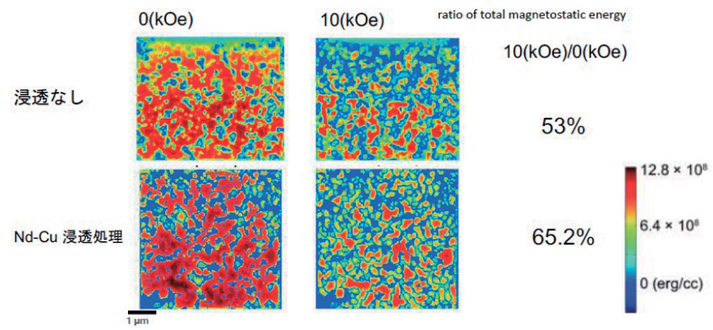


図1　Nd-Cu合金浸透による磁気双極子エネルギー変化
Nd-Cuで熱間加工すると、高保磁持力化することが知られている。外部磁場をかけたときに減磁のため磁気双極子エネルギーが変化するが、その変化がNd-Cu浸透処理で低減されている様子が視覚的にわかるようになった。

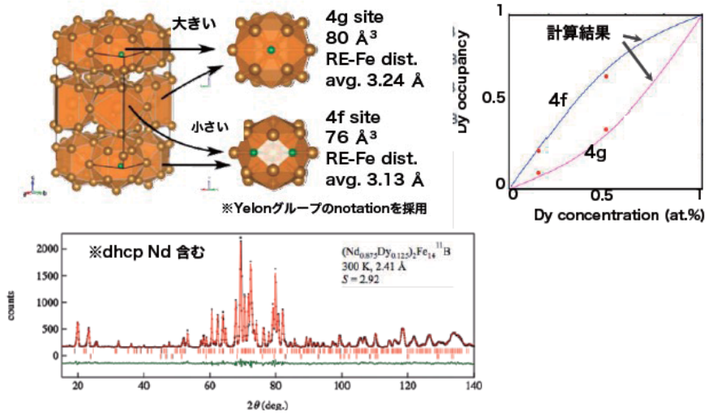


図2　Dy含有ネオジム磁石の構造解析
$(Nd_{1-x}Dyx)_2Fe_{14}B$の結晶構造（左上）。中性子回折パターン（左下）と放射光粉末回折の同時解析によりDy元素のサイト占有率を求めた。実験結果と整合性の良い熱力学CALPHAD法と第一原理計算を融合した方法が構築できた（右上）。

参考文献：K.Ono; まてりあ, 56,199(2017)、T.Ueno et al.; AIP Advances 7,056804(2016) .Saito et al.; J. Alloys. Compounds 721,476(2017). T.Ueno et al.; Scientific Reports 6, 28167(2016).

連名者（共著者）：矢野正雄・庄司哲也・真鍋明・加藤晃（トヨタ自動車）、上野哲朗（関西光科学研究所）、阿部太一（物質・材料研究機構）、土居抄太郎（東京大学）、Paul Scherrer Institut; 斉藤耕太郎・Joachim Kohlbrecher、Forschungszentrum Jülich;Zhendong Fu・Vitaliy Pipich、Helmholtz-Zentrum Berlin;Uwe Keiderling

関連 Web　http://ono.kek.jp

電子材料領域

プロジェクト名
科学研究費補助金 特別推進研究「超高圧力下の新物質科学：メガバールケミストリーの開拓」

高圧下における硫化水素の高温超伝導相の結晶構造を解明

－室温で電気抵抗ゼロになる物質の探索に向けて－

Point

- 硫化水素において200Kという高温超伝導相の結晶構造を解明
- 制約の多い超高圧下での測定を実現
- エネルギー問題解決の糸口となる室温超伝導体の実現への一歩

清水克哉

大阪大学
基礎工学研究科
附属極限科学センター

200Kの超伝導体の発見

物質を冷却したときに電気抵抗がゼロになる現象を「超伝導」といいます。超伝導体となった物質を送電線として使用すれば、電気をロスなく運ぶことができるため、エネルギー問題の解決に貢献することができます。

しかし、超伝導を発現するには、物質を非常に低い温度に冷却する必要があります。室温の超伝導体の発見および生成は、物理研究者を長く魅了するテーマです。

近年、硫化水素（H_2S）は150万気圧の高圧力下において、200K（約-70℃）という高温で超伝導体になることが報告されました。この高温超伝導の機構を解明し、さらに高い超伝導転移温度を示す物質を探索していくためには、高圧力下の硫黄水素化物の結晶構造の情報は必要不可欠です。現在、世界中でこの超伝導の再現実験や結晶構造の研究が行われていますが、超高圧発生などの実験的な難しさのために研究が進んでいませんでした。

超伝導相における硫化水素の結晶構造を解明

われわれは、大型放射光施設SPring-8の高圧専用ビームラインBL10XUを用いた結晶構造回折と電気抵抗による超伝導検出などを同時に行い（図1）、超伝導相の結晶構造を明らかにしました。

実験では、H_2Sと硫化重水素（D_2S）を用いました。ダイヤモンドアンビルセルにより150万気圧まで圧縮した試料を10Kまで冷却し、その冷却過程における電気抵抗をモニターし、超伝導転移（抵抗ゼロ）を約180Kで観測しました。

同時に収集したX線回折データから、H_3Sの形成を示唆する硫黄がbcc位置に配置した構造を示しました（図2）。この構造は、理論予測されたR3mとIm-3m構造とよく一致したが、同時測定した電気抵抗の圧力依存性をもとにIm-3m構造が200Kの超伝導相であると結論づけました。また低温下（10K）と室温下において結晶構造に違いは観察されませんでした。硫化水素H_2S分子が高圧下でH_3Sに構造変化し、このH_3Sが超伝導を示していることを世界で初めて明らかにしました。

また、同時に計測した超伝導転移温度の圧力変化から、超伝導相には2つの構造があり、その2つは理論計算で予測されていた六方晶構造のH_3Sと立方晶構造のH_3Sであることがわかりました。

500万気圧を超える超高圧で固体金属水素には室温超伝導が予測されていますが、水素貯蔵合金や炭化水素などの水素を多く含む水素リッチな系の高圧状態においても、水素由来の超伝導が期待できると考えられます。今回の結果は、他の水素リッチな系においても、より高い高温超伝導の可能性を示唆しているといえます。

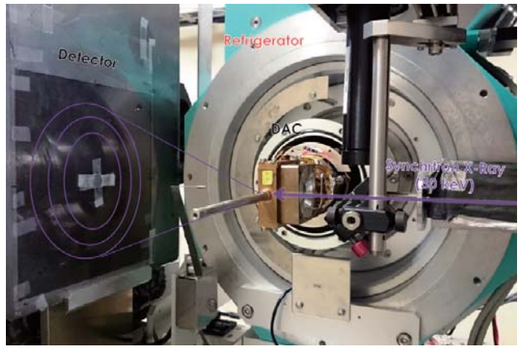


図1　試料をセットした高圧装置を冷凍機の中に入れ、温度変化させ、X線回折実験および電気抵抗の測定をする。

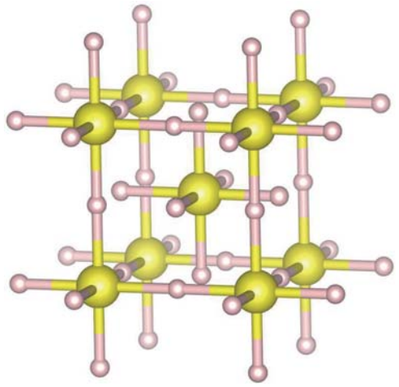


図2　硫化水素の高温超伝導相（立方晶構造のH_3Sの結晶構造

参考文献：[1] A. Drozdov et al., Nature 525, 73 (2015). [2] M. Einaga et al., Nature Physics, 12, 835 (2016).
[3] Duan et al., Sci. Reports 4, 6968 (2014).

連 名 者：榮永茉莉、中尾敏臣、坂田雅文（大阪大学大学院 基礎工学研究科 附属極限科学センター）、大石泰生、平尾直久（公益財団法人高輝度光科学研究センター）

関連 Web
http://www.hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp/
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2016/160510/

電子材料領域

プロジェクト名
元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞（電子材料研究拠点；TIES）

ワイドギャップ半導体IGZOとZnO中の格子間水素の電子状態

－酸化物半導体の特性変化の解明とその解決を目指して－

Point

- 半導体IGZOにおける水素の電子状態を測定
- IGZOと同じ局所構造をもつZnOの水素状態を測定
- 酸化物半導体の特性変化に与える水素の役割の理解へ

小嶋健児

高エネルギー加速器研究機構

酸化物半導体中の水素が物性を左右

インジウム（In）、ガリウム（Ga）、亜鉛（Zn）、酸素（O）から構成される半導体IGZOは、スマートフォンやパソコンモニター、大型有機ELテレビ、タブレットなど、すでにさまざまな家電製品のディスプレイ駆動用透明半導体として実用化されています。

しかし、IGZO薄膜トランジスタを製品として使う際、印加電圧や光照射によって動作特性が変化し劣化することが問題になっており、水素がその特性に関して重要な役割を果たしていることがわかっています。IGZO中の水素状態を知ることは、劣化原因の解明と解決法を明らかにすることにつながります。

水素の電子状態をミュー粒子を用いて調べる

酸化物半導体において、水素はH^+、H^0、H^-の荷電状態をとり、電子ドナーとしてふるまいます。水素の電子状態を調べることで、水素による物性変化の機構を明らかにしたいのですが、IGZOは非結晶であるため、解析手法が限定されます。そこで、われわれは、IGZOおよびIGZOと同じ局所構造をもつZnOにおいて、水素がとるべき位置や荷電状態を、加速器から得られる正ミュー粒子（μ^+）を用いたミュオンスピン緩和（μSR）法で調べました。水素のシミュレーターとして正ミュー粒子をIGZOに注入することで、その電子状態を知ることができるのです。実験ではJ-PARC（大強度陽子加速器施設）の分光器（図1）とスイスのPSI-LEM施設の分光器を用いました。

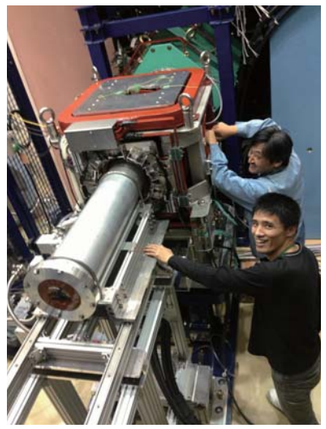


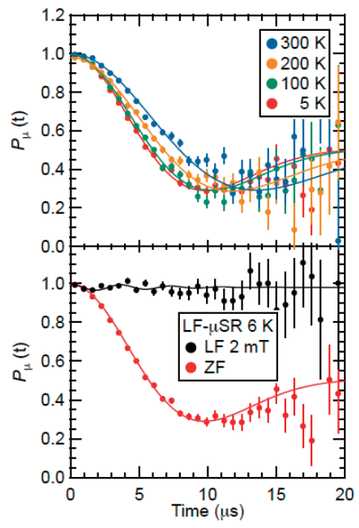
図1　J-PARK MLFの汎用μSR分光器ARTEMIS（アルテミス）

その結果、IGZO（絶縁体組成）中でミュー粒子はすべて反磁性状態（閉殻のH^+またはH^-）をとることが明らかになりました（図2）。H^+は電気陰性度の大きな酸化物イオンとO-H状の結合を生成していると思われ、H^-は周辺原子と結合をつくらずに孤立した状態にあると思われます。結晶でも非結晶でもこの結果は変わりません。

ZnOにおいては、単結晶試料を入手でき、印加磁場の結晶軸に対する方位から、超微細構造定数の対称性を測定することがJ-PARC MLFでできるようになりました。これにより、ミュー粒子の形成する浅い水素状態の位置を実験的に決定したところ、この対称性は、ZnOボンド中心サイトとアンチボンドサイトと一致し、同じ局所構造をもつIGZOの水素位置と、おそらく同じことが示唆されました。

IGZO中のミュー粒子が反磁性状態を取ることは、この物質で水素が電子ドナーとしてふるまうことの直接的な証拠といえます。

こうした機能性酸化物の水素状態の測定を通して、酸化物中の水素の役割に関する一般的な理解をめざしています。



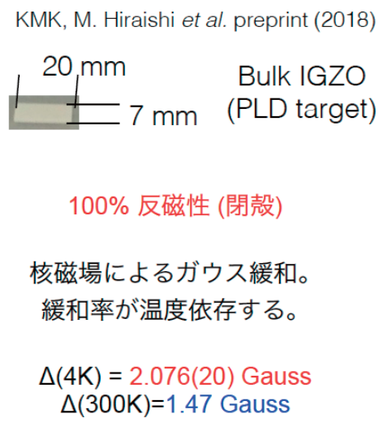


図2　J-PARCでの多結晶体IGZO測定

参考文献：[1] J. Bang, S. Matsuishi and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 110, 232105 (2017). [2] K.M. Kojima et al. preprint (2017). [3] M. Hiraishi, K. M. Kojima, M. Miyazaki, I. Yamauchi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, S. Matsuishi, and H. Hosono. Phys. Rev. B., 93, 121201(R), (2016).

連 名 者：平石雅俊、岡部博孝、幸田章宏、門野良典（高エネルギー加速器研究機構　物質構造科学研究所およびJ-PARC MLF）、Andreas Suter, Thomas Prokscha, Zahar Salman（PSI LMU）、大橋直樹（物質・材料研究機構）、井手啓介、松石 聡、神谷利夫、雲見日出也、細野秀雄（東京工業大学）

関連 Web　http://pfwww.kek.jp/sokendai/research/muon-c/

電子材料領域

プロジェクト名
JST ERATO「スピン量子整流」

スピン流とスピントロニクス

ー新しい「回転」の科学ー

Point

- 固体中でスピン流が示す基礎現象群を発見
- スピン流の測定技術が大幅に進展
- 熱やナノメカニクス応用などスピン流の新しい可能性の提示

齋藤英治

東北大学金属材料研究所
東北大学材料科学高等研究所

メモリーやハードディスクへの応用が期待されるスピントロニクス

電子には、電荷をもつ性質のほかに、「スピン」という磁石の性質もあります。これらの2つの性質を両方とも利用した工学応用や新しい物理現象を研究する分野を「スピントロニクス」といい、すでにメモリー技術や省エネルギーコンピュータ技術への応用が進んでいます。

物質中の電子角運動量の流れを「スピン流」といいます（図1）。われわれは2008年に「逆スピンホール効果」というスピン流の基礎現象を発見し、スピン流を測定したり電気的に利用することができるようになりました。

また、スピン流を利用したまったく新しい量子原理による熱発電方法を発見しました。温度勾配のある系では、古くから知られる熱電変換現象であるゼーベック効果やペルチェ効果が現れます。このとき熱流からスピン流が生成されます。これが「スピンゼーベック効果」です。生成されたスピン流は逆スピンホール効果を通じて電圧に変換され、この現象はスピンの整流性を利用した新たな熱電変換原理として注目されています。スピンゼーベック効果に基づく熱電変換素子は、理論的には従来の熱電素子を上回る性能が期待できます。

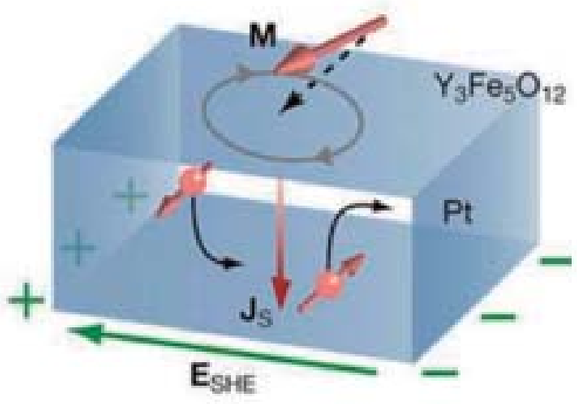


図1　スピン流の概念図

スピン流の諸現象を解明し、新たな利用原理を提示する

これまでの研究から、固体中でスピン流が引き起こすさまざまな物性現象が明らかになってきました（図2）。また、スピン流の諸現象は、固体のスピン物性を調べる手法としても利用されるようになってきています。特に近年は、スピン流によるスピンダイナミクス測定技術が大幅に進展しました。そして、スピン流の活躍の舞台は電子物性のみならず、ナノ機械運動、マイクロ流体力学などさまざまな系に広がってきています。

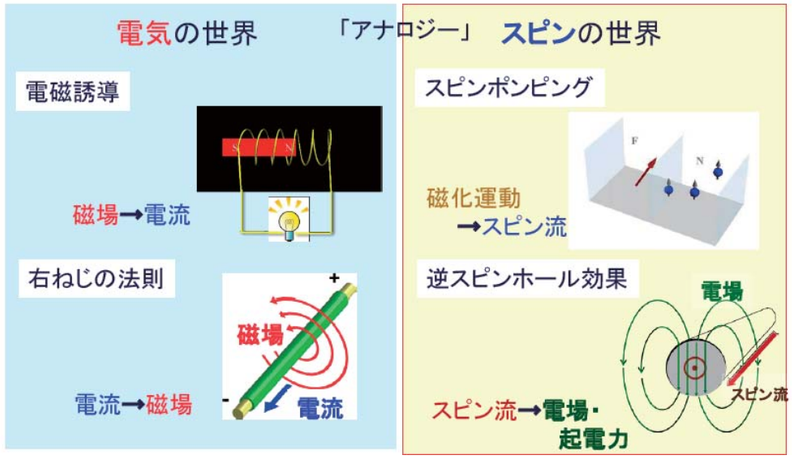


図2　固体中のスピン流の基礎現象の発見

参考文献：[1] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara; Appl. Phys. Lett., 88, 182509 (2006).　[2] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh; Nature, 455, 778-781 (2008).　[3] R. Takahashi, M. Matsuo, M. Ono, K. Harii, H. Chudo, S. Okayasu, J. Ieda, S. Takahashi, S. Maekawa and E. Saitoh; Nat. Phys., 12, 52–56 (2016).

関連 Web　http://saitoh.imr.tohoku.ac.jp/index.html

レーザー光電子顕微鏡が明らかにする、物質の未知の性質

ー酸化物表面・界面における強磁性の可視化ー

Point

- 2.6nmという世界最高の分解能をもつ紫外レーザー光電子顕微鏡の開発
- $LaAlO_3/SrTiO_3$界面と$SrTiO_3$表面の強磁性を可視化
- 常識を覆す酸化物の物性を証拠づける成果

辛　埴

東京大学
物性研究所

世界最高の分解能をもつ全く新しい光電子顕微鏡

ナノレベルの微細な構造や磁性などの物性を明らかにするために、一般的には放射光を用いた光電子顕微鏡（PEEM）が用いられ、その空間分解能は約20 nmまで到達しています。

われわれはPEEMをさらに高度化し、紫外レーザーとPEEMを組み合わせた全く新しい光電子顕微鏡（レーザー PEEM）を開発しました。連続波のレーザーを用いることで、放出した電子同士のクーロン反発によって空間分解能が悪化する問題（スペースチャージ効果）を極限まで抑え、空間分解能2.6nmを達成することができました。

酸化物の強磁性をレーザーPEEMで確認

ランタンアルミネート（$LaAlO_3$）とストロンチウムタイタネート（$SrTiO_3$）という2つの酸化物は、ともに電気を通さない絶縁体ですが、これらを貼り合わせた$LaAlO_3/SrTiO_3$薄膜の界面では、$LaAlO_3$の厚みが増すのにともない、電子が高速で運動できる2次元的な層（2次元電子ガス）が生じ、超伝導となると同時に強磁性体になることが知られています（図1）。レーザー PEEMを用いて調べたところ、$LaAlO_3/SrTiO_3$薄膜界面は30～40nmの磁区ドメインで埋め尽くされていることが明らかになり、強磁性の磁石ができていることがわかりました。

一方、真空中でフラッシュアニール（高速熱処理）した$SrTiO_3$も表面に2次元電子ガスを生じることが知られています。フラッシュアニールした$SrTiO_3$も図2のように、30～40nmの強磁性ドメインサイズをもつことが明らかになりました。強磁性転移の温度は、900K程度でした。これらの結果は、$LaAlO_3/SrTiO_3$薄膜界面および$SrTiO_3$の表面が、強磁性を示すことの証拠であるといえます。

これらの酸化物の強磁性を応用することで、レアメタルを使わずに、低コスト・大容量の磁気記録デバイスを開発できる可能性があります。

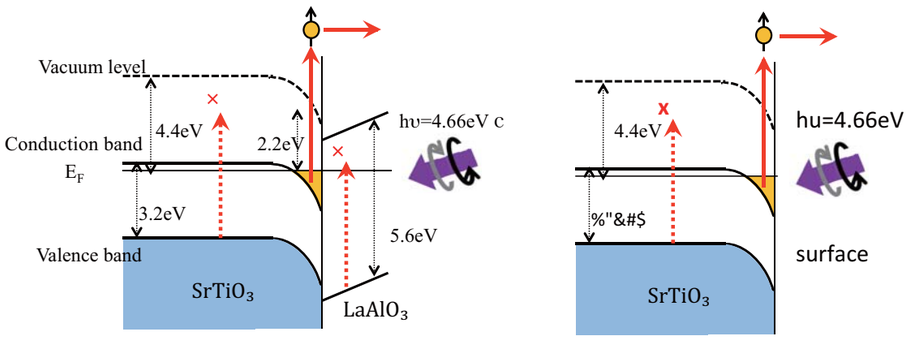


図1　$LaAlO_3/SrTiO_3$界面のバンド構造（左）とアニールした$SrTiO_3$表面のバンド構造（右）

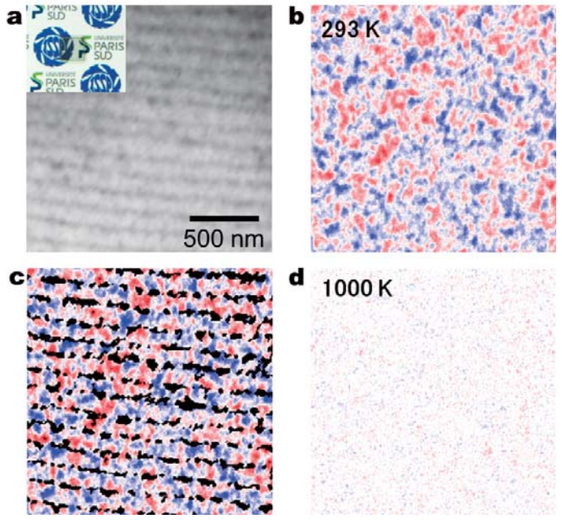


図2　a：アニールした$SrTiO_3$表面のPEEM像。表面ステップ構造が黒い線として観測されている。b：真空中でフラッシュアニールした$SrTiO_3$表面の磁気円2色性PEEM像。c：aとbを重ねた図（黒い線がステップ構造）。d：Tcより高温での1000Kの$SrTiO_3$表面のPEEM像。磁気円2色性が消失している。

参考文献：[1] T.Taniuchi, Y.Kotani, S.Shin, Rev. Sci. Instrum.86, 023701 (2015). [2] T.Taniuchi, Y.Motoyui, K.Morozumi, T.C.Rödel, F.Fortuna, A.F.Santander-Syro, S. Shin,

関連 Web
http://shin.issp.u-tokyo.ac.jp/index.html
http://shochou-kaigi.org/interview/interview_24/

計測　実験

イオン伝導体の物質開拓と全固体セラミックス電池の開発

Point

- 従来の電解液より高いリチウムイオン伝導率をもつ固体電解質を発見
- リチウムイオン電池の3倍以上の出力特性をもつ全固体電池を開発
- 中性子構造解析により固体電解質の3次元的なイオン伝導経路を解明

菅野了次

東京工業大学
物質理工学院

次世代電池の開発のカギを握る“電解質”

電気自動車やプラグインハイブリッド車、スマートグリッド（次世代送電網）が社会に浸透するためには、容量・コスト・安全性のいずれの面においても、現在のリチウムイオン電池を超える次世代電池の開発が不可欠です。そして、そのカギとなるのが電池の構成材料の1つである“電解質”です。

現在のリチウムイオン電池は、電解質として有機電解液が用いられていますが、われわれは固体の電解質を用い、正極と負極を含めた材料をすべて固体で構成する全固体電池の開発に取り組んできました。固体の電解質を用いることで、従来の電解液系ではなしえないバイポーラ積層構造など、既存の電池パック設計の常識を覆すコンセプトが可能になり、電池のさらなる高容量化・高出力化が期待できます。また、全固体であるため電池の安全性も高まります。

従来のリチウムイオン電池の3倍以上の出力特性をもつ全固体電池

われわれは、有機電解液に匹敵するイオン伝導率をもつ材料$Li_{10}GeP_2S_{12}$を見いだしました。さらにその後、最高のイオン伝導率をもつ$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$や、広い電位窓をもちリチウム金属負極の電解質として利用できる$Li_{9.6}P_3S_{12}$[2]、また、より安価で合成が容易なSnSi系材料$Li_{10+\delta}[Sn_ySi_{1-y}]_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$も見いだしています。

これらの電解質を用い、不燃性や安全性の面で期待されていた全固体セラミックス電池を製作し、現在のリチウムイオン電池よりもはるかに高速充電と高出力が本質的に可能であることを実証しました。開発した全固体電池は、既存のリチウムイオン電池より、室温で出力特性が3倍以上であるとともに、有機電解液を用いるリチウムイオン電池の課題である低温（-30℃）や高温（100℃）でも優れた充放電特性を示しました。

また、中性子構造解析により、$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$が3次元骨格構造をもつ物質であり（図1）、その骨格構造内にリチウムが鎖状に連続して存在していること、室温で3次元的な伝導経路をもっていることが、高いリチウムイオン伝導性の実現に寄与していることを明らかにしました。

開発した全固体電池は、既存のリチウムイオン電池のほか、次世代電池として開発が進められている各種の電池と比較しても、はるかに優れた出力とエネルギー特性をもつことが明らかになりました（図2）。

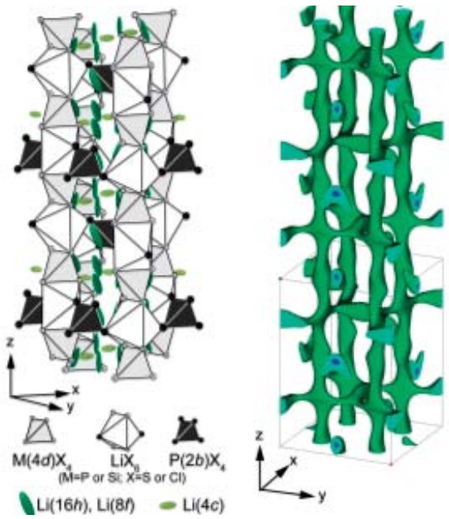


図1　$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$の3次元骨格構造と室温でのリチウム（Li）の分布

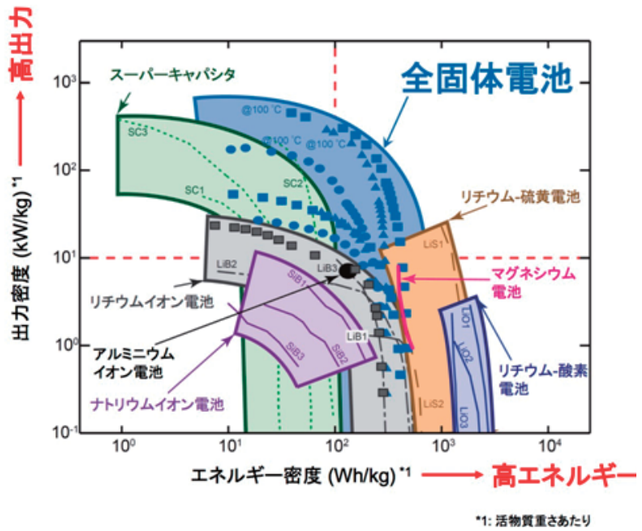


図2　さまざまな電気化学デバイスの出力とエネルギー密度の相関図。全固体電池は蓄電池とキャパシタの特徴を兼ね備える。

参考文献：[1] Kamaya, N. et al., Nat. Mater. 2011, 10 (9), 682-686.　[2] Kato, Y., et al., Nature Energy 2016,16030.　[3] Sun Y., et al., Chemistry of Materials , 2017, 29(14), 5858-5864.

関連 Web　http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/

触媒・電池材料領域

プロジェクト名
JSTさきがけ「新物質科学と元素戦略」、科研費 新学術領域「ナノ構造情報のフロンティア開拓」、
科研費 新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」

ヒドリドイオン “H^-” 導電体の物質設計

ー全く新しい作動原理をもつ蓄電・発電デバイスの開発に向けてー

Point

- ヒドリド（H^-）がイオン導電する新物質LSLHOを開発
- LSLHOの結晶構造の決定
- H^-導電体を応用した新規エネルギーデバイスの開発可能性を示唆

小林玄器
分子科学研究所

H^-を電荷担体とした導電体

通常、水素のイオン導電では、プロトン（H^+）が担体となり、酸化物やポリマー、固体酸などのさまざまな物質系で、多くのH^+導電体が開発されてきました。

一方で、水素の陰イオンであるヒドリド（H^-）（図1）は、酸化物イオン（O^{2-}）やフッ化物イオン（F^-）と同程度のイオン導電に適したイオン半径と、非常に強い還元力をもつことから、H^-導電体を蓄電・発電デバイスに応用することで、高エネルギー密度の新規エネルギーデバイスが実現できる可能性があります。このようにH^-は電荷担体として優れた特徴があるにもかかわらず、1970年代にアルカリ土類金属水素化合物のH^-導電性が指摘されて以来、本格的な物質探索は行われてきませんでした。

新物質LSLHOから見えてきた応用への可能性

われわれは、化学的に安定な酸化物の結晶格子内でH^-をイオン導電させることをめざし、H^-とO^{2-}が共存するアニオン副格子をもつ酸水素化物を対象にして、物質探索を行ってきました。酸水素化物にすることで、格子内のH^-の量や配列を変化させることが可能になります。構成元素には、H^-より電子供与性の強いランタン（La）、ストロンチウム（Sr）、リチウム（Li）を採用し、H^-からの電子供与を抑制することで、電子伝導の寄与のない輸率1のH^-導電体$La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$（LSLHO）を見いだしました。

物質探索を行う中でわかってきたことですが、H^-は、より電子供与性が強いLiのようなカチオンと副格子を形成すると、電子をもらってH^-の状態で安定化し、負の電荷を保ったままイオン導電することが可能になります。

また、中性子回折および放射光X線回折により、LSLHOの結晶構造を決定しました（図2）。H^-は、酸水素化物の格子内において、価数の低いカチオンの周辺を選択的に占有する傾向があることがわかりました。こうした結果を物質設計の指針として、今後、より高いイオン導電性をもった物質探索を継続して行っていきます。

将来的には、H^-導電体を蓄電・発電デバイスに応用することを考えています。そのため、今までは高圧下でLSLHOを合成してきましたが、より簡便につくれるように、現在は常圧下での合成方法の確立に取り組み、合成時の圧力がどういった影響を与えるかについても検討を行っています。

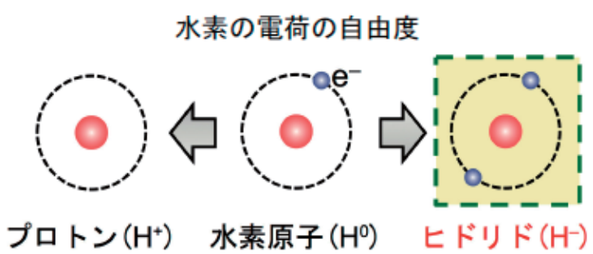


図1　新たな電荷担体としてヒドリド（H^-）に着目

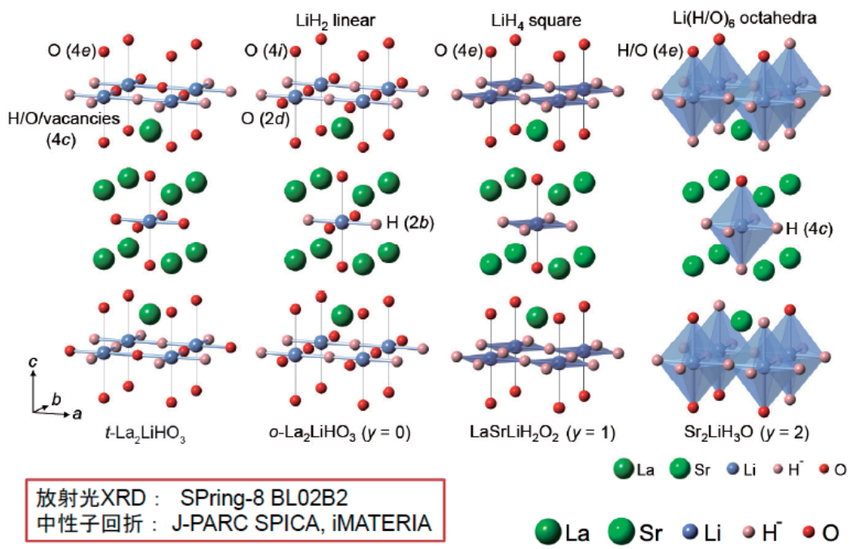


図2　$La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$（x=0, y=0,1,2）の結晶構造

参考文献：[1] G. Kobayashi, M. Yonemura, I. Tanaka, R. Kanno et al., Science, 351, 1314 (2016). [2] A. Watanabe, G. Kobayashi et al., Electrochemistry, 85(2), 88-92 (2017). [3] M. C. Verbraeken, J. T. S. Irvine et al., Nat. Mater., 14, 95-100 (2015).

連 名 者：菅野了次（東京工業大学）

関連 Web https://www.ims.ac.jp/research/group/kobayashi/

二次電池用消火性有機電解液の開発

Point

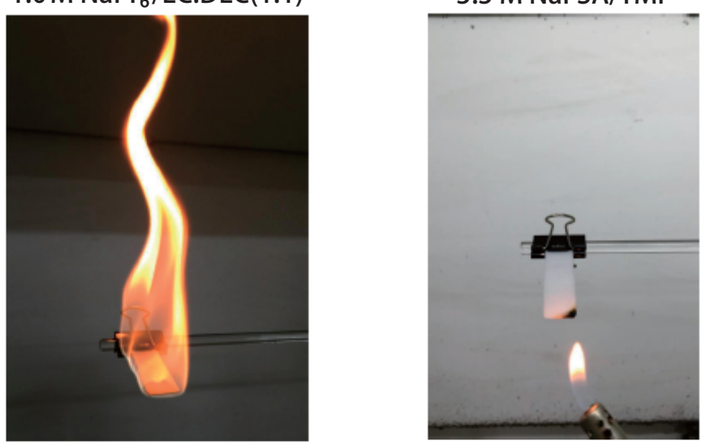
- 自己消火機能をもち、200℃でも揮発せず引火しない有機電解液を開発
- 可燃性溶媒なしに長期の安定充放電が可能であることを確認
- 二次電池の高エネルギー密度化・大型化と安全性の両立が可能に

山田淳夫

東京大学
大学院工学系研究科

可燃性有機電解液による電池の発火・爆発事故

スマートフォンやパソコンなどに搭載される二次電池（充電式電池）は、より高いエネルギー密度を実現するために、さまざまな研究が活発に行われています。一方で、可燃性の有機電解液に起因するリチウムイオン電池の発火や爆発事故が多く報告されています。これまで難燃性が付与されたさまざまなタイプの電解液・電解質が研究されてきましたが、実用化にはいたっていません。また、既存電解液への難燃性溶媒の添加も検討されてきましたが、電池の充放電可能回数が大きく低下することが課題となっていました。



Nature Energy, 3, 22 (2018).

図1　燃焼性の比較。一般的な電解液に火を近づけると引火して火炎を発生するが、新規高濃度電解液には着火しないばかりか、逆に消火することもできる。

自己消火機能をもつ高濃度電解液を開発

触媒・電池材料研究拠点では、以前から高濃度電解液の研究を行ってきました。電解液はイオン伝導度をベースに濃度が決められています。通常は1mol/Lの濃度が選択されるのですが、われわれは3mol/Lという非常に高濃度の電解液が有する特異な構造や物性に着目し、これを応用することによって、消火機能を備える高性能有機電解液を開発しました。具体的には、この電解液は難燃性であるリン酸トリメチル（TMP）と電解質塩$LiN(SO_2F)_2$(LiFSA) or $NaN(SO_2F)_2$(NaFSA)のみから構成され、自己消火機能を有するとともに、少なくとも200℃付近まで揮発せず引火点をもちません（図1）。さらに、200℃以上への温度上昇時に発生する蒸気も消火剤になることから、電池の発火リスクが積極的に低減されます。

また、これまで必須とされてきた炭酸エステル溶媒（可燃性）を一切使用していないにもかかわらず、リチウムイオン電池用の黒鉛負極およびナトリウムイオン電池用のハードカーボン負極について、従来の電解液・電解質による常識をはるかに超えての長期にわたる安定充放電サイクルが可能であることを確認しました。解析の結果、アニオン由来の安定な不動態被膜が形成されることがわかり、これが安定なくりかえし充放電を可能にしていると考えられます。

本研究で見いだされた消火性有機電解液は、これまでジレンマとされてきた二次電池の高エネルギー密度化や大型化と、高度な安全性の確保の両立を可能にするものです。

Nature Energy, 3, 22 (2018).

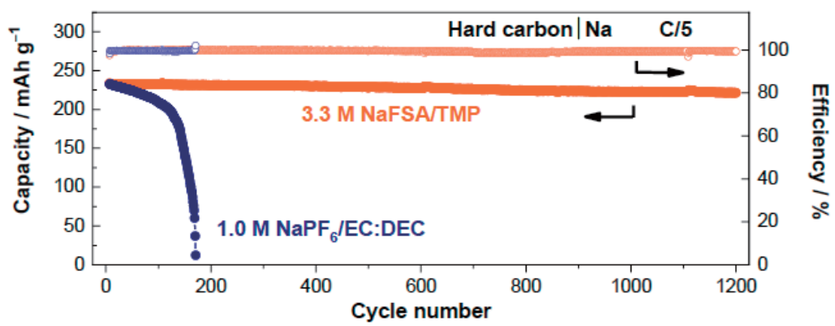


図2　ナトリウムイオン電池用ハードカーボン負極の充放電サイクル。開発した有機電解液（3.3M NaFSA/TMP）は1200回以上（時間にして１年半以上）の安定な充放電が可能。

参考文献：[1] Y. Yamada et al., and A. Yamada; J. Am. Chem. Soc., 136, 5039 (2014).　[2] Y. Yamada et al., and A. Yamada; Nat. Energy, 1, 16129 (2016).　[3] J. Wang, Y. Yamada et al. and A. Yamada; Nat. Energy, 3, 22-29 (2018).

連 名 者：山田裕貴（東京大学大学院工学系研究科）

関連 Web　http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/
http://www.t.u-tokyo.ac.jp/soe/press/setnws_20171128103249021823579 4.html

触媒・電池材料領域

プロジェクト名
JST CREST「新機能創出を目指した分子技術の構築」、
JST ACT-C「量子シミュレーションに基づく不斉C-H活性化触媒の開発」

人工力誘起反応法による反応経路の自動探索

Point

- 化学反応の経路を自動探索できるAFIR法を開発
- AFIR法では、モデル関数を用いて反応物同士に人工的な力を加える
- さまざまな既存の計算手法と組み合わせることで高度な汎用化を達成

前田　理

北海道大学
大学院理学研究院化学部門
理論化学研究室

反応の生成物や経路を自動的に予測する

革新的な化学反応が見つかれば、社会的にも経済的にも大きな波及効果をもたらすことができます。しかしながら、現時点では、おびただしい数の実験を試行錯誤して行わない限り、新しい反応を発見することはできません。もし、反応物や触媒などの組を入れると、量子化学計算に基づいて、生成物、副生成物、それらを生じる経路を自動的に予測する計算法を構築することができれば、反応や材料の開発速度は一変するでしょう。私たちがめざしているのは、まさにこのようなことです。

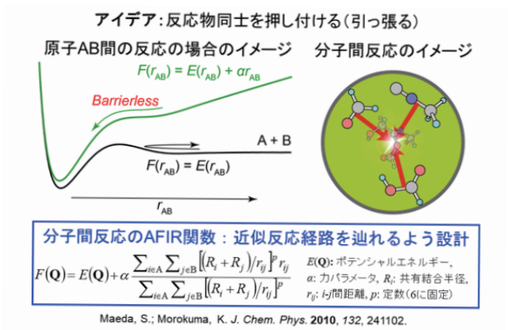


図1　人工力誘起反応(AFIR)法

反応物同士を押しつけて、エネルギーバリアをなくす

従来の計算化学では、反応機構を推定しない限り、1億分の1秒程度の非常に短時間で起こる反応以外は解析できませんでした。そのため、推定を誤ると間違った結果が出てしまいます。十分に系統的な解析や信頼できる予測を行うためには、反応経路を自動探索できる手法が必要です。今回紹介するのは2010年に開発した「人工力誘起反応法（AFIR法：図1）」で、その汎用化が順調に進んでいます。

AFIR法の要は、反応物同士を押しつけて、強制的に反応させることにあります。例えば、原子Aと原子Bの間にはポテンシャルエネルギーのバリアがあります。両者に人工的な力を加えて押し付けあうと、バリアがなくなってAとBがポテンシャルの谷底へ落ち込むようになり、反応過程を素早く探索できるようになります。具体的には、AとBの距離「r_{AB}」に比例する項「αr_{AB}」（αは比例定数）をポテンシャルエネルギーに加えたAFIR関数を用い、初期状態からAFIR関数を極小化するという操作をくりかえして生成物を見いだします。また、実際の反応経路やエネルギーについては、人工力の定数αを0（ゼロ）にし本来のポテンシャルに戻して計算し直して決定します。こうして、遷移状態の位置も簡単に求めることができるようになりました。

AFIR法は分子間で起こる反応だけでなく、1つの分子の中のさまざまな部位同士を押し付け合ったり、引っ張ったりすることで、分子内で起こる反応へも適用できます。このようにすると、最初に入力した構造から始まる反応経路を系統的に探索し、新たな安定構造を多数発見できます。それで得られる安定構造を出発点とする探索を、得られたすべての安定構造に対して次々に行っていけば、与えられた化学組成で可能な全ての反応経路を探索できます。こうして得られる反応経路のネットワークを「Global Reaction route map (GRRM：図2)」と私たちは呼んでいます。

さまざまな計算技術と組み合わせることよって汎用化

全探索は、原子数が多くなると計算量の問題で難しくなってきます。そこで、限定（部分）探索を行うオプションを導入し、原子数が数十～100程度からなる反応系へも応用してきました。例えば、有機合成反応の反応機構や生成物の選択性に関する解析などを、これまで精力的に進めてきています。

また、光反応では複数のポテンシャルエネルギー曲面が反応に関与しますが、そのような場合に対して探索法を適用する多状態アルゴリズムや、結晶など固体を扱うための周期境界条件、酵素反応などを扱うためのQM/MM法やMicroiteration法など、さまざまな計算技術とAFIR法とを組み合わせることで、適用範囲の拡大を進めてきました。現時点では、有機合成反応、微粒子触媒反応、固体表面反応、光反応、酵素反応、結晶相転移など、多種類の化学反応への応用が可能になっています。個々の興味のある反応系に特化した高速化を導入しながら、実験に先立つスクリーニングに利用する

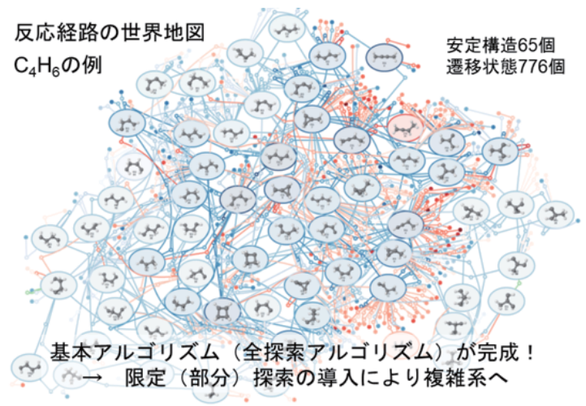


図2　Global reaction route map (GRRM)

参考文献：[1] S. Maeda, K. Morokuma, J. Chem. Phys. 2010, 132, 241102.　[2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, J. Comput. Chem. 2018, 39, 233.　[3] S. Maeda, K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Saita, Chem. Lett. 2018, 47, 396.

関連 Web　https://afir.sci.hokudai.ac.jp/

アトムプローブを用いた鉄鋼中のトラップ水素と粒界偏析ボロンの直接観察

Point

- 3次元アトムプローブ技術の高度化でナノスケール元素可視化
- 鋼中の水素可視化、ナノ析出物の水素トラップサイトを提案
- ボロン（B）添加鋼の粒界偏析挙動と焼入性の相関を定量解析

高橋　淳

新日鐵住金株式会社

不均質な鉄鋼材料を原子レベルで解析する

鉄鋼は多くの結晶欠陥を含む不均質な材料であり、結晶欠陥周囲で生じる合金元素や不純物元素の偏析、分配、析出がその特性に大きく影響します。だからこそ、局所領域の元素分布を定量解析できるナノスケールの解析法が求められています。

水素脆化機構解明のための水素直接観察

鉄鋼表面から侵入した水素が鋼中の欠陥やひずみに集積し、欠陥を発生したり、転位を助長したり、粒界結合を弱めるなどして破壊を引き起こすことがあります。鋼中の水素挙動を理解し水素脆化を防ぐためにも、鋼中の水素を原子レベルで直接観察する技術が求められていました。

3次元アトムプローブ（3DAP）はH、B、C、Nのような軽元素から重元素まで優れた検出下限（～10at.ppm）で測定できる方法です。しかし、観察領域が非常に小さいことや、バックグラウンドの水素が多いことなどの技術課題を抱えていました。

そこで、観察したい領域を針先に着実にもってくる加工技術を開発したうえで、装置内で重水素を針試料にガスチャージし急冷する方法を開発し、トラップ水素を3DAPで可視化できるようになりました。この測定法を使って、TiC析出鋼のTi、重水素（D）の位置を測定しました。ナノサイズのTiC板状析出物の正面と側面からの観察結果から、水素トラップ位置は板状TiCのブロード表面全体で、1析出物あたり10原子ほどだとわかりました（図1）。また、3nm以下の微細な板状TiCの周囲には重水素は観察されませんでした。これより、TiCの深いトラップサイトの起源は①ミスフィット転位芯、または②TiCブロード表面の炭素空孔のいずれかだと推定しています。

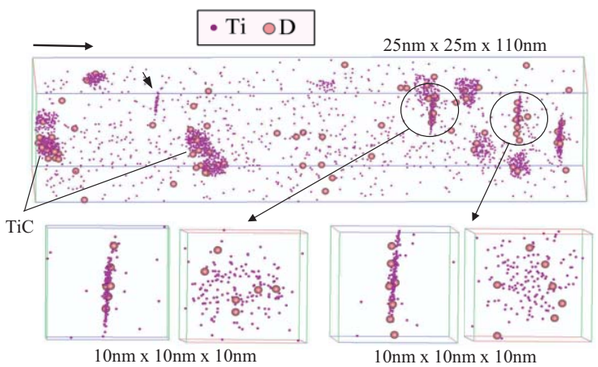


図1　重水素チャージした針試料の３D元素マップ

ボロン（B）粒界偏析解析で焼入性向上をめざす

鋼を高強度化するためには焼入れ(鋼の製造時に高温から高い冷却速度で冷やすこと)によって硬質なマルテンサイト組織をつくりこむことが重要です。しかしながら、厚い鋼板では板厚中心部の冷却速度が低くなるため、マルテンサイト組織を得ることが困難となります。Bは、鋼に極微量(数ppm)添加することで、焼入れ時の冷却速度が低くてもマルテンサイト組織を得やすくなる（焼入性向上）効果を有するため、厚い鋼板の高強度化において重要な元素です。しかしながら極微量のBの存在状態を検出することは難しいため、Bの焼入性向上機構は不明な点が多く、安定してBの効果を得ることが難しいという問題がありました。

マルテンサイト変態前の旧オーステナイト粒界を針試料に加工する技術を開発し、10ppmB添加鋼に適用し、Bはラス界面やブロック境界には偏析せず、旧γ粒界にのみ偏析することがわかりました（図2）。Bの偏析挙動と焼入性を定量的に調べてみると、冷却速度を上げるとともにBの偏析量が減少しました。これより、拡散律速での平衡偏析によって偏析量を予測できること、そして、析出が生じない場合においては、焼入性はBの偏析量と相関があるとわかりました。

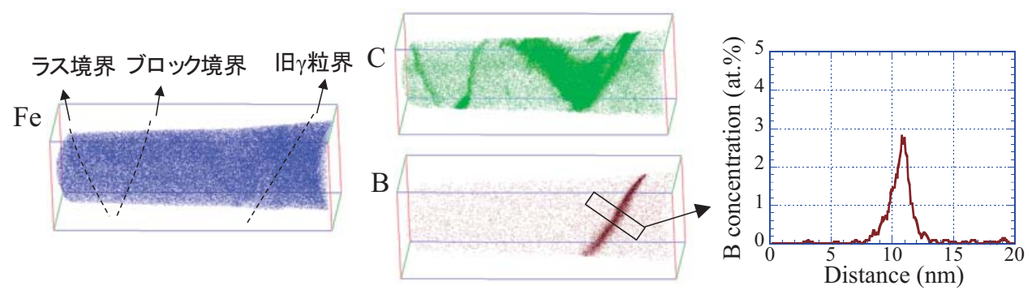


図2　B添加鋼の旧オーステナイト（γ）粒界の3D元素マップ

参考文献：[1] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, T. Tarui; Scripta Mater., 63, 261 (2010).　[2] J. Takahashi, K. Kawakami, T. Tarui; Scripta Mater., 67, 213 (2012).　[3] J. Takahashi, K. Ishikawa, K. Kawakami, M. Fujioka, N. Kubota; Acta Mater., 133, 41(2017).

連名者（共著者）：川上和人・小林由起子・石川恭平（新日鐵住金株式会社）

関連 Web

http://www.nssmc.com/index.html
http://www.nssmc.com/tech/report/nsc/pdf/391-22_3-2.pdf
http://www.nssmc.com/tech/report/nssmc/pdf/406-08.pdf

二次元および三次元時間分解・その場観察による金属材料の凝固現象の解明

Point

- 金属材料の冷却・凝固組織形成過程を2次元と3次元でその場観察可能に
- 炭素鋼などの凝固組織形成は従来理解とは異なっていた
- 時間分解の透過像、回折像の観察とＭＤ計算からマッシブ的変態を裏づけ

安田秀幸

京都大学 大学院
工学研究科材料工学専攻

高温金属が冷える過程を直接観察したい

これまで、金属の凝固・鋳造現象は室温まで冷却された後の組織を観察して凝固現象を推定してきました。それゆえ、未解明の部分が多く残されています。凝固過程を直接観察し、金属材料の組織がどのように成長しているのかを理解したいという要望は、学界だけでなく産業界からも寄せられています。組織は金属材料特性に大きな影響を及ぼすからです。

SPring-8で見えたデンドライト成長過程

金属材料が凝固していく過程を調べるため、SPring-8の硬X線領域の高輝度単色光を使いました。材料を透過し、高温での輻射の影響を受けずに、時間分解・その場観察ができます。固液の密度差を検出できますので、反応性の高いチタン合金以外のほとんどの実用合金は観測が可能です。

透過像と回折像の観察を併用すれば、組織だけでなく、結晶構造とその方位が確認できます。また、アクチュエーターを導入すれば、高温での変形過程の組織変化が観察できます。EDS検出器を挿入すれば、元素分析もできます。ニッケル基超合金のように10元素からなるサンプルでも、それぞれの元素が固・液にどう分配しているかを直接測定することが可能です。試料を回転させながらCTを用いて3次元観測もできるようになり、μmから1mmスケールまでの空間を、時間を追って観測できるようになりました（図1）。

新規凝固過程〈マッシブ的変態〉を直接観測

炭素鋼の冷却過程では液相とδ（BCC）の「包晶反応」によりγ（FCC）が生成すると教科書などにも記載されてきました（図2上）。しかし、0.45％炭素鋼をSPring-8でその場観察すると、最初にδのデンドライト（樹枝状結晶）がし成長、過冷状態から一瞬でγに変わりました。1mm厚試料で3次元的に観察しても変態の形態は同様でした。

また、一方向凝固の変態過程を詳細に観察すると、δから微細なγがマッシブ的な変態で出てきて、そのすぐ後ろに粗大化したγも観察できました。このことから、定常凝固になっても、マッシブ的に固相変態でγからδに一気に変わっていくことが支配的だと考えました。4D-CT観察において試料回転と同期したX線回折像を分析してみると、変態後は多結晶になっていることがわかり、BCCとFCCの最密面が一致する確率が高いことを確認しました。

これらをふまえて、BCCで核生成が起こり、その後全体的なひずみを緩和するためにγ相で核生成が連続して起こると考えています（図2）。

これらの観察結果は、工学的な問題解決にも役立つはずです。現在は、凝固組織をどう制御するか、粗大化を制御するためにはどういう結晶組織にすればよいかといった研究に着手しています。

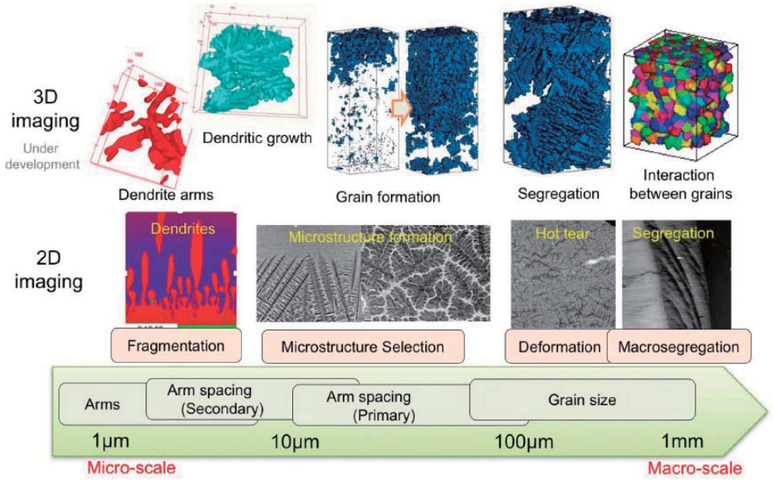


図1　2次元および3次元時間分解・その場観察による金属凝固現象の全体像

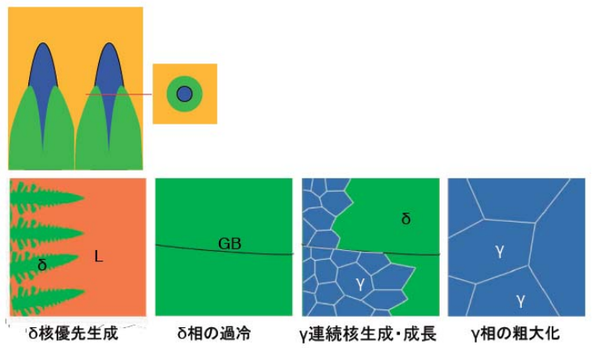


図2　これまでの組織形成の理解「包晶反応」（上）と、その場観察からみえてきた「マッシブ的変態」（下）

参考文献：[1] T. Nagira et al, Metall. Mater. Trans. A, 45A (2014) 1415., [2] G. Zeng et al, Acta Mater. 83 (2015) 357.
[3] K. Yamane et al, Metall. Mater. Trans. A, 46A (2015) 4937-4946.
連名者（共著者）：森下浩平（京都大学）、吉矢真人・柳楽知也（大阪大学）

関連 Web
http://cast.mtl.kyoto-u.ac.jp
https://elements-strategy.jp/pdf/02_P-14.pdf

構造材料領域

プロジェクト名
ポスト「京」重点課題（7）「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」
における高信頼性構造材料分野

原子・組織レベルの凝固・粒成長プロセスの大規模シミュレーション

Point

- 構造材料の製造プロセスを可視化して各段階の現象を理解する
- 分子動力学法で原子レベルを、フェーズフィールド法で組織レベルを可視化する
- 古典理論では説明できないさまざまな特異現象が生じていることを発見

澁田　靖

東京大学
大学院工学系研究科
マテリアル工学専攻

実用材料の複雑な製造プロセスを可視化する

多くの金属材料の製造プロセスでは、液相からの凝固、粒成長を経て、その後さまざまな加工熱処理が行われ製品がつくられています。経験あるいは実験により、各過程はかなりの精度で制御されていますが、実際に何が起こっているかを知るのはなかなか難しいことです。

われわれは、現象の可視化をはかりつつ、凝固組織形成や結晶粒成長における未解明現象を理解するために、分子動力学（Molecular Dynamics：MD）とフェーズフィールド（Phase Field：PF）の2つの手法を使って、シミュレーションを進めています。

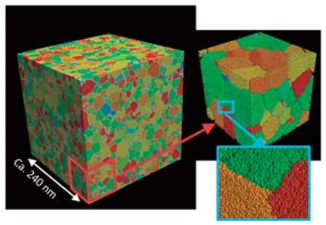


図1　純鉄の核生成・凝固過程を超大規模MD計算でシミュレーション（10億原子）

前者では原子レベルを、後者では組織レベルを見ていきます。

従来の理論からはずれる現象を多数見いだす

MD法を使って、純鉄の約1200万個の原子の凝固過程の配列解析を行いました。BCCの核が発生するのは当然ですが、詳細に見ると、まず液相中に多面体構造が出て、すぐにそれがBCCに変わります。さらに10億個の原子で解析を行い、核生成の過程を丹念に見ていくと、理論則から導き出されたマッケンジー・プロットと呼ばれるランダム分布からずれる領域が必ずあることがわかりました。その原因として、過剰エネルギーの低い双晶粒界が、核発生の段階で特異的に多く発生することを突き止めました。また、ニッケルとアルミニウムの合金でも、本来はFCCの核が発生すべき組成領域でも、まず準安定なBCCの核が発生することを明らかにしました。このように、原子レベルで見ると、古典理論では表現できない局所的な特異現象がいろいろ起きていることが明らかにになっています。

PF法は非平衡過程におけるさまざまなパターンを表すのに非常に適した手法です。場の中で界面が動いて複雑な形状ができるときに、秩序変数（オーダーパラメータ）の分布の時間的発展を見ることで複雑な形状を再現します。例えば、デンドライド生成の過程では、系の固相を１、液相を0として、秩序変数の時間発展を解いていけば、その値の分布が複雑な組織を表現します。時間発展は系の自由エネルギーが常に減少するように変化するので、原則的にはこれに基づいて解きます。

PF法を使って、デンドライドの競合成長を見ると、従来考えられてきたことと違うことも見えてきました。普通、BCCやFCCの金属では＜100＞方位に優先成長します。温度勾配と＜100＞が平行な図２の緑のデンドライトは、傾いた赤いデンドライトに勝つと教科書に書かれていますが、必ずしもそうでないことがわかりました。

デンドライドの3次元競合成長もスパコンを用いた大規模解析によりシミュレートすることができます（図3）。また、流体と拡散場を連成して解くことで、未解明なさまざまな現象を再現できるようになりました。例えば、デンドライドができることで液相の流れがどう変わるかが現在議論されていますが、これもPF法でデンドライドを生成した後で流体計算して導き出される透過率を用いた解析によって明らかにされようとしています。

MD法およびPF法による研究結果を紹介してきましたが、超大規模計算ができるようになったために、MD法で出てきた結果を初期状態として直接PF法で解くことができるようにもなっています。異なるスケールの計算手法がカバーできる範囲が重なりつつあるので、マルチスケール解析の概念が大きく変わってくるでしょう。

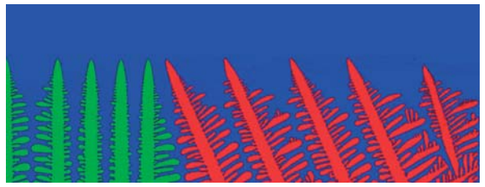


図2　デンドライトの2次元競合成長

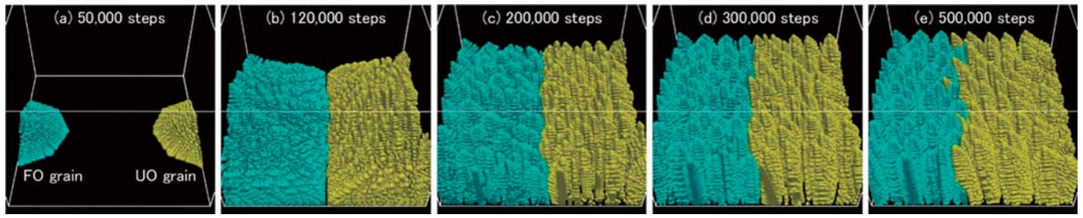


図3　デンドライトの3次元競合成長（Al-Cu合金）

参考文献：[1] T. Takaki, et al.; J. Crystal Growth, 442, 14 (2016). [2] Y. Shibuta, et al.; Nature Communications, 8, 10 (2017).
[3] M. Ohno, et al.; Phys. Rev. E, 96, 033311 (2017).

連 名 者：高木知弘（京都工芸繊維大学）、大野宗一（北海道大学）、S. K. Deb Nath・毛利哲夫（東北大学）

関連 Web　http://www.mse.t.u-tokyo.ac.jp/
http://www.cmd.kit.ac.jp/

ポスター発表

今回のシンポジウムでは、ポスター発表の分類を研究領域とせず、基礎研究から応用研究までを段階的に分類しました。
PD:Post deadline
ESICMM(磁性)、TIES(電子)、ESICB(触媒・電池)、ESISM(構造)

	課題名	代表者	所属 元素戦略研究拠点
	産業界の挑戦		
1	大型研究施設を駆使した電気自動車用リチウムイオン電池の解析	今井英人	日産アーク
2	高エネルギー X 線を用いた車載向けリチウムイオン電池の反応分布オペランド観測	山重寿夫	トヨタ自動車
	社会実装を目指す応用研究		
3	自動車排ガス浄化触媒の *Operando* 計測	朝倉博行	京大
4	微量白金の複合化による触媒機能の向上とXAFS 法を用いた作用機構の検討	佐藤勝俊	京大
5	低温で高活性なアンモニア合成新触媒で見出した触媒粒子のアンカー結合	阿部　仁	KEK 物構研
6	オプトエレクトロニクスへの応用を指向した全フッ素化リレン化合物の合成研究	椴山儀恵	分子研
7	SPring-8 NIMS ビームラインの回折分野の元素戦略に関わる現状	坂田修身	NIMS
8	軽元素材料による超伝導デバイス開発	山本浩史	分子研
9	長寿命ペロブスカイト型太陽電池の開発	白井康裕	NIMS
10	酸化物イオンの電荷補償を利用した高エネルギー密度電池材料	藪内直明	東京電機大
11	In-situ 放射光回折実験による超微細粒を有する金属材料の変形機構解明	足立大樹	兵庫県立大
12	新たな固体電解質群としての “錯体水素化物” ー高速陽イオン伝導の学理探求と次世代電池デバイスへの実装ー（PD）	折茂慎一	東北大
	機能理解のための先端解析		
13	大気圧光電子分光と実用システムオペランド計測	高木康多	SPbing-8/分子研
14	全反射高速陽電子回折（TRHEPD）による表面原子配列の精密決定	望月出海	KEK 物構研
15	放射光ナノビームによる磁気イメージングと局所磁性解析への応用展望	豊木研太郎	SPring-8
16	高保磁力 Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の放射光解析	岡﨑宏之	SPring-8
17	材料内部の非破壊・高精細解析のための大型放射光 X 線 CT 技術	竹内晃久	SPring-8
18	SACLA/SR の相補的利用による超高速光反応の追跡と人工光合成反応への応用	野澤俊介	KEK IMSS
19	量子ビーム実験・構造モデリング・現代数理学の融合による乱れた構造に潜んだ秩序の抽出:宇宙実験との協奏へ向けて	小原真司	NIMS
	極限環境での新素材探査		
20	高温高圧下の物質中の水素を見るツール「超高圧中性子回折装置 PLANET」	服部高典	原研
21	高圧力を活用した新規金属水素化物の探索ー放射光 X 線と中性子を利用した構造研究ー	町田晃彦	量研
	学理の追究（物質）		
22	量子ビームを用いた外場制御下における磁気スキルミオンの観測	山崎裕一	NIMS
23	グラフェンー金属接合デバイスのマルチプローブ観察：界面の構造と磁性	雨宮健太	KEK 物構研
24	モット絶縁体 Sr_2IrO_4 の磁気相関超高速ダイナミックス	田中良和	理化学研究所
25	ワイル磁性体：トポロジーを用いた新しい機能性磁性体の開発	中辻　知	東大 物性研
26	鉄系超伝導体における結晶構造・磁性と超伝導の関係 –圧力下で得られた新たな知見–	山浦淳一	東工大
27	Y_2Cの 2次元エレクトライド電子状態と磁気的性質	堀場弘司	KEK物構研
28	鉄系高温超伝導体 $^{154}SmFeAsO_{1-x}D_x$ の合成と中性子回折	飯村壮史	東工大
29	X 線吸収分光で観る溶液中触媒種の分子構造	高谷　光	京大
30	光触媒作用をもつアナターゼ型 TiO_2 表面に誘起される機能解析：電子状態と表面構造	湯川　龍	KEK物構研
31	ユビキタス金属錯体を触媒とする酸素発生反応	正岡重行	分子研
32	全固体リチウムイオン電池向け新規電解質探索	中山将伸	名工大院工/NIMS
33	Mg 基 LPSO 相の強化機構の X 線非弾性散乱による起源解明の研究	細川伸也	熊本大
34	$Sm(FeCo)_{12}$エピタキシャルおよび高配向多結晶薄膜の構造と磁性（PD）	小川大介	NIMS
	学理の追究（計算・データ）		
35	相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計	中井浩巳	早大
36	*in silico* スクリーニングによる新規窒化物半導体の探索と実験による実証	大場史康	東工大
37	アト秒パルスレーザーを用いた固体光応答の第一原理シミュレーション	矢花一浩	筑波大
38	「京」によるネオジム磁石組織界面の第一原理計算	合田義弘	東工大
39	内殻電子の絶対束縛エネルギーの計算手法開発とシリセンの構造決定	尾崎泰助	東大物性研

福山秀敏	東京理科大学 元素戦略Pj運営統括会議（幹事代表）
広沢　哲	磁性材料研究拠点(ESICMM)/拠点長 NIMS
山田淳夫	触媒・電池材料研究拠点(ESICB)/副拠点長 東大/京大
真島　豊	電子材料研究拠点(TIES)/グループリーダー 東工大
落合庄治郎	構造材料研究拠点(ESISM)/副拠点長 京大
中村哲也	SPring-8/副主席研究員
金谷利治	J-PARC/MLFディビジョン長
山田和芳	KEK-PF/物構研所長
折茂慎一	東北大学金属材料研究所/教授
鈴木博之	東京大学物性研究所/シニアURA
横山利彦	自然科学研究機構分子科学研究所/教授
伊藤　聡	情報統合型材料研究拠点(MI^{2}I)拠点長 NIMS
常行真司	幹事 計算物質科学研究センター センター長（東大物性研/東大理）
古宇田光	幹事・事務局 計算物質科学研究センター シニアURA（東大物性研）
林　里沙	事務局 文部科学省研究振興局参事官 （ナノテクノロジー・物質・材料担当）付
西村慎也	事務局 文部科学省研究振興局参事官 （ナノテクノロジー・物質・材料担当）付
堀口嘉樹	事務局 文部科学省研究振興局参事官 （ナノテクノロジー・物質・材料担当）付

文科省元素戦略プロジェクト 13年間のPDを務めて

元素戦略プロジェクト
＜研究拠点形成型＞PD
澤岡　昭
大同大学名誉学長

文部科学省が実施する元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞では、プロジェクトのスムーズな進行のため、文科省と研究機関との調整役としてPD（プログラム・ディレクター）が委嘱されています。

文科省の元素戦略プロジェクトは<産学官連携型>として、平成19年度に始まり3年間で計15課題が採用され、それぞれ5年間の研究開発が行われました。これらのPDも務めましたが、最も苦労した点は、科学研究費補助金の公募研究と異なる、プロジェクトの委託研究での研究契約の概念の理解に、拠点代表をはじめ研究者が時間を要した点です。もう一つは、組織改編によって脱退する企業が出たことでした。

平成24年度に10年間の元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>が設置され、4課題が採択されました。本年度が6年目であり、各課題ともに大きな成果を挙げつつある中、第2回中間評価も行われます。拠点型も研究契約の概念の徹底に苦労しましたが、第1回中間評価以降は国の研究開発プロジェクトのお手本になったと自負しています。村井眞二先生と私のPDで始まった拠点型ですが、今後は玉尾皓平先生がPDを担われます。

拠点型では国の大型研究施設の活用が奨励され、平成26年に第1回連携シンポジウムが開催され、本年は3回目です。ポスターセッションには多くの若手研究者の発表が行われ、交流の良い機会になったと考えています。

私の研究者としての原点は、北大大学院生の頃、東大物性研の実験装置を共同利用させて頂いたことです。物性研はもちろん、全国からこられた研究者からご指導頂くことによって、研究はいかにあるべきかについて考える大きなきっかけになりました。未知の大学や研究機関の研究者と交わることがいかに大切かを痛感しています。本プロジェクトが異分野、異文化をもつ機関の研究者と交わる道場になることを期待しています。

元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞ 今後4年間の成果収穫期への期待

元素戦略プロジェクト
＜研究拠点形成型＞サブ PD
玉尾皓平
理化学研究所研究顧問
グローバル研究クラスタ長

10年プロジェクトとして発足した当初からPDを務められた村井眞二先生と澤岡 昭先生がそれぞれ4年目および6年目でご勇退され、筆者がその後のPDをお引き受けすることとなりました。残り4年間という成果収穫期のPDであり、責任重大です。微力ながら気を引き締めて、各拠点との情報交換を密にとりつつ取り組みたいと思います。

4拠点の残り4年間の達成目標は以下のように要約できましょう。特筆すべき成果も出つつあり、今後の取り組みに大いに期待しています。

磁性材料拠点
「2-14-1系Dyフリーネオジム磁石および1-12系RFe_{12}系究極高性能磁石材料の実現」

電子材料拠点
「物質の構造・化学状態の多様性と多存元素の活用およびマテリアルインフォマティックスに基づいた、真に実用に耐える材料の開発」

触媒・電池材料拠点
「自動車触媒のPd、Rh、Ptの減量・代替；二次電池のLi、Co からNa、Feへの代替」

構造材料拠点
「バルクナノメタル化と多彩な変形子の制御・組み合わせによる鉄鋼、Ti、Mg構造材料の高強度/高延性の両立の実現」

元素戦略研究は、単なる課題解決型プロジェクトではなく、サイエンスベースでの学理構築とそれに基づくイノベーション創出・産業応用に繋げる国家プロジェクトです。

最近の産業界の技術革新のスピードには目を見張るものがあります。この国家プロジェクトは産業界から信頼され、尊敬され、期待される存在でなければなりません。そのためにも、各拠点は産業界との情報交換の密度をこれまで以上に高める必要があります。それを通じた、産業応用、社会実装の基盤となるレベルの高い学理の構築と、それに基づいた革新的な物質材料創出に期待しています。