

**元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>・大
型研究施設(CMSI・SPring-8・J-PARC・KEK)
連携シンポジウム 2014**

～大型研究施設を利用した物質・材料研究の課題共有と共創～

◆◆◆ プログラム ◆◆◆

2月28日(金)

(司会：河村麻美(文部科学省))

13:00-13:10 挨拶(文部科学省)

趣旨説明

福山秀敏(東京理科大学 総合研究機構長)

瀧川仁(東京大学 物性研所長)

<各材料領域>

13:10-13:40 O-01 「電子材料領域の目指すものとこれまでの成果」

細野秀雄(東工大元素戦略拠点長)

13:40-14:10 O-02 「構造材料元素戦略研究拠点(ESISM) 現状と課題」

田中功(京大構造材料拠点長)

14:10-14:40 O-03 「永久磁石研究における元素戦略課題と大型研究施設活用研究の現状」

広沢哲(NIMS 磁性材料拠点長)

14:40-15:10 O-04 「触媒・電池材料領域現状と課題」

田中庸裕(京大触媒・電池拠点長)

15:10-15:30 コーヒーブレイク

<各大型研究施設>

15:30-16:00 O-05 「元素戦略スマートツールとしての SPring-8/SACLA」

高田昌樹(理研播磨 副センター長)

16:00-16:30 O-06 「J-PARC の現状と課題」

新井正敏(J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン長)

16:30-17:00 O-07 「元素戦略課題への PF の取り組み～放射光・中性子・ミュオンの相補利用～」

村上洋一(KEK 構造物性研究センター長)

17:00-17:30 O-08 「CMSI(「京」、HPCI) 現状と課題」

常行真司(計算物質科学イニシアティブ総括責任者)

<パネルディスカッション> (モデレーター：常行真司(CMSI))

17:30-18:30 「元素戦略研究における材料拠点と大型研究施設利用のあり方」

<懇親会>

18:30-20:00 懇親会&ポスター(掲示のみ)(会費 4,000 円)

・文部科学省挨拶

3月1日(土)

<各材料領域トピックス>

(電子材料領域)

- 9:00- 9:15 O-09 「マルチプローブによる鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の研究」
平石雅俊(KEK)
- 9:15- 9:30 O-10 「SPring-8におけるNIMS専用ビームラインの現状と元素戦略」
上田茂典(NIMS)
- 9:30- 9:45 電子材料領域議論

(構造材料領域)

- 9:45-10:00 O-11 「強度と延性を両立した構造用金属材料の放射光を利用した組織・変形機構の解析」
辻伸泰(京都大学)
- 10:00-10:15 O-12 「中性子による軽元素の空間分布観察とプロセスその場観察の計画について」
大沼正人(北海道大学)
- 10:15-10:30 構造材料領域議論

10:30-11:00 コーヒーブレイク

(磁石材料領域)

- 11:00-11:15 O-13 「希少元素フリー高性能磁石創製のための放射光ナノ解析」
中村哲也(JASRI)
- 11:15-11:30 O-14 「放射光と中性子を用いた磁性材料の構造解析」
小野寛太(KEK)
- 11:30-11:45 磁石材料領域議論

(触媒・電池材料領域)

- 11:45-12:00 O-15 「蓄電池電極の異常電子物性と新材料開発」
山田淳夫(東京大学)
- 12:00-12:15 O-16 「触媒表面の活性種のXAFSによる構造解析」
宍戸哲也(首都大学東京)
- 12:15-12:30 触媒・電池材料領域議論

<ポスターセッション(元素戦略各材料領域・大型研究施設・一般)>

- 12:30-13:00 ランチ&ポスターセッション ※ランチボックス(会費1,000円)
- 13:00-15:00 ポスターセッション

<CMSI 関連機関>

- 15:00-15:20 O-17 「In situ/オペランド軟X線発光分光による触媒・電池材料の機能解析」
原田慈久(東京大学)
- 15:20-15:40 O-18 「低エネルギー放射光を利用した分子性材料における分子間相互作用の局所解析」
山根宏之(分子科学研究所)
- 15:40-16:00 O-19 「高強度鋼における材料組織学的課題」

古原忠（東北大学）

16:00-16:20 O-20 「電極界面シミュレーションコードの開発とエネルギー変換問題への応用」

杉野修（東京大学）

16:20-16:35 CMSI 関連機関研究領域議論

<全体討議・サマリー>（司会；瀧川仁（物性研））

16:35-17:35 「大型研究施設を利用した物質・材料研究の課題共有と共創に向けて」

17:35-17:45 クロージング（講評：村井 PD／澤岡 PD）

講演 I

2014 年 2 月 28 日(金)

電子材料領域の目指すものとこれまでの成果

東工大元素戦略拠点代表研究者 細野秀雄

[拠点運営のスタンス] 日本の電気・電子産業の GDP は 6.5 兆円で、自動車産業を大幅に上回り、この国の経済を支えている。この領域で使用される材料の重要な元素も多種に亘る。また、この領域にはこれまでも現在も多くの国家プロジェクトが立っており、その金額も多い。このような背景の下で、本拠点ではアカデミアの立場から、これまでとは異なった電子材料の研究実施しようと考えている。すなわち、誘電体、導電体、超伝導体などの物質・材料研究はかなり決まった枠内で実施されてきており、最適化もかなり限界に近づきつつある。そこで本拠点では、伝統的な枠組みを超えたアプローチを実施し、この分野の元素フロンティアの拡大を目指している(図 1)。そのため、既存の枠内での最適化ではなく、新しいコンセプトの物質や視点を大事にした研究を推進する。このようなフロンティアの開拓を、新しい電子材料の実現や希少元素の代替につなげたい。

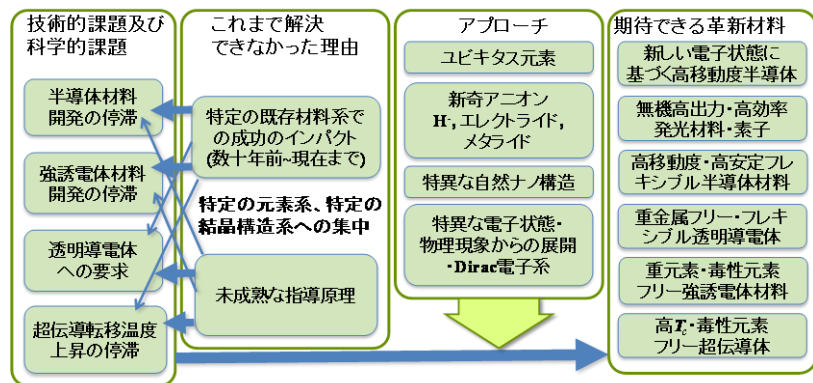


図 1. 電子材料研究の課題と本拠点のアプローチ

[これまでの成果の紹介]

1. 2次元電子化物物

電子がアニオンとして働く結晶を電子化物(エレクトライド)を称している。溶媒和電子の結晶と見なることができる。2003年に $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ というケージ構造をもつ結晶を使って初めて室温で安定な電子化物が実現し、透明伝導、超伝導、そしてアンモニア合成触媒、 CO_2 分解[1]という機能が見出された。2013年には電子アニオンが層間に存在する2次元エレクトライド物質が Ca_2N において見出された。 $1.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と高い電子濃度をもつが、通常の金属よりも桁違いに大きな移動度を示し、2DEGのバルク結晶と見做すことができる[2]。

2. 水素マイナスイオン：酸化物の新しい電子ドーパント

酸化物にはかなりの濃度の水素が存在することが知られているが、その形態は専ら OH (O^{2-} に H^+ が結合した) として捉えられている。近年、水素がマイナスイオンとして安定に存在する場合が幾つか報告されている。鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のフッ素の代わりに H^- をドーパントとするとフッ素の場合の~3倍も固溶域が拡大し、 Te に2ドーム構造が見出された[3]。そして、ミュオン、中性子(弾性、非弾性)、X線という放射光を有効に駆使することで、2ドーム構造の両端に2つの性格の異なる反強磁性相が存在することが明らかになった[4]。

3. 酸素酸塩の強誘電体：非ペロブスカイト[5]

強誘電体はペロブスカイトを母体として、金属イオンの種類と割合を変えることで材料探索がおこなわれてきた。ここでは SiO_4 四面体が1次元に繋がったシリケート結晶 Bi_2SiO_5 が鎖のねじれに起因した強誘電性を示すことを見出した。このタイプの誘電体は高温で酸素イオン電導を示さない高誘電体が必要とされるパワーエレクトロニクスに応用には有望かもしれない。

Ref.[1] Toda et al. Nat.Comm.4,2378(2013).[2] Kimoon et al. Nature 494,336(2013).

[3]Iimura et al. Nat.Comm.3,943(2012).[4] Hiraishi et al. Nat.Phys. in press.

[5] Taniguchi et al. Angew.Chem.Int.Ed. 52,8088(2013).

構造材料元素戦略研究拠点(ESISM) 現状と課題

京都大学・構造材料元素戦略拠点 田中 功

構造材料では、「変形と破壊」の現象を正しく理解し、それを設計寿命までの確に制御することが求められる。特性としては、「強さ」と「ねばさ」を両立させることが、本質的に重要である。変形への抵抗である「強さ」(強度)は部材の小型化・軽量化を可能とし、破壊への抵抗である「ねばさ」(延性, 靱性)は、部材の信頼性を向上させる。しかし、図1に示すように、一般に「強さ」と「ねばさ」は、トレードオフの関係にある。この固定概念を打破し、「強さ」と「ねばさ」を具備する「究極の特性」へのブレーク・スルーを、電子、原子のスケールからマイクロメートルに及ぶ組織制御によって達成すること。そのために構造材料のフロンティアを、電子論と最先端の計測技法という新しいツールを駆使して開拓することが、本拠点の目指すところである。そのために、金属やセラミックスといった領域を超えた徹底的な基礎研究を通して、学問の深化や新しい概念の構築に貢献すること。その成果の産業応用への展開に貢献すること。そして、わが国の持続的発展のために、次世代を担う強力な若手人材を育成することの3点を強く意識した活動を行っている。構成メンバーを図2に示す。

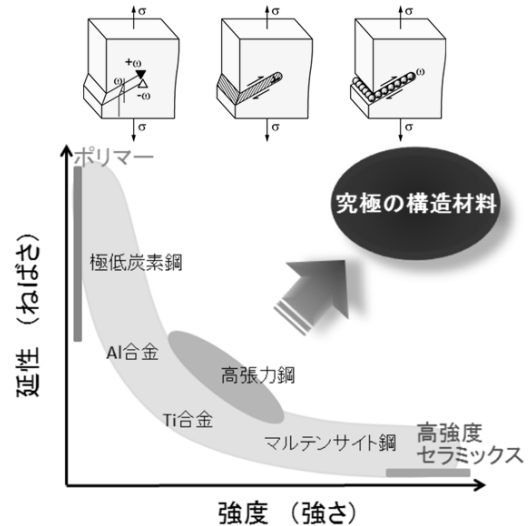


図1 格子欠陥の的確な制御により、究極の構造材料創出をめざす

電子論グループでは、実験グループとの共通言語のもとで的確に課題を設定し、それを解決するための最先端計算手法の開拓を進め、実験グループとの密接な連携研究を進めている。また、スパコン「京」CMSI 戦略第2分野重点課題として、鉄など構造材料の粒界・界面についての大規模な第一原理計算を進めている。

解析評価グループでは、最先端の高分解能電子顕微鏡法および収差補正走査透過電子顕微鏡法を活用し、「強さ」と「ねばさ」の根源となる転位、粒界・界面などのナノ構造の情報を獲得している。また SPring8 に小角散乱検出器を、J-PARC の TAKUMI に加工熱処理シミュレーターを設置し、材料製造プロセスにおける組織形成過程の解明に向けた解析研究を進めている。

材料創製グループでは、鉄鋼材料、非鉄金属材料、セラミックス材料、コーティングなどを対象に、電子論や解析評価の研究対象を的確に設定することに貢献するとともに、これらの結果を活かした先端材料創製研究を進めている。

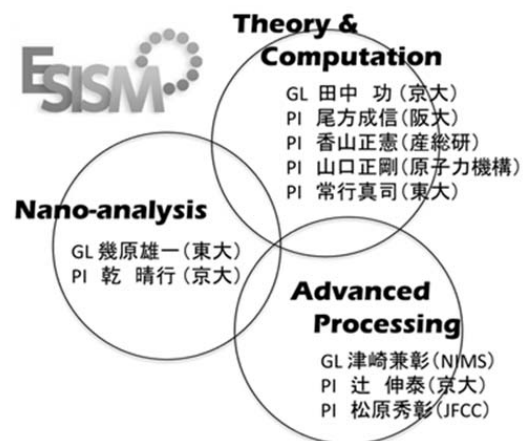


図2 ESISMの構成メンバー

永久磁石研究における元素戦略課題と大型研究施設活用研究の現状

物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点 広沢 哲

元素戦略磁石材料研究拠点(Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials; ESICMM)は、希少元素を用いない永久磁石材料の研究開発を遂行し、磁性材料研究の工学的基盤となる材料科学の深耕と人材育成を目指している。現在の人員構成と個別の研究内容は拠点 URL(1)に掲載されている。

ハイブリッド自動車などに大量に用いられる磁石材料の元素戦略を考える場合、第一になすべきことは、Nd-Dy-Fe-B 系磁石材料の Dy 使用量をゼロにすることである。第二には、Nd 以外の軽・中希土類元素 La, Ce, Pr, Sm などを使用した磁石材料を適度な規模で使用し適正な資源バランスを実現できるよう、新規材料として開発すること、第三には Nd-Fe-B を凌駕する磁気物性値を備え、かつ、希少元素使用を避けた新規材料の存在可能性を理論的に見極め、可能な限り実現することである。これらを推進するには、材料系を問わない多階層のサイズ領域で組織解析や磁性計測ができるマルチスケール・マルチアスペクト解析、および、理論計算により保磁力などの材料特性を十分な精度で予測できる手法の開発が必要であり、それぞれを種々の研究課題のレイヤで利用できる研究プラットフォームとして確立することが有効であると考えられる。

ESICMM では「先端解析・計測プラットフォーム」、および、材料組織予測を含む保磁力理論研究プラットフォームとしての「磁石シミュレータ」の構築を掲げ、理論、計測解析、材料創製の各グループ間の連携研究を推進している。前者には、量子ビームを用いた結晶及び磁気構造解析 (JASRI/SPring-8, KEK/PF, J-PARC) が含まれ、XMCD 計測による元素選択的磁化測定と磁区解析、高温環境下での in-situ 構造解析とプロセス解析、中性子散乱および回折による磁気物性値ならびに構造の解析などを遂行している。これらの研究は、磁性電子論、保磁力理論、材料組織制御に必須の生成自由エネルギーや状態図等のデータ基盤整備、フェーズフィールド・シミュレーションなどの基盤的研究とも連携している。また、磁石シミュレータには、大規模マイクロマグネティックス・シミュレーションによる組織と保磁力の関係の計算実験的解析、および、界面などの複雑構造における電子状態の第一原理計算に基づく磁気異方性やキュリー温度などの磁気物性値の予測や粗視化に伴う原子スケールから連続体のシミュレーションとの連結手法の研究などが含まれ、その一部を理研「京」等のスーパーコンピュータを用いて実行している。

ESICMM が緊急の課題として注力している Dy フリーNd-Fe-B 磁石の開発テーマでは、NIMS の宝野らの解析チームが 3DAP で組成解析した結果等に基づき強磁性と予測した Nd-Fe-B 焼結磁石中の厚さ約 2nm のアモルファス粒界相に対して、JASRI の中村らのチームがその磁性を軟 X 線 MCD により粒界破断させた試料を用いて計測し、キュリー温度および Fe 当たりの磁気モーメントが主相よりも低い強磁性相であることを解明し、さらに宝野チームがこの粒界相を非磁性化することがさらなる高保磁力化の決め手となることを示す、などの成果が得られているほか、粒界部に極微量生成する副相の生成量の温度変化、スピン波分散による主相の交換スティフネス、など、従来の手法では得られなかった情報が大型研究施設の活用により得られてきている。

[1] <http://www.nims.go.jp/ESICMM/>.

触媒・電池材料領域現状と課題

京大院工、京大 ESICB 田中 庸裕

「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」が掲げるミッションは、1) 電子論が主導する希少元素を用いない触媒材料・二次電池材料の創出、2) 触媒・電池における複合・複雑系の界面現象の科学の深化とそれに伴う、新機構、新概念、新法則の発見と創出、3) 触媒・電池分野で世界を先導し続ける為の次世代人材の養成、の3点である。ターゲットとなる主な元素は、触媒においては、白金族の Pt、Pd、Rh であり、これらの白金族ナノ金属粒子を固体上に展開した担持触媒であり、これらの金属使用量を減量あるいは白金族元素を汎用元素に置換し、触媒パフォーマンスを下げること無く更に向上させることを目的としている。一方、二次電池に関しては、ゲスト Li がターゲットとなっている。現行のリチウムイオン電池を凌駕するナトリウムイオン電池を開発することが中心課題である。

担持触媒においては、ナノ粒子のモルフォロジー、小分子活の活性化やその活性サイト、担体とナノ粒子との相互作用、高温下/触媒条件下のナノ粒子のダイナミクス等を詳細に調べる必要がある。すなわち、固体上でのナノ粒子と吸着分子の幾何学的情報ならびに電子状態を理論/実験の双方からキャラクターゼーションすることが重要である。理論計算科学では、最終的には、金属酸化物表面上の数 10~数 1000 の原子からなるナノ粒子に対して、化学的精度の電子状態計算をせねばならない。現状では、数原子からなるモデル粒子と担体との相互作用を調べている状態であり、計算手法の開発も含め更なる飛躍が望まれる。実験的には、X 線吸収スペクトルが最も有効である。固体表面のナノ粒子と吸着小分子の相互作用に関しては、中性子あるいは X 線の非弾性散乱スペクトルが有効な手段であると考えている。

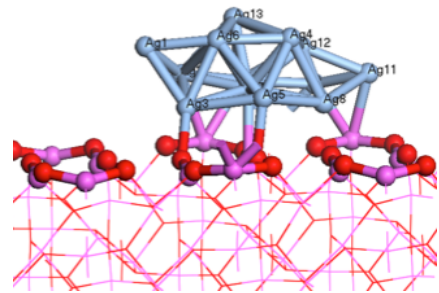


図1 θ -アルミナ上での Ag₁₆ クラスタモデル

二次電池においては、正極・負極物質の探索/設計、電解質溶媒の設計/開発、電極-溶媒界面での化学現象の解明が研究課題となる。電解質溶媒、あるいは、電極-溶媒界面でのダイナミクスにおいては、例えば、リチウムイオン電池の負極近傍で生じる溶媒分子の重合といった SEI 膜形成の初期過程が、CP(Car-Parrinello)-MD 法により一部解明された。また、重合過程をパラメ

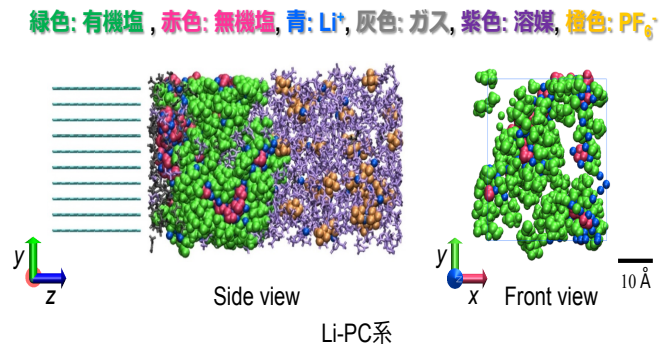


図2 Li-PC 系の SEI 膜シミュレーション

タ化した MC-MD 法により、SEI 膜が初めて再現された。ゲストイオンの移動過程には中性子散乱が、SEI 膜の組成を調べるには硬 X 線による XPS が、さらに、充放電による中心元素の酸化還元挙動には X 線吸収スペクトルが、重要な役割を果たす。

元素戦略スマートツールとしての SPring-8/SACLA

理化学研究所 放射光科学総合研究センター 高田昌樹

放射光施設は、単なる高輝度 X 線の光源としての時代は終り、ナノビーム集光によるナノアプリケーションが主流となった。新設の施設はもとより、既存の施設も、光源の低エミッタンス化への動きが加速している。SPring-8 も 2013 年に 3.6nmrad から 2.4nmrad へと高度化し、地盤の固さに担保された、世界一安定で使いやすい低エミッタンス光源の地位を堅持している。一方で、光を創る光学系でも、大阪ミラーと呼ばれる超平滑ミラーの開発により 7nm を切るビームサイズを実現し [1]、現在は、2 本の共用ナノビームラインで 100nm の放射光の蛍光分析、XAFS、XMCD などについて、ルーチン利用が行われている。この SPring-8 でのナノアプリケーションの先駆けとなったのが、ビームサイズに起因する時間分解のボケを避けるため「ナノビーム(100nm)と時間分解(40ps)の統合」したピンポイント構造計測法の開発である[2]。

元素戦略では、既存の硬 X 線ナノビームラインに加えて軟 X 線ビームラインのナノビームライン化を行い、 $\Phi 100\text{nm}$ ビームによる、磁石材料の元素別、組織別ナノ磁気解析を進め、磁石材料の粒界相の構造磁性の解明等に取り組む準備が完成間近である。その他にも、トヨタビームライン、燃料電池用触媒、Li イオン電池の開発のための産学専用ビームラインが建設されるなど、SPring-8 は、科学技術イノベーションを支援するスマートツールとして地位を確保している。

講演では、SPring-8 でのナノアプリケーション、時分割計測、SACLA でのフェムト秒計測の現状を、元素戦略の研究例を含めて紹介し、SPring-8/SACLA の元素戦略スマートツールとしてのさらなる活用について議論の端緒としたい。

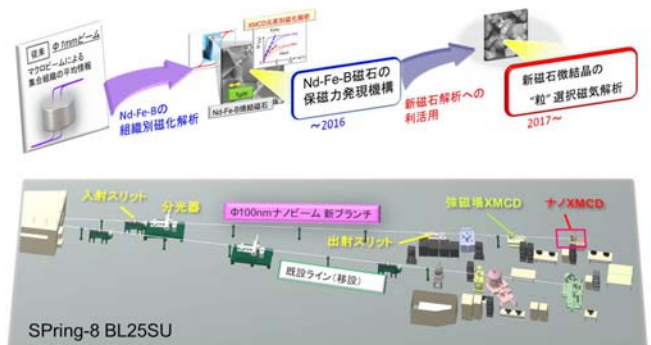
文献

[1] Nature Physics, 6, 122 - 125 (2010)

[2] Appl. Phys. Express, 1, 045001 (2008)



軟 X 線ナノ磁気解析のためのナノビームライン建設
 $\Phi 100\text{nm}$ ビームによる、磁石材料の元素別、組織別ナノ磁気解析



J-PARC の現状と課題

日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 新井 正 敏
総合科学研究機構 東海事業センター 藤井 保彦

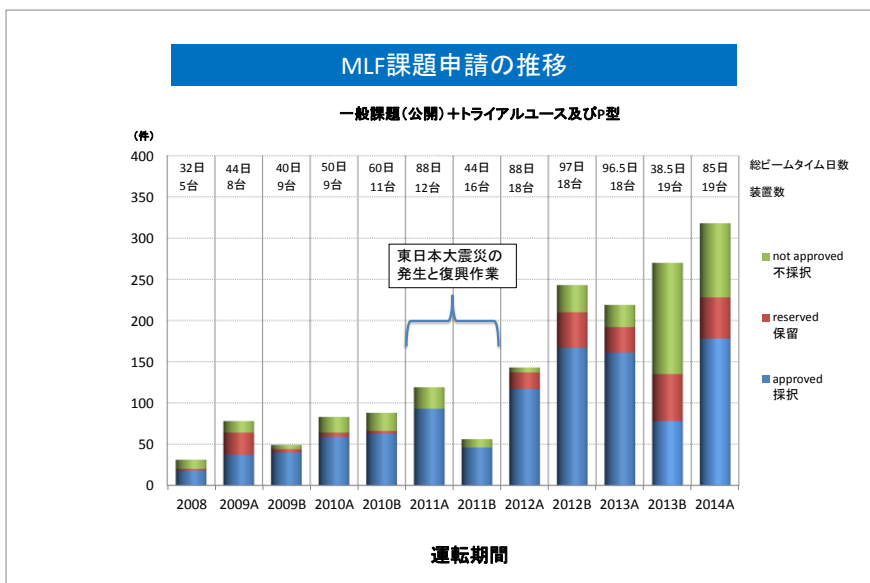
J-PARC は、素粒子・原子核研究分野のためのニュートリノおよびハドロン実験施設と、物質・生命科学研究分野のための物質・生命科学実験施設 (MLF) から構成されている。これらの施設では、大強度陽子加速器の陽子ビームが作り出す各種の 2 次ビームを利用して研究を行っている。MLF では、400MeV 線形加速器、3GeV シンクロトロン の 2 台の加速器により世界最高強度となる 1 MW 陽子ビームを利用してパルス中性子、パルスミュオンを生成し、これまでにない高い精度での観測が可能になる。中性子においては 23BL 中すでに 21BL に実験装置が建設され、18 台の装置が利用に供されている。内 7 台は共用 BL として運営されている。一方、ミュオンにおいては、2 つのチャンネルがすでに共同利用に供されており、さらに 1 つが試験運転中、もう 1 つが建設中である。

2008 年の初ビーム以来、震災、ハドロン事故による 2 度の長期シャットダウンがあったものの、加速器パワーは順調に増強され、それに伴って利用課題数、利用者数が右肩上がりが増加しつつある (下図参照)。事故前の 2012 年度 (A+B 期) においては、一般課題が年間 400 件、利用者数 760 人であったが、2014 年度にはこの約 1.5 倍になるものと予想される。利用者の 50% は大学関係者であり、産業界、海外からの申請はともに 10% 程度である (2014A 期)。

MLF は昨年 のハドロン事故から 9 カ月経ったこの 2 月に運転再開したが、事故直前と同じ 300kW のパワーで運転を行っており、夏休み以降には 500kW 以上のパワー増強を計画している。

「元素戦略」課題については、一般課題枠とは別途に特別枠を設け、共用 BL については 2012B 期より、設置者 BL (JAEA, KEK) では 2013A 期から運用を開始した。各拠点の計測班に対して MLF スタッフをアドバイザーとして割り当て、MLF での実験課題の検討、課題申請のアドバイスをを行っている。これにより、実験技術的にもよく検討されたレベルの高い課題が各拠点から MLF に寄せられつつある。近い将来、一般課題とも十分競争できる課題が各拠点から提案されることになり、元素戦略の特別枠は不必要になるかも知れない。しかしまだ、

プロジェクトは始まったばかりで、目に見える問題点はないように思えるが、一般課題と異なり、特殊な試料環境装置の持ち込みによる実験も予想される。これに対して施設側が如何に対応すべきか、あるいは、拠点と施設間の協力、分担を如何にすべきか検討する課題が出てくることが予想される。



元素戦略課題への PF の取り組み～放射光・中性子・ミュオンの相補利用～

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造物性研究センター、村上洋一

大学共同利用機関法人・高エネルギー加速器研究機構（KEK）は、加速器を使って基礎科学を推進する研究機関で、その中で物質・生命科学の研究を行う部局が、物質構造科学研究所（IMSS）である。この IMSS の中に、放射光・中性子・ミュオン・陽電子という複数の量子ビームを相補的に利用して、先端的研究を推進する構造物性研究センター（Condensed Matter Research Center: CMRC）がある。元素戦略研究の電子材料分野と磁性材料分野においては、CMRC のメンバーが Principal Investigator として参画している。一方、触媒・電池材料領域および構造材料領域の研究においても、一般の共同利用実験として研究を推進して頂いている。

○放射光科学研究施設（Photon Factory）：KEK・IMSS の放射光科学研究施設では 2 つの加速器リング（PF と PF-AR）を持っている。PF は 2.5 GeV で、PF-AR は 6.5 GeV の加速エネルギーで運転されているため、PF では低エネルギー、PF-AR では高エネルギーの放射光を利用した研究を行っている。本元素戦略研究では、特に、精密構造解析を迅速に行うことができる 2 次元イメージングプレートを装備した構造解析装置が設置されている PF のビームライン BL-8A, 8B を多用している。今年度、高エネルギー X 線を用いた構造解析用回折計を PF-AR に整備した。また放射光を利用すると結晶構造だけでなく、電子構造に関する情報も得ることができる。PF のビームライン BL-2C, 13A, 16A, 28A/B ではバルク試料だけでなく薄膜・人工格子試料の表面・界面での電子状態を、光電子分光や軟 X 線発光・吸収分光などを利用して精密に調べている。

○中性子科学研究施設（KENS）とミュオン科学研究施設（MUSE）：これらの施設では、世界最強強度の中性子及びミュオンを利用して、放射光では調べにくい磁気構造、水素の状態、さらには結晶構造や磁気構造の励起状態などを明らかにする研究を行っている。特に MUSE では、元素戦略研究を行う新たなビームラインの整備も進めつつある。

放射光・中性子・ミュオンの相補利用で得られた今年度の成果の 1 つは、鉄系超伝導物質 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{H}_x)$ の構造と磁性の研究である。本系で水素置換濃度 x が 0.4 を超える領域で、微細な構造変化を伴う新たな磁気秩序相が現れることを発見した。この磁気秩序相の存在は、新たな超伝導機構解明の有力な手がかりとなることが期待されている（Nature Physics 掲載予定）。



KEK/IMSS における放射光科学研究施設・中性子科学研究施設・ミュオン科学研究施設（下段）と元素戦略研究で主に用いられるビームラインに設置された実験装置（上段）。

CMSI（「京」、HPCI）現状と課題

東大物性研¹、東大院理² 常行真司^{1,2}

計算物質科学イニシアティブ（Computational Materials Science Initiative, 以下 CMSI）は、スーパーコンピュータ「京（けい）」の戦略利用と計算物質科学の分野振興を目的として、東京大学物性研究所、自然科学研究機構分子科学研究所、東北大学金属材料研究所を中心に作られたネットワーク型組織である[1]。

CMSI には物性科学、分子科学、材料科学の研究者が数多く参加し、「新量子相・新物質の基礎科学」「次世代先端デバイス科学」「分子機能と物質変換」「エネルギー変換」「マルチスケール材料科学」の 5 領域で、京を利用した 7 つの課題研究を実施している。また計算科学に関する研究会、実験家や企業研究者を交えた研究会、若手人材育成のための遠隔講義、並列計算技術やソフトウェアの講習会、ソフトウェア開発支援など、分野振興に向けた様々な試みを行っている。

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>に関しては、プロジェクト開始前から WG を立ち上げ、計算科学が果たすべき役割についての検討を続けてきた。現在は CMSI 関連研究者が 4 拠点に数多く参加しているほか、4 拠点に共通する計算物質科学の基盤的シミュレーション手法の検討と普及活動を行っている。

わかりやすい活動の例としては、計算物質科学のアプリケーションソフトのポータルサイト **MateriApps** を 2013 年に開設し、無償、有償を問わず、ソフトウェアの情報を集積している。そこでは新規参入者や実験研究者、企業研究者など幅広いユーザの利活用を助けるため、計算目的からソフトウェアを検索する機能を充実させ、あわせて国内開発のいくつかのソフトウェアについて、開発者と利用者のコミュニケーションを図るためのフォーラムを提供している。材料開発には今までに無い様々な新手法の開発が必要である。小さな研究グループ内の利用のみにとどまっていたソフトウェアが広く活用されることで、そういった新手法のソフトウェア開発が容易になること、元素戦略のニーズに合わせたソフトウェア開発が加速されること、また若いソフトウェア開発者の評価につながることも期待され、この趣旨に賛同した研究者が新たにソフトウェアのソースコード無償公開に踏み切った例も出始めている。

文献

[1] CMSI ホームページ <http://cms-initiative.jp/>

[2] MateriApps ホームページ <http://ma.cms-initiative.jp/>

講演Ⅱ

2014年3月1日(土)

マルチプローブによる鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の研究

KEK 物構研¹、東工大応セラ研²、総研大³、東工大元素センター⁴、SPring-8⁵、関学大理工⁶
平石雅俊¹、飯村壮史²、小嶋健児^{1,3}、山浦淳一⁴、平賀晴弘¹、池田一貴¹、
Ping Miao^{1,3}、石川善久¹、鳥居周輝¹、宮崎正範¹、山内一宏¹、幸田章宏^{1,3}、
石井賢司⁵、吉田雅洋^{5,6}、水木純一郎⁶、門野良典^{1,3}、熊井玲児^{1,3}、神山崇^{1,3}、
大友季哉^{1,3}、村上洋一^{1,3}、松石聡⁴、細野秀雄^{2,4}

KEK 物構研は、放射光、中性子、ミュオン、低速陽電子という 4 つの相補的なプローブを有する研究所であり、各プローブの特徴を生かした協奏的な研究が推進されている。マルチプローブ利用の研究として我々は、本来磁性を持つ鉄と水素という、超伝導に似つかわしくない物質、水素陰イオン置換鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の物性の解明に取り組んでいる。この物質の最大の特徴は、水素置換量 x に対して超伝導転移温度 (T_c) が、 $x = 0.2$ 付近を谷とする 2 つの T_c ドームを形成することである[1]。 T_c の最大値は高ドーパ側側の T_c ドーム (SC2) における 36 K であり、低ドーパ域側側よりもおよそ 10 K 程度高い事から、その超伝導機構の解明により更なる T_c の向上への手がかりを秘めた物質として注目されている。我々は、SC2 の起源に関する知見を得るため、3 つのプローブ (1. 中性子、2. ミュオン、3. 放射光) を利用し、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の高ドーパ域における同一の粉末試料を用いた実験を行い、以下の事を明らかにした[2]。

1) 中性子: J-PARC の S-HRPD (BL08) と NOVA (BL21) を用いた中性子散乱実験により、 $x = 0.51$ と 0.45 の試料において、長距離反強磁性磁気秩序の形成に伴う磁気ブラッグピークを観測した。また、その磁気構造が $x = 0$ の母相とは異なっていることを明らかにし、磁気転移温度や磁気モーメントの大きさを決定した。

2) ミュオン: J-PARC MUSE に設置された DQ1 スペクトロメータを用いて横磁場ミュオンスピントロニクス (μSR) 実験を行い、磁気転移温度の x 依存性や磁性相の体積分率の温度依存性を決定した。また、 $x = 0.45$ の試料における高時間分解能 μSR により、磁性相の内部磁場に関する情報を得た。

3) 放射光: KEK-PF BL-8A/8B での粉末 X 線回折実験により、 $x = 0.45$ の試料において極めて小さなピークのブロードニング、及び、格子定数の異常な振る舞い (c 軸長のアップターン) を見いだした。また、 $x = 0.51$ 試料においては構造相転移を見いだし、その新規構造を決定した。

講演では、各プローブでの実験結果の詳細について報告し、マルチプローブにより明らかになった $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の高ドーパ域における相図から、超伝導ドームとの関係について考察を行う予定である。

文献

[1] S. Iimura *et al.*, Nat. Commun. **3**, 943 (2012).

[2] M. Hiraishi *et al.*, in preparation.

SPring-8 における NIMS 専用ビームラインの現状と元素戦略

物質・材料研究機構 高輝度放射光ステーション 上田茂典

SPring-8 内に設置されている物質・材料研究機構(NIMS)専用ビームライン BL15XU[1,2]では、物質材料研究に必要な結晶構造解析と電子状態解析を目的とした実験装置が導入されている。BL15XU の構成は、リボルバー型アンジュレータ、液体窒素間接冷却式の Si 二結晶分光器、高分解能チャンネルカット結晶分光器、高次光除去ミラー、X 線集光ミラーからなる[2]。実験の用途に応じてそれぞれの光学素子を切り替えて使用することができるように整備されている。実験ハッチ 1 には、結晶構造解析のための高分解能粉末 X 線回折装置、薄膜試料用の 8 軸 X 線回折装置が導入されている。実験ハッチ 2 には、電子状態解析のための硬 X 線光電子分光装置が導入されている[3]。

電子状態研究における光電子分光法のメリットは価電子帯における電子状態密度を反映したスペクトルが得られる点にある。しかしながら従来の真空紫外光や軟 X 線を用いた光電子分光では、光電子の固体中での平均自由行程が短いため、バルクとは異なる表面電子状態を反映したスペクトルを観測してしまうことがあり、物質材料が示すマクロな物性と光電子分光法による解析結果とに相違が生じる結果を与えてしまうことがあった。一方で、硬 X 線光電子分光法では、光電子の固体中での平均自由行程が従来の手法に比べて長くなるためバルクの電子状態の観測が可能となった[4]。このバルク敏感性、言い換えれば表面鈍感性により、試料の清浄表面を得ることが難しい材料についても電子状態の解析を行うことができるようになった[3]。講演では、NIMS ビームラインの紹介と、電子状態解析のツールとして普及してきた硬 X 線光電子分光法の紹介と機能性材料研究の現状と将来展望について紹介する。

References

- [1] <http://www.nims.go.jp/webram/index.html>
- [2] S. Ueda *et al.*, AIP Conf. Proc. 1234 (2010) 403.
- [3] S. Ueda, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 190 (2013) 235.
- [4] Y. Takata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 547 (2005) 50.

強度と延性を両立した構造用金属材料の放射光を利用した組織・変形機構の解析

京大構造材料元素戦略拠点 (ESISM) 1、京大工 2、京大院工 3、兵庫県立大工 4、JASRI⁵
辻 伸泰^{1,2}、松本晃英³、陳 美伝³、柴田暁伸^{1,2}、寺田大将^{1,2}
足立大樹⁴、宮澤知孝⁵、佐藤眞直^{1,5}

究極の構造材料とは、高い強度（強さ）と延性・靱性（のび、ねばさ）を併せ持つ材料であるが、材料の強度と延性・靱性は通常互いにトレード・オフの関係にあり、両立は難しい。いくつかの材料でこれらを両立させる手法が提案されているが、その基礎的機構が明らかでないため、材料開発に直結しにくい。我々は構造材料において強度と延性・靱性を両立させることのできる機構の解明を目的に、Spring-8 の放射光や J-PARC の中性子回折を活用した実験を開始している。本発表では、変態誘起塑性 (Transformation Induced Plasticity: TRIP) 現象の基礎を目的とした放射光実験の成果を紹介する。

TRIP 現象は変形誘起マルテンサイト変態によりもたらされる。変形誘起マルテンサイト変態では、バリエント選択則が働き、特定のマルテンサイトバリエントが優先的に生成して、そのことが強度と延性に影響を与えている。変形誘起マルテンサイト変態におけるバリエント選択則に関しては、これまでにいくつかのモデルが提案されているが、多結晶材でのバリエント選択則については十分な理解が得られていない。これは引張変形中の多結晶体における局所的な応力場が、平均的な外部応力とは異なる不均一なものであることに起因していると考えられる。そこで本研究では、放射光 X 線回折による局所応力場測定技術 [1] を利用して、引張変形中の多結晶オーステナイトのその場局所応力場を測定し、変形誘起マルテンサイト変態におけるバリエント選択則とオーステナイトの局所応力場の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

試料として Fe-24Ni-0.3C (mass%) 合金を用いた。1300 °C、10 min の焼鈍処理を施したのち水冷し、平均結晶粒径が 350 μm のオーステナイト単相組織 ($M_s = -20$ °C) を得た。Spring-8 のビームライン BL28B2 にて、室温で引張試験を行い、引張変形中の試料内部の局所応力場を白色 X 線マイクロビームとエネルギー分散型 X 線回折を利用してその場測定した (Spring-8 課題番号: 2013B1547)。組織の相同定および方位解析には SEM-EBSD を用いた。

Figure 1 は、変形誘起マルテンサイトが生成する前のひずみ量 (引張ひずみ: 0.94 %) におけるオーステナイトの局所応力場測定結果を、主応力の方向とその大きさで示したものである (外向き矢印: 引張応力, 内向き矢印: 圧縮応力)。各オーステナイト粒中の局所応力場は、引張方向と平行な一軸引張応力状態とは異なっていることがわかる。生成したマルテンサイトバリエントとオーステナイトの局所応力場の関係を調べたところ、変態に伴う形状ひずみと局所応力場の相互作用エネルギーが大きいマルテンサイトバリエントが生成していることが明らかとなった。

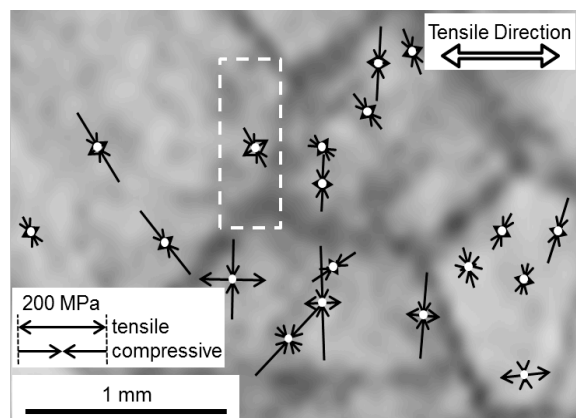


Fig. 1 Local stress field in austenite grains at a tensile strain of 0.94 % measured by synchrotron radiation X-ray diffraction (expressed as principal stresses).

文献

[1] K. Kajiwara et al, *ISIJ Int.*, **53** (2013), 165.

中性子による軽元素の空間分布観察とプロセスその場観察の計画について

京大構造材料元素戦略拠点¹, 北海道大学², 京都大学³, 茨城大学⁴, JASRI⁵, JAEA⁶
大沼正人^{1,2}, 辻伸泰^{1,3}, 友田陽⁴, 佐藤真直^{1,5}, ステファヌス・ハルヨ^{1,6}

X線と中性子は原子との相互作用が異なり、前者は電子との相互作用、後者は原子核との相互作用である。この違いに起因するそれぞれのビームの種々の特徴の中でも構造材料の組織解析ツールとして優れた2点に着目、利用することで構造材料における元素機能の解明を目指すのが本研究の狙いである。着目する第1の特徴は中性子とX線とを複合的に用いることでナノスケールからサブミクロンまでの広いスケールにわたり、同じ精度で析出物や介在物の組成情報を抽出^{[1],[2]}できる。また、高張力鋼で特に問題となる水素原子の分布情報^[3]も抽出できる。これらの利用例について数例紹介し、本プロジェクトで特に着目する急冷鉄鋼材料において軽元素組成不均一が存在する可能性について紹介する。

着目する第2の特徴は透過力である。材料の高温状態の組織変化を明らかにするためには通常は急冷により、高温状態を凍結して測定を行う。このような *ex-situ* 実験では高温における材料の本当の姿を必ずしも見ていない可能性がある。特に構造材料の代表と言える鉄鋼材料では高温からの凍結によりマルテンサイト変態が生じるため、高温における真の姿が捉えられず、それゆえ、高性能材料開発に重要なプロセス中の変化そのものを観測することは難しかった。特に、加工を伴う熱処理では観測対象試料はバルク形状を維持している必要があることに加え、その内部を観測する必要がある。この目的では中性子の強い透過力という特徴が最大限に活用できる。ここでは鉄鋼材料の高温観察の事例^[4]と導入予定の加工熱処理装置を利用した研究の展望について紹介する。

文献

[1] M. Ohnuma, J.Suzuki, S.Ohtsuka, S-W. Kim, T. Kaito, M.Inoue, H.Kitazawa, *Acta materialia*, 57, 5571-5581(2009).

[2] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y.Kinjo, S.Morooka, Y.Tomota, J.Suzuki, D. Yamaguchi, S.Koizumi, M.Sato, T.Shiraga, *ISIJ International*, 52, 457-463

[3] M.Ohnuma, J.Suzuki, F.G.Wei, K.Tsuzaki. *Scripta Mater.* 58, 142-145 (2008)

[4] M.Koo, P.Xu, Y. Tomota and H.Suzuki, *Scripta Mater.*, 61(2009), 797-800

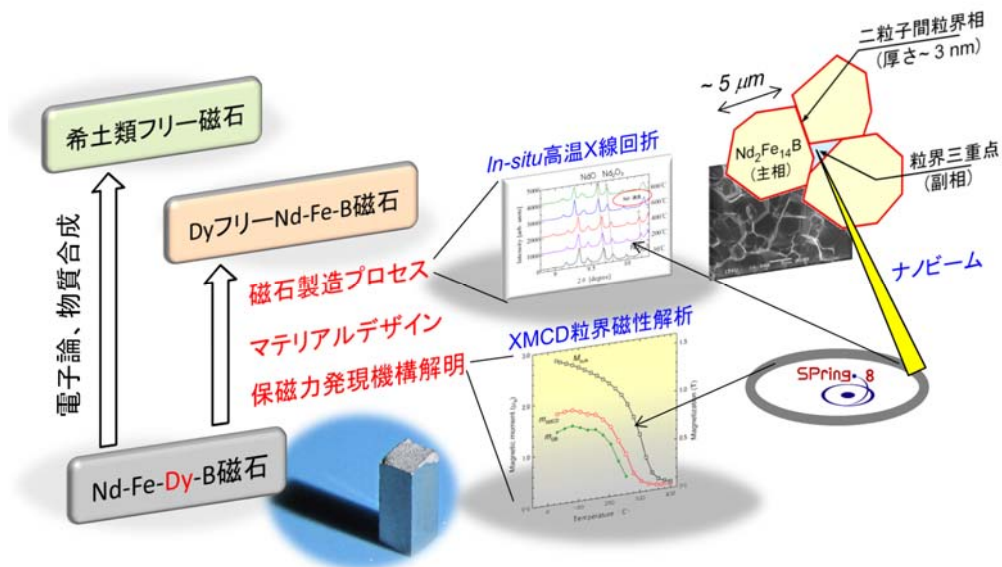
希少元素フリー高性能磁石創製のための放射光ナノ解析

高輝度光科学研究センター 中村哲也

“元素戦略”に基づく磁石材料研究の目的は、希少元素を用いない高性能永久磁石の創製である。SPring-8では、高性能磁石の要件である保磁力について、その発現機構の解明に取り組んでいる。その際、 $\phi 100$ nmのナノビームにより、材料機能の創出を担うナノ～メソスケール領域に放射光のスポットを当て、磁石の微細組織構造を区別した局所物性を直接分析する点の特長である。さらに、硬X線と軟X線を駆使し、物質内部と表面での物性の違いも明らかにしている。これによって、ナノ空間分解能での3次元分析の実現を目指している。SPring-8では、このような放射光ナノ解析で得られた結果をもとに、材料設計や磁石の製造プロセスに対する指針を明示する、という戦略のもとで元素戦略研究を進めている。

磁性材料研究拠点では、上述の「希少元素を用いない高性能永久磁石の創製」という目標達成に向け、1) 電子論に沿った原理的な材料設計により、希土類元素を一切使わない究極の希少元素フリー磁石を開発する、2) 既存のNd-Fe-B磁石の保磁力を、Dyを添加せずに増強する、という2通りの道筋を推進している。特に後者は、元素問題解決の社会要請にプロジェクト前半で速やかに応えるためのマイルストーンである。SPring-8では、この課題解決に貢献する成果として、これまでに二粒子粒界相の磁性評価と、副相の構造および体積分率の決定に成功している。

二粒子粒界相の磁性評価では、SPring-8の軟X線MCDを用いた解析から、従来は高保磁力に有利な常磁性状態にあると考えられてきた二粒子粒界相が、実は、キュリー温度が約250℃の強磁性体であることを明らかにした。この結果から導かれる材料設計として、キュリー温度を磁石の使用温度（ハイブリッド自動車用モーターでは約200℃）以下にする材料開発が重要であるという指針を示した。一方、高エネルギーX線（25 keV）を用いた粉末X線回折データから、磁石材料の最適熱処理温度近傍で、副相のNd金属が構造相転移を示すことを明らかにし、微視的な相制御による、磁石材料高性能化への方向性を示した。なお、以上の研究では、磁石メーカーによる研究用試料の提供、拠点での磁石微細構造の観察やマクロな磁気特性評価、さらに、電子論グループによるバンド計算など、元素戦略プロジェクトの枠組みが活かされている。



放射光と中性子を用いた磁性材料の構造解析

KEK¹、物材機構² 小野寛太¹、井波暢人¹、武市泰男¹、斉藤耕太郎¹、上野哲朗²、大鳥博之¹、佐賀山遼子¹、熊井玲児¹、横尾哲也¹、伊藤晋一¹

ハイブリッドおよび電気自動車の駆動モーター用に用いられる永久磁石である Nd-Fe-B 磁石については、資源リスクの観点から、Dy を使わずに Nd-Fe-B 磁石を高保磁力化することが求められている。そのためには、保磁力メカニズムの解明が不可欠である。われわれは Nd-Fe-B 磁石における保磁力機構を明らかにすることを目的として、放射光と中性子を総合的に用いることにより Nd-Fe-B 磁石の磁気構造や組織構造の解析に取り組んでいる。これまでの研究で、J-PARC のパルス中性子を用いた中性子ブリルアン散乱法による Nd-Fe-B 磁石のスピンの観察や J-PARC iMateria を用いて(Nd,Dy)-Fe-B の磁気構造解析を行った。また、磁性材料の材料開発を進めるためには、材料創製プロセスを原子レベルで明らかにすることが重要であり、放射光と中性子を用いて材料創製プロセスのその場観察を実現することを目指して研究を進めている。

Coey や Iriyama らにより発見された Sm₂Fe₁₇N₃ は、大きな飽和磁化と $\kappa > 1$ の硬さパラメータを持ち、高い最大エネルギー積を実現する可能性のある強磁性化合物である。しかしながら、Sm-Fe-N は約 650°C で Fe と Sm-N に分解するため焼結が困難であり、Sm-Fe-N 微粒子を樹脂で固めたボンド磁石のみ実用化されている。Sm-Fe-N や Fe-N など微粒子の磁石材料の研究開発を進める上で、結晶構造、磁気構造、窒素サイトの位置、占有率などを正確に決定することは極めて重要である。われわれは、Sm-Fe-N 微粒子磁石の単一微粒子をピックアップすることにより、KEK-PF の X 線構造解析装置を用いて単結晶構造解析に成功した。また、大強度中性子ビームの利用により、これまで困難であると考えられていた Sm-Fe-N の中性子回折および磁気構造解析に成功した。

放射光と中性子を用いて行った磁性材料の構造解析について、講演では下記のテーマについて報告する。

1. Nd-Fe-B 磁石のスピンの観察（中性子非弾性散乱） [1]
2. (Nd,Dy)-Fe-B の磁気構造解析（中性子回折）
3. Sm-Fe-N の単結晶構造解析（単結晶 X 線回折） [2]
4. Sm-Fe-N の磁気構造解析（中性子回折）

文献

[1] K. Ono et al., J. Appl. Phys. 115, 17A714(2014).

[2] N. Inami et al., J. Appl. Phys. 115, 17A712 (2014).

蓄電池電極の異常電子物性と新材料開発

東大院工 山田淳夫

電池材料の元素戦略においては、ありふれた遷移元素の酸化力を極限まで高め、多くの電子を可逆反応に導く必要がある。ここでは、全く新規な材料の探査・発見とその物性評価から何が見えてきていて何が具現化しつつあるか、一端を紹介する。

機能化の最優先ターゲットとすべき遷移金属は鉄である。固体中で比較的安定に存在する2価と3価の間の可逆酸化還元反応による、リチウム電池系での発生電圧のこれまでの推移を図1に示す。標準酸化還元電位から導かれる3.6V以上を実現するのは困難とされてきたが、ここ3年ほどで、電子親和性の高い硫酸イオンやフッ素イオンの導入により鉄のイオン性（電子局在性）を高めることで、3.9Vの発生電圧が実現されている。我々の研究グループでは、鉄の歪んだ配位多面体が稜共有で連結し、含リチウム状態と脱リチウム状態のエネルギー差を大きくできる新物質を発見し¹⁾、リン酸塩においても3.9V以上を実現できることを見いだしている²⁾。このように、電圧向上に向けた電極材料設計においては、深い電子準位による酸化力に加え、構造因子による熱力学的安定性・不安定性を合わせて考慮する必要がある。

反応の可動ゲスト種をリチウムからナトリウムに転換すると、負極反応の析出溶解電位が0.3V上昇するため高電圧系構築への障壁が高くなると同時に、イオン半径・体積ともに大きくなるため、高容量実現もはるかに困難になる。このような本質的制限の中で、元素機能の最大抽出によってリチウム系を凌駕するシステム構築を目指している。昨年我々が発見したナトリウム含有鉄系新物質は、対ナトリウムで3.8V（対リチウム換算では4.1V）の超高電圧を発生し、エネルギー密度でもリチウムイオン電池系と同等以上を見通すことができる^{3),4)}。ナトリウムイオンの液状不規則配列によって室温で準安定化するユニークな構造を有し、数分の高速充放電でも十分に機能する。イオンダイナミクスの詳細については、来年度JParcの中性子ビームラインを活用して解明する予定である。

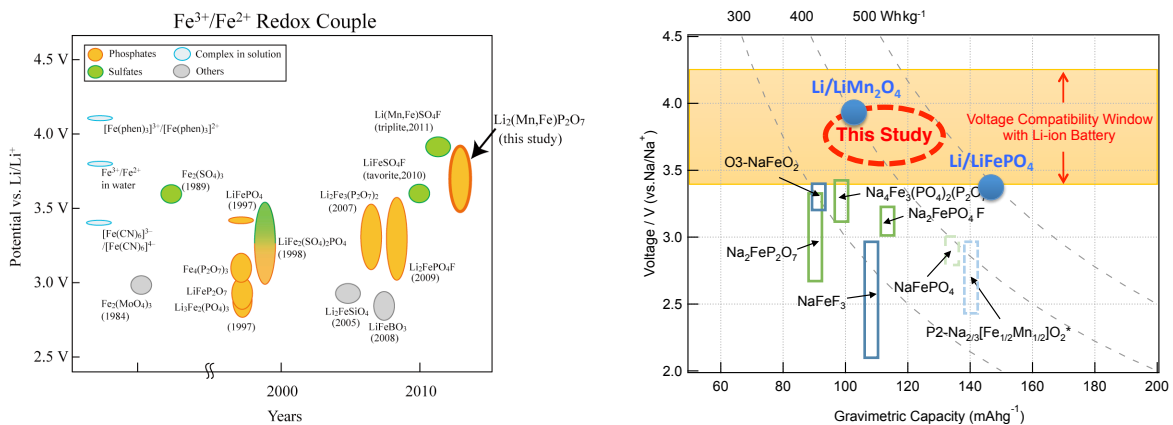


Fig. 1 (left) A historical diagram comparing the potential of Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple versus lithium.

Fig. 2 (right) Overall comparison of the Fe-based cathode materials which can function as sodium sources in Na-ion battery system.

[1] S. Nishimura et al., and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13596 (2010)

[2] T. Ye et al., and A. Yamada, *Chem. Mater.*, 25, 3623 (2013)

[3] A. Yamada et al., *Patent JP-2013-187914* (2013)

[4] P. Barpanda et al., and A. Yamada, *submitted* (2013)

触媒表面の活性種の XAFS による構造解析

首都大都市環境¹、京大 ESICB²、京大院工³ 戸野哲也^{1,2}、寺村謙太郎^{2,3}、田中庸裕^{2,3}

触媒化学において反応条件下における活性種の構造ならびに電子状態を決定すること、活性種の動的挙動を明らかにすること、触媒調製時における活性種の形成過程を解明することは、高機能な触媒の設計指針を得るため、あるいは反応機構の解明に対して極めて重要である。しかし、多くの場合、触媒の活性種は無機酸化物を中心とする担体上に分散した状態で存在しておりその局所構造の解析は困難を伴う。

XAFS は、注目する元素の局所構造の解明に対して強力な手法である。近年の放射光施設の設備の充実や検出技術の発展に伴う時間分解測定、空間分解測定の進歩によって *in-situ* XAFS 測定は触媒に限らず広範な系を対象として測定が行われるようになってきている。さらに、質量分析計をはじめとする複数の検出計を組み合わせる、いわゆる *Operando* 分析によって、得られる情報が多元的になり、より詳細な解析が可能になりつつある。本稿では、我々が進めてきた触媒調製時ならびに反応中における活性種の挙動の解明を目指した *in-situ* 時間分解 XAFS 測定についていくつかの例を紹介する。

担持金属触媒を調製する際、金属の前駆体を無機材料に分散担持した後、熱処理によって金属の前駆体を分解し、金属粒子を生成させる。この方法（含浸法）は、触媒調製法としては、最も汎用されているにも関わらず、前駆体担持後の熱処理段階に着目し金属種の状態変化をその場観察によって検討した例は少なく、熱処理中における金属ナノ粒子の形成過程について十分な検討が成されているとは言い難い。そこで、各種雰囲気下で、熱処理によって金属の前駆体が分解し、金属ナノ粒子が形成する過程について、担持 Pt 触媒を例として *in-situ* XAFS 測定と質量分析計を組み合わせた *Operando* 分析を中心に追跡し、熱処理中における白金金属ナノ粒子の形成過程について検討を行った。TEM 観察の結果と合わせ SiO₂ 上における白金ナノ粒子の形成過程について、1) 前駆体が分解すると、NH₃ や NO₃⁻ によって金属状態にまで還元される白金種と、中間体と考えられる担体の格子酸素と結合した二価の白金種が生成する。2) 金属状態にまで還元された白金種は、粒子成長を起し、白金ナノ粒子を生成する。3) SiO₂ 上では、温度に依らず、ほぼ一定の大きさの白金ナノ粒子が生成することを明らかとした。また、Al₂O₃ 上では、中間体の安定性が SiO₂ の場合と比較して高いために、相対的に高温で進行する中間体の還元の際に凝集もある程度進行し、結果的に生成する Pt 粒子の粒子径分布が広く、平均粒子径も大きくなることが分かった。これらの結果は、XAFS スペクトルとマスペクトルを組み合わせることによって明らかとなったものであり、*Operando* 分析の有用性を示す一例である。

我々のグループでは、この他にも *in-situ* 時間分解 XAFS 法を用いて、液相における金属ナノ粒子の形成過程^{1),2)}、光触媒上における金属ナノ粒子の光電析過程³⁾、熱処理による担持金属触媒上のナノ粒子形成過程⁴⁾、反応中における活性種の挙動⁵⁾など様々な系を対象に検討を進めている。

文献

- [1] 例えば, J. Ohyama, et al, *ChemPhysChem* **2011**, *12* (1), 127-131.
- [2] 例えば, H. Asakura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2983-2990.
- [3] 例えば, K. Teramura et al., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (23), 8495-8498.
- [4] 例えば, T. Shishido et al., *Catal. Lett.* **2009**, *131* (3-4), 413-418.
- [5] S. Nishimura et al., *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (8), 1685-1693; S. Nishimura et al., *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *387* (1-2), 185-194.

In situ/オペランド軟X線発光分光による触媒・電池材料の機能解析

東大物性研¹、東大放射光機構² 原田慈久^{1,2}、丹羽秀治^{1,2}、尾嶋正治²

固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell: PEFC)は、エネルギー変換効率が高く、高出力低温作動が可能なことから、燃料電池自動車や定置型発電システムへの応用が期待されている。PEFCの酸素還元に必要な正極触媒としては白金系触媒が用いられているが、希少で高価な白金の代替として炭素に軽元素や遷移金属を添加した炭素系材料が有望視され[1,2]、国内外で激しい開発競争が行われている。この炭素系材料が高い酸素還元活性を示すメカニズムについては諸説あり、軽元素のみからなる4電子還元活性サイトの存在や、遷移金属-軽元素複合体を介した4電子還元サイト、あるいは2電子還元サイトの逐次反応などが提案されている。そこで我々は、種々の炭素系材料に対し元素選択性を活かした放射光分析を行ってきた。非白金系触媒で主役を担う軽元素や遷移金属は軟X線領域に内殻を持つため、元素ごとの情報を得るには特に軟X線分光が威力を発揮する。しかし軟X線は大気によって著しく吸収されるため、従来は触媒粉末を超高真空中に持ち込んで測定する方法しかなかった。一方、白金系触媒では電池として動作している環境下における触媒の化学状態分析が行われており、反応の各過程における触媒表面状態の分析などが行われている[3]。そこで我々は SPring-8 BL07LSU 東京大学放射光アウトステーション[4]において、大気圧のガス環境下、あるいは電池動作下において超高分解能軟X線吸収・発光分析が可能な In situ/オペランド分光システムを新たに開発した[5,6]。右図に、本システムを用いて行った鉄フタロシアニン(FePc)の In situ 共鳴軟X線発光分光スペクトルを示す。Fe 2p 内殻を共鳴励起することによって、Fe 3d 電子状態のエネルギー分布を反映したスペクトルが得られている。大気圧下の酸素を吸着させると Fe 3d 電子状態が大きく変化することから、鉄に酸素が吸着することがわかる。さらに種々の配置間相互作用を取り入れたクラスター計算[7]との比較により、酸素吸着に伴う軌道混成の増大や電荷移動量などを見積もることができる。同じ測定を炭素系燃料電池触媒にも適用することにより、鉄が触媒粉末とは異なる電子状態を取り、酸素還元活性に寄与する可能性が示された[6]。

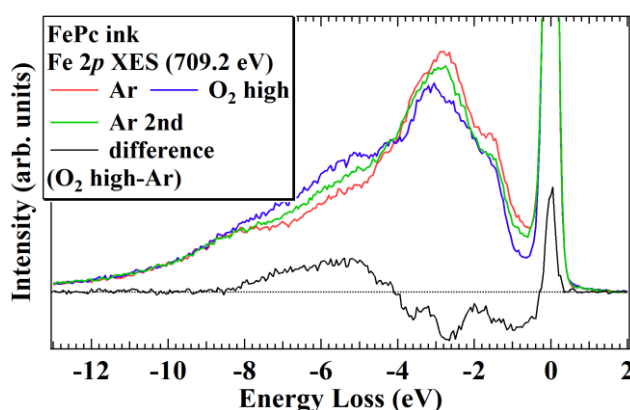


図 FePc の Fe 2p 軟 X 線共鳴発光分光スペクトル

移動量などを見積もることができる。同じ測定を炭素系燃料電池触媒にも適用することにより、鉄が触媒粉末とは異なる電子状態を取り、酸素還元活性に寄与する可能性が示された[6]。

講演では、産総研との共同研究により、同じシステムを改良してリチウムイオン電池電極材料の In situ/オペランド分析を行った結果についても紹介する。

文献

- [1] G. Liu *et al.*; Catal. Sci. Technol. **1**, 207 (2011).
- [2] F. Jaouen *et al.*; Energy Environ. Sci **4**, 114 (2011).
- [3] M. Tada *et al.*; Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4310 (2007).
- [4] S. Yamamoto *et al.*; J. Synch. Rad. (2014). **21** [doi:10.1107/S1600577513034796]
- [5] Y. Harada *et al.*; Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2011).
- [6] H. Niwa *et al.*; Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- [7] Y. Nanba; private communication.

低エネルギー放射光を利用した分子性材料における分子間相互作用の局所解析

分子研 山根宏之、小杉信博

自然科学研究機構・分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) は、低エネルギー領域の放射光 (広い意味での極端紫外光) をカバーする第 3 世代高輝度放射光施設であり、高エネルギー放射光をカバーする SPring-8 などの放射光施設と相補的關係にある。1983 年の稼働開始以来、2 度に渡る光源の高輝度化、ビームラインの高度化を経て、2012 年より UVSOR-III としてトップアップ・低エミッタンス運転を定常化している。6 台のアンジュレータービームラインでは、FEL, CSR (THz), 高調波発振 (BL1U)、水溶液や固液界面のオペランド XAS, XPS, XES/RIXS (BL3U) [1-3]、走査型透過 X 線顕微鏡 STXM (BL4U) [4]、スピン分解 ARPES (BL5U ※建設中)、分子系 ARPES (BL6U) [5]、低エネルギー ARPES (BL7U) [6]、7 台の偏向電磁石ラインでは IR/THz 顕微分光、軟 X 線 XMCD などの実験に対応している。これまでは気体分子や分子固体の分子科学が中心だったが、現在は、溶液・電気化学、有機薄膜、生体系等の相互作用系の局所電子構造解析や高輝度性を活かした顕微分光等の分子科学が展開されている。

本講演では、試料の高秩序化と放射光の特性を利用した精密電子状態測定によって、有機結晶膜における局所分子間相互作用の観測に成功した成果[5]を紹介する。我々が研究対象としている有機半導体は、有機 EL ディスプレイや有機太陽電池などの有機エレクトロニクスの根幹をなす分子性材料で、自由自在な分子合成・設計が可能な時代に入っている。しかしながら、有機半導体の集合体においては、分子がいかに集合して高次構造を形成し、電子機能を示すかは必ずしも明確ではない。これは分子集合体の電子機能を支配する分子間相互作用が弱いため、集合状態においても分子振動・回転などの自由度を残し、構造上の乱れ・揺らぎを示すためである。このような系の研究を行うには、価電子準位から内殻準位までの包括的な電子状態測定が必要であり、UVSOR-III の BL6U に有機・無機両対応型の高分解能 ARPES 装置を建設した。これにより内殻励起分光による結晶構造評価と高分解能 ARPES による電子状態評価を包括的に行うことが可能となった。

我々が行った研究では、典型的な有機半導体として知られる金属フタロシアニン (MPc) の結晶膜を作製し、従来は実測が困難だった 10 meV オーダーの精度で価電子バンド分散とその温度依存性を観測した。さらに、この結果を基に、末端基や配位金属が異なる MPc の結晶構造を制御し、その価電子バンド分散を測定することにより、分子間相互作用に対する分子間距離、分子配列、分子軌道の対称性の影響に関する研究を行った [5]。講演では以上の結果の詳細と、最近の結果を中心に議論を行う。

文献

- [1] M. Nagasaka *et al.*; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.; **177**, 130 (2010).
- [2] M. Nagasaka *et al.*; J. Phys. Chem. C, **117**, 16343 (2013).
- [3] H. Yamane, N. Kosugi, and T. Hatsui; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.; **188**, 155 (2013).
- [4] T. Ohgashi, *et al.*; J. Phys.: Conf. Ser., **463**, 012006 (2013).
- [5] H. Yamane and N. Kosugi; Phys. Rev. Lett., **111**, 086602 (2013).
- [6] S. Kimura *et al.*; Rev. Sci. Instrum., **81**, 053104 (2010).

高強度鋼における材料組織学的課題

東北大学 金属材料研究所 古原 忠

1. はじめに

鉄鋼材料では、輸送機器の軽量化・安全性、建築物や道路・鉄道等の高架物の安全性等からあらゆる面での高強度化、高寿命化が図られている。一般に強度の上昇は延性／靱性の低下をとともなうため、そのバランスを改善する材料設計が実用上行われる。近年は、超強加工などの新たな加工熱処理プロセスによる材料創製、3次元観察などの先端的ナノ解析技術を用いた材料のヘテロ構造の解明、第一原理などに代表される計算科学の応用など、新しい材料の組織と特性の制御につながるような注目すべき研究が進展を見せている一方で、更なる高強度化の設計原理の進展において、克服すべき課題はまだ多い。

本講演では、高強度鋼における最近の研究課題として、溶質原子の拡散が律速する相変態の界面での非平衡分配、母相結晶中の溶質元素の局在化に関して、最近の研究を中心に紹介する。

2. 相変態界面での非平衡分配

低合金鋼の高強度化の基本的手段の1つに、置換型元素の拡散が困難な低温での相変態組織（ベイナイト、マルテンサイト）の利用がある。最近の自動車用高強度性薄鋼板を代表するフェライト+ベイナイト+残留オーステナイト組織を持つTRIP鋼では、フェライト変態およびその後のベイナイト変態でのフェライト相形成時に炭素が濃縮し、室温で準安定になったオーステナイト母相が、その後の変形／加工時に硬質なマルテンサイトに変化する。このようなマルテンサイト相を含まれる場合、塑性加工時に軟質なフェライト相中に多くの転位が導入され加工硬化および延性が向上する。このような高強度複合組織鋼では、低温相変態や塑性加工などの環境下でのオーステナイト母相の動的な安定性が高延靱性化の鍵を握る。

近年、著者のグループでは、低合金鋼における変態温度の低温化につれて、界面での元素の化学ポテンシャルが両相で等しい局所平衡を満足してフェライト成長が起こる炭素の上限濃度（図2のPLE/NPLE線）から次第に偏倚し、マルテンサイト変態のような無拡散成長の上限濃度（図中の T_0 線）に近づく非平衡な元素分配が起こる。また、このような変化は、MoやNbの極微量添加でより顕在化する。この結果は、異相界面の移動が弾性歪みエネルギーや元素偏析などの種々の要因で阻害されるために、成長に余分な駆動力が必要になるためであり、局所平衡モデルでも無拡散成長モデルでもない新しい相変態モデルに基づく材料設計の必要性を示唆している。

3. 高強度フェライト鋼中のナノクラスタリング

最近の高強度化-高延性鋼板の組織制御では、フェライト単相鋼中のナノ析出の利用が注目されている。硬質な析出物粒子による強化では、粒子周りに転位ループを残して転位が通過するバイパス機構が働き、強度上昇は粒子間距離あるいは粒子半径に反比例する。このようなナノ析出物の代表は、Mo, Ti, Nb, Vなどの強炭化物生成元素を添加した合金での微細合金炭化物である。同様のナノ析出は、窒化処理時の表面硬化の主要因でもあり、種々の合金窒化物あるいは合金元素-窒素クラスターが生成する。合金元素-窒素クラスターは、フェライト母相と同じ構造を持つ準安定相であるが、その形成の素過程はいわゆる原子対の形成と高次元化と考えられる。クラスターは、熱処理が進行すると成長し、やがて安定相である合金窒化物に遷移する。このような原子のクラスタリング現象は、炭素や窒素の転位の固着による歪み時効とも深く関わるものである。置換型元素が添加された合金では原子対の形成段階から炭素／窒素-置換型元素間の相互作用が関与している。このような元素間相互作用の熱力学的な観点からの評価はあるが、今後電子論や物性測定などによる妥当性の吟味が必要である。

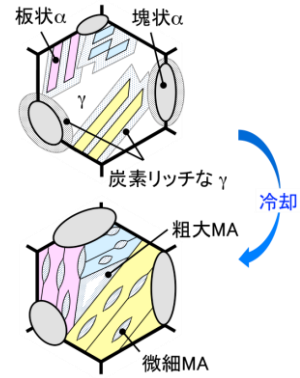


図1：高強度複合組織鋼の微細組織。α（フェライト）、γ（オーステナイト）、硬質第二相MA（マルテンサイト-オーステナイト混合領域）

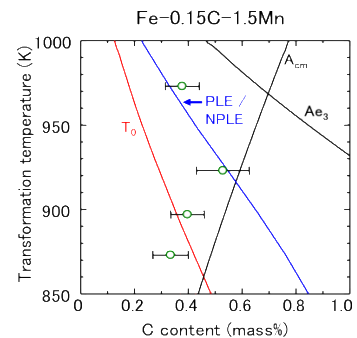


図2：フェライト変態時のオーステナイト母相への炭素の非平衡分配（EPMA測定）。

電極界面シミュレーションコードの開発とエネルギー変換問題への応用

東大物性研 杉野 修

エネルギー変換は物質界面を通して起こる。界面数原子層の構造が変換効率や耐性を決めることも多い。しかし、実験から界面の情報だけを拾い出すのは容易ではない。第一原理からの信頼できる計算が必要となるゆえんである。CMSI プロジェクトでは計算科学コミュニティが結束して、かつてない大掛かりなシミュレーションコード（計算アプリ）の開発、それに必要なアルゴリズムや計算理論の開発が行われている。特に、固液界面における電位差の制御、溶媒と固体表面の弱い相互作用の導入、軽元素の量子効果の導入、溶媒の揺らぎや pH 効果の取り扱い、など現状の電子状態理論で行える最高レベルの計算技術を動員したシミュレーションの実現を目指し、実際その一部が既に京コンピュータ上で動いている。

京コンピュータの稼働から既に3年近く経過し、これらの計算アプリを用いた応用計算の成果が上がってきている。元素戦略などの CMSI の外のプロジェクトと協力して電池のシミュレーションなどが積極的に行われ、実験との協働により実際に新たな物質系の提案が行われている。界面のような複雑な系においても、第一原理的なシミュレーションがいよいよアカデミックな領域を超えて戦略的に展開され始めているのである。本講演では、このような CMSI の活動について報告したい。

参考文献

濱田幾太郎、杉野修：表面科学 Vol. 34, No. 12, pp. 638-643, 2013. 特集「電極反応の計算シミュレーション」．白金電極上における水素発生反応の第一原理的理解に向けて