

記 録

文書番号	S C J 第 23 期 - 290630 - 23540800 - 058
委員会等名	日本学術会議化学委員会材料化学分科会
標題	複合材料における複雑・階層構造形成の Dynamics-新しい材料化学の方向性を探る
作成日	平成 29 年（2017 年）6 月 30 日

※ 本資料は、日本学術会議会則第二条に定める意思の表出ではない。掲載されたデータ等には、確認を要するものが含まれる可能性がある。

この記録は、日本学術会議化学委員会材料化学分科会の審議結果を取りまとめ公表するものである。

日本学術会議化学委員会材料化学分科会

委員長	小林 昭子	(連携会員)	日本大学文理学部教授・東京大学名誉教授
副委員長	横山 泰	(連携会員)	横浜国立大学大学院工学研究院教授
幹事	安達 千波矢	(連携会員)	九州大学大学院工学研究院主幹教授
幹事	関根 千津	(連携会員)	住友化学株式会社理事、研究主幹
	阿尻 雅文	(第三部会員)	東北大学材料科学高等研究所教授
	橋本 和仁	(第三部会員)	国立研究開発法人物質・材料研究機構理事長
	板谷 謹悟	(連携会員)	東北大学名誉教授・客員教授
	井上 晴夫	(連携会員)	首都大学東京戦略研究センター教授
	小久見 善八	(連携会員)	京都大学特任教授・京都大学名誉教授
	尾崎 由紀子	(連携会員)	九州大学大学院工学研究院材料工学部門教授
	加藤 一実	(連携会員)	国立研究開発法人産業技術総合研究所理事・評価部 評価部長・総務本部イノベーションスクール長
	谷口 功	(連携会員)	独立行政法人国立高等専門学校機構理事長
	玉田 薫	(連携会員)	九州大学先端物質化学研究所教授
	藤嶋 昭	(連携会員)	東京理科大学学長
	村松 淳司	(連携会員)	東北大学多元物質科学研究所
	山下 正廣	(連携会員)	東北大学材料科学高等研究所教授
	渡辺 政廣	(連携会員)	山梨大学特命教授・山梨大学名誉教授

本記録の作成にあたり、以下の方々に御協力いただいた。

折茂 慎一	東北大学材料科学高等研究所教授
河村 能人	(連携会員) 熊本大学大学院自然科学研究科教授
小谷 元子	(連携会員) 東北大学材料科学高等研究所長
関 隆広	名古屋大学大学院工学研究科教授
西堀 英治	筑波大学数理物質系教授
森分 博紀	ファインセラミックセンターナノ構造研究所計算材料グループリーダー
常行 真司	(連携会員) 東京大学大学院理学系研究科教授

本記録の作成にあたり、以下の職員が事務を担当した。

盛田 謙二	参事官(審議第二担当)(平成27年8月まで)
石井 康彦	参事官(審議第二担当)(平成27年8月から)

松宮	志麻	参事官（審議第二担当）付参事官補佐
加藤	美峰	参事官（審議第二担当）付審議専門職付（平成 27 年 3 月まで）
水野	雅広	参事官（審議第二担当）付審議専門職付（平成 28 年 3 月まで）
駒木	大助	参事官（審議第二担当）付審議専門職付（平成 28 年 4 月から）

目次

1. はじめに	1 p
2. 複雑系・アモルファス系階層構造における光ダイナミックス	
2. 1 アモルファス積層構造が拓く高性能有機エレクトロニクス	4 p
安達 千波矢	
2. 2 液晶物質の光配向と新たな方向性	6 p
関 隆広	
3. 複雑系における材料特性発現機構の解明	
3. 1 リチウムイオン電池における Li^+ の挿入・脱離に伴うバルクの変化	9 p
小久見 善八	
3. 2 第一原理計算と原子分解能構造解析との連携による Li イオン電池材料研究	12 p
森分 博紀	
4. 最近の粉末、アモルファス材料の最先端放射光施設利用による回折構造研究の進展 —Total Scattering, WPPM について—	15 p
西堀 英治	
5. 離散幾何解析による複雑系の構造-機能相関	17 p
小谷 元子	
6. 新エネルギー創出・利用に向けた材料開発	
6. 1 我が国で開発された LPSO 型マグネシウム合金の研究開発動向	20 p
河村 能人	
6. 2 高密度水素化物の材料科学と次世代電池デバイスへの展開	23 p
折茂 慎一	
6. 3 単分子磁石を用いた量子分子スピントロニクス：グリーン IT イノベーション を目指して	26 p
山下 正廣	
7. おわりに	28 p
<参考資料 1> 材料化学研究会（2015 年 12 月 25 日開催）議事録	31 p
<参考資料 2> 市民公開シンポジウム（2016 年 8 月 17 日開催）議事録	36 p

記録：複合材料における複雑・階層構造形成のDynamics__新しい材料化学の方向性を探る

1. はじめに

阿尻 雅文、小林 昭子、横山 泰、安達 千波矢、関根 千津、小久見 善八、尾崎 由紀子、加藤 一実、谷口 功、玉田 薫、村松 淳司、山下 正廣、渡辺 政廣

前世紀の科学・技術は、人類に豊かで便利な社会をもたらした。そのために、人類は膨大な化石エネルギーを消費し、多量の各種の鉱物資源や限られた希少元素などを用い、各種化合物を合成・使用してきた。こうした状況において、材料化学はこれまでの科学・技術発展の全てにわたって、重要な担い手となってきた。しかし今日、この前世紀型の科学技術では社会の持続的発展には、希少資源およびエネルギー資源の枯渇・偏在・社会情勢に起因する供給の不安定性、地球が閉じた系であることを意識させられる環境汚染、などの要因により、限界があることが明らかになってきた。地球環境や、人類社会が抱える目下の様々な難しい課題に的確に対応するために、科学技術が果たす役割は極めて大きく、そのために材料化学の革新的な研究開発を進めていくことが望まれる。

材料研究、新材料開発において最先端観測技術は必須である。世界各国で競って高性能化が進む、放射光やX線レーザー、中性子、電子顕微鏡などの観測技術についても、観測プローブ（光源）の進歩に伴い、電池材料など多くの材料において様々なプロセス下でのoperando測定が盛んに行われるようになってきている。これに加えて、これまで観測側では手つかずであったアモルファス状態や欠陥を含む構造観測に向かう研究も現れてきた。アモルファスから結晶まで構造解析が可能な全散乱法(total scattering)や欠陥や歪まで解析するWPPM(whole powder pattern modeling)などの手法開発が世界各国の最先端放射光施設を利用して進められている。

材料研究を進めるにあたり、観測、計算、情報は材料化学者がすでに当たり前のように使っている。必要であれば、物理も数学も導入が可能である。それぞれの技術が進んだことで、今まで見えなかったことも見え、議論できなかったメカニズムなども議論できるようになってきた。これまでアモルファス等複雑系は計測結果を検証することがむずかしく、検証なしで材料設計の指針にするのが現状であったが、先端の計測と結びつけて、不確かさを検証していくことができれば、物作りと計算と計測をうまく組み合わせた材料開発ができ、それによって、材料研究は、深化し、また飛躍的に展開されていくことになると思われる。

最近の第一原理計算の発達により、複雑な結晶構造や欠陥も計算可能になってきた。薄膜中の粒界、界面の影響さえも見えるようになってきている。すでに計算科学は新たな物

質の物性を予測できる段階まで来ている。しかし、実際に機能発現させるには、より複雑な材料の構造の制御（機能-構造相関）が重要となってくる。階層化された構造であったり、アモルファスであっても、不均質性が異なる構造を持ったりすることで、発現する機能は大きく異なってくる。つまり、材料の研究は、現象・原理解明だけでなく、プロセス（例えば、冷却速度、減圧速度等）と構造形成のダイナミクスの関係も重要で、その時、初めて材料を創り出し、また設計できるようになると考えられる。ここでは、そのプロセス評価に、伝熱、流動といった工学や、物性推算、相平衡推算にかかわる熱力学、計算科学との融合も必要となってくる。すでに、そのようなアプローチも行われており、材料化学と化学工学的手法、自然科学的手法、計算科学的手法が一体となっているように思われる。このように、最近の材料研究の飛躍的展開の裏では、あらゆる観点から、共同で研究を行うことが当たり前となってきた。その中で、これらの異分野研究の位置づけは、材料研究を支援する Support Tool という立場（ピラミッド型、垂直連携型研究）からの変化が見え始めているように思われる。

全ての分野が、それぞれの研究分野情報を共有して、同じ土俵で一緒に進める（フロア型、水平型）研究にシフトしつつあるようにも思える。そのような体制がさらに発展すれば、新たなシーズ・ニーズの協奏により、他の学術領域を刺激し、深化、変革していくこともできるのではないだろうか。そのような融合フロアを支援する仕組みも必要となると思われる。

このような異分野融合の動きとともに、材料技術基盤の構築にも関連する新たな動きが見られる。階層構造を持つ複合材料、あるいはアモルファス等複雑な物質は材料として魅力的な物質・材料系である。しかし、よくわからないことが沢山あり、未だその構造形成と機能発現の機構は解明できていない。最近の計算科学や、高精度の観測技術は、そのような複雑系についても、構造情報を与えてくれるはずであるが、そのような情報が得られても、この無秩序の構造については、それを表現する手段が存在しなかった。そのため、これらの材料系については、今まで、構造と機能の関係を議論することができなかった。また、プロセス条件（例えば冷却速度）により構造が大きく変化することは分かっていたが、構造を表現できなかったため、プロセス-構造相関を議論することが不可能であった。ところが、最近、数学の分野において離散系の無秩序構造から有意な構造情報を抽出する手法ができあがった（Persistent Homology）。これによって、今まで不可能だった、このような材料系の物性発現の原理解明そして材料設計が可能になると思われる。

上述のような材料研究に関する新たな状況に鑑み、ダイナミクスを想定した複雑系化学への取り組みを、今期材料化学分科会の一つの課題とすることを決め、その方向で研究会やシンポジウムを開催していくことにした。application寄りからの話と精密な構造系や数学のような理論的な話を何とか結び付けるようなことができないか、分科会としてはこのような研究会を地道に続ける事により、新しい材料化学分科会の方向性を模索して行こうと考え“複雑材料に置ける複雑・階層構造形成のDynamics-新しい材料化学の方向

性を探る”をテーマに研究会（平成27年12月25日）とシンポジウム（平成28年8月17日）を企画した。以下の講演概要からも、上記のような新たな材料研究のあり方が読み取れるのではないかと期待している。しかし、このような将来必要な研究体制、考え方は、シンポジウムの議論の中で少しずつ浮かび上がってきたものである。したがって、当然のことながら、個別の講演概要だけでは、その点が明示されてはいない。そのことが、むしろ、異分野の融合の場の重要性を示唆しているとも考えられる。

2. 複雑系・アモルファス系階層構造における光ダイナミックス

2. 1 アモルファス積層構造が切り拓く高性能有機エレクトロニクス

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 安達千波矢

有機エレクトロニクスの代表的デバイスである有機発光ダイオード (OLED: Organic light-emitting diode) は、有機半導体材料およびデバイス構造の劇的な進展により、スマートフォンやタブレット端末用途の中小型ディスプレイとして実用化の域に達している。特に OLED の高効率化の歴史は有機発光材料の進歩に大きく依存してきた。1999 年の室温リン光材料の登場による EL 効率のブレークスルー以降、白金やイリジウムを含有する有機金属錯体は、究極の OLED 用発光材料として学術・産業の両側面から精力的な研究が進められてきた。しかし近年、我々の研究グループでは、熱活性化遅延蛍光 (TADF: Thermally Activated Delayed Fluorescence) を利用することにより、100%の EL 発光効率を単純な芳香族化合物によって実現した[1]。TADF 分子は、埋蔵資源が限られるレアメタルを含有することなく、高効率 EL 発光を得ることができることから、生産コストの低減のみならず、我が国の元素戦略の観点からも資源リスクの回避が可能であることから大きな期待が寄せられ、第三世代の発光材料として注目を集めている。

TADF 過程は、励起一重項エネルギー(E_{S1})と励起三重項エネルギー(E_{T1})のエネルギー差(ΔE_{ST})を十分に小さくすることにより、通常では遷移確率が著しく低い T_1 から S_1 への逆項間交差(RISC)を熱的に励起し、本来、無輻射過程で失活する三重項励起子を一重項励起子へと変換することが可能なプロセスである(図1)。これにより、電流励起によって発生した三重項励起子を一重項励起状態へ変換させ、リン光 OLED に匹敵する励起一重項からの高効率な EL 発光が実現できる。最適化した TADF を用いた OLED においては、内部 EL 発光効率が 100%に達する究極の EL 効率を得られている[1]。また、TADF 分子は電子供与性部位と電子受容性部位からなる芳香族化合物であることから、その分子設計の自由度が非常に高いことも大きな魅力の一つであり、種々の分子群がこれまでに創出されてきている[2] [3]。

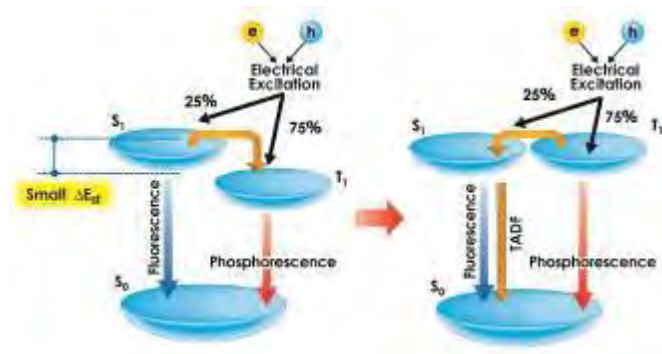


図1 TADF の励起子生成メカニズム

このように TADF 分子は、OLED において究極の“発光材料”であるが、我々は、さらに TADF 分子の新たな発光機構として、TADF を蛍光分子に対するドナー（エネルギー供給源）として利用する新たな機構を提唱した[4]。図2に我々が提案しているエネルギー移動過程（TAF 機構：TADF-Assisted Fluorescence 機構）の概略図を示す。電流励起により TADF 分子上で生成された三重項励起子は、TADF 分子内での RISC 過程を経て一重項励起状態に変換される。ここで、このエネルギーを受け取ることが可能なアクセプター分子として蛍光材料を導入した場合、TADF

分子の一重項励起エネルギーは、双極子-双極子相互作用により速やかに蛍光分子へとエネルギー移動する。その後、移動したエネルギーは蛍光分子の S_1 準位から S_0 準位へと放射遷移することで、蛍光分子からの高効率な EL 発光が実現可能となる。この TAF 機構の特徴は、①蛍光材料を用いた有機素子においても理論限界に達する外部量子効率を実現できる点、②多種多様な蛍光分子を最終発光分子として利用可能であることから、スペクトル幅や発光色制御が容易となる点、③化学的に安定な蛍光分子を発光分子とすることで、素子耐久性が著しく向上する点にある。この新機構により、最終的には従来の蛍光分子を発光材料とした素子においても 100% の内部効率が得られるようになった。

OLED の素子構成の一つの大きな特徴は、数十 nm のアモルファス性の有機超薄膜の積層構造からなることである。アモルファス性の有機薄膜へ電荷注入により電極から電子とホールを注入し、注入されたキャリアが再結合により励起子を生成し、その励起子が失活するときに光が放出される。電荷・励起子のダイナミクスは、まさに有機アモルファス薄膜を舞台に繰り広げられる。従来、アモルファス構造は単純に各々の分子が完全にランダム配向を取っていると考えられていたが、OLED の解析が進むと同時に、アモルファス構造中にも階層構造が存在することがわかってきた。特に、発光分子の自発的な分子配向による素子からの光取り出し効率の向上は、デバイス性能の向上にとって Critical な技術となっている [5]。さらに、アモルファス薄膜の膜密度も成膜プロセスの制御により向上できることが明らかになりつつある。アモルファス媒体は、古くから存在する凝集構造であるが、実は多彩な階層構造が存在しており、その膜構造の精密な制御はアモルファス凝集状態の新天地を開拓すると期待される。

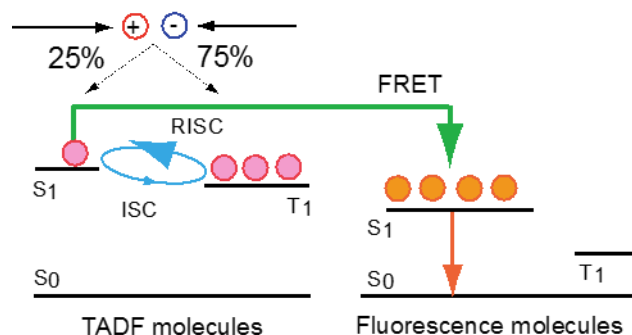


図2 TADF-Assisted Fluorescence (TAF) 機構の模式図

<参考文献>

- [1] K. Goushi; K. Yoshida; K. Sato; C. Adachi, Nat. Photon., **6**, 253 (2012).
- [2] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, Nature, **492**, 2348 (2012).
- [3] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, Sci. Rep., **3**, 2127 (2013).
- [4] J. Lie, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, Adv. Mat., **25**, 3319 (2013).
- [5] T. Komino, Y. Sagara, H. Tanaka, Y. Oki, N. Nakamura, H. Fujimoto, C. Adachi, Appl. Phys. Lett., **108**, 241106, (2016).

2. 2 液晶物質の光配向と新たな方向性

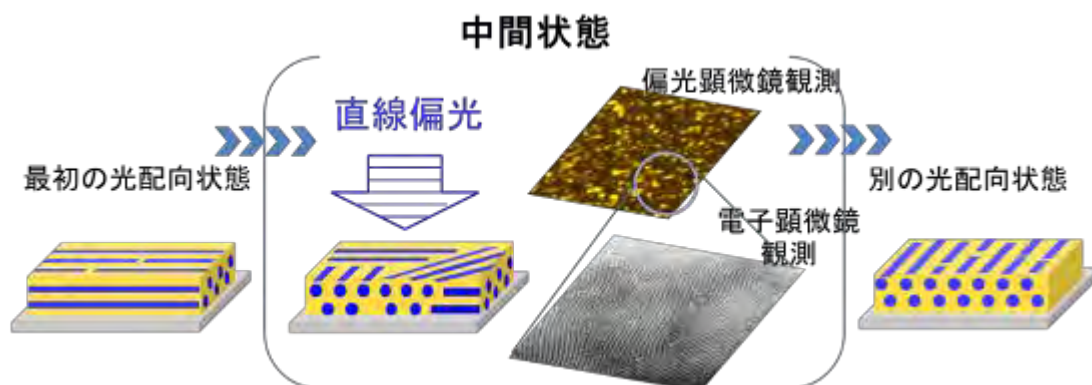
名古屋大学大学院工学研究科 関 隆広

(1) はじめに

複雑なソフトマターのダイナミクスや構造形成の研究において、液晶物質は、比較的早くから実験と理論・シミュレーションの研究対象となり、比較的理解が進んでいる分野といえる。液晶物質のディスプレイへの応用では、液体に近いダイナミクスと結晶的な光学的異方性（複屈折性）の特性を利用している。こうした液晶物質の表面光配向に係る研究は1988年の市村らの報告[1]に始まり1992年頃から世界的に研究が活発化した。基板表面の光反応によって液晶分子の配向を制御することで、高精細な液晶表示の作製が可能となる。そのため、現在ではそれまでのラビング処理に代り光配向技術が大型液晶ディスプレイや高精細液晶ディスプレイの生産工程に用いられ始めている。液晶材料は多様であり、ディスプレイに留まらない新たな用途を見据えた光配向に係る研究も精力的に展開されている[2]。ここでは、当グループが中心となり進めている、ブロック共重合体が形成する階層的構造の光配向と再配向のダイナミクスと、表面光配向に関する新しい試みとして自由界面からの光配向制御を中心に紹介する。

(2) ブロック共重合体階層構造の光配向

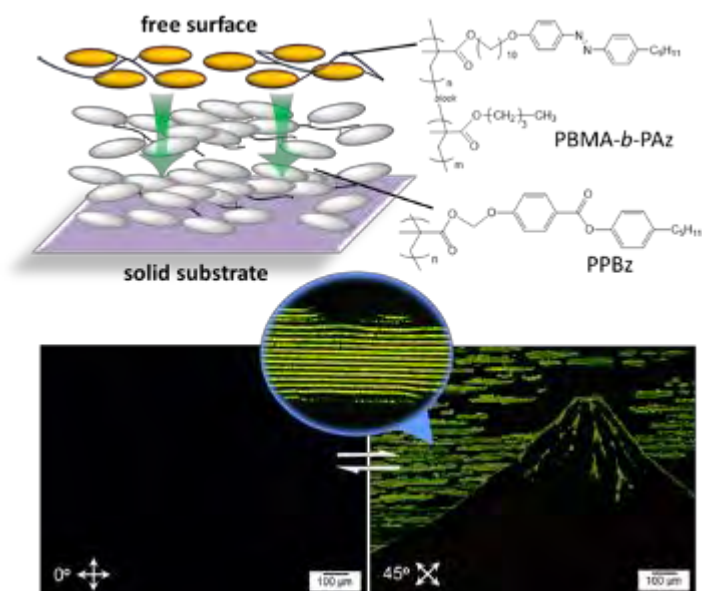
マイクロ相分離構造を精度よく目的どおりに配向させることができれば、新たなリソグラフィ技術に結びつくとして、基板表面を加工する **directed self-assembly** 手法が多く研究されている。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の配向に関しても、容易に光配向が適用できれば、新たなブロック共重合体技術の創成が期待できる。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の光配向現象は2006年に見いだされているが[3]、この動的プロセスの詳細は不明であった。シンクロトロン放射光施設を利用した時間分解X線散乱測定により、柔軟なポリマー鎖のシリンダー形成をするアゾベンゼンブロック共重合体を用いて構造の配向変化をリアルタイムで観測したところ、光配向現象は、液晶とマイクロ相分離の異なる大きさの階層構造を超えて強い協同性を示しながら同時に進行するがわかった[4]。詳細に検討すると、光照射でドメインがサブ μm レベルに分割され、そのドメインの回転により再配向するメカニズムで進行することがわかった[5]。その変化は、ドメインが光により細かく分かれる誘導期、全体の配向が協同的に変化する変換期、そして細かく分かれたドメインが融合する三段階のプロセスとして整理できることがわかった。



(3) 自由界面からの光配向

前項で液晶温度に保っても常にアゾベンゼンのメソゲンと相分離構造は基板と平行であるため、面内の配向変化を追跡することができた。通常棒状メソゲンは基板に対して垂直に配向する傾向があるが、水平配向は奇異であり、その原因は、柔軟なポリマーブロック鎖がアニーリング処理により空気界面に偏析し、自由界面が覆われることであることがわかった。さらに、自由界面層の光応答メソゲンだけの作用で光応答しない内部のメソゲンも配向させることも分かった[6] (右図、自由界面からの配向制御の概念図 (上) と、印刷パターンによる液晶光配向 (下))。これまで光表面配向プロセスは固体基板表面に設けた光反応膜 (光配向膜) を用いるものであったのに対して、空気側 (自由界面) から光制御できることで、液晶配向制御のプロセスに大きな広がりを持たせることができる。自由界面側を用いることができれば、印刷技術に適用できる。非応答膜のキャスト膜表面に光応答高分子をインクジェットにより描画し光配向に基づく複屈折パターンニングを誘起できることが分かった。光応答膜は、その高分子膜の状態を指令する“コマンドインク”の役割を果たす。また、液晶メソゲンの垂直/水平配向を光でスイッチングできることもわかった[7]。

液晶物質は、強い配向の協同性から、わずかなトリガーをかけることで全体の配向変化が大きく変化する、魅力的な分子増幅系である。階層構造にも光配向制御が適用でき、複雑系のダイナミクスに対して、今後も多くの示唆が得られていくものと期待される。



<参考文献>

- [1] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
- [2] Quan Li ed., *Liquid Crystals Beyond Displays*, Wiley (2012); T. Seki, S. Nagano, M. Hara, *Polymer*, **54**, 6053 (2013); T. Seki, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 7895 (2016).
- [3] Y. Morikawa, S. Nagano, K. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda, T. Seki, *Adv. Mater.*, **18**, 883 (2006); H. Yu, T. Iyoda, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006).
- [4] S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5884 (2012).
- [5] M. Sano, S. Nakamura, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Macromolecules*, **47**, 7178 (2014).
- [6] K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, *Nat. Commun.*, **5**, 3320 (2014).

- [7] T. Nakai, D. Tanaka, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir*, **32**, 909 (2016).

3. 複雑系における材料特性発現機構の解明

3. 1 リチウムイオン電池における Li^+ の挿入・脱離に伴うバルクの変化

京都大学 小久見 善八

1 はじめに

LiCoO_2 正極とグラファイト負極からなる典型的なリチウムイオン電池(LIB)の放電反応は図 1 に示すように、グラファイト中に挿入された Li^+ が電解質を通過して $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に挿入される反応である。充電反応は逆になる。 Li^+ の正極と負極の間での行き来に基づく反応(Rocking-chair 型反応)は一見簡単に見えるが、詳細にみると図 1 に示すように、いくつかの過程からなっているが、大きく分けると次のようになる。

- (1) 電解質中の Li^+ の移動(イオン導電率): $i\sigma_{\text{Li}}$
- (2) 電解質/酸化物(炭素)界面での Li^+ のイオン移動: $PT\sigma_{\text{Li}}$
- (3) 酸化物(炭素)中の Li^+ の移動: $sD_{\text{Li}^+}(i\sigma_{\text{Ox}})$
- (4) 再配列: 酸化物(炭素)の格子の $RO\sigma_{\text{Lat}}$
- (5) 酸化物(炭素)中の電子の移動(電子導電率): $e\sigma_{\text{Ox}}$
- (6) 酸化物/金属集電体界面の電子移動: $ele\sigma_{\text{CT}}$

固体材料中に Li^+ が出入りすることによって格子を構成する原子(正極では遷移金属)の価数が変わり、酸素—金属間の結合距離が変化する。これは(4)格子の再配列を引き起こす。すなわち、固相の相変化が進行する。もちろん、この相変化が進むためには(3)の固体中の Li^+ が移動(拡散)することが必要である。拡散については研究例も多いが、相変化の研究は極めて限られている。リチウムイオン電池の特性を向上させるためには相変化のダイナミクスを理解することが望まれる。

2 LiFePO_4 の相変化

オリビン型の LiFePO_4 はLIBの正極材料の中でも詳細に反応が検討されている。この LiFePO_4 を充電する(Li^+ を引き抜く)と Li^+ が少し脱離したリチウムリッチ相($\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4$, LFP)が生成し、さらに Li^+ を引き抜くと Li^+ の非常に少ないリチウムプアー相($\text{Li}_{0.05}\text{FePO}_4$, FP)が生成し始め、LFPとFPの二相共存系となる。この材料は高速充放電(急速に Li^+ を挿入・脱離)が可能であるが、その際には相変化も速いはずであるが、この相変化の過程は明らかにされていない。

Goodenough らのグループは図 2 に示す Shrink core model を提案している[1]が、相境界に大きな stress が生じることになり、速い相変化を説明するには無理がある。Delmas らのグループが LiFePO_4 の充電途中の微粒子をTEMで観察するとLFPとFPしか認められないなどの結果に基づいて図 3 に示す Domino-cascade model を提案している[2]。これらのモデルは ex-situ 測定に基

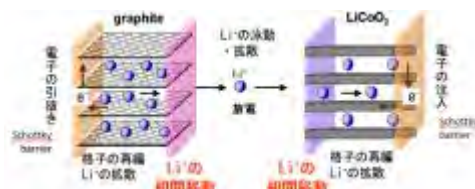


図 1 LiCoO_2 /Graphite で構成されるリチウムイオン電池の放電反応

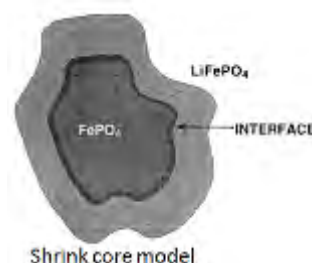


図 2 LiFePO_4 の充電反応の Shrink core モデル

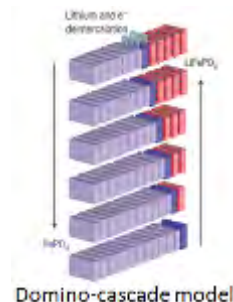


図 3 LiFePO_4 の充電反応の Domino-cascade モデル

づいているが、筆者らは放射光を用いた時間分解 XRD 測定によってそのダイナミクスを調べた。FP を高速で放電すると図 4 に示すように、中間相（大略 $\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$ の組成、 L_xFP ）が存在することを見だした。精査すると、この L_xFP は比較的遅い放電でも認められる。一方、放電後に静置して L_xFP が消滅した LFP を充電する場合には L_xFP は出現しない。図 5 に

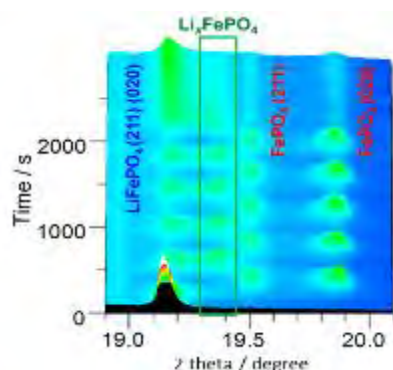


図 4 LiFePO_4 の放充電時の XRD 挙動： L_xFePO_4 が放電時に現れる

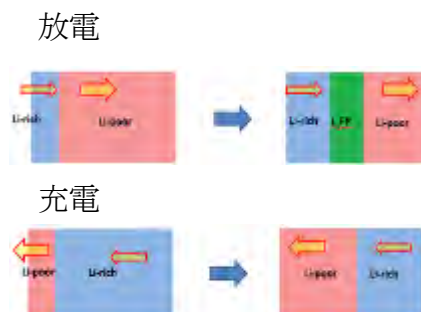


図 5 LiFePO_4 の充放電時の L_xFP の挙動

示すように、 L_xFP 相は放電時にのみ生成し、緩和過程を経て消滅する。しかし、その消滅の速度は比較的遅く、引き続く充電時もしばらくは存在する。この中間体が存在することが LiFePO_4 微粒子の高速放電を可能にしているものと考えている。

3 $\alpha\text{-MoO}_3$ への Li^+ の挿入

$\alpha\text{-MoO}_3$ に Li^+ を挿入したときの変化を ex situ で調べた[3]。この化合物は Li^+ を挿入すると $\text{Li}_{0.25}\text{MoO}_3$ までは不可逆に入り、この時、 Li^+ が挿入した面に隣接する両側の相の層間が広がる(図 6 (a))ことが知られている。 $\alpha\text{-MoO}_3$ の whisker (図 6(b))に Li^+ を挿入して TEM 観察すると図 6(c)に示すように、隣り合う 2 層の層間が拡大した構造がランダムに配置し、層間の拡張は全て whisker を貫通しており、途中で止まった構造は見られなかった。この結果は層間の拡大の速度(相変化)が速いことを示している。

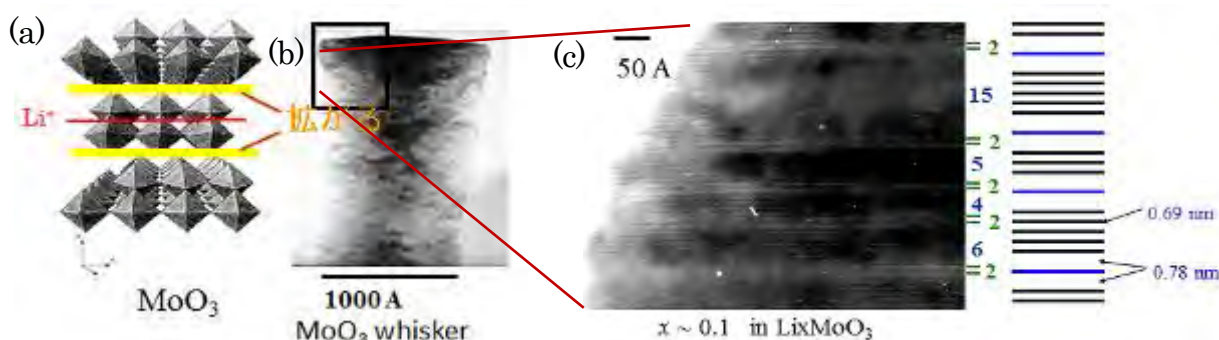


図 6 $\alpha\text{-MoO}_3$ whisker に Li^+ を挿入した時の相変化（格子間隔の拡大）

4 おわりに

リチウムイオン電池の反応は固相での相変化を伴い、そのダイナミクスは電池特性に極めて大きな影響を与える。しかし、この相変化過程の理解は進んでいない。これを理解することは相変化の基礎的理解につながり、基礎的にも大変興味深い。

<参考文献>

- [1] A. Pashi et al., J. Electrochemical Soc., 144, 1188 (1997)
- [2] C. Delamas et al., Nature Mater., 7, 665 (2008)
- [3] Y. Iriyama et al., Solid State Ionics, 135, 95 (2000)

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の補助（**RISING**）によって行われた。

3. 2 第一原理計算と原子分解能構造解析との連携による Li イオン電池材料研究 ファインセラミックセンター、JFCC 森分 博紀

1 背景

本講演では、第一原理計算による材料研究の現状を Li イオン電池材料研究を例として報告する。特に我々が取り組んでいる第一原理計算と原子分解能構造解析との連携による材料研究について詳述する。

2 第一原理計算による材料研究の現状

近年の計算機性能計算技術の進歩により第一原理計算はその研究対象を飛躍的に拡大している。Li イオン電池材料研究への応用については、主な電池特性である、電池電位、電池容量などが、第一原理計算のみから予測できるようになっている。この第一原理計算を用いて、新規材料の探索なども行われるようになっている。また、最近では、計算負荷の問題により、これまで難しかった有限温度でのシミュレーションでさえも第一原理分子動力学法を用いることにより可能になっており、Li イオン電池材料中の Li 伝導の有限温度シミュレーション[1]が行われるようになっている。本講演では、これらの第一原理計算を原子分解能構造解析との連携により Li イオン電池材料研究に適用した例を報告する。

3 第一原理計算と原子分解能構造解析との連携による Li イオン電池材料研究

(1) 正極材料中の粒界の電池特性への影響

現在、自動車用を中心に全固体 Li イオン電池が精力的に研究されている。Li イオン電池の全固体化に伴い材料中の粒界・界面の電池特性への影響が問題となるがこれらに関する情報は、実験の困難さのためこれまでほとんど報告例がなかった。我々のグループでは代表的な正極材料である LiCoO_2 について、検討を行ったところ、図 1 に示すような粒界が存在することが明らかになった。図 1 は Cs 補正 HAADF-STEM により観察した粒界構造であり、図中の明るい点は Co 原子列に対応している。これらの構造情報を用いて粒界構造を決定し、第一原理計算により解析したところ、今回検討した図 1 に示す非常に整合性のよい粒界であっても、粒界面を越える方向には Li 伝導を大きく阻害してしまい、Li 電池特性を劣化させてしまうことを明らかにすることができた。[2]

(2) 固体電解質中ドメインの電池特性への影響

全固体 Li イオン電池のもう一つの重要な材料は固体電解質である。今回我々は酸化物中で非常に高い Li イオン伝導度を有する $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ (LLTO) を研究対象に検討した。この LLTO の Li 伝導の活性化エネルギーの報告値には、実験値と第一原理計算による単結晶の理論値に大きな開きがあったため、単結晶の理論計算には取り入れられていない何らかのナノ構造が LLTO の Li 伝導を支配・決定している可能性があった。Cs 補正 HAADF-STEM を用いて解析したところ、LLTO 結晶中には図 2 に示すような多くの 90° ドメインが存在することが明らかになった。図中の La 1 層は主に La により占有されて

おり、La 2 層は主に Li に占有されている。LLT0 はこの La 1 層と La 2 層が交互に積み重なった結晶構造となっており、Li イオンは主にこの La 2 層中を伝導する。しかしながらこの 90° ドメインが存在するとドメイン壁を越えて Li は伝導しなければならなくなる。第一原理計算の解析の結果、この 90° ドメインが LLT0 の Li 伝導を決定していることが明らかになった。[3]

4 まとめ

近年、第一原理計算はその研究対象を飛躍的に拡大している。この第一原理計算と精密な実験例えば原子分解能 STEM などの連携により、原子レベルでの材料特性発現機構の解明等のための強力な研究手段となっている。

<参考文献>

- [1] Accelerated Materials Design of Lithium Superionic Conductors Based on First-Principles Calculations and Machine Learning Algorithms, Koji Fujimura, Atsuto Seko, Yukinori Koyama, Akihide Kuwabara, Ippei Kishida, Kazuki Shitara, Craig A. J. Fisher, Hiroki Moriwake and Isao Tanaka, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013), 980-985.
- [2] First-Principles Calculations of Lithium-Ion Migration at a Coherent Grain Boundary in a Cathode Material, LiCoO_2 , Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Craig A. J. Fisher, Rong Huang, Taro Hitosugi, Yumi H. Ikuhara, Hideki Oki, and Yuichi Ikuhara, *Adv. Mater.* 25 (2013), 618-622
- [3] Domain boundaries and their influence on Li migration in solid-state electrolyte $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$, Hiroki Moriwake, Xiang Gao, Akihide Kuwabara, Craig A. J. Fisher, Teiichi Kimura, Yumi H. Ikuhara, Keiichi Kohama, Takeshi Tojigamori, Yuichi Ikuhara, *Journal of Power Sources*, 276 (2015) 203-207.

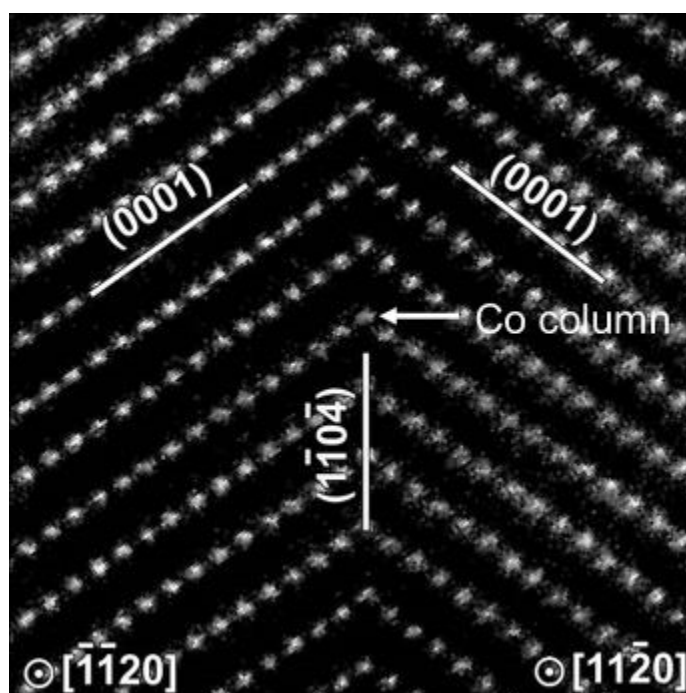


図1 Cs 補正 STEM を用いて粒界構造を決定した正極材料である LiCoO_2 中の粒界構造. このような整合性の良い粒界であっても Li 伝導を大きく阻害することが第一原理計算より明らかになった.

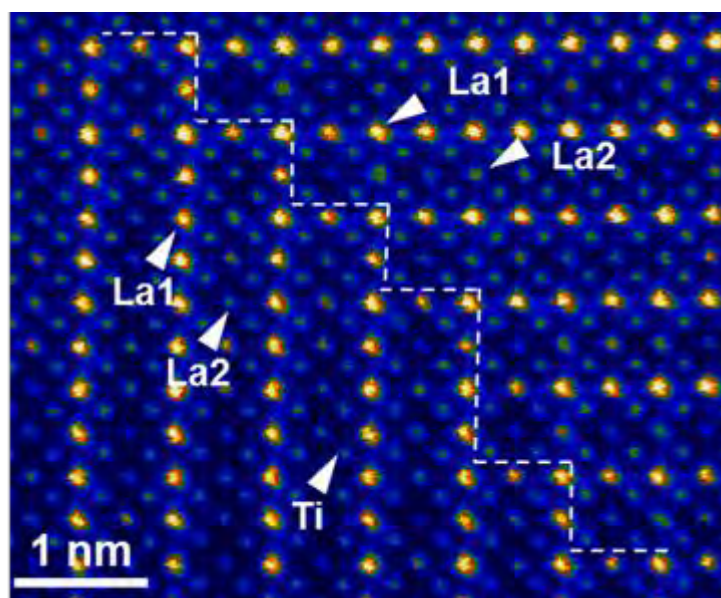


図2 Cs 補正 STEM を用いて粒界構造を決定した固体電解質 $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ (LLTO) 中の 90° ドメイン構造. この 90° ドメイン構造により Li 伝導が決定されていることが第一原理計算より明らかになった.

4. 最近の粉末、アモルファス材料の最先端放射光施設利用による回折構造研究の進展 —Total Scattering, WPPMについて—

筑波大学数理物質系物理学域

数理物質融合科学センター (CiRfSE)

学際物質科学研究センター (TIMS)

西堀 英治

要旨

粉末 X 線回折、特に放射光を利用した放射光粉末 X 線回折の分野において、その構造解析の対象が、これまで結晶領域だけから粒子形状や粒界のアモルファス領域を含めたものへと発展しつつある。液体金属の構造解析に利用されてきた動径分布関数解析 (Pair Distribution Function 解析: 以下 PDF 解析) を粉末回折パターンに応用し、結晶領域以外の情報も取り出す Total Scattering や、粒子サイズや結晶歪の情報が畳み込まれた粉末回折の Bragg 反射形状に着目し Bragg 反射強度だけでなく反射形状を含めて解析し、サイズや歪の情報を明らかにする Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) がその代表的手法である。デンマーク・オーフス大の Center for Materials Crystallography (CMC) では、イタリア、オーストラリア、アメリカ、日本の各国の放射光、中性子施設群と連携し、Total Scattering や WPPM の利用研究を進めている。主な研究対象は東北大学阿尻グループで開発された超臨界ナノ材料合成のその場観察である。筑波大学数理物質科学融合センターでは CMC センター長 Bo Iversen 教授を海外教育研究ユニット招致の PI として招聘し、国際連携を開始した。この CMC で展開される Total Scattering の研究と WPPM の現状について報告する。

CMC では主にドイツの Petra-III、アメリカの APS の高エネルギー放射光施設を利用して Total Scattering の研究を進めている。2010 年の超臨界ナノ材料合成の放射光その場観察装置の開発 (J. Appl. Cryst. 2010) 以来、 SnO_2 ナノ粒子 (J. Am. Chem. Soc. 2012) LiFePO_4 ナノ粒子 (Chem. Matt. 2013) WO_3 ナノ粒子 (Angew. Chem. Int. Ed. 2014) などの生成過程を Total Scattering により報告している。特筆すべきことは、原子間距離が通常の構造解析の精度で得られることと、粒子が結晶化すると結晶構造解析が行えるため結晶の結果とシームレスに解析結果をつなげられる点である。この利点を生かして、CMC では 2012 年以降だけで 20 報以上の論文を Total Scattering を利用して報告している。

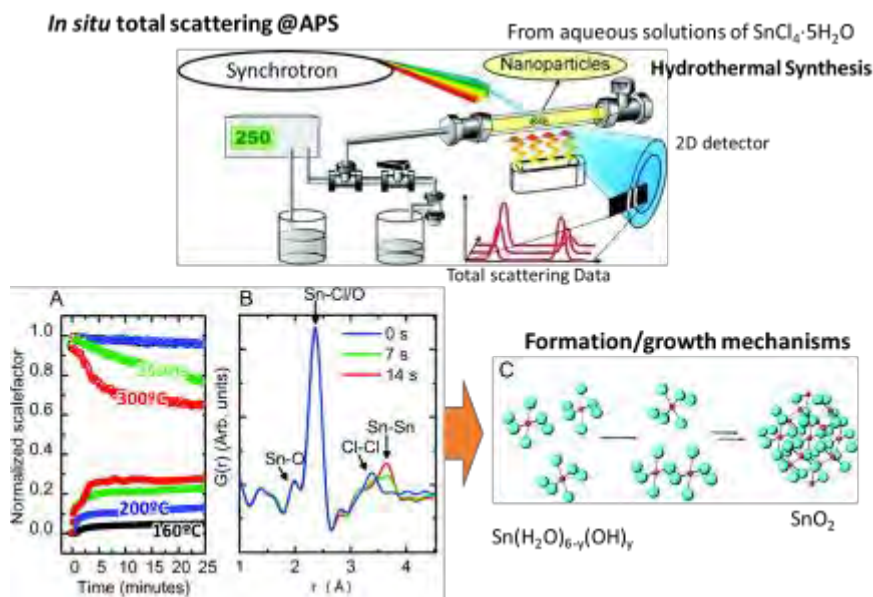


図1 CMCで展開される、ナノ材料合成のその場観察
K. M. Ø. Jensen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6785 (2012).

WPPMはCMCでもいまだ実際の解析の報告は CeO_2 の一例のみである。現状いまだ解析法の開発が続いている。主に、金属ナノ粒子について開発が進められており、積層不整など電子顕微鏡で観測されてきた局所構造と解析結果を比較しながら開発が進められている。歪の割合などを定量的に評価できる状態になりつつある。

Total Scatteringはソフトウェアが公開され電子線回折やEXAFS等分光手法などと融合し非晶質材料の構造解析が進められている。WPPMについてもナノ材料への利用が始められつつある。

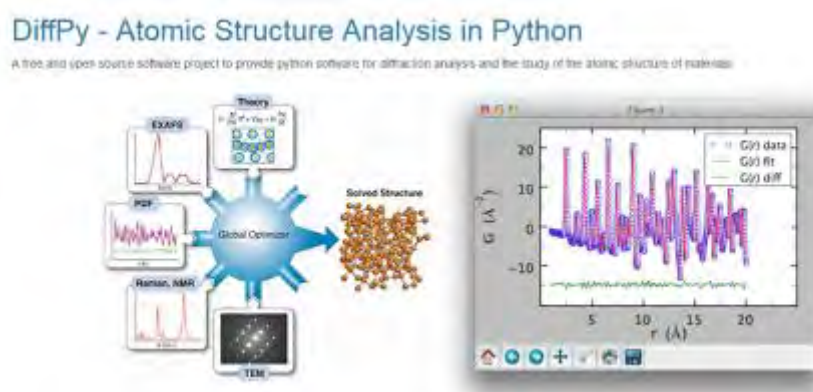


図2 Brookhaven National Instituteで進められている統合解析ソフトプロジェクト
(<http://www.diffpy.org/>)

5. 離散幾何解析による複雑系の構造―機能相関

東北大学 小谷 元子

数学は共通言語として諸科学の発展に貢献すると同時に、諸科学からの刺激を受けて新しい概念を産み出すことで発展してきた。例えば対称性を表す群論、物質の形を記述する幾何学（計量、面積・体積、曲率など）、最小原理に基づく自然界の形・運動を表す微分方程式など枚挙に暇はない。数学の良さはその抽象性にあり、現象を俯瞰し普遍的な枠組みを記述することが可能である。一方抽象さゆえに現実の複雑現象を把握しきれぬかという課題もあった。

しかしながら 20 世紀の終わりから 21 世紀にかけて複雑現象・ランダム現象などを表す新しい数学が生まれ急激に進歩している。従来の数学を離散的対象に拡大する試みが展開している。「幾何解析」は幾何学的視点で微分方程式などの解析を行い大域的な形や動きを記述する数学であるが、その離散化である「離散幾何解析学」は離散と連続をつなぐことを目的としている。例えば粒子がランダムに拡散するミクロスコピックな描像から、熱や電気などマクロスコピックな拡散運動がどのように決定するのかを予測することができる手法を提供する。これは原子・分子のミクロ構造や、ナノ構造を観測・制御し新たな物性や機能を創製しようとする物質・材料科学の動きとも呼応しており、まさに数学と物質・材料科学が出会い双方に新たな発展が期待できる好機である。

物質・材料科学の困難さはその複雑な構造にあり、特に異なるサイズ・異なる物理法則が同時に絡み合って現象を産み出していることに起因する。従って物質・材料を「階層的ネットワーク」と捉え、その階層間をつなぐ数理論を構築できれば、広範な物質系に共通な「構造と機能の相関理解」を進める可能性がある。また、その際に雑音的な情報を排除し本質的な情報のみを抽出するトポロジーを駆使することでロバスト性・安定性を求められる材料の制御に有効な理論を提供できる。特に、これまで有効な記述方法がなかった複雑な構造・無秩序構造から秩序を取り出すための萌芽的な連携が始まっている。以下に紹介する。

（1）パーシステント・ホモロジーを用いたアモルファス材料の構造記述

幾何学には剛い幾何学と呼ばれ形の詳細情報に厳密にこだわる微分幾何と柔らかい幾何学と呼ばれ大雑把な形をとらえる位相幾何（トポロジー）がある。大雑把な形を区別するために「連結性」や「穴の数」などの「位相不変量」という概念が導入される。0次元の穴（連結性）、1次元の穴、2次元の穴などを数えるために H. ポアンカレなどが「ホモロジー」を開発し 20 世紀に発達した。これを原子やナノ粒子のなど離散的な対象に適用でき、しかも雑音的な情報をカットするように工夫されたのが現在進行形の新しい位相幾何学「パーシステント・ホモロジー」である。特に、穴のパーシステンスを図るパーシステント・ダイアグラム（PD）が重要である。下図はアモルファスシリカの原子配置を液体・ガラス・結晶の 3 状態のデータから描いた PD である。結晶には一目でわかる秩序があり PD にはそれに対応する点が現れる。液体は一様に拡散しているため際立った秩序がなく PD においても一様

にデータが広がっている。一方、一見無秩序なガラスの原子配置には秩序が隠れておりそのことがPDを通すと特徴的な曲線として現れる。PDを異なる環境

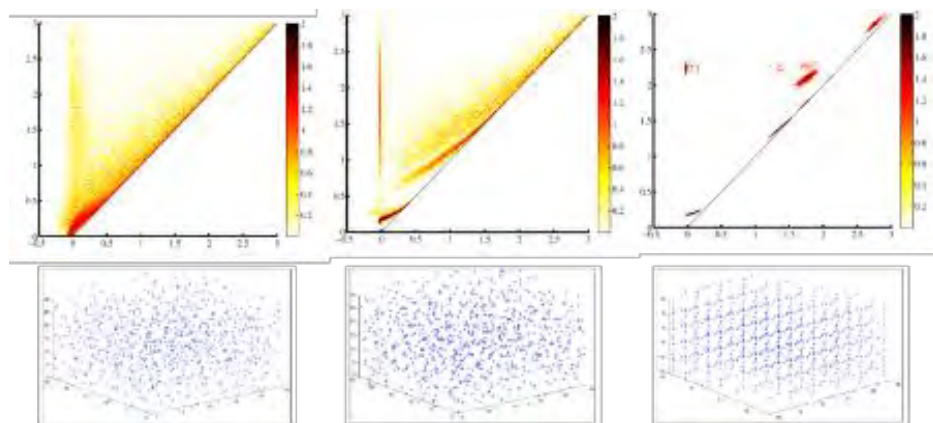


図1. アモルファスシリカの液体、ガラス、結晶状態のPD図

(平岡裕章教授のご厚意による)

cf. Y. Hiraoka et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **113**, 7035–7040 (2016).

(温度や圧力) の下で描き相転移が起こる際の特徴的な構造を見出したり、また階層ごとの特徴的な構造をとらえたりすることに利用できる。

(2) 離散曲面論を用いたカーボン材料の予測と指標

ダイヤモンド、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブなど炭素でできた物質は様々な良い物性を持つ。一方、数学的にはこれらは三岐または四岐の等方的グラフ構造として扱いやすい。構造を記述し、その安定性や物性を「幾何学的不変量」にすることで、生成の指標をあたえたりデータ探索を有効化したりすることができる。ここで求められるのは位相幾何ではなく局所的な形を詳細に記述する微分幾何学や曲

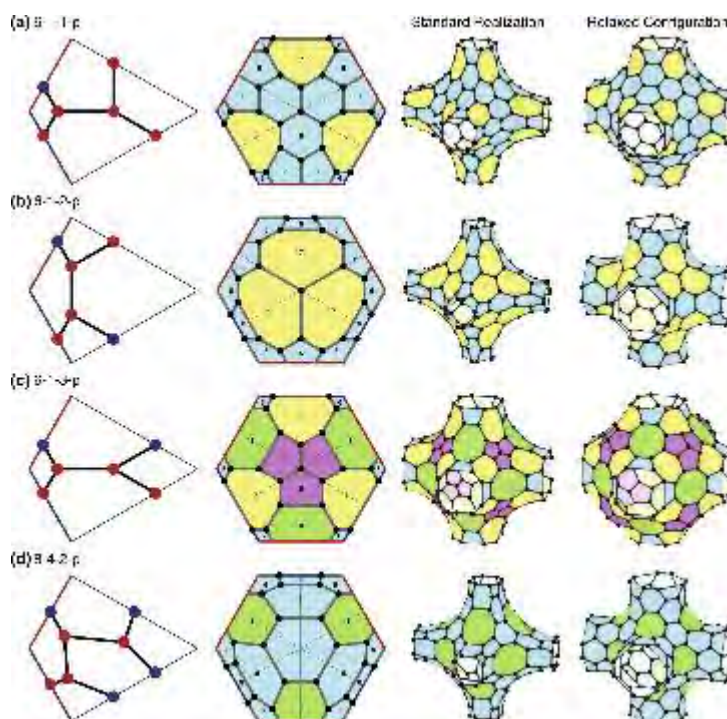


図2. マッカイ型 3D カーボンネットワークの分類

M. Tagami et al., *Carbon*, **76**, 266–274 (2014).

面論である。曲面論はF. ガウスなどに端を発する伝統的な幾何学であるが、微分幾何学という言葉で分かるように曲面に「微分構造」という滑らかさを要求する。そのため、炭素のネットワークのような離散的な対象にそのまま用いることができない

い。データの可視化、画像認識、コンピュータグラフィックスなどの要求に応じ、
て「離散曲面論」「離散微分幾何」構築への試みが始まっている。曲面の離散化と
は反対に、離散データに隠れた連続構造・幾何構造を取り出す幾何学である。カー
ボンナノチューブの硬さ・柔らかさを予測したり、負曲率のカーボン材料を分類し
たり、新しい炭素構造の安定性・不安定性の原因を特定したり、様々な応用が期待
されている。

6. 新エネルギー創出・利用に向けた材料開発

6.1 我が国で開発された LPSO 型マグネシウム合金の研究開発動向

熊本大学 先進マグネシウム国際研究センター 河村能人

(1) 背景

航空機や自動車等の高速・高性能化、省エネルギー化、CO₂ 排出抑制を図るためには、軽くて強い構造材料の開発が必要であることから、実用金属で最も軽量であるマグネシウムを主成分とするマグネシウム合金が輸送機器の軽量構造材料として注目されている。しかしながら、マグネシウム合金は、発火し易く、一旦火が付くと消火が困難であり、また室温と高温での機械的特性がアルミニウム合金に比べて劣っているので、期待したほど普及が進んでいない。21 世紀になり、新しい高強度マグネシウム合金が日本で開発された。開発された合金は、長周期積層構造（LPSO 構造：Long-Period Stacking Ordered Structure）という新奇な階層的原子配列構造（図 1）を持つ相を強化相にした複合材料であることから、LPSO 型マグネシウム合金と呼ばれている。LPSO 型マグネシウム合金が注目される理由は、実用的な面では、①軽量・高強度・高耐熱性・難燃性が同時に達成され、②優れた材料特性が大型化しても再現できることが実証されたためであり、基礎的な面では、③LPSO 相が構造変調と濃度変調とが同期した新奇な「シンクロ型 LPSO 構造」を持ち、④LPSO 相が「キンク強化」という新しい概念の材料強化機構で強化されるためである。

(2) 応用研究

LPSO 型マグネシウム合金の実用化を目指して、①大型材製造技術の開発、②素材を用いた具体的な応用製品の開発が産学官連携によって進められている。

【大型素材製造技術開発】 溶解・鋳造技術と押出・圧延加工技術の開発によって、直径 55mm や幅 150mm の棒材、管材、厚板材、薄板材の製造が可能になった。また、急速凝固粉末冶金材料の製造技術の開発によって、直径 20mm の棒材や板材の製造が可能になった。

【応用製品開発】 自動車や航空機等の輸送機器部品、工作機械部品、医療機器部品への適用を目指した応用製品開発が産学連携によって進められている。既に、締結用ネジ、競技用車イス、肢装具が市販されており、ピストンや過給機用コンプレッサーホイール等の自動車用エンジン部品が実機耐久試験をクリアして生産検討段階に入っている。

(3) 基礎研究

シンクロ型 LPSO 構造の①精密構造の決定、②形成機構の解明、③力学特性の解明と新強化原理の確立を目指して、文部科学省・科学研究費補助事業の新学術領域研究「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学」（以下、新学術シンクロ LPSO という）を 2011 年度から 5 年間実施した結果、世界の関連論文数が過去 7 年間で 15 倍に増加するなど、日本発の新たな学術領域を打ち立てることができた。この領域研究の特徴は、①材料工学、構造科学、機械工学の知的・技術的資源を結集して、最先端の実験手法と計算科学を用いた異分野融合研究が推進された点と、②J-PARC や SPring-8 等の大規模な全国共同利用施設を活用した精密構造解析をコアにした連携研究が推進された点である。

【精密構造の決定】 最先端の電子顕微鏡を用いた原子レベル構造解析によって、溶質元素濃化層（4原子層）が面内規則配列した $L1_2$ クラスタで構成されていることを明らかにし、シンクロ型 LPSO 構造を完全決定することができた。また、第一原理計算によって、クラスタ構造と面内クラスタ秩序の再現に成功し、原子レベル構造解析で明らかにした構造の理論

予測やキンク変形の基礎となる変形基礎特性評価を可能にした。

【形成機構の解明】 熱力学解析（第一原理／Calphad）やマイクロメカニクス／フェーズフィールド解析に基づく数理的アプローチと、SPring-8 等の量子線応用／最先端の電子顕微鏡観察等に基づく実験的アプローチによって、転位を核生成サイトとしたシンクロ型 LPSO 構造中の構造ユニットの形成、異なる合金組成での LPSO 構造形成の前駆現象の解明、アモルファスからの形成過程の解明など、濃度変調（相分離／規則化）と構造変調のシンクロ過程を解明した。

【力学特性の解明と新強化原理の確立】 観察・計測による実験的アプローチと階層的計算力学（分子動力学や有限要素結晶塑性解析）に基づく数理的アプローチによって、キンク変形と呼ばれる特異な変形モードの様相とキンク帯形成機構を明らかにするとともに、高強度化を定量的に明らかにした。また、中性子を用いたその場構造解析による原子配列変化測定と放射光を用いたその場構造解析による電子密度変化測定によって、LPSO 相のキンク変形過程を定量的に評価することができた。その一方で、回位論を基盤としたキンク変形の理論化が進み、キンク変形・強化理論の基礎を築いた。

（４）まとめ

材料開発の歴史を振り返ると、画期的な材料が発見されるたびにイノベーションが起きてきたことは明らかである。マグネシウムにおいても、LPSO 型マグネシウム合金によってイノベーションが起きることが期待される。日本発の新材料として世界的な評価を得るためには、日本主導で基礎と応用の両面から研究を進める必要がある。「新学術シンクロ LPSO」を通して、従来の材料工学の枠組みでは十分に解明できなかったことが、最先端の量子線や電子顕微鏡を用いた観察・計測に基づく実験的アプローチと、熱力学解析や計算力学に基づく数理的アプローチの連携によって効果的かつ効率的に解明できることを実証した。今後は、「物質の計測・解明」から「材料の制御・創製・理論」に発展する段階であり、材

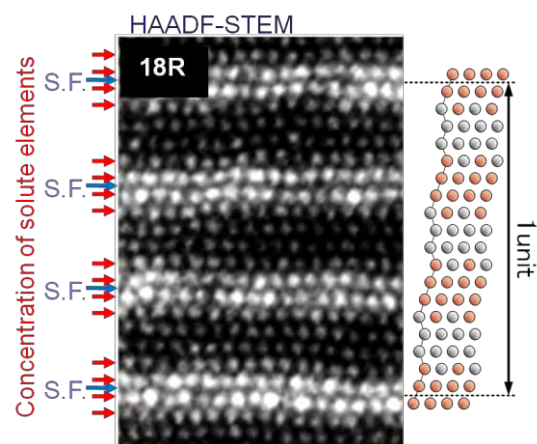


図 1 シンクロ型 LPSO 構造

料制御と材料創製のために材料工学のプロセス分野と機械工学の動的力学分野を強化し、さらに強化理論構築のために新たに数理物理学分野や非平衡統計力学分野等の物理学と変形格子幾何学分野等の数学を加えた異分野融合の研究体制が必要である。

6.2 高密度水素化物の材料科学と次世代電池デバイスへの展開

東北大学 折茂慎一

1 背景

材料中の水素は、ほぼ中性 (H^0) の状態、電子を貰ったヒドリド (H^-) や電子を失ったプロトン (H^+) に近い状態、そして共有結合 (H^{cov}) の状態、など多様な存在 (結合) 状態を示す。他の元素にはみられないこの柔軟な結合自由度によって、水素は周期表のほとんどの元素と結合するとともに、無機・有機そして固相・液相・気相を含む無数の反応に関与する。この結合自由度に注目した基盤研究のひとつとして、高密度水素化物の合成ならびにその物性解明と機能性付与に関する研究が注目されている。

例えば、錯体水素化物 (Complex Hydride) では、水素は最近接の金属・非金属元素と共有結合することで高密度水素を含む錯イオンを形成し、この錯イオンがリチウムやマグネシウムなどと結合して安定化する。還元剤として知られていた錯体水素化物を新たな視点で研究対象とすることで、高密度水素貯蔵やマイクロ波吸収だけでなく、超イオン伝導なども含めた多様なエネルギー関連機能の研究 (図 1) が活発化している。

講演では、特に錯体水素化物での高速イオン伝導性を発見した経緯や最近の材料開発動向、そして全固体二次電池を中心とする電池デバイスへの応用や産業展開の可能性に関して紹介する。また、計算材料科学によって新たな高密度水素化物を予測・合成する試み、さらには水素化物超伝導の探索に関する話題についてもご紹介する。

2 錯体水素化物開発の現状及びそれを利用した電池のメリット

COP21 (国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議) で 2020 年以降の温暖化対策の国際枠組み『パリ協定』が採択された。その約 1 年後の今年 11 月にはこれが発効し、CO₂ 排出を抜本的に低減する技術開発が愁眉の課題となった。その一つである EV (電気自動車) の動力源や、不安定な再生可能エネルギー (太陽光・風力エネルギーなど) の貯蔵・平準化技術として、出力・コンパクト性・安全性を飛躍的に向上させた次世代電池が求められている。実用化されているリチウムイオン二次電池の有機 (液体) 電解質に代え、「錯体水素化物」を固体電解質として用いた新たな電池デバイスの研究に大きな期待が寄せられている。

錯体水素化物は一般に $M(M' H_n)$ で表される。ここで、 M は $Li^+/Na^+/Mg^{2+}$ などの金属カチオンを、 $(M' H_n)$ は $[BH_4]^-/[AlH_4]^-/[AlH_6]^{3-}$ といった錯イオンを、それぞれ表す。代表的な錯体水素化物である $LiBH_4$ (水素化ホウ素リチウム、次ページ図 2) では、390 K 付近まで加熱することで錯イオン $[BH_4]^-$ が自由回転しはじめる。これによりリチウム準安定サイトを含む高イオン伝導相が形成され、 2×10^{-3} S/cm 程度の高いリチウムイオン伝導率が得られる。さらに、錯イオン $[BH_4]^-$ を I (ヨウ素) イオンや $[NH_2]^-$ イオンなどで置換することで、室温 (300K) でも高いリチウムイオン伝導率を示す。また、リチウムイオンだけでなく、ナトリウムやマグネシウムイオンに対しても高い伝導性を示す。

これらの高いイオン伝導性を示す錯体水素化物を電池デバイス用の固体電解質として利用する場合、以下のような優位性がある：

- 1) 重量密度が 1 g cm^{-3} 程度であり、従来の有機電解質に比較して発火性などが抑えられ安全性が増すだけでなく、硫化物や酸化物固体電解質と比較して 1/2 から 1/5 程度の軽さである。
- 2) 金属電極 (Li や Na) に対して化学的に安定であり、また起電力が 5 V 以上の電池に用いても電気化学的にも安定である。
- 3) 結晶構造中の水素は中心元素としての M' 元素と共有結合的に安定化されており、耐熱性に優れている。
- 4) “ロウ” のように柔らかく変形能に優れているので、室温での一軸加圧のみで電極との緻密かつ安定な界面が形成され易い。

実際に、 LiBH_4 を固体電解質として用いた高エネルギー密度型全固体硫黄リチウム電池の開発に成功した。すなわち、正極に硫黄と炭素の複合材料、また負極に金属リチウムを選定することで、約 1400 mAh/g の高エネルギー密度の繰り返し電池動作 (393K) が可能となった (次ページ図 3)。

3 今後の研究開発

図3のように、 LiBH_4 を用いた全固体硫黄リチウム電池では高エネルギー密度が得られる。今後の需要要求に応じていくためには、室温付近での繰り返し充放電が可能な電池の研究開発が重要である。 $[\text{BH}_4]^-$ などと比較してより大きなクロソボラン ($[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ など) を選定することで、室温でのイオン伝導性が劇的に向上することも見出しており、水素やリチウムに関する最先端の観測技術や計算科学の共用によってこれら新たな錯体水素化物を用いた電池デバイスの開発も急務である。

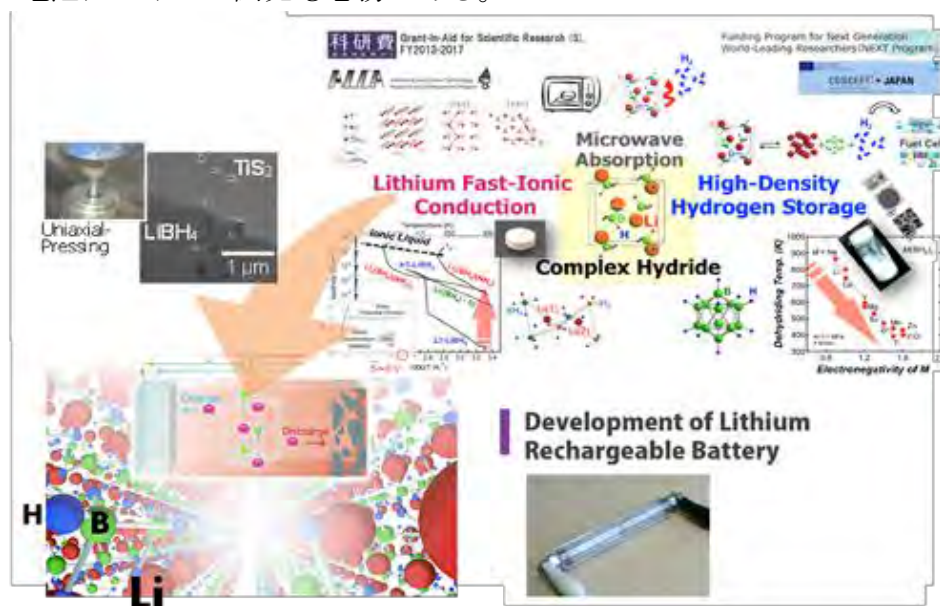


図 1. 錯体水素化物の多様なエネルギー関連機能の研究

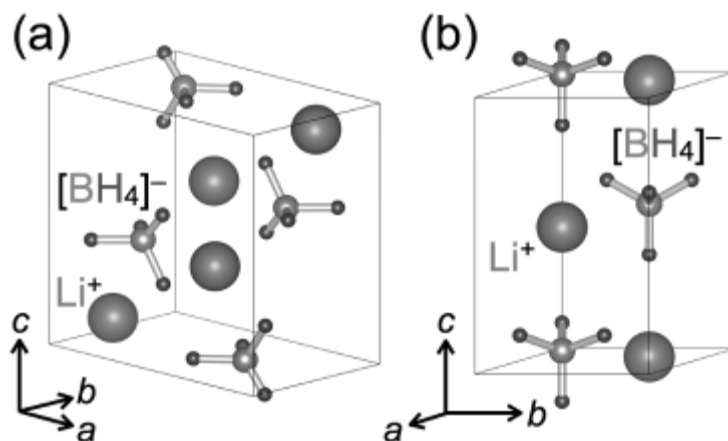


図 2. LiBH_4 の結晶構造：(a) 390K 以下の低イオン伝導相、および (b) 390K 以上の高イオン伝導相 [1] [2]

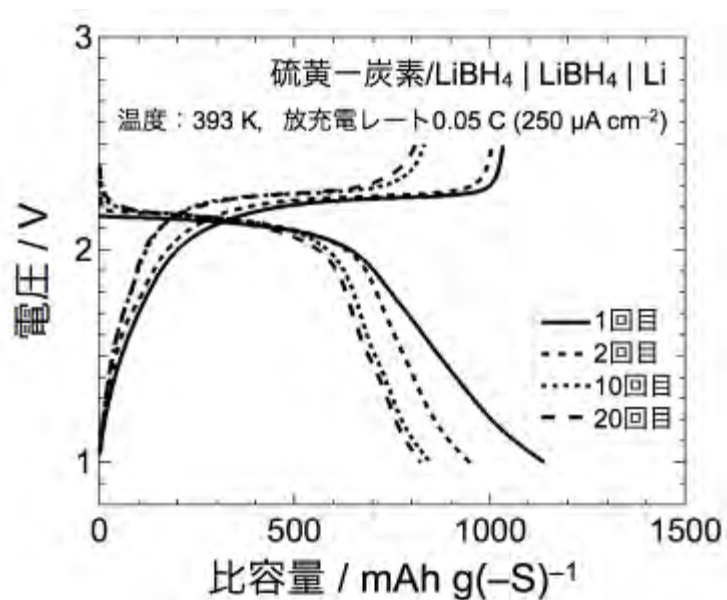


図 3. 高エネルギー密度型全固体硫黄リチウム電池の充放電プロファイル[3]

<参考文献>

- [1] M. Matsuo, S. Orimo, Adv. Energ. Mater. 1 (2011) 161.
- [2] A. Unemoto, M. Matsuo, S. Orimo, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 2267.
- [3] A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji, S. Orimo, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 083901.

6. 3 単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス の最前線 —グリーン IT イノベーションを目指して— 東北大 WPI・AIMR、東北大院理 山下正廣

エレクトロニクスは電子の電荷の自由度に基づいているが、スピントロニクスは電子の電荷とスピンの自由度に基づいているために様々な利点があり、21 世紀の基幹テクノロジーとして基礎と応用の両面から盛んに研究が行われている。例えば、エレクトロニクスに比べて、情報が不揮発である、操作速度が速い、超高密度記録容量、省エネ、などのアドバンテージがある。スピントロニクスを用いた巨大磁気抵抗効果(GMR)、トンネル磁気抵抗効果(TMR)など毎日、使用しているパソコンの原理となっており、大変な恩恵を受けている。一方で、「ムーアの原理」があり、これに従って 1.5 年ごとに記録容量が 2 倍となるために、古典磁石を小さくしないといけないが、ナノサイズでは磁石としては働かなくなり、単なる常磁性となる。これは、「ムーアの限界」として最大の問題となっている。われわれの研究目的はこのムーアの限界を超えるために古典磁石の代わりに、21 世紀のナノ分子磁石である「単分子量子磁石」を用いて、GMR や TMR を見出して、磁気記録デバイスを作成することである。単分子量子磁石は有機物や無機物には見られなく、金属錯体にはしか見られない化合物である。一般にクラスター錯体からなり、分子間に相互作用がなくて、 $|D|S^2$ からなる二重井戸型ポテンシャル (D は一軸異方性、 S はスピン量子数) を持ち、ブロッキング温度以下では上向きか下向きのスピンが凍結されており、磁場を挿入すると上向きスピンが下向きスピンへと緩和することにより磁気ヒステリシスが観測される。これを用いて GMR や TMR を観測することにより、ムーアの限界を超すことがわれわれの研究目的である。

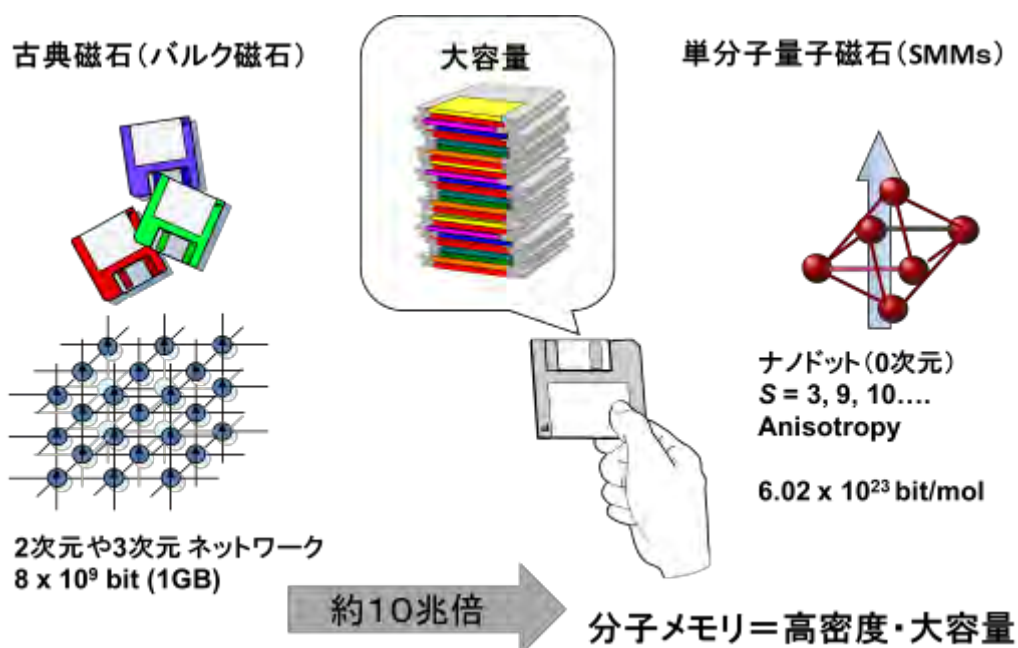


図 1. 単分子量子磁石を用いた記憶メディア。古典磁石 (バルク磁石) から単分子量子磁石に変わること、飛躍的に記録密度が上がると予想される。

われわれが研究対象としている単分子量子磁石はダブルデッカー型フタロシアニン Tb(III)錯体 (TbPc_2) である。

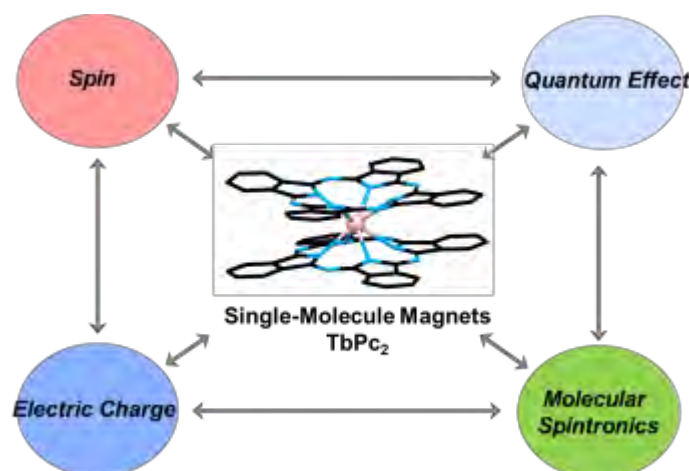


図2. 単分子磁石 TbPc_2 を用いたスピントロニクス創製の概念。スピンの磁気異方性や電流磁気特性などを制御することが可能。

この錯体を電解酸化することにより一次元構造を持つ $\text{TbPc}_2\text{Cl}_{0.6}$ を得ることに成功した。この化合物は 10 K 以下で磁気ヒステリシスを示し、室温の電気伝導度が $17\ \Omega\text{cm}^{-1}$ の高伝導性を示す半導体である。磁気ヒステリシスを示す 10 K 以下でも $0.1\text{--}0.01\ \Omega\text{cm}^{-1}$ の伝導度を示すことから、伝導電子と局在単分子磁石との相互作用により、8 K 以下で初めて負の磁気抵抗効果を示した。しかし、 $\pi\text{--}f$ 相互作用のために負の磁気抵抗は-1%程度であり、GMR には程遠いための方針を代えざるを得なかった。そこで、GMR を得るために、金基板上に TbPc_2 を超高真空蒸着して Spin Valve 法により 200%の GMR を得ることに成功した。単分子量子磁石では世界で初めての GMR である。さらに、金基板上に強磁性の Co アイランドを作成しその上に TbPc_2 を蒸着し、Cr 端子を用いて 3 スピン系のデバイスを作成した。磁場を挿印することによりダブルバタフライ型の TMR を観測した。古典磁石を用いた 2 スピン系ではスピンの up-up から up-down に変わりさらに down-up から down-down の変わるためにバタフライ型である。今回は 3 スピン系であるために、up-up-up から down-up-up、down-down-up、down-down-down へと変わったためにダブルバタフライ型が観測されたわけである。TMR は 350%であり、世界で初めての観測である。今後は計算科学を用いて、基板上の単分子磁石の電子状態計算やメカニズムの解明が必要である。また、単分子計測の併用も必要である。

<参考文献>

- [1] T. Komeda, M. Yamashita, et al., Nature Commun., 2, 217(2011)
- [2] K. Katoh, M. Yamashita, et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 9967(2009)
- [3] Z. Wei-Xiong, M. Yamashita, et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 6908(2012)
- [4] T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 651(2013)

7. おわりに

本記録は材料化学分科会が2015年8月から議論を行っている、「“複雑材料における複雑・階層構造形成のDynamics-新しい材料化学の方向性を探る”」をテーマに分科会会議での議論と研究会、シンポジウムの概要をまとめたものである。その結果示唆されたこれからの材料化学の課題や方向性について記す。

1 分科会会議での議論と研究会、シンポジウムの概要のまとめ

- (1) 積層構造の変化と反応のダイナミクスに関して、有機発光ダイオード(OLED)では基板の温度等の成膜プロセスによる膜構造の精密制御が新しいアモルファス凝集状態の創製と素子性能の飛躍的な向上につながることで、また、液晶分子の配向手法において、これまでは専ら固体基板上に設けた光配向膜にて配向を誘起してきたのに対し、空気側の自由界面での光反応で液晶配向制御が可能であることが新たに示され、液晶配向制御プロセスにおいて大きな広がりを持たせることができることが示唆された。また、リチウムイオン電池に関しては重要な指摘があった。 LiCoO_2 正極とグラファイト負極からなる典型的なリチウムイオン電池の放電反応はグラファイト中に挿入された Li^+ が電解質を通して $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に挿入される反応である。固体材料中に Li^+ が出入りすることによって格子を構成する原子(正極では遷移金属)の価数が変わり、酸素—金属間の結合距離が変化し、これが格子の再配列を引き起こす。即ち、固相の相変化が進行する。上の例では Li_yCoO_2 全体にわたって相変化が進むことが望ましい。この相変化が固相内全体で進むためには固体中を Li^+ が移動(拡散)することが必要である。固相内での物質輸送(拡散)については比較的よく研究されているが、相変化がどのようにして進行するかに関する研究は極めて限られている。リチウムイオン電池の特性を決める重要な因子の一つである相変化のダイナミクスを明らかにすることはリチウムイオン電池の材料の発展を演繹的に進めることにつながる。一方、基礎科学の視点に立つと、リチウムイオン電池の系は相変化のダイナミクスを研究するために好都合な系である。すなわち、リチウムイオン電池の系では Li^+ の挿入・脱離の速度とその量を電流と電荷量(電流 $\times$ 時間)で精密に規制することができる。加えて、 Li^+ の挿入・脱離のエネルギーレベルを電位という形で厳密に制御できる。しかも、定温、定圧の下で物性測定をすることができる。固相内の相変化の要因となる Li^+ 移動の速度と量に加えてエネルギーを厳密に規制しながら構造変化のダイナミクスを観測することができる。このように、リチウムイオン電池の系で相変化のダイナミクスを解明することは電池系の基礎的理解を進めてその性能向上に直接的に繋がるとともに、これまであまり進んでいない固相内の相変化のダイナミクスに関して基礎的理解を得ることになる。
- (2) 一方、材料化学の計算、手法開発、数学等との連携に関しては最近の材料研究への飛躍的な展開が認められた。① 第一原理計算が最近発達してきて、複雑な結晶構造、欠陥も計算できるようになってきた。たとえば最近、自動車は全て固体の電池に変えたい要望があるため、薄膜中の粒界、界面の影響を調べる計算が行われ、成功を収め

ている。今後、第一原理計算は精密な実験例えば原子分解能 STEM 等との連携により、原子レベルでの材料特性発現機構の解明等への貢献が期待される。②粉末 X 線回折、特に放射光を利用した放射光粉末 X 線回折の分野において、その構造解析の対象が、これまで結晶領域だけから粒子形状や粒界のアモルファス領域を含めたものへと発展しつつある。液体金属の構造解析に利用されてきた動径分布関数解析 (PDF 解析) を粉末回折パターンに応用し、結晶領域以外の情報も取り出す Total Scattering や、粒子サイズや結晶歪の情報が畳み込まれた粉末回折の Bragg 反射形状に着目し Bragg 反射強度だけでなく反射形状を含めて解析し、サイズや歪の情報を明らかにする WPPM 法がその代表的手法である。これ等の手法開発が世界各国の最先端放射光施設を利用して進められていてナノ材料への利用が始められつつあり、その成果が注目されている。③ 更に最近注目されているのが、数学と材料化学の連携である。物質材料を「階層的ネットワーク」ととらえ、その階層間をつなぐ数学理論を構築できれば、広範な物質系に共通な構造と機能の相関理解を進める可能性がある。更に雑音をカットするよう工夫された新しい位相幾何学が「パーシステント・ホモロジー」である。相転移が起こる時の特徴的な構造を見出したりまた階層ごとの特徴的な構造をとらえたりすることに利用される。離散データに隠れた連続構造・幾何構造を取り出す幾何学も注目されている。材料化学と数学との連携は今後の発展が大いに期待される。

- (3) 材料の開発ではイノベーションを目指す、三例が報告された。日本で開発された長周期積層構造を強化相に持つ複合材料である高強度マグネシウム合金 (LPSO 型マグネシウム合金)、リチウムイオン電池の有機電解質に代わり錯体水素化物固体電解質を用いた電池デバイス、単分子量子磁石を用いた磁気記録デバイスの開発である。特に LPSO 型マグネシウム合金は従来の材料工学の枠組みでは十分に解明できなかったことが、最先端の量子線や電子顕微鏡を用いた観察・計測に基づく実験的アプローチと、熱力学解析や計算力学に基づく数理的アプローチの連携によって効果的かつ効率的に解明できることを実証し、今後の新材料開発の方向性を示した。

以上の様に最近の材料化学分野とその連携分野の動向を見てきたが、更に横断的に連携や融合を深めることにより、材料化学は大きく発展できると予想される。

2 今後の材料化学の課題や方向性

20 世紀の終わり頃から、海外ではナノテクノロジー又は材料を国家戦略として重点技術に位置づけ、ALBANY (米国)、IMEC (ベルギー)、MINATEC (フランス)、フュージョノポリス (シンガポール)、蘇州ナノポリス (中国) のような産学によるグローバルな超大型研究技術拠点が設立された。日本においても 2009 年から日本発のオープンイノベーション拠点「つくばイノベーションアリーナ」(TIA-nano) が産総研、筑波大学、物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構と一体となって進められてきた。2017 年より東京大学が五つめの中核機関として参加し (名称 TIA に変更)、「つくば」の外へとイノベーションアリーナを拡大し、さらに知の創造と産業化の取り組みの対象を、イノベーション

の芽となる可能性を有する科学技術へ拡大する流れが加速されつつある。そのなかで、計算科学とインフォマティクスของกลุ่มも立ち上がっている。ナノテクノロジープラットフォーム事業は、ナノテクノロジーに関する最先端の研究設備とその活用のノウハウを有する機関が緊密に連携して、2012年から国内25機関を共用拠点とし、全国的な設備の共用体制が構築されている。この事業を通じて、産学官の多様な利用者による設備の共同利用が促進され、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチがなされるとともに、産学官連携や異分野融合が進められている。外国の超大型研究技術拠点と比較した時に、今後、この様な研究拠点や共用拠点の資金面、人的支援面で抜本的強化が望まれる現状であるが、材料化学は、基礎的・基盤的研究から将来に画期的な貢献をもたらす革新的成果の創出が期待される状況にあるので、産総研内、共用拠点内、あるいは放射光等の大型施設内に、異分野を融合した新しい材料化学の研究を目指した施設が設置されることが強く望まれる。異分野融合推進の場として、計測（放射光の利用、in situ TEMや磁気共鳴等の新しい測定法を導入する事が重要）、評価、計算・計算機シミュレーション、デバイス試作を可能とする各種先端機器を備え、高度技術者による装置利用、技術相談、技術支援を行う支援体制の構築、若手研究者や高度技術者の育成を行うサポート施設の設置が望まれる。また、この施設がハブとなるための仕組みとして（イノベーション）コーディネーターや人工知能の活用による研究者間のネットワーキングも有効であろう。最近数学と材料を結ぶ研究組織の必要性が唱えられている。こうした動向も注視し、今後、議論を深め、提言としてまとめる予定である。

<参考資料 1>

材料化学研究会（2015 年 12 月 25 日開催）議事録

講演会 リチウムイオン電池 ～正極反応と課題～

講演者：小久見先生

座長：玉田先生

- ・鉛蓄電池は、電極反応だが、Li 電池は正極、陰極、電解液すべてに Li イオンが存在し、Li イオンの脱離が反応に相当する。
- ・Li イオンの出入りにより、炭素の価数が変わるが、これは格子間隔が変わる（再配列）ためである。この速さが速いものが、活物質としてよいと思っている。
- ・活物質に着目すると、表面から反応が進んでいくと思っている人が多いが、本当だろうか。まず再配列からみていく。
- ・Li の固相内での拡散とは何か。拡散は均一相で起きるものである。相境界の移動もあるが、その研究は手つかずである。
- ・固相内へのリチウムイオンの挿入脱離はどうなっているのか。表面から反応するなら、単結晶である。レーザーアブレーションで作製した α - MoO_3 で観測したところ、 MoO_3 への Li イオンの挿入は、最初 Li イオンが入ると、一挙に相変化を起こす。よって層変化と Redox 反応は速く起きる。
- ・ LiCoO_2 の充放電時格子定数変化をみると、 c 軸、 a 軸ともに変化している。
- ・ LiFePO_4 、スピネル型 LiMn_2O_4 も大きく格子定数が変化する。
- ・粒子を調べてみると、単相の LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 しか存在しない。境界相はない。10 C でみると、中間相が見えてくる。
- ・第三相があるので、ひずみが緩和されて速く反応が進むと考えられる。
- ・グラフアイトの中で Li がかなり速く動いているはずである。各ステージでの Li イオンの拡散定数を測ってみると、変わっている。
- ・ごく初期は界面のイオン移動が律速となり、そのあと成長相の格子定数が影響する。
- ・このような評価を色々な人にやってもらえれば、実用的にもサイエンスにも役に立つと思う。

(質疑)

Q(渡辺先生)：測定法、解釈の問題などの話があったが P32 の絵で、実際の電池は粒子が細かい。たくさんある単結晶のアベレージでみているので、色々なパターンがあるように見えるが、実際は大きい粒、小さい粒でそれぞれ起きているのではないか。

A: 結晶ごとに反応が進んでいるものと思うが、一旦格子が変化すると、速いのだと思う。オークリッジの研究者が溶液を使って operando で解析を始めている。

Q(谷口先生)：それぞれの粒子の結晶毎に反応が起こっていると思うが、それを証明するために、精密な起電力の違いが測定できないのか？ また、反応の連鎖についてもフランスのグループの研究にもあるように、一旦反応がどこかの結晶で起こると周辺の状況が変わるので、起電力も少しぼけて平均的にはなるとは思うが。

A: 平均的になっている

Q (渡辺先生) : 単結晶でも格子の距離が違うものがある。何が電圧をきめているのか。

A : ケミカルポテンシャルが違う。

Q(小林先生) : XRD は時間分割でやっているのか？

A: イエス。20msec です。

講演 2 第一原理計算と原子分解能構造解析との連携による Li イオン電池材料研究

講演者 : 森分先生 (JFCC ナノ構造研究所計算材料グループ)

座長 : 加藤先生

- 第一原理計算が最近発達してきている。複雑な結晶構造、欠陥も計算できるようになってきた。
 - Li については、LISICON の高い伝導機構の解明のため、Li イオンの拡散を評価した。その結果、複数の Li が協調的に移動する機構が明らかとなった。
 - 上記を温度を変えて評価すると拡散係数が求められる。温度を下げると、協調的な移動が起きなくなる。
 - ほとんどのことが計算できる。電池電圧、容量、構造安定性、Li 伝導等。マテリアルインフォマティクスと言われている計算をやっている研究者もいる。
 - 大規模計算ができないので、Li イオン二次電池研究に原子レベルナノ構造情報で研究する戦略を持っている。
 - LiCoO_2 薄膜中の粒界、界面の影響をみている。背景は、自動車では全て固体の電池に変えたい要望があること。HAADF-STEM 法でみると、Co 電子の粒界が観測される。その粒界が Li 電池にどのように影響を与えているのか、第一原理計算で検討。粒界に沿った Li 伝導度と粒界を通過する伝導度を計算したところ、粒界によって Li が感じるポテンシャルが変わった。すなわち活性化エネルギーが変わることがわかった。
 - 固体電解質 LLTO 中 90° ドメインの Li 伝導への影響については、実験による活性化エネルギーと大きく乖離していた。材料設計指針を得るために、結晶中のドメインの影響を調べた。結晶中のドメインを回転することによりポテンシャルがフラットになり、実験データを再現した。
 - La があるもの、空孔があるもので計算すると、La があると通りぬけられないが、空孔だと通り抜けられ、これが現実の伝導度を決めている。すなわち、 90° ドメインの密度、構造を制御することにより、 $(\text{La}, \text{Li}) \text{TiO}_3$ 中 Li イオン伝導を制御できる可能性がある。
- (質疑)

Q(谷口先生) : 米国の計算で、良いものはあるか？

A : 普通の構造をもっているものは、調べつくされている。よって、彼らが計算して良いものは、合成できない。現材料で工業プロセスで作れるものの中で、良いものがでてきたという話は聞いたことがない。

Q(谷口先生) : 計算を実証しなければならないと思うが、新しいアプローチはあるのか。

A : できた実績はない。

Q(阿尻先生) : 計算機科学と実際のより大きな視野での現象とのつながりが大事と感じた。

例えば小久見先生の観測結果のようなより大きな視野でみると、層状構造に対し均一ではなく Li が飛び飛びに入っている。そういった計算は難しいのか。

A: 各エネルギーごとに計算することはできる。難しいのは、各ステージがかわっていくときの境界が難しい。

Q(阿尻先生): 仮説がでてきた時に、全部を計算でやるのではなく、最近の精密解析と比較しながら、進めていくのが良いのではないかな。

Q(加藤先生): Li イオンを直接見るアプローチはどのくらい進んでいるのか。

A: 重たい原子しか見られない。低角で見れば、ある程度見られるかもしれない。ただし、見る方向にきちっと並んでいないと、見ることはできない。

Q(玉田先生): 複雑系は検証せずに材料設計指針にするのが現状だが、今後の発展については、検証についてどうやっていくのか。

A: 実際はドメイン、粒界があって複雑。それらをすべて計算の中で表すことは難しい。理想的なものをすこしずつ足し合わせていって、どう現実になづくか、というアプローチをやっている。

Q(小久見先生): 拡散定数がばらついている。いろいろな欠陥にたいして計算していったら、多結晶でも計算が拡散定数にあっていくということはないのか。

A: まず単結晶から入っていき、1 つずつ欠陥がはいっていったらというステップならできるのではないかな。

Q(小久見先生): Li が動いているとき、格子間隔や価数はどうなるのか。

A: 変わっている。網羅的に計算し、一番低いところを使っている。

Q(小久見先生): 活物質にならない組成や構造、例えばルチル構造、などについて計算で説明できれば、どういう材料が良いかもわかって良いのだが。

A: 計算はできる。

Q(小林先生): 今の計算で、改良していかなければならない問題はあるのか。

A: CASTEP の成果も使って、いろいろ改良している。

講演 3 数学と材料科学の融合 無秩序構造の表現と新材料創成

講演者: 小谷先生(東北大院理学研究科@WPI-AIMR)

座長: 阿尻先生

- ・第5期科学技術基本計画答申案を説明。政界、学会、産業界、国民といった幅広い関係者が共に実行する計画として位置づけ、我が国を「世界でもっともイノベーションに適した国」へ導く
- ・超スマート社会。Society5.0 ということばが使われている。サイバー空間とフィジカル空間が高度に融合した「超スマート社会」を築くために、基盤技術と価値創出のためのコア技術を整備。素材・ナノテクノロジー、光・量子はコア技術と位置づけられている。
- ・年次のアクションプランが総合戦略で、2015年版は6月に発表された。その中に、統合的材料開発システム(マテリアルインフォマティクス)が入っている。

- ・複合材料は複雑な構造が機能をもたらすものだが、構造・機能・プロセスの深い理解のため”構造“の記述が課題。
- ・AIMR の紹介。東北大が伝統的に強い材料科学分野の世界拠点を目指した機関。WPI の 1 つで 2007 年設立。
- ・AIMR の戦略は、構造・機能・プロセスのサイクルを効率化するために数学的記述を取り込むことを戦略としている。
- ・AIMR の研究例を説明。材料の多様な分野が 1 つの拠点に集まっているのが特徴。成功例として、アモルファス材料の物質の詳細によらない、共通構造が隠れていることを発見。普遍的な構造によるものとして数学的手法により研究を行っている。
- ・トポロジーの適用、アモルファス材料、グラフェン、タンパク質、RNA などのポリマー鎖などの研究例が紹介された。
- ・0 から 1 は専門家の深い洞察が必要。材料科学者の直観を数学で記述できれば、同じような原理を他領域に移植できる、1 を ∞ にできる可能性がある。

(質疑)

Q(玉田先生)：数学に対する期待は高い。現実の開発では見えているものにとらわれて材料開発が遅れたりするが、人間の五感ではできないもの、パラダイムシフトをおこすものはあるのか。

A:パラダイムシフトは数学の役割ではない。ゼロから 1 をつくるのは専門家だけにしかできない。普遍性を与えるのが数学の役目。

Q(渡辺先生)：材料開発のときに計算の人にはいってもらったりするが、実際にはなかなかできない。数学処理をあわせればできるのかなと思う。もう 1 つは、先端の計測と結びつけたもので、不確かさを検証していくことが必要。ものづくりと計算と計測をうまく組み合わせた材料開発の取り合わせができたらと思うのだが。

A:局所構造が観測し制御できる時代だからこそ、新しい数学が必要で、また数学も発展する。

Q(小久見先生)：リチウムイオンの反応も解析幾何学的に見ると、プロセッシングと同じという理解でよいのか。

A:それを今やろうとしている。

Q(小林先生)：一次元金属結晶の金属絶縁体転移に伴う超格子構造の解析を直感的な方法で解析を行ったことがある。しかしその後何年かして仮想的な多次元空間の対象操作を超空間群で表わし、変調構造や複合構造の一般的な解析に有効に使われる事が数学者(結晶学者)により報告された。今日の話も同様な数学の素晴らしさを感じた。パーシステントホモロジーで示したアモルファスの様子の説明があったが、どのようなパラメータを取り込むことから始めるのか？アモルファスの構造が決められれば、複雑系の研究が飛躍的に進むと考える。

A:位置情報や画像を取り込むことから始めることができる。良好な性能を示す構造を数学的に示せるところが特徴。

Q(横山先生)：違う領域を聞いて勉強になった。よい性質の構造を計算したが、それが作

れなかったという話があったが、そういうことがこれからの課題だと思う。また、数学をもちいて共通項をみつけだしていく方法は、これから非常に役にたつと思う。

以上

<参考資料 2>

市民公開シンポジウム『複合材料における複雑・階層構造形成の Dynamics (新しい材料化学の方向性を探る)』議事録

開催日時： 平成 28 年 8 月 17 日 (水) 10:00~17:30

開催場所： 日本学術会議 6 階 6-C(1)(2)(3)会議室

主 催：日本学術会議化学委員会材料化学分科会

プログラム：

10:00 はじめに

小林 昭子 材料化学分科会シンポジウム世話人

日本大学文理学部上席研究員，東京大学名誉教授

10:05 講演「アモルファス積層構造が切り拓く高性能有機エレクトロニクス」

安達 千波矢 九州大学大学院工学研究院主幹教授

10:55 講演「単分子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの最前線：グリーン IT イノベーションを目指して」

山下 正廣 東北大学大学院理学研究科教授

11:45 講演「Li イオン電池における Li⁺の挿入脱離に伴うバルクの変化」

小久見 善八 京都大学特任教授

12:25-13:30 (昼食)

13:30 講演「高密度水素化物の材料科学—“伝導”と“遷移”による
新たなエネルギー機能の発現—」

折茂 慎一 東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授

14:20 講演「我が国で開発された LPSO 型マグネシウム合金の研究開発動向」

河村 能人 熊本大学先進マグネシウム国際研究センターセンター長

15:10-15:30 (休憩)

15:30 講演「最近の粉末，アモルファス材料の回折構造研究の進展—
Total Scattering, WPPM について—」

西堀 英治 筑波大学数理物質系教授

16:20 講演「液晶物質の光配向と新たな方向性」

関 隆広 名古屋大学大学院工学研究科教授

17:10 総合討論

(司会) 阿尻雅文 東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授

17:40 おわりに

横山 泰 横浜国立大学大学院工学研究院教授

17:50 閉会

演題 1 : はじめに

講演者：小林委員

学術会議において、材料系については工学系でもいくつかの分科会があり大切な分野である。

分科会では化学として特徴をどう出すかを議論してきた。構造形成と機能発現の関係が解明できておらず、ダイナミクスを想定してこの関係を議論するということを分科会活動の方向性にしようということになった。理論とアプリケーションを結び付けられないかという観点から新しい材料化学の方向性を見いだそうと、今回このシンポジウムを開催。活発な議論をお願いしたい。

演題 2 : アモルファス積層構造が切り拓く高性能有機エレクトロニクス

講演者：安達委員

座 長：玉田委員

講演要旨

(有機 EL の光化学的側面)

・ 有機 EL とは？

P 型有機半導体と N 型有機半導体の積層構造体。膜厚 100nm、5V ほどかけると強制的にキャリアが導入され、電流が流れ、キャリア再結合により発光する。有機薄膜は物性からすれば、エピ成長による単結晶が良いが、欠陥が形成しやすいため、ピンホールフリーのアモルファス構造を用いている。有機物質は合成により分子構造設計が自在にでき、材料設計自由度の高い点が有利な特徴。有機 EL は変換効率（内部量子効率）100%で、今や液晶とコンピートする分野として注目されている。

・ 有機 EL 開発の歴史：

光る有機物としてまず知られたのは蛍光物質（第 1 世代）。第 2 世代としては燐光を利用した材料が開発され、特にイリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ¹⁾ は室温でも変換効率 100%を実現し、液晶 TV に実用化された。イリジウムの地球埋蔵量が少ない点が問題点とされる

新しい発光メカニズムとして、遅延蛍光分子（カルバゾールドナー、アゾベンセンアクセプター）を合成し、熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence : TADF）に取り組んでいる。また、蛍光材料と組み合わせた 3.5 世代のデバイスにも成功している。

・ TADF の歴史と発光原理：

1987 Kodak の Tang らは 100 nm オーダーの有機超薄膜 の積層構造を採用した有機 EL 素子を発表。そこで、1988 に発光層を電子輸送層とホール輸送層で挟んだ三層型構造（ダブルヘテロ積層）を試み、さらにホール輸送層が発光層の機能をかねる新しい二層型構造の利用が可能であることを実験的に示した。その後、N 型半導体の探索を中心に青色発光を研究。Donner-Acceptor を組み合わせると発光が速い

成分 S_1 と遅い成分 T_1 でエネルギーレベルが近いことを発見し、TADF ができることを提案した。原理は、電流を流すことで電子は、一重項励起状態 (S_1) が 25%、三重項励起状態 (T_1) が 75% となるが、準位間のギャップを小さくすることで、熱エネルギーで、 T_1 の電子を、再び S_1 の励起状態に引き上げ (アップコンバージョン) で、効率 100% の蛍光材料開発に成功。当初、発光寿命が遅れることから、ディスプレイとしての応用が困難と思われていたが、現在は、マイクロ秒の応答が達成されている。

- ・ TADF 材料の開発 :

Sn ポルフィリンも室温で遅延燐光を出す。実際のデバイスに組み込み、電子励起を世界で初めて確認した (2009)。開発当初、室温 EL 効率 0.1% 程度だったが、最近では、HOMO (Donor) -LUMO (Acceptor) 立体障害を制御し、外部量子効率 20% を実現している。励起状態については現在解析中 (産総研共同) であり、カルバゾール基カチオン間の共鳴による charge resonance band の存在を発見した。TADF を示す物質に特有の現象である。Diphenylamine (HOMO)、triphenyl-1,3,5-triazine (LUMO) の組み合わせでは、僅かに HOMO、LUMO が浸潤し、HOMO-LUMO (H-L) オーバーラップし、oscillator strength が有効になる。これが TADF 設計のひとつのガイドラインである。

(有機 EL の配向性について)

- ・ アモルファスにも分子配向があり、デバイス性能に機能。TAPC²⁾/CBP³⁾/BA1q⁴⁾ または BmPyPhB⁵⁾ (4,5 は電子輸送層)。外部量子効率 30-40%。表面にレンズで集光すると 41.5%。理論的限界は 20%。これは、棒状分子であるゲスト分子が基板に平行に膜中配向する効果。移動度、光取り出し効率が上がり、いずれも 50% ほど向上し、デバイス性能が顕著に向上する。
- ・ CBP 中に分散した BSBCz⁶⁾ は、X 線回折ではアモルファスだが、光電子分光からは配向しており、アスペクト比が大きいほど配向できる。配向は基板の種類には依存せず、分子間力で付着している。有機 EL 分子について測定すると配向しているものが多い。
- ・ アモルファスの密度を上げることも有効 : 基板温度を T_g よりも 20% 低いところで成膜すると 1% ほど密度が上がることを確認した。これにより表面電流、電圧上昇。
- ・ 高次構造制御へ : アモルファスに着目し、配向、充填も制御できる。エピタキシャル成長 (による単結晶作製) もやりたいが、次のテーマ。性能確認のために単結晶 EL に向けた研究はすでに着手し、原理確認はできた。

(註)

1) Ir(ppy)₃: Tris(2-phenylpyridinato) iridium(III)

2) TAPC: 4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]

3) CBP: 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl

4) BA1q: Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)

aluminum

5) BmPyPhB: 1, 3-bis[3, 5-di (pyridin-3-yl) phenyl] benzene

6) BSBCz : 4, 4' -bis[(N-carbazole) styryl] biphenyl

(質疑)

Q(谷口委員) : 分子配向の要因は？

A : 温度依存性によると、温度が低いほど配向する結果。77K以下では、再びランダムに。基板で多少運動ができる状態が最適かと推測。

Q(谷口委員) : 面内は分子配向しているか？

A : 面内はランダム。

Q(山下講師) : 単結晶膜作製の問題点は何か。

A : 実践的に有機単結晶を作製することが困難。基板表面の粗度等の影響で完全結晶はむずかしい。

Q(阿尻委員) : 基板温度、クエンチング速度をかえてはどうか？

A : 未確認。大事なポイント。

Q (横山委員) : HOMO-LUMO、計算で最適配合が分かるのか？

A : 予測できる場合とできない場合がある。Donor-Acceptor の組み合わせで良さそうな分子組み合わせを大枠で見つけ、その組成の周辺で細かい計算を行って最適配合を探す。

Q(小久見委員) : HOMO-LUMO の染み出しのメカニズムは？

A : vibrational coupling が起きていると考えている。

演題3 : 単分子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの前線 :

グリーン IT イノベーションを目指して

講演者 : 山下講師

座 長 : 玉田委員

講演概要 :

- ・ 研究の対象は単分子磁石が中心。その機能を理解するために古典磁石を単分子磁石に置き換えて考えてみる。
- ・ 単分子磁石とは錯体分子にしか生じない現象。古典磁石との違いは、3 次元的相互作用。単分子磁石は、分子内でアップ、ダウン両スピンの凍結されている。量子トンネル効果も可能。周波数を変えるとスピンのアップ→ダウン遷移をするが、比熱ピークは発生しない。
- ・ 応用例 :
 - $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2)_4$ 単分子磁石が 1 個のメモリー。分子個数だけのメモリーが可能。単分子磁石の量子コンピュータの例。量子スピントロニクス。電子の電荷、スピン、フォトンの相互作用。抵抗を外部磁場によって変えることができる。
 - 記憶容量を大きくするためには古典磁石のサイズ限界があるが、単分子磁石に

より Moore の限界を超えることができ、単分子メモリーは可能。Tb-フタロシアニン錯体。空気中で酸化され $4f^8$ 非共有 π 電子は電気的中性。40K で磁石となる単分子メモリー。現在は GMR、TMR の実現することが課題。

- ・ 近藤効果の存在：

単分子磁石で走査型トンネル電子分光 (STS) 測定を行うと、錯体分子外縁部で π ラジカルを確認。パイラジカルが近藤効果(磁性不純物)の原因。近藤温度は 30K。無機系 1 K より高い。

Cs 原子のドーピングによる (電子が導入され) π ラジカルが消滅とともに近藤効果が消え、Cs 原子の除去で π ラジカルが生成、近藤効果が発現。 π ラジカルが磁性不純物として機能して近藤効果を発現することを証明。

- ・ 基板が重要：

Cu 基板は、Cu と分子の相互作用強く、 π ラジカルが消えて近藤効果なし。Ag は第 2 分子層から、Au 基板では、Au との相互作用が弱く、第 1 分子層から近藤効果。

- ・ Triple Decker の構造。

- ・ 錯体金属に非磁性 (Cd) を入れて積層させると、磁性層 (Tb) 間のスピン相互作用。量子トンネル効果。Cd 無しでは、磁場下で、ありでは磁場なしで起きることがわかった。

- ・ スタッキング構造による dipole-dipole 相互作用で有効温度を上げることができる。

- ・ GMR：負の磁気抵抗が確認された。

- ・ TMR：Au 上に Co フィルム、単分子磁石積層。3 スピン系によりダブルバタフライ型の TMR の実現を確認。問題は温度。

- ・ 電解トランジスタ：中心金属の f 電子の電子状態によって制御できる。

- ・ 応用：飽和溶液中で CNT 柱に単分子磁石を 1 次元に配列させて、デバイス化を検討中。

- ・ 光相互作用：光によって錯体の共役構造の形成、解除ができる。これによって常磁性→非磁性のスイッチングが可能である。

- ・ デバイス実現にむけて研究中。

(質疑)

Q(玉田委員)：強くて安定な分子。集合化させて安定化させるのか？

A：分子間相互作用は小さいが、強すぎると古典磁石、ある程度の相互作用で積層化することになる。最終的には温度の問題をクリアするかどうかが実用化の課題。

Q(横山委員)：単分子が一つのメモリー単位になっていると、その分子が壊れたときにメモリー (全体が) が破壊されるのでは？

A：(複数の分子が) 分子集合体として働くので、(一つのメモリー単位が破壊されても) 問題ない。

Q(阿尻委員)：読み書きのスピードは、単分子磁石の方が古典磁石よりも速い？

A：古典磁石と原理は同じなので、スピードは同じ。

Q(小林委員)：ダブルデッカーのブロッキング温度が変わるのはどうしてか？

A：ブロッキング温度には2個の定義がある。交流磁化率の周波数依存が見える温度をブロッキング温度と定義する時と、磁気ヒステリシスが見える温度をブロッキング温度と定義することがある。量子トンネル効果があるために磁気ヒステリシス温度は一般に低い。われわれは磁気ヒステリシス温度が 30K の世界最高を記録している。

演題4：Li イオン電池における Li^+ の挿入脱離に伴うバルクの変化

講演者：小久見委員

座 長：阿尻委員

講演概要：

- 固体化学の研究対象としてみた電池： Li^+ の移動機構の不思議がある。
- LiCoO_2 系リチウムイオン電池： Li^+ が正負極間で移動。電極間の 4eV のケミカルポテンシャルの差が生じる。放電時に黒鉛から Li^+ 放出、電解質中を移動して LiCoO_2 中に、電子はショットキバリアを介して集電体と活物質の間で移動し、電極活物質の格子の再配列を伴うことを示す。
 - 黒鉛電極再配列：ABAB が充電により AA スタッキング。 LiCoO_2 も層間距離が変わる。
 - 固相内反応： Li^+ の移動（拡散）、格子の再配列。格子の再配列が速い物質（酸化物、炭素）が活物質になることが重要。
 - 相変化、変態：層境界の移動が課題。核生成と成長で進むのか？相変化の速度、そのモードは連続/不連続？
 - Whisker MoO_3 の層間に Li^+ 。それに伴い、2次元の相変化が一挙に進行する。その機構は不明。
 - 黒鉛電極内：Stage3 から Stage2 が形成されるためには、層内の Li^+ 拡散は、一方向では説明できない可能性。両方向だと Random walk は速くなくてはならない。拡散定数は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ で初期は速い。Stage が低くなると拡散は遅くなる。ランダムステージと Stage 1 に Stage2 ができるときは、ごく初期の段階では Stage1 と Stage4 の境界移動が律速となる。境界では Amorphous 状態であろう。
- LiMn_2O_4 ： Li^+ を抜くと2層共存から単層（固溶相）へ。可逆な相変化
- LiFePO_4 系： Li^+ の移動により Li rich、Li poor 相ができるが、早い挿入脱離では中間に中間相ができる。

(質疑)

Q(折茂講師)：中間層は結晶学的にはどうか？

A：元の電極の中間の格子定数を持つ。これまで高温での挿入脱離時に現れると報告されている相に近いと考えている。

Q(折茂講師)： Li^+ がゆっくり移動すれば、中間層は形成されない？

A：遅いと形成されず、ある速度以上で形成される。

演題 5：高密度水素化物の材料科学－“伝導”と“遷移”による新たなエネルギー機能の発現－

講演者：折茂講師

座 長：渡辺委員

講演概要：

- ・ 水素化物の物性や機能性に関する研究分野は、エネルギーバリューチェーン政策に大いに貢献できると考えている。学振 190 委員会として「材料中の水素機能解析技術」に産学連携で取り組んでおり、また若手研究者・技術者の育成のために金属学会の中に「水素化物にかかわる次世代学術・応用展開研究会」を立ち上げている。文科省科学技術週間においても“一家に1枚「水素」”のポスターを製作、一般への啓発にも努めている。
- ・ 研究部門の紹介：
 - 高密度水素貯蔵：金属間化合物、ペロブスカイト、錯体などの多様な水素化物の構造や物性を基礎解析。それら水素化物のバルク化により高密度水素貯蔵材料としての応用に向けた開発を実施。東芝では、太陽電池・水電解・水素化物などを利用して自立型水素エネルギー供給システムを実用化。
 - 高速イオン伝導：錯体水素化物中のリチウムやナトリウムが高速イオン伝導することを発見（後述）。原子構造の最適化により新たな固体電解質としての材料設計を進め、これらを用いた次世代電池も企業と共同開発。
- ・ 水素化物研究の勘所：
 - 金属水素化物：「水素が入り込んだ金属」とみなせる。中性に近い水素が格子間に侵入。格子間位置・サイズなどが重要
 - ペロブスカイト水素化物：水素はアニオン状態に近く、周囲に金属陽イオン。金属陽イオン半径の設定が重要で、「水素でできたセラミックス」とみなせる。
 - 錯体水素化物：「水素をたくさん含む塩」とみなせる。金属の電子陰性度の設定がポイント。
- ・ 錯体水素化物の Li 高速イオン伝導性：
 - Li を含む錯体水素化物でのマイクロ波吸収特性から、内部での Li イオンの伝導現象を予測。
 - LiBH_4 が 120°C 付近で高温相に相転移すると Li イオン伝導性が 3 桁上昇して 10^{-3} Scm^{-1} にも達することを 2007 年に報告。 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2\text{-LiI}$ などの組成で Li イオン伝導性を系統的に研究、室温での伝導性向上にも成功。新たな固体電解質としての可能性を探求。
- ・ 錯体水素化物を固体電解質として用いた次世代電池：
 - 酸化物・硫化物に次ぐ新たな固体電解質としての錯体水素化物の優位性：金属電

極に対して（電気）化学的に安定、熱的にも安定(>500℃)、軽量、加工性・変形性が良好、など。

- 全固体 Li-S 電池の場合、理想的には 2600Wh/kg と高エネルギー密度化が可能。ポイントは高性能な固体電解質の開発。
- 事例 1：LiBH₄ を固体電解質として用いた全固体 Li-S 電池アセンブリを 2014 年に設計。クーロン効率は 100% に近く、サイクル特性も良好。従来電池の 2～3 倍に匹敵する高エネルギー密度 1400Wh/kg を実現。
- 事例 2：LiBH₄ 系の複数の錯体水素化物を固体電解質として用いた酸化物電極電池を 2015 年に設計。150℃ 付近での高温作動（高耐熱化）も可能に。
- 一連の成果は、共同研究先の日立製作所や三菱ガス化学からプレスリリース。
- ・ 錯体水素化物の Na および Mg 高速イオン伝導性：
 - 籠状錯イオンをもつ Na₂B₁₂H₁₂ などの多様な錯体水素化物において、Na および Mg 高イオン伝導性を確認。
 - Na₂B₁₂H₁₂ での B の一部を C に置換して錯イオン対称性を低下させることで、室温で 10⁻² S cm⁻¹ 以上の超イオン伝導性の誘起にも成功。
- ・ 高速イオン伝導性に関する機構解明：
 - 「錯イオン誘起高速イオン伝導」がポイント。
 - 加熱にともなう錯イオンの再配向（局所的な回転運動など）により、占有率 1 以下の液体様の準安定副格子（位置）が形成、イオン伝導性が効率的に促進される可能性。
- ・ 水素化物での革新機能性の探索
 - 水素の結合多様性を体系的・一元的にとらえるための指標として「水素ダイアグラム」を提唱。水素が、H⁰（中性）- H⁻（イオン）- H⁺（イオン）- H^{cov.}（共有結合）の中間状態・共存状態・遷移状態などを把握することが重要。
 - これらの取り組みで、従来にない超高密度の水素貯蔵や新たな水素化物超伝導の誘起などの研究を進める。
 - 関連する研究者ネットワークの構築も重要。

（質疑）

Q(小林委員)：SH₂ の DAC を用いた超高压実験から超電導体ができ実験で、SH₃ ができたことを確認できたのか？

A：計算が先行だが、放射光解析等でも確認されている。超高压下で S の一部が析出、フェルミ面近傍での水素由来の電子がネットワーク化することにより超伝導性が発現するものと考えられている。

Q(宮武先生)：LiBH₄ を固体電解質として用いた全固体 Li イオン電池の低温での電池作動などの展開は？

A：BH₄ 錯イオンの一部をヨウ素イオン等で置換した固体電解質を用いることで、60℃ 以下の電池作動も可能に。籠状錯イオンを用いた場合でも同様の効果がある。

Q(渡辺委員)：水素貯蔵材料としては、可逆的システム構築は可能か？

A：錯体水素化合物では水素が共有結合的に安定化しているので高温反応が必要であり、システム化の研究はこれから。金属水素化物でのニーズ開拓の観点で先行してシステム化の研究を進めている。

演題 6：我が国で開発された LPSO 型マグネシウム合金の研究開発動向

講演者：河村講師

座 長：谷口委員

- ・ Al 合金は GP ゾーン析出強化機構が発見されジュラルミンが開発されたように、新強化機構の発見が新材料を生んだ。この観点から新材料開発に取り組んだ。
 - Mg 合金の特徴：実用金属の中で最軽量、豊富の資源、人体の必須金属元素で安全
 - Mg は 86 万 t/年 (2012 年)。利用分野は、アルミニウムの添加剤、鉄の還元材等で、Mg を構造材として使用するのは 38%。日本では 38 千 t/年。
 - Mg の普及が進まないのは、高価、易酸化性だが、軽い、強い、燃えにくい Mg 合金を開発。
- ・ 熊大 Mg 合金： LPSO 型マグネシウム合金（耐熱合金）と不燃マグネシウム合金
- ・ LPSO 型 Mg 合金とは？
 - α M 相 + LPSO 相の 2 相合金であり、LPSO 相が強化相
 - LPSO 相は長い周期で積層した構造（長周期積層構造、Long-Period Stacking Ordered Structure）を持ち、しかも構造変調と濃度変調が同期したシンクロ型 LPSO 構造を持つことに特徴
 - 急速凝固法、または鋳造法で合成
- ・ 鋳造法で作成した LPSO 型 Mg 合金の特徴
 - 200℃でも高い機械的強度（耐熱）
 - 圧縮強度と引張強度が同等（双晶変形が起こりにくい）。ただし、押し出し方向に直角な方向は強度が低い（異方性を持つ）。
 - Al、La の複合添加により耐食性
 - 難燃性（発火温度 780–940℃）→Y が多い
- ・ 急冷法で作成した LPSO 型 Mg 合金の特徴
 - 結晶粒の微細化
 - 鋳造材の 1.6 倍の降伏、耐熱性も向上
 - 圧縮強度が引張強度より高くなる（従来 Mg 合金と逆）。押し出し方向に直角な方向同等の耐力（等方性を持つ）。集合組織を作らないため。
 - 冷却速度が速くなるほど耐食性改善。
 - 粒界すべり律速温度で高い延性を示す。

- 難燃性（発火温度 780–940℃）
- 超々ジュラルミン比較：比重低いにもかかわらず、耐力、疲労強度、耐食性はすべて高い
- ・ 基礎研究：科研費・新学術領域（2011–2015）
 - シンクロ型 LPSO 構造の学理構築に特化した基礎研究
 - 材料工学、物理学、機械工学の実験と計算科学の融合研究、JPARC や Spring-8 等の大型量子線施設を活用
 - 原子配列構造、形成メカニズム、力学特性と新強化原理の解明が目的
 - 原子配列構造：溶質原子の濃化層（4 原子層）は、 $L1_2$ クラスタで構成
 - Mg–M–RE：三元系で 3 元素の適正条件を特定
 - 力学特性：積層に直角な方向に圧縮すると、 α Mg 相は双晶変形するが、LPSO 相はキンク変形。
 - 新強化原理：キンク変形すると強化する＜キンクバンド強化（新強化メカニズム）＞を発見
- ・ 応用研究：
 - 鋳造・押し出し法：200 mm 径のビレットまで実現（JST 地域終結型研究開発プログラム）
 - 応用製品：移動媒体（航空機、自動車等）、情報電子機器、福祉用器具、医療機器等
 - 自動車への応用：VW のコンセプトカーで Mg を 15% 使用し、290Kg の車体。0.89L で 100 km の燃費を記録。北米では、車 1 台あたり 0.3% で 2020 年に 12.2% に増加と予想。LPSO 型 Mg 合金は、エンジンピストンやターボ用のコンプレッサーホイールとして実機耐久試験クリアし、生産検討中。
 - 航空機への応用：可燃性により使用凍結されていたが、FAA が燃焼試験法を策定し、使用禁止令が解禁（2014）。LPSO 型 Mg 合金は FAA の評価をクリアし、今後航空機材料応用を期待。LPSO 型 Mg 合金は、NEDO のプロジェクトや Boeing との共同研究が進行中。
 - 医療機器への応用：生体親和性を生かした医療用。生体吸収可能なステントとして応用をドイツで開発中（Mg–Zn–Nd 系合金）。LPSO 型 Mg 合金（Mg–Zn–Y 系合金）のステント開発が進行中。
- ・ 今後の展開
 - 軟質と硬質が積層する長周期積層構造、すなわちミルフィーユ構造という観点からの材料研究に展開。

（質疑）

Q(谷口委員)：積層構造はどのように制御するのか？

A：温度と添加元素濃度でコントロールする。

Q(折茂講師)：Mg 合金の元素選択におけるクライテリアを差し支えない範囲で教えてほしい

い。

A：結晶構造、原子半径、ミキシングエンタルピー、Mg への固溶限が重要である。濃化相はスピノーダル分解によっておこる。

Q(阿尻委員)：Mg 合金の元素選択のクライテリアから、Mg 以外の合金にも積層型合金はできるのか？

A：他の合金系でも探索したが見出せておらず、なかなか難しい状況。超高压（原子半径の制御）や急速凝固（固溶限の拡大）により可能になる可能性。

C(阿尻委員)：バルクで Mg 合金単相は製造できるか？

A：凝固時にできるもの、熱処理により固体状態から析出するものがある。LPSO 単相はできるが、大きい単結晶は難しく、0.1mm 程度の単結晶なら可能。一方向凝固で底面が垂直方向に揃った単相合金は可能。

演題 7：最近の粉末、アモルファス材料の回折構造研究の進展—Total Scattering, WPPM について—

講演者：西堀講師

座 長：小林委員

- ・ Total Scattering (Pair Distribution function (PDF) 解析) に関する世界の動向
 - ナノ粒子、液体、非晶質で近年活用
 - Debye の式から干渉関数 $S(Q)$ → 動径分布関数 $G(r)$ を求める方法で確立されている
 - 研究例 (2004)： V_2O_5 ナノチューブ構造を放射光で計測 (@APS)。 V_2O_5 様の動径分布関数を検討し、 $V_7O_{16} \cdot nH_2O_2$ であると説明。ナノ粒子に適用した初期の例。
 - 現在：解析法は定着し、どう使うか、という Phase(cf. EPDIC15)。
 - 欧州：オーフス大 Center for Materials Crystallography (CMC) の活動が顕著。電池材料などナノ材料の超臨界水中でのナノ粒子合成のその場観察（アモルファスから結晶）で成果を多数挙げている。欧州大型放射光建設への準備活動と見られる。（この CMC センター長の Bo Iversen は筑波大学の海外研究教育ユニット招致の PI として着任し、現在筑波大に滞在。）PDF 解析には波長 0.2-0.3nm が必要で、PETRA、ESRF、APS などを使用。
 - ✧ 研究例 1： SnO_2 ナノ粒子。 $Sn(H_2O)_{6-y}(OH)_y$ クラスタが生成し、これがナノ粒子に成長することを報告。
 - ✧ 研究例 2： $LiFe_{1-x}MnPO_4$ 合成過程の構造経時変化も解析でき、出発原料による違いを特定している。
 - ✧ 研究例 3： WO_3 前駆体から 2 種類の結晶を経由して WO_3 が形成する様子を観察。
 - ✧ 研究例 4：そのほか、 TiO_2 、 $ZnWO_4$ 、錯体からの Pt/PtGe 合金合成など。
 - 米国：BROOKHAVEN プロジェクト等でナノ構造解析を推進。

- Whole powder pattern modeling (WPPM)
 - 粒子としてありえるパラメータを考慮して回折プロファイルフィッティングから求める。
 - ✧ 研究例 1 : ボールミル粉碎時間による Ni の構造経時変化を観測。転位密度、欠陥、格子パラメータ、粒度分布等が求められ、TEM 観測結果とは異なる結果。
 - ✧ 研究例 2 : 最近ではグレインサイズの再現まで可能となってきた。

(質疑)

Q(阿尻委員) : PFD 解析については、超臨界のメカニズムについて情報が得られる。時間分解をしていく過程で、チタニアの結果、Oxygen vacancy 等の挙動がわかるまでにはモデル化が必要か？

A : モデル化が必要。クラスターサイズを仮定するなど。

Q(阿尻委員) : 臨界核についてはどれくらいの大きさまで計算しているか？

A : PDF 自体ではわからない。SPRING-8 では数十オングストロームのところまで。

Q(小久見委員) : 結晶中に形成される析出物のようなものについても適用は可能か？

A : 原理的には観測可能。放射光では輝度があがるので細かいところまで解析できる。

Q(小林委員) : 今後のアモルファス解析はどのように進展するか？

A : PDF は雑な近似。消えている情報をどうすれば取り出せるかに取り組む。もともとのデバイの式に基づけば見落としているところを取り出せるはず。

演題 8 : 液晶物質の光配向と新たな方向性

講演者 : 関 講師

座 長 : 横山委員

- 液晶パネルの中の配向膜が液晶の配向性を決めており、近年光を利用して高性能の配向膜を作成している。
- ロッシュ社で世界初の液晶デバイス(1971)。
- 光配向 : 2009 年シャープが産業応用。直線偏向 (LPL) によって分子が励起され、偏光を吸収できない、偏光の方向と垂直な方向に配向する。発塵、帯電、機械的ダメージがなく、大画面形成が可能な技術として注目されている。
 - 源流 : 市村らがコマンドサーフェスという現象を発見。アゾモレキュールの 2 次元情報が 3 次元の液晶に増幅できることを発表。当時は、分子耐久性がなく実用化されず。
- 光機能高分子材料 : Photo=光反応を伴う場合、Optics=反応を伴わない場合と区別するが、この融合領域が次世代技術として重要 (ホログラム、光配向等)。
 - 材料系の拡張 : lyotropic、inorganic、hybrid materials

- Panoscopic な制御 : meso、micro、macro な配向
 - 自由界面からの制御
 - ・ ミクロ相分離構造の誘導配向化
 - ブロック共重合体（例：ポリスチレン-アゾベンゼン液相ポリマーブロック共重合体）では、液晶の配向を放射光で観測。スメクチック配向と集団のシリンダー構造が同時に形成されることを観測。再配向については、サブドメインが光に呼応、回転して再集合するものと推定。
 - ・ 自由界面からの制御
 - 棒状分子は熱によって自由界面で直立する現象をヒントに、アニールによって自由界面に光ブロック共重合体を配置させ、光配向し、それに伴い光応答性のない内部の液晶を配向させることに成功。
 - 空気表面配向を利用し、光応答ブロック共重合体を印刷することにより、インクジェット描画も可能であることを示した。
 - 表面の PAz を光によって trans→cis 変換により自由界面からの光配向スイッチングも可能。
 - ・ ナノ・メソ構造の配向を自由界面から制御
 - 基板に平行な配列→垂直配列、ブロック共重合体の配向など。
 - アモルファス中で光メソゲンから液晶をその場合成する。
- など、自由界面を利用した分子配向が今後展開して行く。

（質疑）

Q(小林委員)：自由界面の制御の理由は？

A：高分子の膜は基板表面より自由界面からの方が分子の運動性があるため配向しやすく、表面から中へ転写されるものと考える。

Q(小林委員)：膜上に何も無いのか、表面付着物の影響はないのか？

A：膜上にはないが、薄皮を一枚おいて、その上に光配向ポリマーを置いて内部を制御するやり方が制御方法のひとつ。

演題 9：総合討論

座 長：阿尻委員

通常の方法シンポジウムということではなく、日本学術会議におけるシンポジウムなので、今後、材料（化学）分野では、学術として何が求められるのか、そのキーワードとしては何かということを議論したい。今回、多くの分析技術を駆使したメカニズム解析事例を紹介いただいたが、Tool としての分析ではなく、それが一体化しているのではないかという感触をもった。また、その対象としては、複雑・階層構造形成、dynamics, 等の key word がでていた。

（阿尻委員）西堀講師のご講演において、海外では、モデリング、計測、解析が（従来の

共同研究体制ではなく)、一体化しているという印象を強くもった。どう変わりつつあるのか？

(西堀講師) 材料をやっている研究者のテーマの中にモデリング、計測が入っていく方式が一般的。デンマークのケースはレアなパターン。

(阿尻委員) 融合のパターンはいくつかあると思うがどうか？

(小久見委員) エネルギー関係等の研究が盛んになっているので、新しい材料から高電子密度のシステムを作っていき、これを電池材料に応用できないか。エネルギー関係に役に立つということで新しいサイエンスをつくっていただきたい。

(阿尻委員) 情報科学と材料化学の融合だけでなく、分析、測定が融合した新しいものをこれから考えなければいけない。もうひとつ、ダイナミックスがキーワードになる。

(安達委員) スピンコート、溶液プロセスの成膜ニーズがある。真空蒸着に比較して複雑な系で配向させるための分子設計に応用したい。計算機科学、たとえば MD で良いのでじっくり配向性可否を検討したい。計算機科学の重要性を認識。

(河村講師) 新学術領域は、構造化学の先生、実験、計算科学の先生が入っている。重要なのは、モノづくり、計測だけでなく、理論構築が大切で、数学の人をうまく巻き込まなければいけないと考える。

(阿尻委員) 数学が新しい風を吹き込んでくれるように思う。

(折茂講師) 水素についてはダイナミックスとそれに伴う水素化物の構造変化を見るため、例えば水素化の進展度を評価しながら構造解析できるようになってきており、複数の構造解析を行いつつダイナミックス解析ができるようになることを期待。計算系の研究との連携含めて材料化学への計算科学取り込みがトレンドとなっていくと思う。

(阿尻委員) 他分野との融合が重要とさえしているが、具体化されずに来ている。今回のシンポで具体的な連携の具体的な方向が出てきているように見える。

(谷口委員) 学問最先端をつないでいく一方で、応用を見据えることもみつつ、日本全体のサイエンスのレベルを変えるインパクト出せるような活動にしないと、一般からの理解が得られない面もある。

(小林委員) 分子性伝導体分野では物理と化学はうまく融合してやってきた。その中で西堀講師の話で紹介したように、単一分子性伝導体は結晶性が低く構造が決まらなかったが、SPRING-8 の利用で可能になった。粉末解析手法が確立して方法論の進歩に繋がったように思う。新材料の展開のためには SPRING-8 やニュートロン施設における構造解析の進歩が重要。物理の人と連携して物性を評価して検証していくことが個々には必要。複雑系研究に対しても、計算、数学、合成、大型計測、等が横軸で繋がり一体となって連携しやすくなるのが、良い方向性と思う。

(阿尻委員) 他分野を融合したところに新しい学術が出来、それが社会にどう貢献できるのかを市民に説明できるようにすることが新しいビジョンにもつながるのではないかな。

講演者：横山委員

安達委員の有機エレクトロニクスの話、山下講師のムーアの法則が打ち破れるとの発表に感激、小久見委員、折茂講師のLi電池のお話し、特に、水素化ホウ素リチウムは高密度水素化物として使われる点に驚きを覚えた。また、河村講師によるMg合金については、もともとMgはグリニャール試薬として使いにくい元素という感触をもっていたが、耐熱耐久性が良い材料になる点を知り、すごいと感じた。構造解析でアモルファスの原子構造が分かるのは驚くべきこと、関講師のポリスチレンをポリブチルメタクリレートに替えられたブレークスルーに見るように、「有機物は構造多様性がある」という有機物の良さをうかがった。無機系と有機系、間口が広く多様性に富み、それを分析、計算、数学が材料化学を取りまとめてゆく概念になる、今後その方向で考えていけばよいのではないかな。本日はありがとうございました。

以上