

Materia Japan

- ミニ特集「リチウムイオン二次電池材料開発の近年の進展と展望」
- 入門講座 RIETAN-FPなどを徹底活用した粉末構造解析—2. リートベルト解析とパターン分解—

まてりあ

Vol.56 MTERE2 56 (7) 429~478 (2017)

2017 **7**

各種表面分析受託サービスなら
ナノサイエンス株式会社 (EAGの日本支社) にお任せください。

GDMS分析
世界シェア **No.1** 

高感度不純物分析手法 **GDMS** ICPとは異なり固体のまま最小限の試料処理で直接分析ができます。

測定対象試料

高純度金属	合金・超合金	特殊金属	レアメタル・レアアース
カーボン及び黒鉛製造品	酸化物・炭化物・窒化物・硫化物などのセラミックス	各種半導体材料	太陽電池用シリコン

“世界の分析リーダー”の技術を日本で——

NANO ナノサイエンス株式会社

〒170-0013 東京都豊島区東池袋1-10-1 住友池袋駅前ビル7F

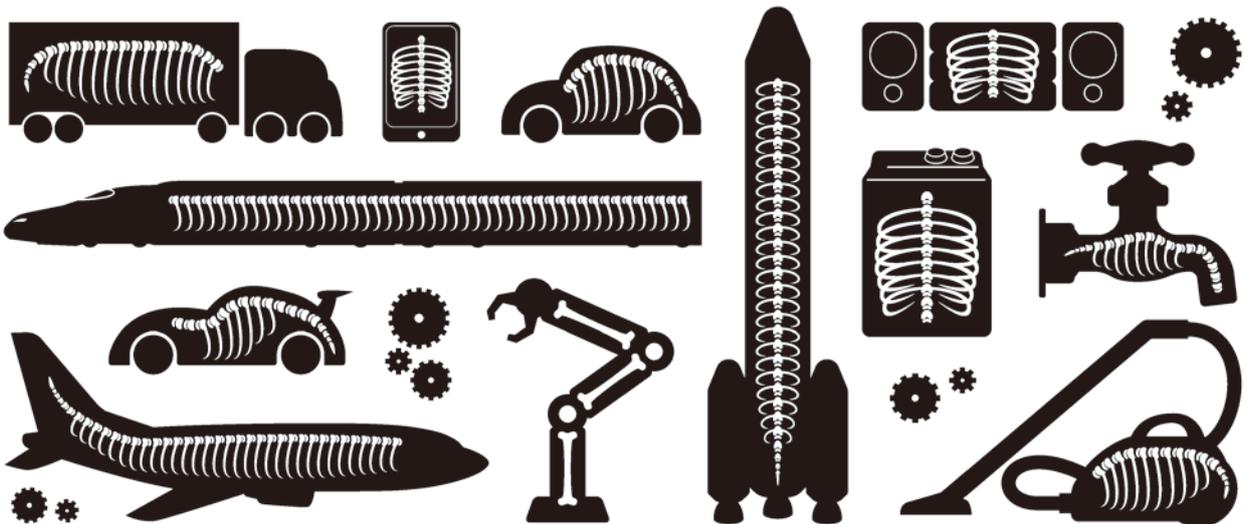
TEL. 03-5396-0531(代) FAX. 03-5396-1930

[E-mail] analysis@eag.com

お問い合わせ・見積り・分析お申込みはHPから… <http://www.nanoscience.co.jp>

DAIDO STEEL GROUP
Beyond the Special

外からは見えませんが、骨のある会社です。



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。

私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。

◎ 会告原稿締切：毎月1日



翌月号(1日発行)掲載です。

- 支部行事：shibu@jim.or.jp
- 本会記事：stevent@jim.or.jp
- 掲示板：materia@jim.or.jp

ミニ特集「リチウムイオン二次電池材料開発の近年の進展と展望」

企画にあたって 松尾元彰 高木成幸	429
リチウムイオン電池の量子材料設計 小山幸典 田中 功	430
水素化物を用いたリチウムイオン二次電池用新規負極材料の開発 市川貴之	434
ナノオープンポーラス Si を用いたリチウムイオン二次電池負極特性と電極体積変化 和田 武 加藤秀実	438
中性子回折によるリチウムイオン伝導ガラスの構造研究 森 一広	443
水素化物を用いた新規固体電解質と全固体二次電池の開発 吉田浩二 宇根本 篤 大口裕之 折茂慎一	448

入門講座

RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析 —2. リートベルト解析とパターン分解— 泉 富士夫	453
RIETAN-FP によるリートベルト解析とハイブリッド・パターン分解のキーポイントと実践で役立つノウハウを紹介。	

新進気鋭

鉄鋼材料の疲労における固溶炭素の役割と潜在能力～鋼の健康を保つために～ 小山元道	458
---	-----

本会記事

会告	462	次号予告	472
研究集会	469	新入会員	472
掲示板	469	行事カレンダー	473
会誌・欧文誌7号目次	471		

会誌・欧文誌・まてりあの投稿規定・投稿の手引・執筆要領、入会申込書、刊行案内はホームページをご参照下さい。
<http://jim.or.jp/>

表紙デザイン：北野 玲
複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合においては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F

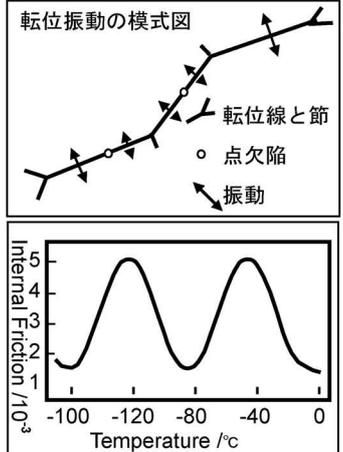
FAX 03-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp <http://www.jaacc.jp/>

複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

転位の内部摩擦：橋口ピーク

内部摩擦は材料内の結晶構造の欠陥評価として使われ、高温測定も簡単なので温度変化によってその特性を評価するのに使われています。そのなかで転位による内部摩擦について橋本隆吉先生が発見された転位による現象を今回は説明します。(金属物理学の歩み：橋口隆吉 著 技術社)

右上の図は転位線上に節や点欠陥がある模式図で、これに振動を加えると節や点欠陥、不純物原子等の位置を両端として転位線が矢印のように振動します。ここで温度をあげると振動の大きさが変わりピン留めが外れ、さらに温度を上げると別のピン留めが外れます。右下のグラフはこの様子を内部摩擦の温度変化として測定したものです。温度を上げたときの内部摩擦ピークの際はピン留めが外れたもっとも緩和した状態を示しています。このようにして数点の振動数や温度変化の内部摩擦を測定することで転位と点欠陥や不純物原子等の結合エネルギーの算出、また点欠陥の増減でピークの増減となることを利用して結晶中の点欠陥の生成消失、不純物原子の移動や拡散の研究などに活用されています。



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置 自由共振式ヤング率、内部摩擦測定装置 JE-RT

- 高精度・簡単操作・高再現性・迅速測定
非接触加振、非接触検出
試料も置くだけ
- 幅広い試料形状（室温装置）
短冊状でも細線・丸棒でも
薄く・小さいものから厚く長いものまで

JE-RT
& JG



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置 高温弾性率等同時測定装置 EG-HT

- 最も信頼性の高い高温測定が可能。
粘性による振動数依存誤差が最小。
- 強力共振機構で難共振材に対応。
難共振時の偽振動が最少。
- 多くの測定条件、測定項目に対応。
ヤング率、剛性率測定
ポアソン比算出
温度依存性、ひずみ依存性
2種の内部摩擦測定
- 最高 1200°C EG-HT<

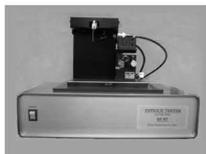


破断までの疲労過程も監視できる操作簡便な
画期的な疲労試験装置です

共振式薄板疲労試験装置 RF-RT

- 破断までのヤング率の変化を計測。
- ギガサイクルも短時間で試験。
物性に变化の少ない 500Hz 以下で試験します。
- 発熱による物性変化がありません
- 試験の再現性がよいです。
- 静音、小型、小電力、安価
- 200°C (RF-HT)

RF-RT



他の試料形状や測定目的に対応

その他の製品

- ▼ 自由共振式剛性率測定装置 JG シリーズ
- ▼ 縦共振式ヤング率測定装置 VE シリーズ
- ▼ 圧電共振式弾性定数測定装置 CC シリーズ
- ▼ 電磁共鳴式弾性定数測定装置 CC2 シリーズ
- ▼ インパクト式ヤング率測定装置 IE シリーズ
- ▼ 強制振動式内部摩擦測定装置 MS シリーズ
(メカニカルスペクトロメータ)
- ▼ イメージングプレート式ラウエカメラ

CC2-HT



VE-RT



共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業

日本テクノプラス株式会社 <http://www.nihon-tp.com/>

06-6390-5993 ntp@nihon-tp.com 〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル

リチウムイオン電池の量子材料設計

小山 幸典¹⁾ 田中 功²⁾*,**,***

1. はじめに

リチウムイオン電池はモバイル機器の電源として開発されたが、実用二次電池の中でエネルギー密度が最も大きいことから、電気自動車などの輸送機器や電力系統安定化のエネルギー源として期待されており、精力的な研究開発が進められている。電池材料を効率的に開発するためには材料の性質をより深く理解することが重要であり、理論からのアプローチのひとつとして、第一原理計算を用いた研究が1990年代の中頃から行なわれている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。第一原理計算とは「最も基本となる原理に基づく計算手法」を意味しており、物質・材料研究においては量子力学に基づく電子状態計算を指す。また、単に電子状態を求めるだけでなく、得られた結果に統計力学や固体物理学などの知識を統合することで、物質の様々な性質の理解や予測が行なわれている。

本稿では、リチウムイオン電池の電極活物質の格子欠陥に関する第一原理計算を用いた研究⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾を紹介する。現実の材料には格子欠陥が必ず存在しており、電極活物質においても例外ではない。例えば、正極活物質に用いられているリチウム遷移金属酸化物では、カチオン/酸素組成比やリチウム/遷移金属組成比が量論比からずれることがあり、このような組成のずれは必ず格子欠陥を生じる。また、リチウムと遷移金属のミキシング(アンチサイト欠陥)も存在しており、これらの格子欠陥が電池特性に大きな影響を及ぼしていることはよく知られている。活物質にどのような格子欠陥が存在するかは、酸化(あるいは還元)されやすい、リチウムとミキシングしやすい、というような、活物質や遷移金属の「特徴」として捉えられてきた。活物質の材料設計においては、このような「特徴」を定性的に理解するだけでなく、定量的に把握することが重要である。本稿では、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質であるLiCoO₂とLiNiO₂を取り上げる。格子欠陥の形成エネルギーと平衡濃度を評価し、格子欠陥の観点から最適な合成条件について考察する。

また、リチウム遷移金属酸化物をそのまま活物質として用いることは希であり、電気的性質や寿命特性を改善するために異種元素を添加することがしばしば行なわれている。添加元素の効果は実験的に検討されているが、そもそも添加元素がどれくらい、どのサイトに固溶するのかがあまり分かっていない。添加された異種元素は外因性の格子欠陥と見なすことができ、格子欠陥の観点から異種元素添加を評価することが可能である。本稿では、LiCoO₂における異種元素の固溶について考察する。

2. 計算方法

サイトAにある電荷qの格子欠陥X_A^qの形成エネルギーは以下の式で与えられる。

$$\Delta_f E(X_A^q) = E_{\text{DFT}}(X_A^q) - E_{\text{DFT}}(\text{bulk}) - \sum_i \Delta n_i \mu_i + q \epsilon_F$$

ここで、E_{DFT}(X_A^q)、および、E_{DFT}(bulk)は第一原理計算で求めた格子欠陥を含むスーパーセル、および、含まないスーパーセルのエネルギーである。Δn_iとμ_iはスーパーセルに加えられた(Δn_i>0)、あるいは、取り除かれた(Δn_i<0)元素iの原子数とその化学ポテンシャル、ε_Fはフェルミエネルギーである。この格子欠陥の平衡濃度は以下の式で求められる。

$$C(X_A^q) = C(A_A) \exp(-\Delta_f E(X_A^q)/k_B T)$$

ここで、C(A_A)はサイトAのうち、格子欠陥でないサイトの濃度、k_Bはボルツマン定数、Tは温度である。本稿では、格子欠陥濃度は1化学式あたりの数として評価している。

このように、格子欠陥の形成エネルギーは化学ポテンシャルに依存する。このことは、酸化物では低酸素分圧下(μ_Oが小さい)において酸素空孔(Δn_O=−1)が生じやすい(Δ_fE(V_O)が小さくなる)、という例で理解できるであろう。この化学ポテンシャルを通して、興味のある環境を設定することができる。また、電荷を持つ格子欠陥の形成エネルギーはフ

* 物質・材料研究機構；1)主幹研究員 2)招聘研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

** 京都大学大学院工学研究科；教授

*** ファインセラミックスセンター；客員主管研究員

Materials Design Using First-Principles Calculations for Lithium-Ion Batteries; Yukinori Koyama* and Isao Tanaka*,**,* (National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Kyoto University, Kyoto. ***Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: lithium-ion battery, first-principles calculation, active material, lithium transition-metal oxide, defect chemistry, doping

2017年2月20日受理[doi:10.2320/materia.56.430]

フェルミエネルギーにも依存する。本稿では、格子欠陥全体が電気的中性を満たすようにフェルミエネルギーを決定した。

なお、各元素の化学ポテンシャルは完全に独立ではない。活物質 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) が安定相として存在することから、

$$\mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{M}} + 2\mu_{\text{O}} = E_{\text{DFT}}(\text{LiMO}_2)$$

が成り立つ。ここで、 $E_{\text{DFT}}(\text{LiMO}_2)$ は第一原理計算で求めた LiMO_2 のエネルギーである。また、他の任意の化合物に対して、化学ポテンシャルの和はその化合物のエネルギー以下である必要がある。気相では自由エネルギーに対する温度と圧力の影響が重要であることから、温度 T 、分圧 P の酸素の化学ポテンシャルは以下の式で与えた。

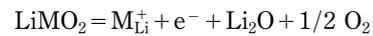
$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}(E_{\text{DFT}}(\text{O}_2) + \Delta G^0(\text{O}_2; T) + k_{\text{B}}T \ln(P/P^0))$$

$E_{\text{DFT}}(\text{O}_2)$ は第一原理計算で求めた O_2 分子のエネルギー、 $\Delta G^0(\text{O}_2; T)$ は標準状態圧力 (P^0) におけるギブス自由エネルギーの温度 T と 0 K との差⁽⁸⁾である。

第一原理計算は、平面波基底 PAW 法により、VASP コードを用いて実施した。紙面の都合上、計算方法の詳細は割愛するが、詳しくは文献⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾を参照されたい。なお、本稿で用いた手法は希薄極限における近似であり、格子欠陥同士の直接的な相互作用を考慮していない。高濃度の格子欠陥をより定量的に議論するためには、格子欠陥同士の相互作用をあらわに考慮する必要があり、クラスター展開法などが用いられている⁽⁴⁾⁽⁹⁾。

3. 格子欠陥濃度

LiCoO_2 、および、 LiNiO_2 における格子欠陥平衡濃度の、温度依存性(酸素分圧 0.2 atm) と、酸素分圧依存性 (LiCoO_2 は 1100 K 、 LiNiO_2 は 700 K) を図 1 に示す。両活物質とも、この条件における最も主要な格子欠陥は M_{Li} であったが、その平衡濃度には大きな違いが見られた。 LiCoO_2 では 1200 K において M_{Li} が 1% 以上となるが、 LiNiO_2 では 700 K で 1% 以上となり、 LiNiO_2 は Li 欠損・ Ni 過剰になりやすいことが示唆された。また、 M_{Li} の平衡濃度の酸素分圧依存性を見ると、 LiCoO_2 では酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例するが、 LiNiO_2 では $-1/2$ 乗に比例する。 LiMO_2 における格子欠陥の平衡は、



と表される。ここで、 e^- は $+2$ 価の Co 、あるいは、 Ni イオンである。したがって、 M_{Li}^+ と e^- の平衡濃度の積は

$$[\text{M}_{\text{Li}}^+] \times [e^-] \propto P^{-1/2}$$

と酸素分圧の $-1/2$ 乗に比例する。 LiCoO_2 の電子 (e^- ; Co^{2+})・正孔 (h^+ ; Co^{4+}) 対の形成エネルギーは 1.36 eV と比較的大きく、 e^- は Co_{Li} に伴って生じる。したがって、 $[\text{Co}_{\text{Li}}^+] \sim [e^-]$ であり、 $[\text{Co}_{\text{Li}}^+]$ は酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例する。一方、 LiNiO_2 の電子・正孔対形成エネルギーは 0.38 eV と小さく、 e^- と h^+ が多数生成している。これは、 Ni^{3+} から Ni^{2+} と Ni^{4+} への不均化反応が生じているとも言える。このため、 $[e^-]$ は酸素分圧に対してほぼ一定であり、

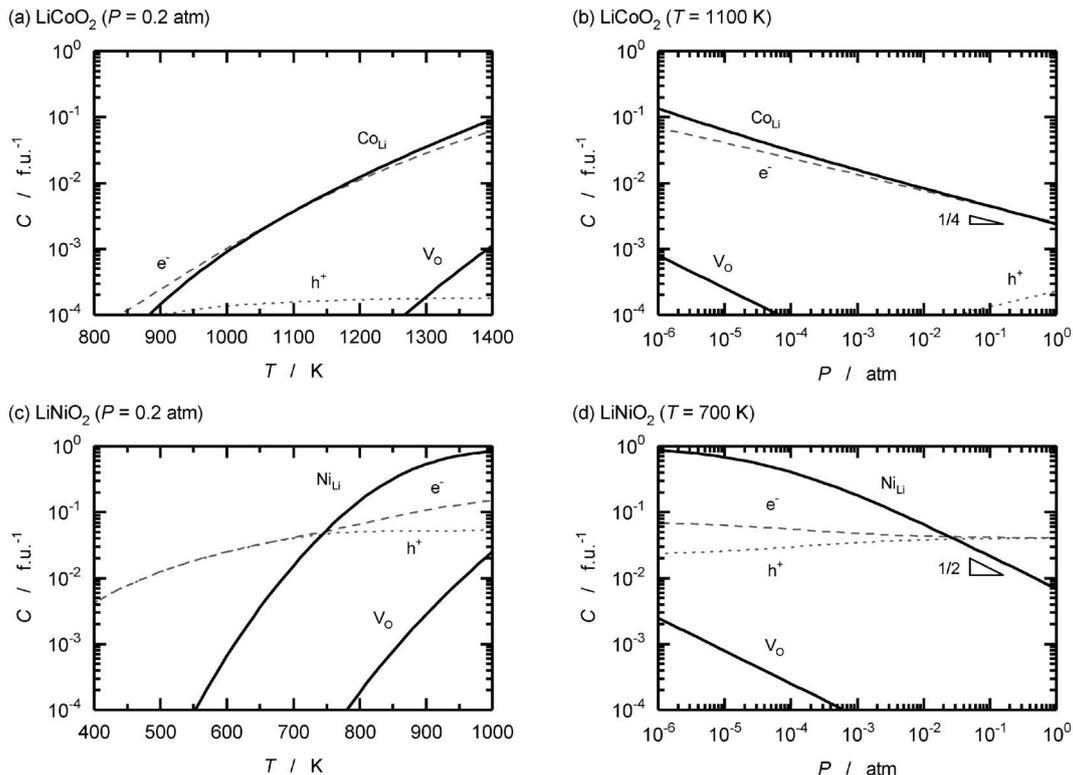


図 1 LiCoO_2 、および、 LiNiO_2 における格子欠陥平衡濃度の温度依存性、酸素分圧依存性。

$[Ni_{Li}]$ は酸素分圧の $-1/2$ 乗に比例する。

このように、 $LiCoO_2$ と $LiNiO_2$ では、電子状態の違いに由来して格子欠陥の平衡に差違が見られ、 $LiNiO_2$ は温度や酸素分圧の影響を強く受ける。したがって、格子欠陥の少ない $LiCoO_2$ 試料の合成は比較的容易であるが、 $LiNiO_2$ では Ni_{Li} を抑制することは難しく、そのためには、低温・高酸素分圧下において合成すべきであると示唆される。実際、 $LiCoO_2$ は800から900°Cの大気中で合成されるが、 $LiNiO_2$ は600から750°Cの酸素ガス中で合成されており⁽¹⁰⁾、第一原理計算から示唆される合成条件と一致している。

4. 異種元素添加

$LiCoO_2$ への異種元素の添加を考える場合、添加元素の化学ポテンシャルを規定する必要があるが、カチオンの化学ポテンシャルを分圧で規定することは現実的でない。本稿では、添加元素の固溶限を評価することとし、3相が共存するような条件を検討する。以下、酸素分圧は0.2気圧とする。

Al添加の場合、(a) $LiCoO_2$, Li_2O , Li_5AlO_4 共存(Li過剰極限)、(b) $LiCoO_2$, Li_5AlO_4 , $LiAlO_2$ 共存、(c) $LiCoO_2$, $LiAlO_2$, $CoAl_2O_4$ 共存(Al過剰極限)、の3つの条件が考えられる。図2にこれらの3相共存条件における格子欠陥平衡濃度の温度依存性を示す。いずれの条件においても、主要な格子欠陥として Al_{Co} が生じる。すなわち、AlはCoを置換固溶する。Li過剰極限(a)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで8%であり、内因性の格子欠陥の平衡濃度はAlを添加していない場合とほぼ同一であった。一方、Al過剰極限(c)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで50%と大きいが、 Co_{Li} の平衡濃度が6%に増加した。これらの中間的な条件である(b)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで52%と大きく、 Co_{Li} の平衡濃度も1%に抑制された。このように、環境(化学ポテンシャル)によって格子欠陥の平衡は大きな影響を受ける。実験的には、 $LiCoO_2$ - $LiAlO_2$ 固溶体でAlが約60%までCoを置換固溶することが報告されており⁽¹¹⁾、第一原理計算の結果はこれと一致する。

同様の方法で評価した、温度1100 Kにおける種々の添加元素の固溶限を図3に示す。Alの例で示したように、添加元素の固溶限は化学ポテンシャルの影響を強く受ける。したがって、3相共存条件の中から、内因性の格子欠陥が1%以下で添加元素の固溶量が最大となる条件を採用した。添加元素の固溶量は、そのイオン半径や価数と関連付けられることがあるが、定量的な関係はほとんど分かっていない。そこで、添加元素を価数の順に並べると(a)、1価および2価の元素はLiサイトを好み、3価以上の元素はCoサイトを好むことが分かる。一方、イオン半径の順に並べると(b)、イオン半径が大きな元素はLiサイトを好む傾向に見えるが、Liとイオン半径が近いSc, In, ZrなどはCoサイトの固溶限の方が大きく、矛盾が多い。今回検討した添加元素の範囲では、イオン半径よりも価数の方が置換サイトの支配因子であった。同一価数の元素の中での比較では、サイトとのイオン

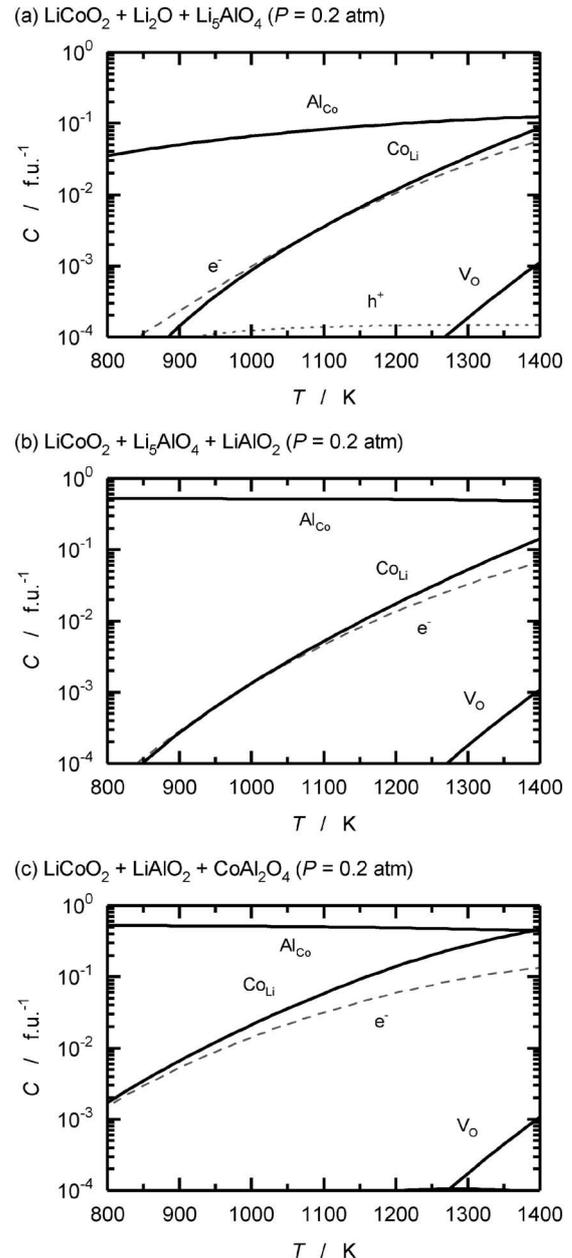


図2 Al添加 $LiCoO_2$ における格子欠陥平衡濃度。

半径差が大きくなるほど固溶限が小さくなる傾向にあった。

5. まとめ

本稿では、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である $LiCoO_2$ 、および、 $LiNiO_2$ における格子欠陥と異種元素添加に関する第一原理計算を用いた研究を紹介した。実験で格子欠陥濃度を精確に測定することは難しく、従来は定性的な理解にとどまっていたが、第一原理計算を用いることにより定量的な議論が可能となった。

近年は計算機の性能向上を活用したハイスループット計算によるスクリーニングが注目されているが、一方で、複雑な問題に対する網羅的な第一原理計算は現実的ではない。最近

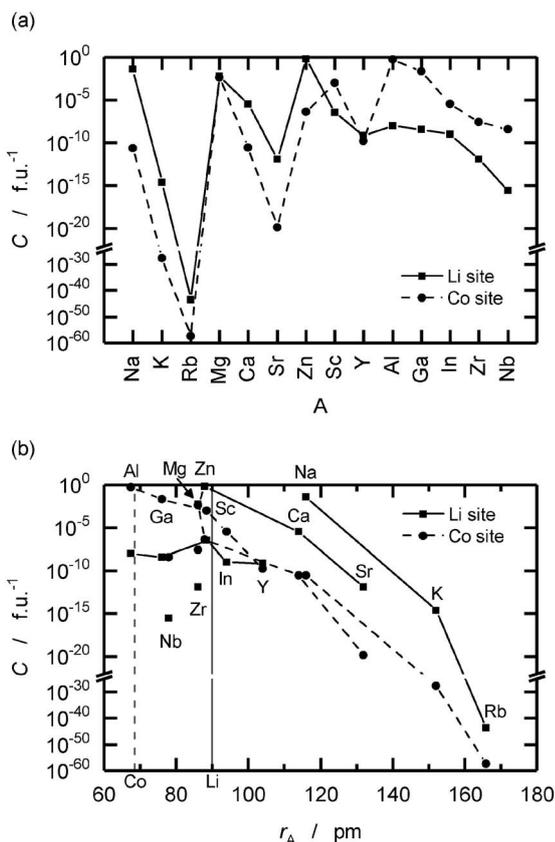


図3 LiCoO₂ における異種元素(A)の固溶限.

ではデータ科学の技術の取り込みも盛んに研究されており、その一例を紹介したい。プロトン伝導体 BaZrO₃ におけるプロトンの拡散経路・障壁を評価するためには、プロトンのポテンシャルエネルギーの分布を網羅的に求める必要がある。豊浦らは、機械学習を用いたエネルギー分布の予測を取り入れることにより、網羅的に計算する場合の数分の1の計算量で、低エネルギー領域を網羅することに成功している⁽¹²⁾。今後は、このように計算量を合理的に削減する試みも、第一原理計算を用いた研究において重要な技術になると考えている。

本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構(JST)のイノベーションハブ構築支援事業の「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI²I)」ならびに、新エネルギー・産

業技術総合開発機構(NEDO)の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」から支援を受けた。

文 献

- (1) A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka: J. Electrochem. Soc., **142**(1995), 2149-2156.
- (2) G. Ceder, M. K. Aydinol and A. F. Kohan: Comp. Mater. Sci., **8** (1997), 161-169.
- (3) E. Deiss, A. Wokaun, J. L. Barras, C. Daul and P. Dufek: J. Electrochem. Soc., **144**(1997), 3877-3881.
- (4) C. Wolverton and A. Zunger: Phys. Rev. B, **57**(1998), 2242-2252.
- (5) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: Chem. Mater., **24**(2012), 3886-3894.
- (6) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Power Sources, **244**(2013), 592-596.
- (7) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Mater. Chem. A, **2**(2014), 11235-11245.
- (8) M. W. J. Chase: NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.; Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs, Amer. Inst. of Physics, (1998).
- (9) S. Buta, D. Morgan, A. Van der Ven, M. K. Aydinol and G. Ceder: J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 4335-4338.
- (10) R. Koksang, J. Barker, H. Shi and M. Y. Saidi: Solid State Ionics, **84**(1996), 1-21.
- (11) L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas and D. Gonbeau: Chem. Mater., **21** (2009), 5607-5616.
- (12) K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara and I. Takeuchi: Phys. Rev. B, **93** (2016), 054112.

★★

小山幸典
2002年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2002年4月～2005年1月 名古屋大学大学院工学研究科 日本学術振興会 PD
2009年8月～2015年6月 京都大学国産官学連携本部 特定准教授(産官学連携)
2015年7月～現職
専門分野：計算材料科学
◎第一原理計算を用いた電池材料の解析に従事。現職ではマテリアルズ・インフォマティクスを中心に活動。

★★



小山幸典 田中 功

水素化物を用いたリチウムイオン 二次電池用新規負極材料の開発

市川 貴之*

1. はじめに

大気中に含まれる二酸化炭素の濃度上昇を受け、それと関連しているといわれる地球の平均気温の上昇を抑制するために、一次エネルギーの効率利用(省エネ)のみならず、再生可能エネルギーの利用割合の増加を伴う一次エネルギーの構造的変革が求められている。こうした背景を受け、二次エネルギーとしての水素および二次電池の重要性が「エネルギー基本計画」を含む主要な政策の中で改めて指摘されている。中でも、二次電池産業の日本企業のプレゼンスを高めるべく、その技術発展に国を挙げて取り組む旨が、このエネルギー基本計画に明記されていることは特筆に値する。しかしながら、昨今の中国における市場の拡大、それに呼応した中国企業の躍進により、リチウムイオン電池の開発力は日本企業が世界トップであると言われながらも、その座が揺らぎ始めていることは周知の事実である。

こうした背景のもとで、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が2013年に発表した二次電池技術開発ロードマップでも、二次電池自体の性能目標のみならず二次電池を構成する様々な部材に対して、明確に技術開発目標が掲げられている。リチウムイオン二次電池において現在多用されている負極材料は黒鉛(グラファイト)であり、その容量密度は約370 mAh/gであるが、二次電池の高容量化のためにはこれを大きく上回る新しい電極材料の開発が求められている。ケイ素やゲルマニウム、スズなどは、合金系と称され注目を集めているが⁽¹⁾、その他の候補として挙げられるのが金属水素化物であり、コンバージョン系と称されている。本稿ではその水素化物を用いた場合の負極特性について詳述したい。

2. 水素貯蔵材料としてのMgH₂

我々のグループでは長く水素貯蔵材料に注目して研究を行ってきた。現状の水素貯蔵の主たる方法は圧縮水素を用いた

輸送で45 MPa、水素燃料電池自動車における車載で70 MPaという超高压を必要とし、一方、多量に水素を消費することを前提に、より多くの水素を一度に輸送する手法として、液化水素はマイナス253°Cという超低温を必要とする。このような中、材料に水素を吸蔵させた場合、例えばニッケル水素二次電池の負極材料として知られるAB₅系合金では、バルク体において液体水素を凌ぐ体積水素密度を実現する。しかしながら、水素貯蔵材料として捉えた場合、ランタンやニッケルで構成される金属原子に対して1:1から1:3の原子数比で水素が吸蔵されたとしても、重量水素密度という観点では著しく低くなる。結果として、水素を吸蔵する材料の候補として、マグネシウムなどの軽元素で構成される材料が注目されている。特に水素化マグネシウム(MgH₂)は、重量比で6%以上と高容量の水素貯蔵材料として期待されてきたが、大きな問題点として水素を吸蔵および放出する温度として300°C程度以上を必要とする点が挙げられ、世界中の研究者たちがこうした特性改善を目指して研究を進めてきた。こうした中、私たちのグループでは、このMg粉末の表面を触媒付与によって改質し、300°C程度以上を必要としてきた水素吸蔵温度を、室温程度以下まで下げることに成功した⁽²⁾。図1には、初期圧2 MPaにおける各温度での水素吸蔵特性を示した。図から明らかなように、室温、150°C、250°Cのそれぞれの温度で、数秒程度という高速で多量の水素が吸蔵されている。また、本結果は熱活性なふるまいを示していないが、十分な水素圧力で水素吸蔵実験を行ったため、水素化に伴って発生した熱が水素化速度を加速し、結果的にほぼ同様の水素化特性を示したと考察した。事実、低温低圧で一定温度を維持できる環境において水素化実験を行った場合は、熱活性のふるまいを示したことを強調したい⁽³⁾。以上のように、私たちのグループでは、水素貯蔵材料の開発という目的のもとで、研究ターゲットとしてこのMgH₂に注目してきた。

* 広島大学大学院工学研究科；教授(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1)

Development of Novel Anode Materials for Lithium-Ion Secondary Battery by Using Hydrides; Takayuki Ichikawa* (*Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

Keywords: secondary battery, Li-Ion battery, conversion, hydrogen storage, magnesium hydride, anode, all-solid-state batter, lithium borohydride, magnesium borohydride

2017年4月24日受理[doi:10.2320/materia.56.434]

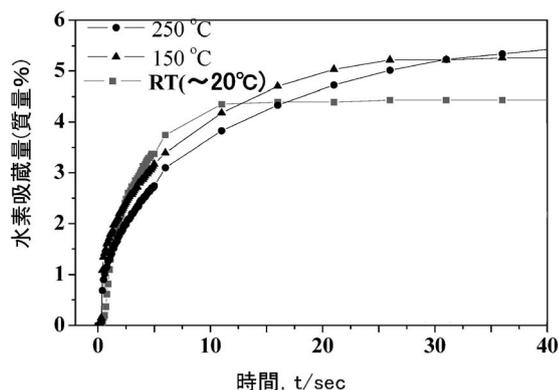


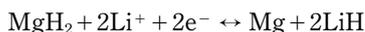
図1 活性化処理したマグネシウムの水素吸蔵特性。

3. 水素貯蔵材料としてのLiBH₄およびLiBH₄-MgH₂複合系

水素化ホウ素リチウム(LiBH₄)が水素貯蔵材料として注目されたのは、2003年のZüttelらの報告⁽⁴⁾以降であり、それまでの水素貯蔵材料の多くが重量比として5%程度以下であったのに対し、18%もの水素量を誇るとして発表がなされた。水素放出時には不均化を伴って、水素化リチウム(LiH)とホウ素(B)を生成しながら300°C程度以上で水素を放出するが、熱的な安定性の高いホウ素をLiBH₄へと再生するのが困難であることから、多くの研究者によって注目されるものの、水素貯蔵材料としての道のりは10年以上経過した現在でも遠い。一方、本系を上述のMgH₂と複合化して水素を吸蔵放出可能にする研究もなされている⁽⁵⁾。これを受けて我々のグループではその反応メカニズムに関する研究に着手した。その過程で、LiBH₄の融点以下である100°C程度の温度でも、二種の固体であるLiBH₄とMgH₂の間で高速に水素原子が行き来している現象を発見した⁽⁶⁾。この水素の交換現象は、上述した通りMgH₂の表面を触媒によって改質した場合の方が強く現れることも強調しておくべき事実である。

4. 負極材料としてのMgH₂

MgH₂の負極特性については、2008年にフランスのグループからNature Materialsに初めて発表された⁽⁷⁾。MgH₂を負極として利用した場合の化学反応は以下のとおりである。



この反応はMgH₂中の水素(H)をリチウム(Li)に受け渡すことでMg粒子近傍にLiHとしてリチウムイオンが取り込まれることを意味し、理論的には2038 mAh/gの高容量を示すことが知られている。このような電極物質中の原子の移動を伴う電極反応は、コンバージョン系と称され、水素化物だけでなく、酸化物、硫化物、ハロゲン化物等が研究されてきたが、その他のコンバージョン系と比べて著しく小さな分極電圧となることが示されている。一方、本系の問題点としては、反応の可逆性が問題視され、上記反応式において右方向

に進行した反応率と逆方向の反応率の比で示される、クーロン効率(充電容量と放電容量の比)が低く、充電初期は大きな容量が得られるものの、すぐにその容量は減衰してしまう点が研究課題として掲げられてきた。

5. 固体電解質としてのLiBH₄

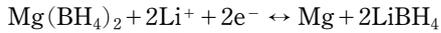
固体電解質としてのLiBH₄は2007年にMatsuoらによって発表された。そもそもLiBH₄は115°C程度で構造相転移を示すことが知られていたが、高温相において、リチウムのイオン伝導度が著しく向上する、超イオン伝導性を有することが示された⁽⁸⁾。加えて、LiBH₄にLiI等をドーピングすることにより、この構造相転移温度が低温化し、室温程度でも高温相が安定化することで、高いイオン伝導度が室温付近でも実現することが報告されている⁽⁹⁾。

6. 全固体セルを用いた水素化マグネシウム負極の特徴

水素貯蔵材料としてMgH₂、LiBH₄、およびMgH₂-LiBH₄複合系に注目してきた経緯と、MgH₂がリチウムイオン電池負極材料として、LiBH₄が固体電解質として注目されてきたという経緯から、我々のグループでは必然的に本系に注目した。電極合材としては、Mgの水素化および脱水素化反応に触媒として作用する五酸化二ニオブ(Nb₂O₅)を1 mol%添加したMgH₂と、固体電解質として用いるLiBH₄と、導電助剤としてのアセチレンブラック(AB)をそれぞれ、4:3:3の重量比で混合し、これを錠剤成型機で図2のように、Liフォイルと固体電解質部の三層構造に成型したものを、ガスタイトのコインセルを用いてオイルバス内で充放電測定を行った。

充放電測定については、LiBH₄が超イオン伝導を示す120°Cの温度で行った。電位のウィンドウを0.05~2 Vとし、1サイクル目の結果について図3に示した⁽¹⁰⁾。リチウムが電極内に取り込まれる前の、MgH₂の状態から出発しているため、図に示した(i)~(vi)の番号の通り、測定はLi Insertionから始まっている。この結果から、電極電位は0.7 V程度から速やかに低下し、0.5 V程度での比較的長いプラトー領域を経て1600 mAh/gの容量を示し、その後0.2 V程度でも短めのプラトーが観測されている。再現性に優れているため、いくつかのコインセルを作製して(ii)及び(iii)で一つずつセルを分解してX線回折を用いてキャラクタリゼーションを行ったところ、それぞれMgとLiHおよび、これに加えてLi₃Mg₇の存在が明らかになった。この結果は、最初にフランスのグループから報告された結果と等価なものであり、それぞれLiHの生成を伴うコンバージョン反応とMgとの合金化を伴う反応に対応することがわかる。驚くべき点はその後のLi Extractionの反応であるが、0.3 V程度と0.5 V程度と1.2 V程度に3つのプラトー領域が観測された。これらは、(iv)~(vi)でのX線回折によるキャラクタ

リゼーションから、Li-Mg合金からのLiの脱離反応、コンバージョン反応の逆反応に対応し、これに加えて以下の式で示される新たなコンバージョン反応が進行していることが明らかとなった。



結果として、図3にも示した通り、初期のリチウム挿入の容量は、2045 mAh/gであったのに対し、リチウム脱離に相当する容量は、固体電解質がコンバージョン反応に加わったために挿入容量を上回り、2791 mAh/gを示した。

残念ながら現在の反応条件では、3番目の水素化ホウ素マ

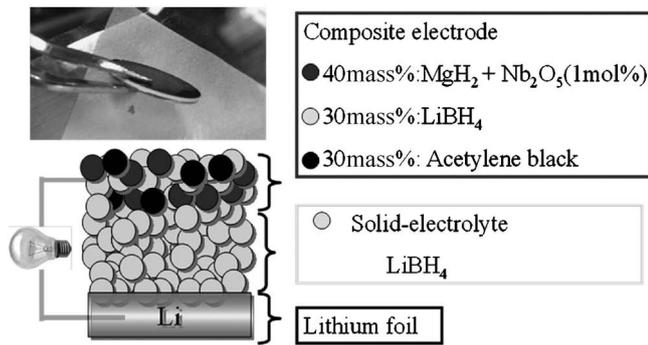


図2 全固体セルの概要.

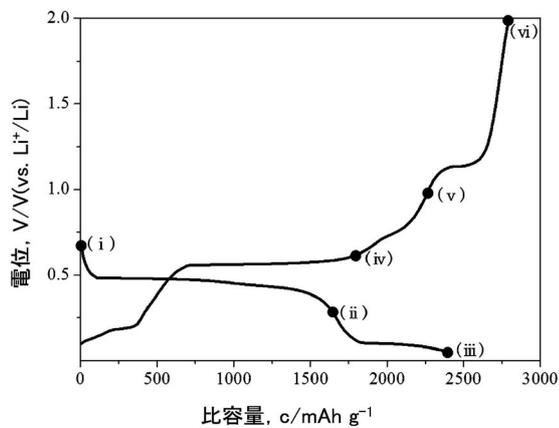


図3 MgH₂ 負極材料の充放電特性(電圧条件は 0.05~2 V).

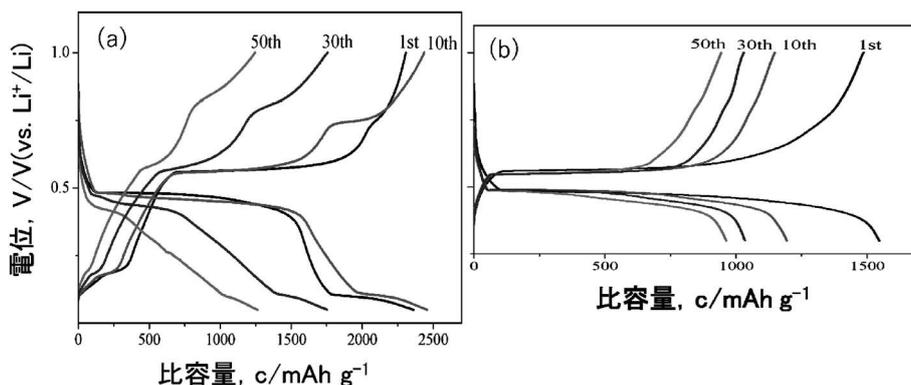


図4 MgH₂ 負極材料の充放電特性(電圧条件は (a)0.05~1 V, (b)0.3~1 V).

グネシウム(Mg(BH₄)₂)の生成を伴うコンバージョン反応のサイクル性能は、電極の劣化要因となってしまうことが明らかとなったため⁽¹⁰⁾、図4には充放電反応の電圧ウィンドウを現状の0.05 V-2 Vから、0.05 V-1 Vに制限し、サイクルした後の結果も含めて示した。図4(a)から明らかのように、1サイクル目ではきれいな充放電特性を示し、Mg(BH₄)₂の生成を抑制でき、より優れたサイクル性能を示すことが明らかとなった。一方で、10サイクル目では、0.7 V付近に新たなプラトーが出現し、50サイクルまでその影響が残っている様子が見取れる。一方で、図4(b)から明らかのように、電圧の下限を0.05 Vから0.3 Vに制限することで、LiMg合金の生成を抑制でき、結果として全体の容量は減少するものの優れたサイクル性能を示すことが明らかとなっている。特筆すべきは、電圧の下限を0.3 Vに制限することで、LiMg合金の生成を制限できるだけでなく、0.7 V程度のプラトーの出現も抑制できた点にある。このことから、履歴としてLiMg合金を経て生成したMgとMgH₂から直接生成したMgが異なる動力学的特性を示すことが示唆された。この際の充電電位と放電電位の差は、図4からも明らかのように0.05 V程度であり、著しく小さなヒステリシス性能を示す。

本系の特徴を以下にまとめる。①MgH₂のコンバージョン系に注目し、②固体電解質としてLiBH₄を用いた。③LiBH₄が超イオン伝導性能を示す120°Cで充放電測定を行い、④MgH₂の負極特性として、Li挿入後に生成したMgがさらにLiを吸蔵し、更に⑤LiBH₄がコンバージョン反応のLi源として寄与し、Mg(BH₄)₂の生成を伴うため、それぞれ初期の容量増に寄与することが明らかとなっている。しかしながら、⑥これらの副反応はその後のサイクル性能劣化に寄与してしまうが、⑦充放電時の電圧ウィンドウを0.3 V-1 Vに制限することで、これらの副反応を抑制でき、サイクル性能の向上へと寄与することが明らかとなった。加えて、⑧MgH₂のコンバージョン反応は、全固体電池では考えられない0.05 V程度の著しく小さな分極電圧を示すことが明らかとなっている。また、最近ではさらにカーボンナノファイバーを導電助剤として利用することで、更なる特性向上につながったという報告も行っている⁽¹¹⁾。

7. MgH₂ 負極材料が持つ可能性と今後の展開

本稿では詳述しなかったが、MgH₂ を負極として用いた場合に一般的な固体電解質として知られる硫黄系のものを用いた場合、あるいは一般的な電解液を用いた場合は、現在のところそれほど優れた性能を得るには至っていない。これらは、電極界面で生じる不可逆な副反応が原因であると考えられているが、その詳細は明らかになっていない。逆に言えば、MgH₂ を負極として機能させるためには、LiBH₄ を固体電解質として利用する必要がある。このLiBH₄ に注目した場合、イオン伝導度の観点から、現在の条件では120°C程度という高温でのみ動作するため、室温で動作する現状のリチウムイオン電池の負極材料にすぐに置き換えられる訳ではない。そのために、より低温で動作するLiIなどの添加物の利用や、LiBH₄ を用いても動作する正極材料の探索が必要であると考えられる。一方、120°Cでも動作するリチウムイオン電池という特徴からは、より高温で動作するNaS電池の代替という観点での発展が期待できる。すなわち、現状のリチウムイオン電池の問題点の一つに、熱暴走の問題があるが、室温近傍での温度制御よりも、120°C程度での温度制御が容易であることは言うまでもなく、NaS電池のような熔融ナトリウムによる腐食の危険性も軽減できるのではないかと考えられる。また、高温で動作するため、結果的に高出力特性を担保できる点も強調したい。いずれにしても、現状の二次電池を代表する、リチウムイオン電池の性能を大きく向上させるという命題が掲げられて、国を挙げて研究開発が進められている中で、新たな機構の二次電池開発が多角的に進められ、同時にそのメカニズムに迫る研究開発を推進していくことが、着実にその技術を前進させる唯一の方法ではないかと考えている。

文 献

- (1) A. Jain, H. Miyaoka and T. Ichikawa: *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016), 5969–5978.
- (2) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii: *J. Alloys Comp.*, **420** (2006), 46–49.
- (3) T. Kimura, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima: *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013), 13728–13733.
- (4) A. Zuttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron and Ch. Emmenegger: *J. Power Sources*, **118** (2003), 1–7.
- (5) J. J. Vajo, S. L. Skeith and F. Mertens: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 3719–3722.
- (6) L. Zeng, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima: *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010), 13132–13135.
- (7) Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J-M. Tarascon and L. Aymard: *Nature Materials*, **7** (2008), 916–921.
- (8) M. Matsuo, Y. Nakamori and S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007), 224103.
- (9) H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi and S. Orimo: *J. American Chemical Society*, **112** (2009), 894–895.
- (10) L. Zeng, K. Kawahito, S. Ikeda, T. Ichikawa, H. Miyaoka and Y. Kojima: *Chem. Commun.*, **51** (2015), 9773–9776.
- (11) L. Zeng, T. Ichikawa, K. Kawahito, H. Miyaoka and Y. Kojima: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017), 2261–2266.



市川貴之

★★
 2002年 広島大学院生物圏科学研究科博士課程後期修了
 広島大学総合科学部助手，広島大学自然科学研究支援開発センター助手を経て
 2006年4月 広島大学先進機能物質研究センター 准教授
 2015年1月 広島大学大学院総合科学研究科 准教授
 2017年4月 広島大学大学院工学研究科 教授
 専門分野：エネルギー工学
 ◎無機材料を用いたエネルギー貯蔵およびエネルギー変換技術の基礎および応用研究に従事。種々の分析技術を用いた反応機構解明に基づく材料開発を行ってきた。
 ★★★

ナノオープンポラス Si を用いた リチウムイオン二次電池負極特性と電極体積変化

和田 武¹⁾ 加藤 秀実²⁾

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は他の二次電池に比べてエネルギー密度が大きいことから電池を小型化・軽量化できる利点があり、スマートフォン、ノート PC、家庭用蓄電池などに広く利用されている。最近のエネルギー需要の増加や電気自動車・プラグインハイブリッド自動車の普及により、LIB には大容量、長寿命、高レート動作などの高性能化が求められている。現行の LIB 負極活物質である黒鉛は、ほぼ理論容量で利用されており、これ以上の高容量化を達成するためには、黒鉛に換わる新しい負極活物質の開発が必要となっている。Si は重量当たりの理論 Li 挿入容量が 3579 mAh/g と現行の黒鉛の 372 mAh/g に比べて約 10 倍大きいことから、Si を LIB 負極活物質として応用できれば LIB の容量の大幅な増加が期待できる⁽¹⁾。しかし、黒鉛に Li を挿入して LiC_6 が生成する際には c 軸方向に体積がわずかに 10% 程度しか増加しないのに対し、Si に Li を挿入して、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ が生成する際には、Si 1 原子あたりの体積は元の約 280% にも増加してしまう⁽¹⁾。この大きな体積膨張が原因となり、Si に Li を挿入すると Si 活物質が自壊して集電体から剥離してしまうため、サイクル数に伴って容量が著しく減少してしまう。従って、Si を LIB 負極活物質として利用するためには、Li 挿入に伴って体積変化が生じて、電極が破壊しない活物質の形態制御が必要である。

この問題の解決のためにこれまで薄膜、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノポーラス体等の Si ナノ構造体が検討されてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。これらのナノ構造体はバルク体やマクロ構造体に比べて破壊耐性が高く、加えてナノポーラス体ならば、内包する気孔 (ポア) によって Li 挿入に伴う体積膨張を効率的に吸収できると考えられている。このような着想のもとで、ナノポーラス Si の合成と LIB 電極への応用に関する研究が進められてきた。例えば、ナノポーラステンプレート上に Si を堆積させる方法や、 SiO の不均化反応によるポーラス Si 作製が報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。最近ではナノポーラス Si を単

純工程で大量に作製できるトップダウン型の手法が注目され、Si のエッチング⁽⁷⁾⁽⁸⁾、二酸化ケイ素の還元⁽⁹⁾、Si 合金の凝固組織からの Si の抽出⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などが考案されている。

最近、我々のグループでは金属溶湯中脱合金化法という独自技術を用いて Si を含む多種多様なナノオープンポラス材料の作製を報告してきた⁽¹²⁾⁽¹³⁾。ナノオープンポラス材料とはナノ粒子やナノワイヤなどの孤立したナノ構造物の凝集体とは異なり、ナノ粒子同士が焼結材料のように化学的に結合し、ナノポア同士も連結して連通孔を形成したスケルトン構造のポーラス材料を指す。材料内部に孤立したナノポアを有するナノクロードポーラス材料と対照的な材料であり、比表面積が大きく、液体や気体などの流体を透過できることから、触媒などとして利用されている。ナノオープンポラス構造は LIB 電極活物質の形態としても理想的であると考えられる。なぜならば、この構造によって、Li 挿入時に大きな体積変化が生じて導電パスを維持できるとともに、その体積変化を活物質内部のポアに収容することで電極に生じるひずみを低減してサイクル特性を改善でき、更には、活物質のポアに電解液が浸透できるために Li 挿入脱離反応が生じる面積を拡大でき、レート特性を改善できるためである。

本稿では金属溶湯脱合金化法を用いたナノオープンポラス Si を作製と、これを活物質として応用した LIB 負極の特性および体積変化挙動を紹介する。

2. 金属溶湯中脱合金化法

ナノオープンポラス金属をトップダウン的に作製できる技術として、脱合金化法 (この他、「脱成分腐食」、「デアロイニング」とも呼ばれる) が古くから知られている⁽¹⁴⁾。この方法では、水溶液中の腐食を利用して多元合金から卑な成分を取り除き、残存する貴な成分のポーラス金属を作製する。しかしながら、この原理故に得られるナノオープンポラス金属は主に貴金属に限られており、LIB 負極活物質となる卑・半金属群 (Al, Zn, Li, C, Si, Ge 等) のナノオープンポラス化

* 東北大学金属材料研究所; 1) 准教授 2) 教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Electrochemical Performance and Volume Change of Lithium Ion Secondary Battery Negative Electrode Made with Bicontinuous Nanoporous Si; Takeshi Wada and Hidemi Kato (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: nanoporous material, dealloying, silicon, lithium ion battery, anode
2017年2月28日受理 [doi:10.2320/materia.56.438]

は困難であった。

我々の研究グループでは、この脱合金化法の概念を大幅に拡張し、従来法の課題のブレイクスルーとなる、金属溶湯中脱合金化法を開発した⁽¹⁵⁾。この方法は、前駆合金固体を金属溶湯に浸漬した際に生じる成分元素の優先的溶出現象を利用する。その原理を、*A* 金属元素と *B* 金属元素からなる均一な *A-B* 合金を *C* 金属溶湯に浸漬する反応を例として説明する。ここで、*A* 元素は *C* 金属溶湯に溶出しにくい(混合しにくい)性質を有し、*B* 成分は *C* 溶湯に溶出しやすい(混合しやすい)性質を有するものとする。*A-B* 合金を *C* 金属溶湯に浸漬すれば、*B* 元素のみが *C* 金属溶湯に選択的に溶出し、残留した *A* 元素が *C* 金属溶湯中でナノオープンポラス構造を自発的に組織する。この反応は、多元合金から可溶成分を取り除き、不溶成分のナノオープンポラス材料を得るという点では水溶液腐食による脱合金化法に類似しているが、成分の溶出が原子同士の混合によって進行する点が水溶液中の場合と大きく異なる。これ故、金属溶湯中脱合金化法では、残留成分 *A* は貴金属である必要はなく、LIB 電極活物質である Si や *C* のナノオープンポラス体のトップダウン的の作製を可能とした⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

3. 金属溶湯脱合金化法によるナノオープンポラス Si の作製

金属溶湯中脱合金化法によってナノオープンポラス Si を作製するための前駆合金と金属溶湯に用いる元素(=前節において説明した *A-B* 前駆合金と *C* 金属溶湯に適合する各元素)を検討する。*B* 元素は Si と混合して均一な前駆合金を形成できる必要がある。また、*C* 金属溶湯は Si とは混合せず、*B* 元素とは混合する性質を持つ必要がある。平衡状態図⁽¹⁹⁾を参考にしてこの条件を満足する前駆合金と金属溶湯の組み合わせを検討する。Bi と Si は分離型の状態図であり、互いの溶解度が小さいが、Mg と Bi は共晶の混合型の状態図であり、混合して合金を形成しやすいことが分かる。また、Si と Mg の状態図も共晶型であり均一な合金相である Mg_2Si を形成することが分かる。このことから、Mg-Si 前駆合金を Bi 金属溶湯に浸漬すると、前駆合金から Mg が Bi 金属溶湯中に優先的に溶出する脱合金化反応が生じて、ナノオープンポラス Si が生成すると考えられる。この設計を基に、 $Mg_{72}Si_{28}$ 合金(数字は原子%, 以下同じ)を作製し、これを Bi 金属溶湯に様々な温度で浸漬する実験を行った。

図 1 は Bi 金属溶湯に浸漬する前の $Mg_{72}Si_{28}$ 合金前駆合金のエクス線回折パターン、およびそれを 773~1073 K の各温度の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬し、その後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた試料のエクス線回折パターンである。 $Mg_{72}Si_{28}$ 前駆合金は主相が Mg_2Si 金属間化合物であり、Mg が少量分散した二相構造であることが分かる。一方でこの前駆合金を Bi 金属溶湯に浸漬して脱合金化処理を施した試料は、処理温度にかかわらず全てダイヤモンド

ド構造の Si であると同定された。更には、高温で処理された試料ほど、回折ピークの半値幅が狭くなる傾向が見られ、高温で生成した Si ほど、Si の結晶子が大きくなっていることを示唆している。

図 2 は $Mg_{72}Si_{28}$ 前駆合金を 773~1073 K の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬して得られた Si の SEM 像である。全ての試料においてナノ粒子が三次元的に結びついたナノオープンポラス構造が確認された(以後、ポラス体を構成する粒子部分をリガメントと呼ぶ)が、そのポアサイズやリガメントサイズは作製温度によって大きく異なっていることが分かる。画像解析によって算出したポアサイズ、リガメントサイズ、

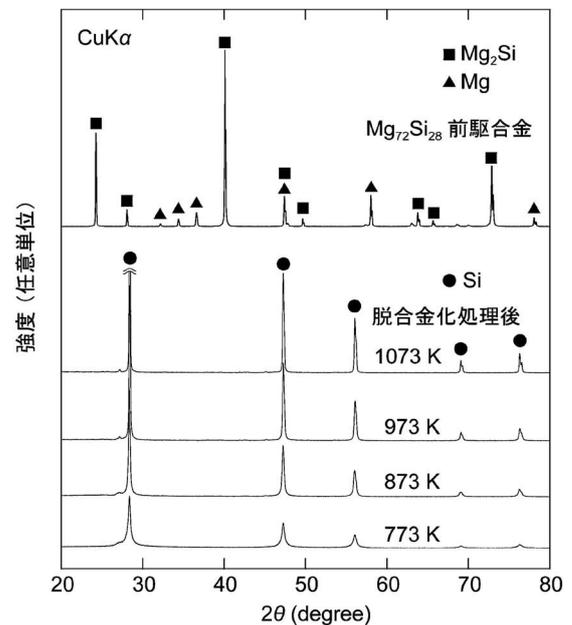


図 1 $Mg_{72}Si_{28}$ 合金前駆合金およびそれを 773~1073 K の各温度の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬し、その後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた試料のエクス線回折パターン。

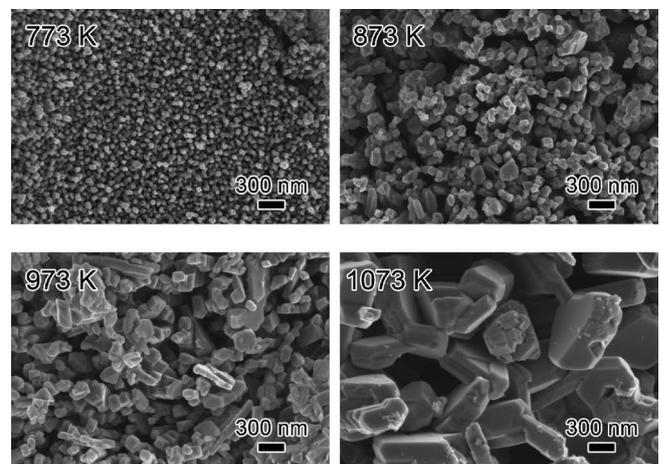


図 2 $Mg_{72}Si_{28}$ 前駆合金を 773~1073 K の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた Si の SEM 像。

ポロシティを脱合金化処理温度に対して図示したものが図3である。例えば、773 Kで作製されたSiのポアサイズは70 nm程度であるのに対し、1073 Kで作製されたものは450 nm程度となっており、リガメントサイズも同様の傾向を示し、脱合金化処理温度が高いものほどポアサイズおよびリガメントサイズが粗大になっていることが分かる。透過電子顕微鏡トモグラフィによれば、これらのナノオープンポーラスSiはロッド状のSi単結晶が互いに連結して構成されており、それぞれのリガメントの表面は{111}面のファセットであることが明らかになっている⁽²⁰⁾。Mg-Si前駆合金をBi金属浴湯に浸漬すると、前駆合金表面からMgがBiに溶出し、残留したSiが未反応前駆合金やすでに生成したSiのリガメントとの固液界面に蓄積される。この蓄積したSiが初期段階では微細なSiのリガメントを形成するが、表面積が大きい状態が不安定であるため、これを減少するためにリガメントを粗大なものへと成長させる。この成長機構は固液界面におけるSi原子の拡散であることが示唆されている⁽²¹⁾。高温ほど表面拡散が活性化されるため、高温のBi金属浴湯中で作製されるSiほど、脱合金化反応やリガメントの成長速度が速く、得られるポーラス構造が粗大になったと推察される。一方でポロシティは脱合金化処理温度にかかわらず60~70%のほぼ一定値を取っている。ポロシティはMg-Si前駆合金からBi浴湯にMgが溶出することで生じる結晶構造の変化によって決まると考えられる。図1に示す通り、 $Mg_{72}Si_{28}$ 前駆合金の主相は蛍石構造の Mg_2Si であり、MgをBi浴湯中に放出して、最終的にはダイヤモンド構造のSiに結晶構造を変化させる。 Mg_2Si がSiに結晶構造を変化させる際には、Si 1原子当たりの体積は約68.7%減少することが格子定数などを基に計算できる。この体積減少率は、実際に形成したSiのポロシティとよく一致していることから、本プロセスにおいて導入されるポアの起源はMgの溶出であり、その量は前駆合金中のMgの濃度によりほぼ一意に定まっていることが分かる。

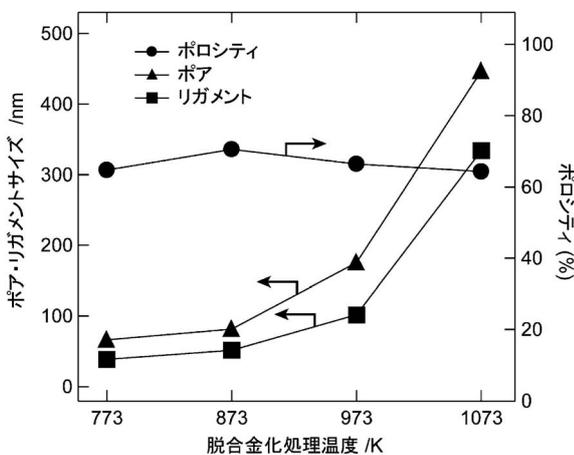


図3 各脱合金化処理温度で作製したナノオープンポーラスSiのポアサイズ、リガメントサイズ、ポロシティ。

4. ナノオープンポーラスSiを活物質としたLIB負極特性と電極体積変化

図2に示した様々なポア・リガメントサイズを有するナノオープンポーラスSiを活物質としてLIB電極を作製した。ナノオープンポーラスSiとカーボンブラック(電気化学工業社製)とポリイミドバイнда(宇部興産株式会社製)を重量比60:25:15で混合し、N-メチルピロリドン(宇部興産株式会社製)を適量添加してスラリーの粘度を調節し、塗工機を用いてCu集電体に均一に塗布した。また、ナノオープンポーラス構造の電極特性への影響を調査するために、比較試料としてのナノ粒子Si(粒径約100 nm, シグマアルドリッチ社製)を活物質としてナノポーラスSiの場合と同一の工程で塗布電極を作製した。作製したSi電極を作用極として、対極に純Li箔を用い、電解液には1 mol/lの濃度で $LiPF_6$ を炭酸フルオロエチレン(FEC)溶媒に溶かしたものを使用して評価セルを組んだ。FECはSi負極に対して薄く均一なSEI被膜を形成する溶媒であることが知られている。図4(a)は作製したLIB電極の定電流試験における容量-サイクル数曲線である。電流密度は1Cであり、電位窓は0.005~1 Vとした。ナノオープンポーラスSi電極の初回容量は2500~3500 mAh/gと、ナノ粒子Si電極の1500 mAh/gに比べてかなり高い値を示しており、ナノオープンポーラス構造が孤立ナノ粒子構造に比べてLiの挿入脱離の促進に効果的であることが分かる。一方で、ナノオープンポーラスSiの初回容量はSi作製温度、すなわちポアサイズやリガメントサイズによって明確な違いが生じている。例えば973 Kで作製したSiの初回容量はおよそ3500 mAh/gで室温におけるSiの理論重量容量($Li_{15}Si_4$ 時)に近い値を示している。一方で、773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiでは2800 mAh/gに留まっている。この理由を調査するために、作製した塗布電極の合剤層の構造を収束イオンビーム加工装置を用いて観察した。図4(b)は973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSi電極合材層の充放電試験前の断面SEM画像である。このSEM像は反射電子像であり、原子番号がより高いSiが明る

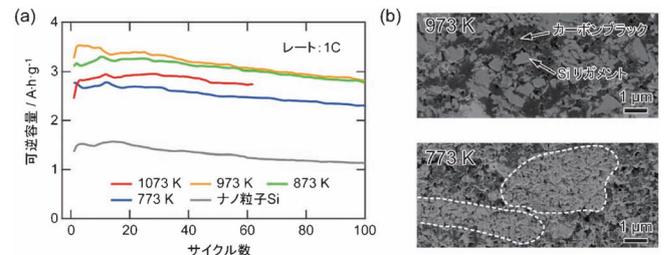


図4 (a)ナノオープンポーラスSiを用いて作製したLIB電極の定電流試験における容量-サイクル数曲線。(b)973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSi電極の合剤層断面SEM像。(文献(17)より許可を得て転載)(オンラインカラー)

いコントラストとなり、導電助剤やバインダーなどの炭素を主成分とする部分は暗いコントラストとなっている。この合剤層断面の観察結果からわかるように、973 Kで作製したSiは導電助剤であるカーボンブラックと均一に混合され、両者の接触は良好であるが、773 Kで作製されたそれは図中に点線で囲んだようにナノオープンポーラスSiの塊が不均一に分散し、その塊の内部にはカーボンブラックは確認できない。図3に示した通り、973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiのポアサイズはそれぞれ180, 70 nm程度であるが、カーボンブラックのストラクチャサイズは100 nm以上であり、773 KのナノオープンポーラスSiのポアサイズよりも大きいため、両者が均一に混合できず不均一構造が生じてしまったと考えられる。導電助剤と接触できていないSiは電気抵抗が大きいためLi挿入脱離が困難となって充放電に関与できず、結果として電極中のSiの利用率が低下して容量が小さくなったと考えられる。773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiはポア・リガメントサイズが小さく、表面積が大きいため、Liの挿入脱離が容易になり、破壊に対する耐性も高いと予測され、容量やサイクル特性が高くなることが期待されたが、実際にはポア・リガメントサイズは導電助剤等の他の電池材料とスケールを一致させることが性能を改善するために重要であることが明らかとなった。

次に、Si活物質の形態とリチウム挿入脱離時の電極の体積変化の関係を調べるために、Li挿入脱離反応に伴う電極の厚さ変化を接触変位計でその場測定した。図5(a)はナノ粒子Siを用いて作製した電極を0.1Cの定電流において0~1Vの範囲でLi挿入脱離させた際の電極厚さの変化率を示している。グラフの上段にはこのとき計測されたセル電圧-容量曲線を示した。ナノ粒子Si電極は電極厚み測定用セル中では0.1Cにおいて約1500 mAh/gの容量を10サイクル維持していることが分かる。その際に、電極厚さは初サイクル

のLi挿入において約40%膨張し、2サイクル目以降では約20%程度の振幅で膨張と収縮を繰り返していることが読み取れる。図5(b)はナノオープンポーラスSi電極にLi挿入量が1500 mAh/gとなるように放電時間を定めてLiの挿入脱離を繰り返した試験で得られた電極厚さの変化である。ナノ粒子Siと同じ容量とすることで、同一Li挿入量における、電極の体積変化を比較することを目的としている。ナノオープンポーラスSi電極はナノ粒子Si電極と同一容量で繰り返しLiを挿入脱離しているにもかかわらず、その厚さ変化はナノ粒子Si電極のそれよりも小さい約10%程度の振幅で膨張と収縮を繰り返していることが読み取れる。この結果からもわかるように、ナノオープンポーラスSi電極では、Li挿入に伴う体積膨張を活物質内部のポアに収容することで、電極の巨視的な膨張を抑制していると考えられる。図5(c)および(d)にLi挿入脱離を10サイクル繰り返したそれぞれの電極表面形態のSEM像を示す。ナノ粒子Si電極は多数のクラックが認められたが、ナノオープンポーラスSi電極のクラックは比較的少ないことが分かる。これらの結果からもわかるように、ナノオープンポーラスSiはナノ粒子Si電極と比較して、活物質の体積変化を電極内部に収容して電極に生じるひずみを低減させ、電極の破壊や劣化を抑制しているものと考えられる。

5. おわりに

本研究では冶金学の知見に基づいて開発された金属溶湯中脱合金化法を利用してナノオープンポーラスSiの作製に成功し、それをリチウムイオン二次電池負極として応用することに成功した。ポア・リガメントサイズを適切に制御することで理論容量に匹敵する高い容量が得られることを明らかにした。また、ナノオープンポーラスSiは活物質内部に存在するポアを利用して、Li挿入に伴う体積膨張を収容する機能を有しており、これが、電極の破壊を抑制していることが分かった。このようにナノオープンポーラスSiは高容量と高サイクル特性を両立できる負極活物質として有望であることを確認した。一方で、本プロセスは多量のBi金属溶湯を必要とするため現状ではコストが高いことが課題となっており、金属溶湯を精製しリサイクルを行うプロセスも同時に確立してコストを低下させる必要があると考えている。

文 献

- (1) M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2007), A849-A855.
- (2) L. B. Chen, J. Y. Xie, H. C. Yu and T. H. Wang: *J. Appl. Electrochem.*, **39**(2009), 1157-1162.
- (3) C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui: *Nat. Nanotechnol.*, **3**(2008), 31-35.
- (4) H. Kim, B. Han, J. Choo and J. Cho: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(2008), 10151-10154.
- (5) A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin: *Nat. Mater.*, **9**(2010), 353-358.

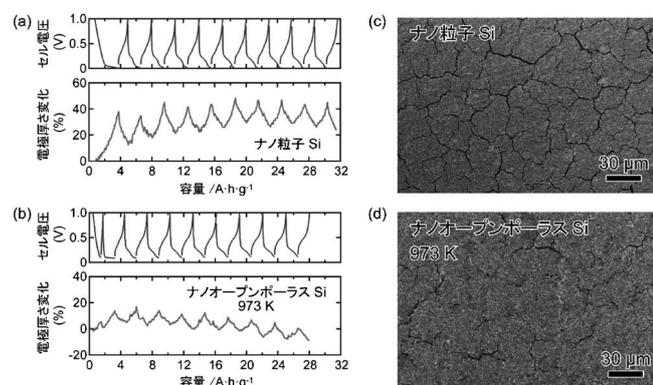


図5 (a)ナノ粒子Siおよび(b)ナノオープンポーラスSi(973 K)を用いて作製した電極の1500 mAh/gのLi挿入脱離時の電極厚さの変化。1500 mAh/gのLi挿入脱離を10サイクル繰り返した後の(c)ナノ粒子および(d)ナノオープンポーラスSi電極の表面形態SEM像。(文献(17)より許可を得て転載)

(6) R. Yi, F. Dai, M. L. Gordin, S. Chen and D. Wang: Adv. Energy Mater., **3**(2013), 295-300.

(7) M. Ge, Y. Lu, P. Ercius, J. Rong, X. Fang, M. Mecklenburg and C. Zhou: Nano Lett., **14**(2014), 261-268.

(8) X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J. G. Zhang and J. Liu: Nat. Commun., **5**(2014), 4105.

(9) J. Liang, X. Li, Z. Hou, C. Guo, Y. Zhu and Y. Qian: Chem. Commun., **51**(2015), 7230-7233.

(10) Z. Jiang, C. Li, S. Hao, K. Zhu and P. Zhang: Electrochim. Acta, **115**(2014), 393-398.

(11) W. He, H. Tian, F. Xin and W. Han: J. Mater. Chem. A, **3**(2015), 17956-17962.

(12) 加藤秀実, 和田 武, 津田雅史: までりあ, **52**(2013), 395-403.

(13) 加藤秀実, 和田 武: までりあ, **55**(2016), 519-527.

(14) J. Erlebacher and R. Seshadri: MRS Bull., **34**(2009), 561-568.

(15) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue and H. Kato: Mater. Lett., **65**(2011), 1076-1078.

(16) T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., **14**(2014), 4505-4510.

(17) T. Wada, J. Yamada and H. Kato: J. Power Sources, **306**(2016), 8-16.

(18) S. G. Yu, K. Yubuta, T. Wada and H. Kato: Carbon, **96**(2016), 403-410.

(19) H. Okamoto: Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Al-

loys, ASM International, Materials Park, Ohio, (2000).

(20) L. Roiban, S. Koneti, T. Wada, H. Kato, F. J. C. S. Aires, S. Curelea, T. Epicier and E. Maire: Mater. Charact., **124**(2017), 165-170.

(21) M. Tsuda, T. Wada and H. Kato: J. Appl. Phys., **114**(2013), 113503.

★★

和田 武
 2006年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程後期3年の課程修了
 2006年4月 東北大学金属材料研究所・助手
 2016年5月 東北大学金属材料研究所・准教授-現職
 専門分野: 非平衡金属材料・ポーラス金属
 ◎金属ガラスを中心とする非平衡材料の開発と応用に従事。
 最近では金属ガラス合金開発の知見を応用した新規ポーラス金属作製技術の開発に取り組んでいる。

★★



和田 武



加藤秀実

中性子回折によるリチウムイオン 伝導ガラスの構造研究

森 一 広*

1. はじめに

リチウムイオン電池(LIB)は現代社会の基盤を支える重要なキーテクノロジーの1つであり、その用途は携帯電話やパソコンのような小型機器から電気自動車や家庭用蓄電システムなどの大型機器へと広がっている。このような背景から、LIBの大容量化、高出力化および安全性の向上がより一層求められている。LIBは3Vを超える起電力を発生するため、高いエネルギー密度を得ることが可能である。しかしながら、LIBの電解質は主に可燃性の有機電解液であることから、発火や漏洩の危険性を常に孕んでいる。このような問題を解決する方法として、電解質の無機物化(不燃性固体電解質の利用)による全固体LIBが検討されている(1)-(3)。全固体LIB用固体電解質の有力な候補として、古くから $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系ガラス(4)-(6)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系ガラス(7)-(9)および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラス(10)(11)などの硫化物系リチウムイオン伝導ガラスが知られているが、ここ数十年の間に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ チオリシコン物質群(12)(13)、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックス(14)(15)および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶(3)(16)(17)といった新しい硫化物系リチウムイオン伝導体が次々と発見されている。これらのイオン伝導度は、室温付近で $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ と従来の有機電解液に匹敵する値を示し、電位窓も広い。そのため、これらの硫化物系リチウムイオン伝導体を研究対象とし、固体中をリチウムイオンが高速で移動できる原因(イオン伝導機構)について明らかにすることは、学術的な興味に加えて、全固体LIBの性能向上においても極めて重要である。

中性子散乱(回折)は、原子・分子の配置(構造)やその動き(ダイナミクス)を直接観察できることから、近年LIB研究においても強力な測定プローブの1つとして位置付けられている。また、結晶系超イオン伝導体において、リートベルト法や最大エントロピー法(MEM)は、結晶構造やイオン伝導経路を調べるための強力なツールとして広く知られている(18)(19)。一方、非晶質系超イオン伝導体の場合、リートベ

ルト法やMEMの利用は困難であることから、新たな解析手法が模索されてきた。最近、リバースモンテカルロ(RMC)モデリング(20)-(22)によって得られた3次元構造情報からbond valence sum(BVS)解析を応用して非晶質系および結晶系超イオン伝導体中のイオン伝導経路を可視化する方法が注目を集めている(23)-(28)。本稿では、特に $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスに関する最近の中性子回折を利用した構造研究の一例について紹介する。

2. 中性子回折およびRMCモデリング

メカニカルアロイング法によって、異なる ^7Li 濃度をもつ $(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x=50, 60, 70$)を作製した。ここで、 ^7Li はリチウムの同位体であり、試料による中性子の吸収を抑えるために使用している。また、 $(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスを約 240°C で熱処理することで、 $^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスを作製した。これらの試料に対して交流インピーダンス測定を行い、電気伝導度および活性化エネルギーを求めた。中性子回折実験は、大強度陽子加速器施設/物質・生命科学実験施設(J-PARC/MLF, 茨城県東海村)に設置されている高強度全散乱装置NOVAを用いて行った(29)。また、RMCモデリングの精度を向上させるため、中性子回折データに加えて、放射光X線回折データを併用した(30)。回折データ $I(Q)$ に対して、吸収補正、多重散乱補正、非干渉性散乱補正等を行い、構造因子 $S(Q)$ を求めた。さらに、 $^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスにおいては、式(1)より二体分布関数 $g(r)$ を求めた。

$$g(r) = 1 + (1/2\pi^2 r \rho_0) \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

ここで、 Q は散乱ベクトルの大きさ、 r は原子間距離、 ρ_0 は原子数密度である。 $(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスについては $S(Q)$ データを、 $^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスについては $g(r)$ データを用いてRMCモデリングを行った。ここで、RMCセル(立方体)の一辺のサイズは約 46 \AA (4.6 nm)、原子の総数は約5000個である。(RMCモデリングの詳細な条

* 京都大学原子炉実験所; 准教授(〒590-0494 泉南郡熊取町朝代西 2-1010)
Structure Studies of Lithium Ion Conducting Glasses Using Neutron Diffraction; Kazuhiro Mori*(Research Reactor Institute, Kyoto University, Sennan gun, Osaka)
Keywords: lithium-ion conductor, amorphous structure, neutron diffraction, reverse Monte Carlo (RMC) modeling, bond valence sum (BVS)
2017年2月23日受理[doi:10.2320/materia.56.443]

件については、文献⁽²⁵⁾を参照のこと.) 図1にRMCモデリングの結果について示す。これらの解析結果から、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの3次元構造を得ることができた(図2)。

図3に、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの室温での電気伝導度 σ_{RT} および活性化エネルギー E_a を示す。ガラス領域において、 x の増加に伴って σ_{RT} が急激に上昇し、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスでは 10^{-4} S/cm まで到達する。さらに、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラス

セラミックスでは、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスよりも1桁高い 10^{-3} S/cm を示す。(最近の報告では、 10^{-2} S/cm 付近まで達している⁽¹⁵⁾.) このような σ_{RT} および E_a の振る舞いを構造学的な視点から整理するため、RMCモデリングにより得られた $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの3次元構造からLiイオンのみを抽出し、4 Å (0.4 nm) 以下のLi-Li相関 ($l_{\text{Li-Li}}$) を直線で描いた(図4)。 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの場合、 $l_{\text{Li-Li}}$ 分布図から、概ねリチウムイオン伝導経路を予測することが可能である。一方、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの場合、 x の減少に伴って $l_{\text{Li-Li}}$ が減少するため、単純に $l_{\text{Li-Li}}$ を結ぶだけで

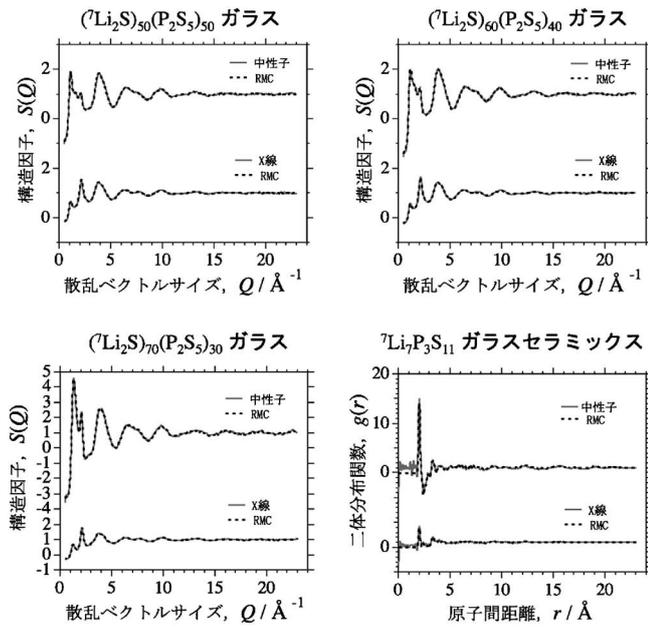


図1 リバースモンテカルロ(RMC)モデリングの結果。

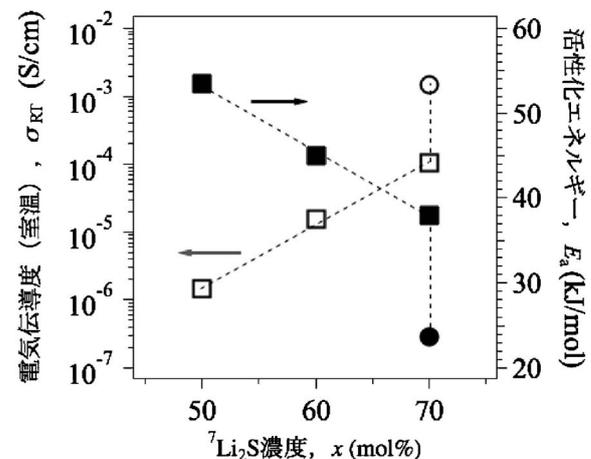


図3 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの室温での電気伝導度 σ_{RT} (□, ●) および活性化エネルギー E_a (○, ●)。

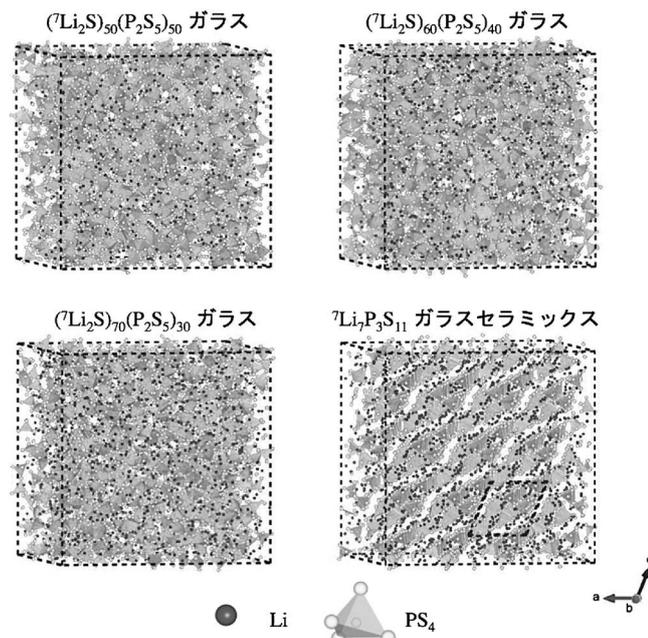


図2 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの3次元構造。

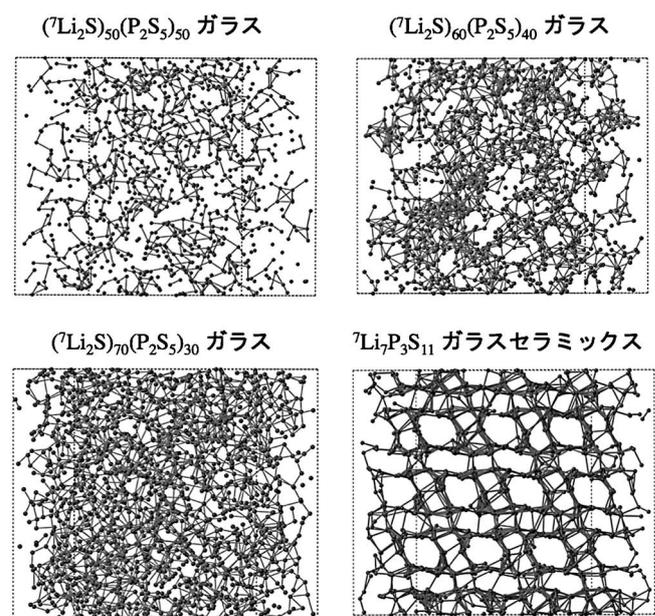


図4 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスのLi-Li相関 ($l_{\text{Li-Li}} \leq 4$ Å (0.4 nm)) の分布。

はLiイオン伝導経路を予測することは難しい。 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス中に存在する“隠れたイオン伝導経路”を見つけ出すために、再度、解析方法について検討を重ねる必要があった。このとき見出した解析方法が、次に紹介するBVS解析を応用したリチウムイオン伝導経路の可視化方法である。

3. リチウムイオン伝導経路の可視化

BVSは、原子間距離(室温)から金属原子の酸化状態(価数)を評価する簡便な方法(経験則)として広く知られている。銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のCuの価数評価は最も有名な実用例であり⁽³¹⁾、この他にも様々な酸化物に適用されている⁽³²⁾。ここで、BVSについて簡単に説明する。BrownとAltermattは、膨大な結晶物質の構造情報を検証することで次の関係を導き出した⁽³³⁾⁽³⁴⁾。

$$s_{ij} = \exp \{ (R_0 - R_{ij}) / b \} \quad (2)$$

ここで、 s_{ij} は陽イオン*i*の電荷をそれに配位している陰イオン*j*に割り当てた結合原子価(bond valence)、 R_{ij} は*i-j*間の原子間距離、 R_0 は結合イオンの組み合わせによって与えられるbond valenceパラメータ、 b はイオンの組合せに依存しない一定値($b = 0.37 \text{ \AA} (0.037 \text{ nm})$)である。この s_{ij} の総和

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (3)$$

をBVSと定義し、陽イオン*i*の実効的な価数とする。一方、Adamsは酸化物超イオン伝導ガラスにBVSを適用するため、各元素の電子親和力やイオン化エネルギーを考慮し、一定値として取扱われていた*b*についても R_0 と同様に結合イオンの組み合わせによって変化する量(softness-sensitive BVパラメータ)として評価し直した⁽³⁵⁾。さらに、BVS値とキャリアイオンの理想価数との“ずれ”を示すBV mismatch

$$|\Delta V| = |V_i - V_{id}| + p \quad (4)$$

を新たに定義し、キャリアイオンの安定度の指標とした。ここで、 V_{id} はキャリアイオンの理想価数、 p は物理的に不可能な配置を排除するための関数である。通常、 $|\Delta V| < 0.04$ の場合、キャリアイオンはその領域で比較的安定に存在できると見なす。(以下、安定領域と称す。)

$(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスおよび ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスにおける V_i および $|\Delta V|$ の具体的な計算方法について述べる。まず、図2のRMCセルを $250 \times 250 \times 250$ 個に分割し、それらを空間要素とする。次に、物理的に不可能な配置(PおよびSの近傍)に対する空間要素を排除し、残った空間要素上の V_i を計算する。ここで、 $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ 相関に関するsoftness-sensitive BVパラメータは、 $R_0 = 1.46652 \text{ \AA} (0.146652 \text{ nm})$ および $b = 0.653 \text{ \AA} (0.0653 \text{ nm})$ である⁽³⁵⁾。また、計算範囲(カットオフ値)は、対象とする空間要素の中心から半径 $6 \text{ \AA} (0.6 \text{ nm})$ 以内とした。さらに、式(4)より、各空間要素上の $|\Delta V|$ を計算した。ここで、 $V_{id} = 1$ (リチウムイオンの価数は1+)および $p = 0$ (物理的に可能な配置)

である。さて、リチウムイオンが固体中を移動する際、必ず安定領域を経由しなければならない。しかしながら、安定領域だけではRMCセル内の端から端まで完全に繋がっておらず(すなわち、安定領域だけではパーコレートしない)、リチウムイオンは、安定領域からやや不安定な領域(ポテンシャルエネルギーが相対的に高い領域)を経由して移動しなければならない。そのため、やや不安定な領域(以下、準安定領域と称す。)について抽出する必要がある。安定領域のしきい値を $|\Delta V| < 0.04$ と定めたが、さらに $|\Delta V|$ の許容値を増やすことで準安定領域を抽出することができる。その際、パーコレートに必要な $|\Delta V|$ の許容値を $|\Delta V|_{\text{max}}$ と定義した。最終的に、この安定領域および準安定領域から成るパーコレートした空間を予想されるリチウムイオン伝導経路と見なした。(以下、リチウムイオン伝導経路と称す。)可視化したリチウムイオン伝導経路を図5に示す。

得られたリチウムイオン伝導経路は、安定領域($|\Delta V| < 0.04$)と準安定領域($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$)をそれぞれ含んでおり、両者を区別することは容易である。図6に、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x = 50, 60, 70$)および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスのリチウムイオン伝導経路の拡大図を示す。(安定領域を橙色、準安定領域を青色で区別している。)図からわかるように、 $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスでは準安定領域が大半を占めているが、 x の増加に伴って準安定領域が減少し、代わりに安定領域が増加している。さらに、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスでは安定領域が大半を占めるようになる。このように、 x の増加とガラスセラミックスへの結晶化によって、リチウムイオンが移動しやすい環境が固体中に形成されていることがわかる。これは、図3で示した x の増加および結晶化による σ_{RT} および E_a の振る舞いとも良く一致している。

4. おわりに

本稿では、中性子回折による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの構造研究の一例について紹介した。中性子回折実験およびRMCモデリングにより、本系の3次元構造を明らかにすると共に、得られた構造情報からBVS解析を応用することで、リチウムイオン伝導経路を可視化することができた。また、リチウムイオン伝導経路内のリチウムイオン安定領域($|\Delta V| < 0.04$)および準安定領域($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$)の分布と ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度 x および $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスから $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスへの結晶化との関係について明らかにし、 σ_{RT} および E_a の振る舞いとも良く一致することを見出した。以上の結果から、ガラス領域におけるリチウム濃度増加とガラスセラミックスへの結晶化によって、リチウムイオンが移動しやすい環境が固体中に形成されていることがわかった。

さて、BVS解析によるイオン伝導経路の可視化は今のところ適用できる系に限りがあるが、本稿で紹介したように、本手法に適した系を上手く見つけることでイオン伝導メカニ

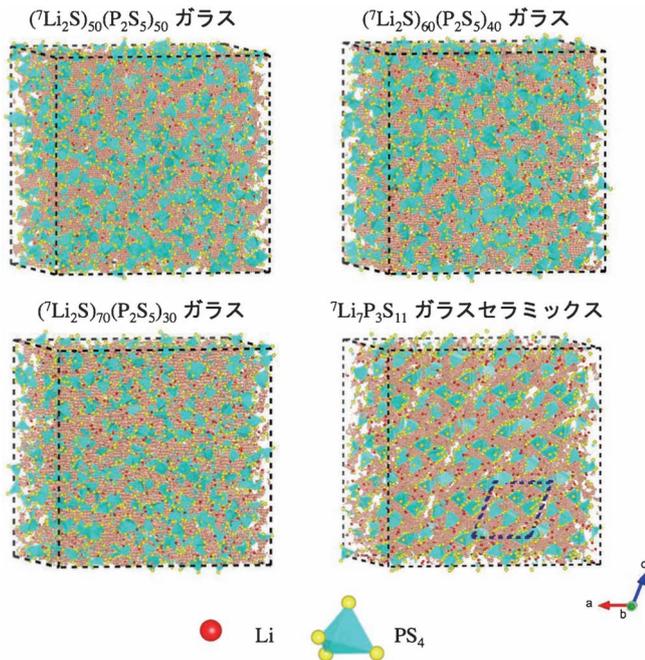


図5 $(\text{}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および $\text{}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの予測されるリチウムイオン伝導経路。金色の部分がリチウムイオン伝導経路に相当する。

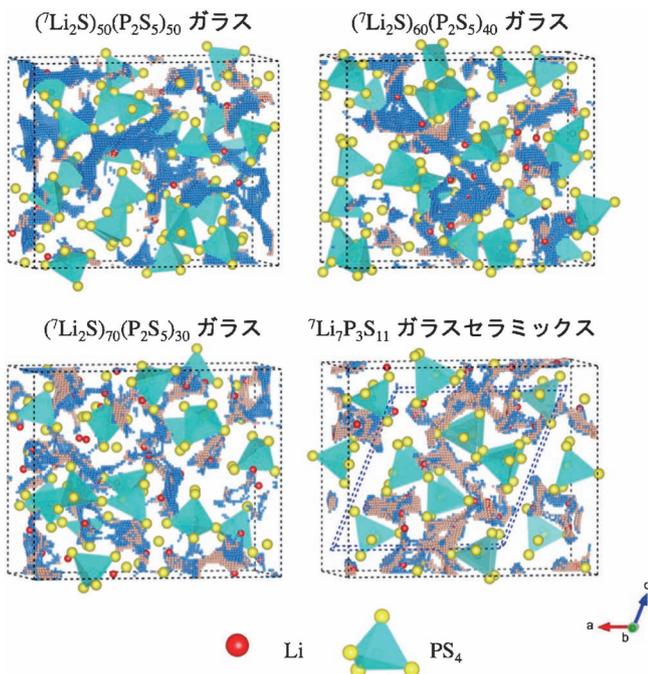


図6 リチウムイオン伝導経路内の安定領域 ($|\Delta V| < 0.04$: 橙色) と準安定領域 ($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$: 青色) の分布。

ズムに関する重要な情報を引き出すことが可能である。特に非晶質系超イオン伝導体の場合、イオン伝導経路を調べるための手立てが殆ど皆無であることから、本手法の開発は極めて重要であると言える。一方で、本手法だけでは伝導経路内

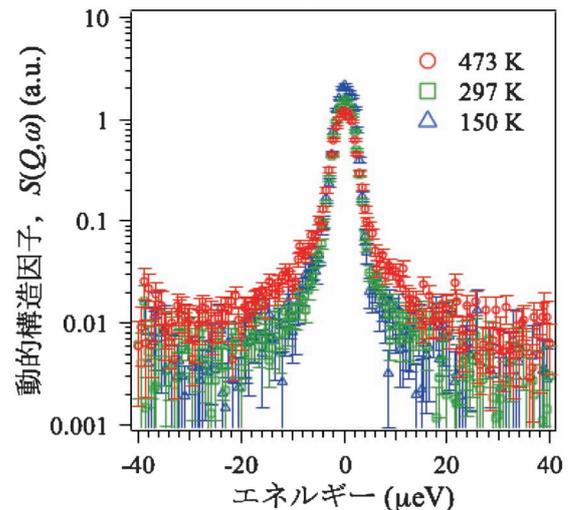


図7 $\text{}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ スペクトルの温度変化 ($Q=0.32 \text{ \AA}^{-1}$)。

のリチウムイオンの動きを直接観測することはできない。図7に、 $\text{}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスに対して中性子準弾性散乱実験を行った結果を示す⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。図中において、150 Kと297 Kでは動的構造因子 $S(Q, \omega)$ に大きな違いが見られないが、473 Kにおいて弾性散乱ピーク ($\Delta E=0$) の周辺でブロードなピーク (準弾性散乱成分) が確認できる。誌面の都合上、詳細については割愛するが、この準弾性散乱成分が伝導経路内のリチウムイオンの動き (自己拡散) に関する情報を含んでいる。解析の結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックス内のリチウムイオンは、伝導経路内を平均 4.3 \AA (0.43 nm) でジャンプしながら移動していることが明らかにされている。このように、中性子散乱 (回折) を利用した蓄電池研究は、装置の高度化に加えて⁽³⁸⁾、解析手法も日々進化しており、今後のさらなる発展が期待される。

本研究は、京都大学の福永俊晴名誉教授 (現：京都大学産官学連携本部) ならびに福永研究室スタッフと協力して実施した。中性子回折実験では、大友季哉教授 (KEK) および NOVA グループの皆様にご協力頂いた。なお、本研究は科学研究費助成事業 (基盤研究 (C))、課題番号：15K06483 および NEDO/RISING・RISING2 事業により一部ご支援を頂いた。誌面をお借りして心よりお礼申し上げます。

文 献

- (1) J. M. Tarascon and M. Armand: Nature, **414** (2001), 359–367.
- (2) M. Armand and J. M. Tarascon: Nature, **451** (2008), 652–657.
- (3) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nat. Energy, **1** (2016), 16030.
- (4) A. Pradel and M. Ribes: Solid State Ionics, **18–19** (1986), 351–355.
- (5) S. Kondo, K. Takada and Y. Yamamura: Solid State Ionics, **53–56** (1992), 1183–1186.

- (6) H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., **82**(1999), 1352–1354.
- (7) M. Ribes, B. Barrau and J. L. Souquet: J. Non-Cryst. Solids, **38–39**(1980), 271–276.
- (8) J.L. Souquet, E. Robinel, B. Barrau and M. Ribes: Solid State Ionics, **3–4**(1981), 317–321.
- (9) A. Pradel, T. Pagnier and M. Ribes: Solid State Ionics, **17**(1985), 147–154.
- (10) R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys and G. Robert: Solid State Ionics, **5**(1981), 663–666.
- (11) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., **84**(2001), 477–479.
- (12) R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto and M. Irie: Solid State Ionics, **130**(2000), 97–104.
- (13) R. Kanno and M. Murayama: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A742–A746.
- (14) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Adv. Mater., **17**(2005), 918–921.
- (15) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Energy Environ. Sci., **7**(2014), 627–631.
- (16) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: Nat. Mater., **10**(2011), 682–686.
- (17) P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J.S. Gunne, S. Dehnen and B. Roling: J. Am. Chem. Soc., **135**(2013), 15694–15697.
- (18) M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii: J. Am. Chem. Soc., **127**(2005), 3491–3495.
- (19) S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima and A. Yamada: Nat. Mater., **7**(2008), 707–711.
- (20) R. L. McGreevy: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **354**(1995), 1–16.
- (21) R. L. McGreevy: J. Phys. Condens. Matter, **13**(2001), R877–R913.
- (22) O. Gereben, P. Jónvári, L. Temleitner and L. Pusztai: J. Opt. Adv. Mater., **9**(2007), 3021–3027.
- (23) S. Adams and J. Swenson: Solid State Ionics, **175**(2004), 665–669.
- (24) S. Adams and J. Swenson: J. Phys.: Condens. Matter, **17**(2005), S87–S101.
- (25) K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera and T. Fukunaga: Chem. Phys. Lett., **584**(2013), 113–118.
- (26) K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase and T. Fukunaga: Solid State Ionics, **268**(2014), 76–81.
- (27) K. Mori, K. Furuta, Y. Onodera, K. Iwase and T. Fukunaga: Solid State Ionics, **280**(2015), 44–50.
- (28) K. Mori, T. Kasai, K. Iwase, F. Fujisaki, Y. Onodera and T. Fukunaga: Solid State Ionics, **301**(2017), 163–169.
- (29) 大友季哉, 鈴谷賢太郎: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 29–34.
- (30) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **467–468**(2001), 1030–1033.
- (31) 例えは, R. J. Cave, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr.: Physica C, **165**(1990), 419–433.
- (32) 例えは, K. Mori, R. Kiyangi, M. Yonemura, K. Iwase, T. Sato, K. Itoh, M. Sugiyama, T. Kamiyama and T. Fukunaga: J. Solid State Chem., **179**(2006), 3286–3294.
- (33) I. D. Brown and D. Altermatt: Acta Cryst. B, **41**(1985), 244–247.
- (34) N. E. Brese and M. O’Keeffe: Acta Cryst. B, **47**(1991), 192–197.
- (35) S. Adams: Acta Cryst. B, **57**(2001), 278–287.
- (36) K. Mori, K. Enjuji, S. Murata, K. Shibata, Y. Kawakita, M. Yonemura, Y. Onodera and T. Fukunaga: Phys. Rev. Appl., **4**(2015), 054008.
- (37) S. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima and M. Arai: JPS Conf. Proc., **8**(2015), 036022.
- (38) M. Yonemura, K. Mori, T. Kamiyama, T. Fukunaga, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, Y. Onodera, D.S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Phys.: Conf. Ser., **502**(2014), 012053.



森 一広

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2001年3月 総合研究大学院大学数物科学研究科博士課程修了

2001年6月 高エネルギー加速器研究機構研究機関研究員

2002年12月 京都大学原子炉実験所助手

2012年2月 京都大学原子炉実験所准教授(現職)

専門分野：材料科学, 中性子散乱

◎主に, エネルギー材料を中心に構造研究および材料開発に従事. 中性子散乱に関しては, 回折装置の設計・製作等もやっている.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

水素化物を用いた新規固体電解質と 全固体二次電池の開発

吉田 浩 二¹⁾ 宇根本 篤¹⁾^{**,***}
大口 裕 之²⁾^{**} 折茂 慎 一²⁾^{*,**}

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、近年、電気自動車やスマートグリッドなどの幅広い用途における電源としての応用が検討されており、高エネルギー密度化と安全性を両立した次世代型電池開発が日々進められている。そのような次世代型二次電池の一つが全固体リチウムイオン二次電池である⁽¹⁾。

従来のリチウムイオン二次電池では正極、負極の間に Li 塩を溶解した有機電解液が充填されているのに対し、全固体電池では有機電解液の代わりに固体電解質が使用されている。可燃性有機電解液を使用しない全固体電池は、発火事故の危険性を低減することが可能である。加えて、電池全体での部材の削減や、有機電解液に対して可溶である高容量硫黄正極の適用などによる重量エネルギー密度の向上といった利点も有する⁽²⁾。そのため、全固体電池実現の鍵を握る固体電解質の開発が活発に行われており、これまでに酸化物系⁽³⁾、硫化物系⁽⁴⁾⁽⁵⁾などの無機材料の開発が多数報告されている。しかし、これらの固体電解質には一長一短がある。例えば、高い大気安定性を示す酸化物系材料は、変形性に乏しいため電池形成時の材料密着性が低く、粒界や界面での抵抗が高くなりがちである。また硫化物系材料は、高いイオン伝導性を有する一方で、大気に接触した際に有毒な硫化水素が発生するため、これを抑制する必要がある。これらは全固体電池の実用化に向けて解決すべき重要な課題であり、したがって既存の固体電解質の延長線上にない、新しい固体電解質群の開拓が求められている。

このような状況を受けて、著者らのグループでは、錯体水素化物系固体電解質の開発と、それらの全固体電池への応用について検討してきた。錯体水素化物は $M(M'H_n)$ で表される材料であり、 M は金属カチオンを、 $(M'H_n)$ は中心元素 M' とそれを取り巻く水素が強く共有結合した錯イオンを表す⁽⁶⁾。錯イオンの中心元素としては、B や N などの非金属

元素以外に、Al や Ni, Fe などの金属元素が知られている。また、複数の金属カチオン、錯イオンを含有する結晶も存在するため、一連の材料群は、組成や構造の観点で多様性に富んでいる。

この錯体水素化物は、以前は主に水素貯蔵研究の対象であったが⁽⁶⁾、我々の研究グループが $LiBH_4$ 結晶中での高速リチウムイオン伝導を2007年に見出して以降⁽⁷⁾、固体電解質としての研究が盛んに行われるようになった。その結果、現在では、錯体水素化物系固体電解質は、硫化物系、酸化物系固体電解質に並ぶ有望な固体電解質材料として認識されつつある。

以下に、錯体水素化物の固体電解質としての優れた特徴を挙げる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

- 軽量である。代表的な錯体水素化物の重量密度は他の固体電解質と比較して1/2~1/5程度の 1 g cm^{-3} である。
- 耐還元性に優れる。そのため活性が高く卑な電位を持つ Li や Na 金属電極に対して安定に存在し得る。
- 非常に変形しやすく加工性が高い。この材料特性により、密着性の高い活物質—固体電解質界面を形成して接触抵抗を低減することができる。

本稿では、我々が長年に渡って注力してきた $LiBH_4$ と、近年開発を進めているクラスターアニオン型錯体水素化物それぞれについて、イオン伝導特性及び全固体電池への実装例を紹介する。

2. $LiBH_4$ のイオン伝導と全固体電池への実装

(1) イオン伝導

代表的な錯体水素化物材料の一つである $LiBH_4$ は、390 K 付近で構造相転移を示し、低温相である斜方晶構造から高温相である六方晶構造に変化する(図1)。この構造相転移に伴ってイオン伝導率は1000倍程度も増大し、393 Kで $1 \times 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ 以上の高い伝導性を示す⁽⁷⁾。この伝導率増大メカニ

* 東北大学金属材料研究所; 1) 研究支援者 2) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構; 1) 講師 2) 准教授 3) 教授

*** 株式会社日立製作所 研究開発グループ材料イノベーションセンター; 1) 研究員

Complex Hydride as a Novel Solid Electrolyte and Its Application to an All-solid-state Battery; Koji Yoshida*, Atsushi Unemoto****, Hiroyuki Oguchi** and Shin-ichi Orimo*** (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **WPI-AIMR, Tohoku University, Sendai. ***Hitachi, Ltd., Hitachi)

Keywords: complex hydride, solid electrolyte, all-solid-state battery, lithium-ion battery, solid-state ionics

2017年3月14日受理[doi:10.2320/materia.56.448]

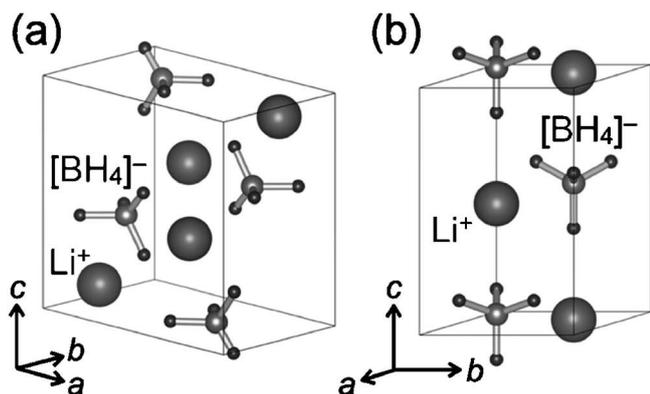


図1 LiBH₄の結晶構造：(a)低温相(空間群：*Pnma*)および(b)高温相(空間群：*P6₃mc*)。(John Wiley & Sons, Inc. より許可を得、文献(9)より転載)。

ズムを第一原理分子動力学計算によって検討したところ、高温相における[BH₄]⁻アニオンの高速自由回転に伴って準安定なリチウムサイトが結晶中に導入され、これが新たなイオン伝導チャンネルを形成することで、伝導率が増大されることが明らかとなった⁽¹⁰⁾。加えてLiBH₄は、価電子帯と伝導帯の間に7 eV以上の大きなバンドギャップを持つ絶縁体であることから、電子伝導性の寄与を無視できる。このため、リチウムイオンの輸率がほぼ1である、理想的なイオン伝導体であると言える。

さらに、ハロゲン化物や他の錯体水素化物などの固溶や複合化によって、LiBH₄の伝導特性を向上させることが可能である。例えば、LiBH₄にハロゲン化物であるLiIを添加すると、[BH₄]⁻アニオンの一部がヨウ化物イオンに置換され、高温相の安定温度領域が低温側に拡大する。その結果、LiIを25 mol%添加した3LiBH₄-LiIでは、室温でも六方晶構造が安定化し、 $2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ という高いイオン伝導性を示す⁽⁸⁾。同様の伝導率増大はLiBH₄-LiNH₂-LiI擬三元系塩でも調査されており、Li₂(BH₄)(NH₂)、Li₄(BH₄)(NH₂)₃、Li₃(NH₂)₂I等において、室温で $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の高い伝導率が発見されている⁽⁸⁾。また、錯体水素化物と硫化物系電解質とを組み合わせた固体電解質では、室温で $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の高い室温イオン伝導性が達成されている⁽¹¹⁾。これらの研究成果を受けて、現在も、ハロゲン化物や錯体水素化物、および他の固体電解質材料との混合によるイオン伝導性制御を目指した研究が継続中である。

(2) 全固体リチウムイオン二次電池への実装

LiBH₄を中心とした錯体水素化物において優れたリチウムイオン伝導性を示す固体電解質が得られたことから、我々の研究グループでは、これらの固体電解質のバルク型全固体電池への実装をすすめている。バルク型電池では、正極活物質と固体電解質および導電助剤を混合することで、三次元的な活物質-電解質界面を形成することが可能であり、界面が平坦な薄膜型に比べてより多くの活物質を使用できるため、デバイスの高エネルギー密度化が期待できる。

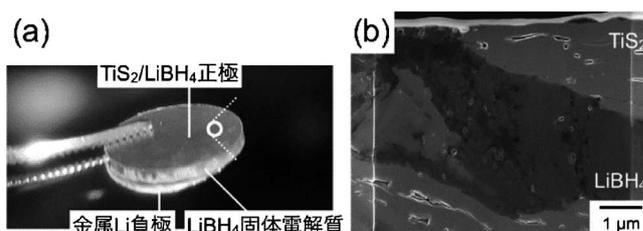
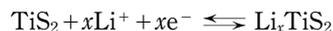


図2 (a)作製したバルク型全固体TiS₂|LiBH₄|Li電池の写真。セル構成を明確にするため、リチウム負極の一部を意図的に剥離。(b)正極層断面のFE-SEM像。(The American Chemical Societyより許可を得、文献(13)より転載)。

以下では、正極活物質としてTiS₂を使用したバルク型全固体電池について紹介する。TiS₂は、リチウム電池用正極活物質として広く検討されてきた層状化合物であり、その層間にリチウムを出し入れすることができる。このときの電池反応は、以下のよう表される⁽¹²⁾。



矢印の左方向が充電、右方向が放電反応に対応している。反応電位は2.5 V vs. Li/Li⁺であり、*x*が0から1まで変化するときの容量(理論容量)は239 mAhg⁻¹と計算される。

我々が作製した、TiS₂-LiBH₄複合正極、LiBH₄固体電解質、Li負極からなる全固体電池の写真を図2(a)に示す。作製にあたっては、初めにTiS₂とLiBH₄の粉末を乳鉢で混合して複合正極粉末を作製し、次に、この複合正極粉末とLiBH₄粉末を一軸加圧することにより、複合正極層とLiBH₄層の2層からなる一体型ペレットを得た。最後に、LiBH₄層の上に負極として金属リチウム箔を置くことで全固体電池を作製した⁽¹³⁾。

得られた全固体電池内部の微細構造を評価するために、一軸加圧後の正極層の断面を、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察した(図2(b))。試料の加工は収束イオンビームにて行った。正極層全体で空隙や剥離は観察されないことから、界面抵抗の低減に有効な、密に結着した電極-電解質界面の形成が示唆される。

120°C、充放電レート0.2C(5時間で充電が完了する速度：230 μAcm⁻²)で全固体電池の充放電測定を行ったところ⁽¹³⁾、300回以上の安定した充放電動作が達成された(図3)。2サイクル目の放電容量はTiS₂理論容量の85%に相当する205 mAhg⁻¹であり、300回サイクル後でもその88%の容量を維持していた。また、各サイクルの放電容量に対する充電容量の比であるクーロン効率は、2サイクル目以降ほぼ100%であった。このことから、サイクル動作中に顕著な副反応が起こっていないことがわかった。

この測定において、1サイクル目の放電容量はおおよそ80 mAhg⁻¹と小さく、放電開始直後の電圧も2.1 Vと、TiS₂活物質から想定される起電力2.5 Vよりも低い値を取るが、これは、TiS₂-LiBH₄界面での固相反応の進行に起因すると考えられる。例えば、非水溶媒中のTiS₂とLiBH₄間

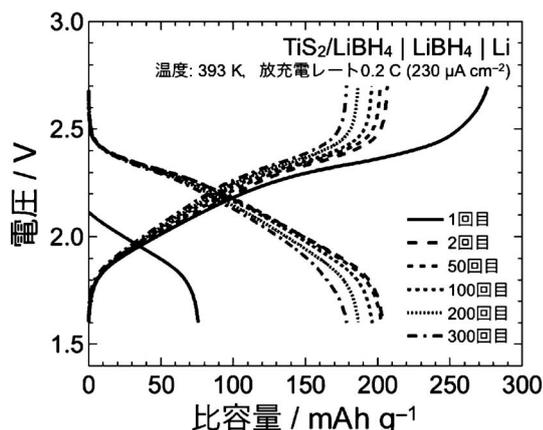
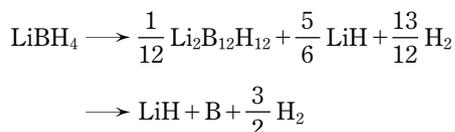


図3 LiBH₄を用いて作製したバルク型全固体TiS₂|LiBH₄|Li電池の放電プロファイル。393 K, 0.2C (230 μAcm⁻²)にて評価。(The American Chemical Societyより許可を得、文献(13)より転載)。

では以下の反応の進行が報告されており⁽¹⁴⁾、本実験におけるTiS₂-LiBH₄複合正極層内部でも、類似の反応によりLi_xTiS₂を形成(自己放電)していると推察される。



一方、この固相反応において、LiBH₄側界面では以下に示すLiBH₄の熱分解反応⁽⁶⁾と類似の反応が進行し、界面にLi₂B₁₂H₁₂を形成したと予想される。



第一原理分子動力学計算によると、Li₂B₁₂H₁₂はTiS₂より高い平衡電位を持つことから(Li₂B₁₂H₁₂: 4.0 V vs. Li/Li⁺, TiS₂: 2.5 V vs. Li/Li⁺)、両者の間で固相反応は進行せず、ひとたび形成されたLi₂B₁₂H₁₂は安定に存在し得る。加えて、Li₂B₁₂H₁₂は393 Kにおいて4 × 10⁻⁵ S cm⁻¹程度のイオン伝導率を示すことから、Li₂B₁₂H₁₂層の形成が安定した電荷移動を促し、電池の繰り返し動作を可能にした要因である可能性が高い⁽¹³⁾。

3. クラスタアニオン型錯体水素化物の開発

(1) イオン伝導

これまでに述べたLiBH₄およびその固溶体に加えて、近年、[B₁₂H₁₂]²⁻などのクラスタアニオンと呼ばれる錯イオンを有する錯体水素化物の高いイオン伝導特性と酸化耐性が明らかになっている。我々の研究グループではクラスタアニオンを有する錯体水素化物材料を第2世代固体電解質と位置づけて、材料探索と電池への実装を進めている。錯体水素化物を形成可能なクラスタアニオンの代表として、クロソボラン([B_nH_n]²⁻)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾やカルボラン([CB_{n-1}H_n]⁻)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾がある(図4)。

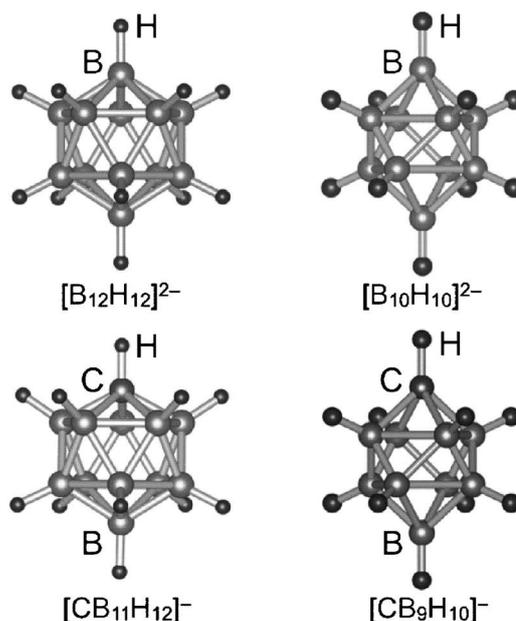


図4 さまざまなクラスタアニオンの組成と構造。イオン構造はVESTA⁽¹⁹⁾にて描いた。

クラスタアニオン型錯体水素化物の一つであるNa₂B₁₂H₁₂では、550 Kを境として低温相である単斜晶から高温相である正方晶へと構造相転移する⁽¹⁵⁾。高温相では[B₁₂H₁₂]²⁻が高速再配向する結果、[B₁₂H₁₂]²⁻近傍に新たなナトリウムサイトが形成され、これが結晶中に三次元的なイオン輸送チャンネルを形成することで、Li₁₀GeP₂S₁₂⁽⁴⁾やLi_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}⁽⁵⁾などの硫化物系固体電解質に匹敵する高いイオン伝導性を示す(図5, 6)。

クラスタアニオン型錯体水素化物の固体電解質応用を目指して、近年、高温相を室温付近で保持する研究が行われており、これまでに、①固体電解質粒子のナノ粒子化⁽²¹⁾および、②複数のクラスタアニオンの混在化⁽²²⁾による高温相(高速イオン伝導相)の安定化が報告されている。松尾らは、長時間のメカニカルミリング処理によりナノ粒子化したNa₂B₁₂H₁₂において、高温相構造が室温でも保持されることを見出した⁽²¹⁾。これにより、Na₂B₁₂H₁₂低温相と比較して室温で1000倍程度高い2 × 10⁻⁴ Scm⁻¹という伝導率を得ることに成功している。またTangらは、結晶中に[CB₁₁H₁₂]⁻と[CB₉H₁₀]⁻の2種類のカルボランが共存する錯体水素化物における高速イオン伝導相の安定化について報告しており、243 Kという低温で4 × 10⁻⁶ Scm⁻¹(Li)、5 × 10⁻³ Scm⁻¹(Na)程度の高い伝導率を実現している⁽²²⁾。

またHeらは、クロソボラン型錯体水素化物の新たな合成法としてメカニカルミリングを用いた固相合成法を提案しており⁽²³⁾、合成したLi₂B₁₂H₁₂について、298 Kにおいて、液相法により合成した試料と比較して2桁程度高い1 × 10⁻⁴ Scm⁻¹程度のイオン伝導率を報告している。この試料のNMR測定結果を見ると、[B₁₂H₁₂]²⁻に加えて[B₁₀H₁₀]²⁻が確認されることから、クラスタアニオンの混在化が伝導

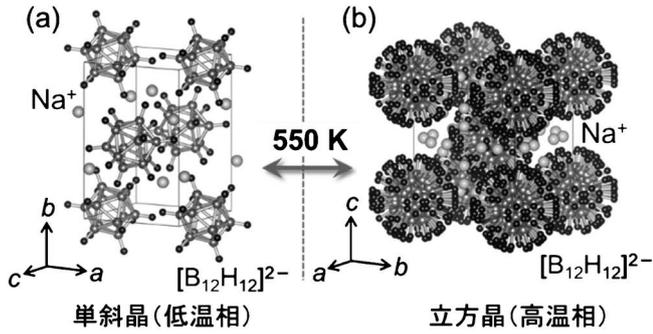


図5 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の結晶構造: (a)低温相(空間群: $P2_1/n$)および(b)高温相(空間群: $Im-3m$)⁽²⁰⁾. 結晶構造はVESTA⁽¹⁹⁾にて描いた. (b)では, サイト占有率が1以下のサイトも示した.

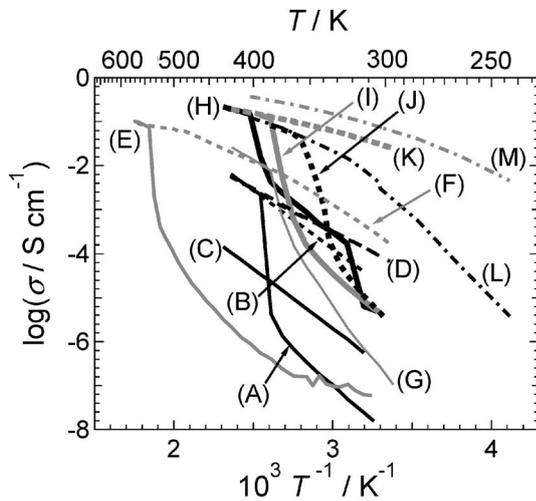


図6 クラスタアニオンを有する錯体水素化物系固体電解質のリチウムおよびナトリウムイオン伝導率:
 (A) LiBH_4 ⁽⁷⁾, (B) $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ ⁽⁸⁾,
 (C) $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ⁽²⁴⁾, (D) 固相合成 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ⁽²³⁾,
 (E) $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ⁽¹⁵⁾,
 (F) ナノ粒子化 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ⁽²¹⁾,
 (G) $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ⁽¹⁶⁾, (H) $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ ⁽¹⁷⁾,
 (I) $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ ⁽¹⁷⁾, (J) $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ ⁽¹⁸⁾,
 (K) $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ ⁽¹⁸⁾,
 (L) $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ ⁽²²⁾,
 (M) $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ ⁽²²⁾.

率を増大させた要因であると推察される⁽²³⁾.

(2) 全固体電池への実装

我々の研究グループでは, クラスタアニオン型錯体水素化物固体電解質の全固体電池への実装も進めており, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ ⁽¹⁷⁾および固相合成 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を用いたバルク型全固体電池について報告している⁽²⁴⁾. すでに述べた通り, 固相合成により得られた $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ は低温領域でも高いイオン伝導率を示すことから, これを用いたバルク型全固体 $\text{TiS}_2|\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Li}$ 電池では, 比較的室温に近い 333 K でも

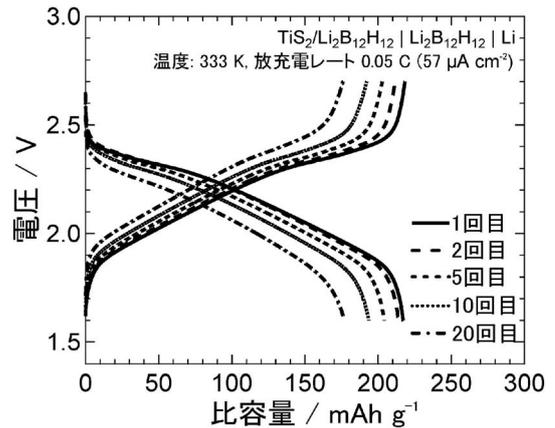


図7 固相法により合成した $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を用いて作製したバルク型全固体 $\text{TiS}_2|\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Li}$ 電池の放電プロファイル. 333 K, 0.05C ($57 \mu\text{Acm}^{-2}$)にて評価した. (公益社団法人日本金属学会より許可を得, 文献(24)より転載).

安定した電池動作が実現されている(図7). 初回放電容量は TiS_2 正極理論容量の91%に相当する 217mAhg^{-1} であり, またクーロン効率も99%と高いことから, LiBH_4 を用いた電池系と同様に, 顕著な副反応のない理想的な電池動作が進行したと推察される. また, 繰り返し動作にも優れており, 20サイクルでの容量維持率は81%であった.

最近では, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-3\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 擬二元系錯体水素化物を用いたバルク型全固体 $\text{TiS}_2|\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-3\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Na}$ 電池の室温動作にも成功している⁽²⁵⁾. この全固体電池では, 少なくとも11サイクル以上の充放電動作が確認されており, 11サイクル目でも TiS_2 の理論容量の90%に相当する 216mAhg^{-1} の放電容量が得られている.

4. おわりに

本稿では, LiBH_4 に代表される錯体水素化物系固体電解質および, 近年開発が進められているクラスタアニオンを有する第二世代錯体水素化物固体電解質について, そのイオン伝導特性と全固体電池への実装の状況をまとめた. これらの固体電解質材料開発及び全固体電池開発については, 三菱ガス化学株式会社および株式会社日立製作所などとの産学連携研究により, 実用化に向けた開発を進めている. そしてこれまでに, LiBH_4 をベースとした錯体水素化物材料の大量合成手法⁽²⁶⁾ならびに, 室温から 423 K の広い温度範囲で動作可能な高耐熱型全固体電池の開発について成果を報告している⁽²⁷⁾.

錯体水素化物には, 今回報告した $[\text{BH}_4]^-$ やクラスタアニオン型以外にも, 遷移金属系などの多様な錯イオンから成る材料が存在する. また対となるカチオンに関しても, リチウム, ナトリウム以外にマグネシウム, カリウムなどが知られている. これらのカチオンの伝導特性や, イオン伝導に対する複数カチオンの共存効果など, 未解明な研究領域が多く

RIETAN-FP・VENUS システムと 外部プログラムによる粉末構造解析

—2. リートベルト解析とパターン分解—

泉 富士夫*

多岐にわたる RIETAN-FP の諸機能をこの小文ですべて網羅するのは到底無理である。そこで、RIETAN-FP による結晶構造の精密化(リートベルト解析)と積分強度の決定(パターン分解)においてキーポイントとなる機能のうち、粉末 X 線回折に関する書籍⁽¹⁾を始めとする文献[†]に詳述しなかった比較的新しいものをピックアップし、以下紹介していく。

2・1 X 線分散の補正項の計算とグラフ化

放射光の利用が拡大の一途をたどっている。そこで hoge.ins において $f' = f'' = 0$ と入力した元素については、任意の波長における X 線(異常)分散補正項の実部 f' と虚部 f'' を自動計算できるようにしてある。

hoge.ins 中で NPRINT=2 に設定し、xdc マクロを実行して元素記号を入力すると、RIETAN-FP がカレント・フォルダーに出力したスクリプト・ファイル xdc.plt とデータファイル xdc.gpd を gnuplot で処理することにより xdc-*.pdf (* は元素記号)が生成する。

xdc-*.pdf では当該元素の f' , f'' , 質量減衰係数 μ_m が波長 λ (フォトン・エネルギー E) に対してプロットされる(図 2.1)。吸収端の位置が一目で分かるだけでなく、特定の波長における X 線吸収や蛍光 X 線のレベルを推測するのにも役立つ。すなわち、 μ_m は K 吸収端よりわずかに短波長側(高エネルギー側)で数倍に跳ね上がり、外殻電子が内殻空孔に遷移するとき放出される蛍光 X 線は吸収端より短波長側で強まるのである。

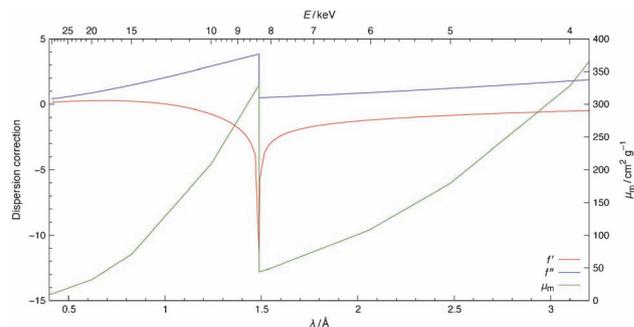


図2.1 Niにおける f' , f'' , μ_m と波長(フォトン・エネルギー)との関係。(オンラインカラー)

2・2 結晶軸の設定と空間群のシンボル

RIETAN-FP では標準化した結晶構造データを用いると決めておくと、単純で良い。RIETAN-FP に STRUCTURE TIDY⁽²⁾を実装したのはそのためである。結晶構造データはシミュレーション・モード(NMODE=1)で標準化する。VESTAのUtilitiesメニューでStandardization of Crystal Dataを選ぶという手もある。

STRUCTURE TIDYでは、

- (1) 単斜晶系： b 軸を主軸($\beta \neq 90^\circ$)とする。
- (2) 三方晶系：六方格子とする。
- (3) 対称心を含む空間群：対称心を原点に置く。
を標準の軸設定としている。対称心を原点に置く設定(3)

* 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 客員研究者(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Structure Analysis by Powder Diffraction with the RIETAN-FP-VENUS System and External Programs —2. Rietveld Analysis and Pattern Decomposition—; Fujio Izumi (Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: powder diffraction, Rietveld analysis, structure refinement, pattern decomposition, Le Bail analysis

† RIETAN-FP・VENUS システム配付ファイルの Web ページ(<http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>) の参考文献を見よ。2016年10月31日受理[doi:10.2320/materia.56.453]

は、一般等価位置の座標に $(-x, -y, -z)$ が含まれることで容易に見分けが付く。

空間群のシンボルとしては、RIETAN_VENUSフォルダ一中のテキストファイル Spgr.daf に記録されている最初の短縮形を入力する。文字列中のスペースも含めて入力するので、Spgr.daf からコピー・アンド・ペーストするのが安全である。

2.3 収束の安定化

リートベルト法では回折強度を計算するためのパラメータの初期値を入力し、非線形最小二乗のサイクルを通じて徐々に収束させていく。できるだけ真の値に近い初期値を与えることが順調な収束につながる。解析前にできるだけ計算パターンを実測パターンに当てはめておくことが望ましい。多すぎるパラメータを一度に精密化したり、互いに相関の強いパラメータを同時に精密化したりすると、すんなり収束しない(ときには発散する)可能性が増す。段階的精密化の利用が得策である。解析中に実測・計算・残差パターンをプロットし、必要なら一部の領域を拡大表示し、未収束の原因を探ることも推奨する。

とくに重要なのが格子定数の初期値である。分解能が高い回折データではなおさら注意しなければならない。前号で述べたようにピークサーチと指数づけで得られた値を使うのがもっとも手軽な実践法である。

粉末 X 線回折では、

- ゼロ点シフト
- X 線の試料透過(試料の密度と質量減衰係数に依存)
- 軸発散による回折プロファイルの非対称化

などがピーク位置をシフトさせる。ピーク・シフトに関係するパラメータは格子定数との相関がきわめて強く、格子定数と同時に精密化するのとは不可能に近い。厳密に言えば、格子定数を高確度で決定するには、NIST SRM 640e (Si 粉末)のような回折角度標準試料を内部標準として混ぜ、標準試料の格子定数を固定した多相リートベルト解析を行うべきである。とはいえ、標準試料は非常に高価であり、試料が回収できなくなり、しかも多相試料だと解析の確度・精度が悪化してしまう。したがって、リートベルト解析のたびに標準試料を混ぜて回折データを測定するのは現実的でない。

測定試料と同程度の線減衰係数 μ をもつ物質と標準試料を混合して測定した強度データから決定したパラメータに固定するという妥協策をとることを推奨する。ただし、測定ごとに変わりやすいゼロ点シフト Z は常に精密化の方がよからう。もちろん外部標準は回折計の使用条件や試料などに応じて臨機応変に添加すべきである。

2.4 散乱能が近い元素の占有率の見積もり

一般に、占有率 g と等方性原子変位パラメータ B は互いに相関が強く、同時に精密化するのが難しい。構造因子の

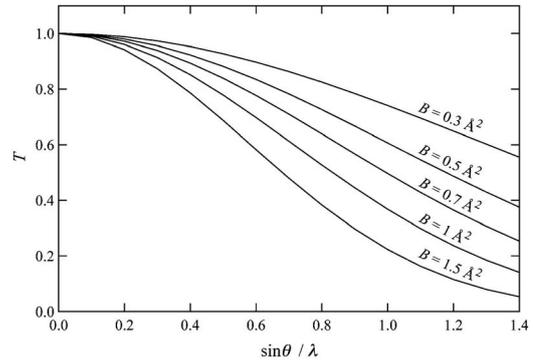


図2.2 0.5~1.5 Å²の B に対するデバイーワラー因子の $\sin \theta/\lambda$ 依存性。

計算式の右辺には g とデバイーワラー(温度)因子 T の積が含まれている。 g が $\sin \theta/\lambda$ と無関係に一定なのに対し T は $\sin \theta/\lambda$ に依存する。

5つの異なる B に対し T を $\sin \theta/\lambda$ の関数としてプロットしたグラフを図2.2に示す。この図から明らかなように、 $\sin \theta/\lambda$ の増加とともに T はゆるやかに減少する。 $T=1$ に漸近していく低角領域を除いて各曲線を平行移動すると、他の曲線とほぼ重なる。このような傾向から、 g と B の相関が非常に強く、低角領域の反射が確度・精度の高い g と B を得るのに役立つことが直感的に理解できよう。逆に低角反射が測定されていないと、 g と B の確度・精度は低下してしまう。開き角の大きなソーラーズリットを装着したプラグゲブレンターノ型回折計を使う場合は、そういう恐れがあることを覚悟しておくべきである。また B が小さい方が $\sin \theta/\lambda$ の増加に伴う T の減衰が緩やかなので、 g と B の相関は必然的に強まる。原子散乱因子がかなり違う金属を数%以上置換する場合は、 g を精密化することによって比較的容易に金属の分配が決定できる。

一方、原子散乱因子が互いに近く、しかも置換量が比較的少ないときは、高確度の g を得るのが困難となる。上述のように、 g は B との相関が強く、いろいろな誤差の「はきだめ」と化しやすいためである。しかも、非常に 2θ が低い領域の反射を含むX線回折データを解析する際には、金属の酸化状態(たとえば Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+})としてどれを選ぶかで、 g の値が変わってくる。外核電子は低角反射に主として寄与するからである。原子番号が比較的小さい金属で、この効果はとりわけ増大する。

そこで、格子定数や分率座標は g よりはるかに高い確度と精度で精密化しようという事実に基づき、当該金属に配位している陰イオンとの結合距離(格子定数と各サイトの分率座標から計算)に着目することを推奨したい。固溶体の場合、端成分も含め、ドーパ量の異なる試料を数個、用意する。これらの試料のリートベルト解析結果から結合距離を計算し、各金属サイトについて結合距離の固溶量依存性を調べる。ドーパした金属イオンのイオン半径が置換される金属イオンのイオン半径とかなり異なる場合は、こうして混合金属サイト

の g を推定できる可能性がある。たとえば、Jones⁽³⁾ は Al と Si が同一サイトを占めるアルミノケイ酸塩の場合、(Si, Al)-O 結合距離から $g(\text{Si})$ と $g(\text{Al})$ をかなり高い確度で推定できることを明らかにした。

2・5 結合距離・結合角に対する抑制条件付加の自動化

非対称単位内の原子が多く複雑な構造をもつ化合物を扱う際には、幾何学的パラメーター(結合距離や結合角など)に対する抑制条件の数が増え、それらの入力に長時間を費やすことになる。必然的に入力ミスも増える。RIETAN-FPには、結合を形成する化学種を指定するだけで全抑制条件を自動的に発生する機能が備わっている。

抑制条件の自動発生機能を利用する際には、RIETAN-FPの標準入力ファイル hoge.ins において、各サイトのラベル(サイト名)を化学種+通し番号(たとえば Fe1, Ti2, O3)という形で入力する。化学種名はサイト名の先頭のアルファベット(大文字・小文字)部分であり、元素記号と無関係に与えられる。

この方式では、便宜上、Car(芳香環中の炭素: ar: aromatic ring), Cth(sp³ 混成軌道をもつ四面体配位の炭素: th: tetrahedral), Ctr(sp² 混成軌道をもつ平面3配位炭素: tr: triangular), Osb(単結合の酸素: sb: single bond), Odb(二重結合の酸素: d: double bond), Alt(4配位のアルミニウム: t: tetrahedral), Alo(6配位のアルミニウム, o: octahedral) というようなサイト名の使用により、結合距離の異なる化学種を容易に区別できる。情報処理の分野ではデータに関する情報を記述した付加的なデータをメタデータ(meta data)と呼ぶ。サイト名はそのサイトを占める化学種の結合距離についての情報を含むことから、一種のメタデータとみなせる。抑制条件は、結合に含まれる原子の化学種名、hoge.ffe から選び出す結合距離あるいは結合角の最小値、最大値、予想値、許容範囲を入力することにより指定する。最小値を入力するのは、分割原子モデルにおいて、みかけ上、異常に短い結合が選ばれる恐れがあるためである。

2・6 VESTA におけるサイト名と幾何学的パラメーターの表示

リートベルト解析では幾何学的パラメーターのチェックが欠かせない。ORFFE の出力ファイル hoge.dst は数値データしか含んでいないので、VESTA でサイト名を表示した上で、各幾何学的パラメーターが球棒模型のどれに相当するかを把握することが、精密化した構造の妥当性を検証するのに役立つ。

サイト名を表示するには、オブジェクトタブをクリックし、各原子の 'L' (Label) をチェックすればよい。

ORFFE を二回続けて実行すると結合距離と結合角が次の3段階で計算される。

(1) 201命令を実行した後、特定サイトの結合をすべて組み

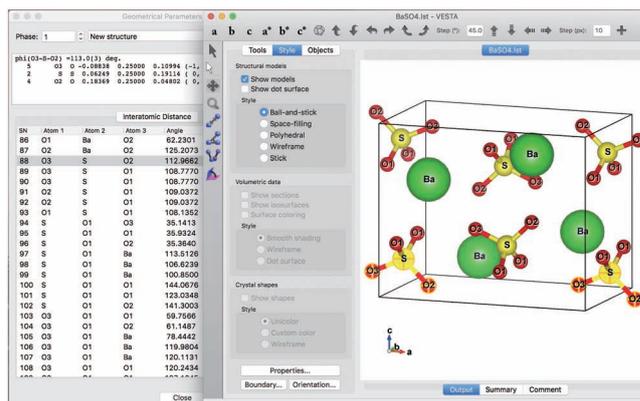


図2.3 BaSO₄ のリートベルト解析後に ORFFE で原子間距離と結合角を計算し、Geometrical Parameters ダイアログボックス(左)で O3-S-O2 結合角をクリックして、球棒模型でハイライト表示したところ。(オンラインカラー)

合わせた002命令が hoge.xyz の末尾に追加される。

(2) hoge.ffe を更新するために削除しておく。

(3) 201命令を再実行した後、002命令により結合角が計算される。

次に VESTA で hoge.lst を読み込んで球棒模型を表示し、サイト名を表示した後、Utilities メニューで Geometrical Parameters を選んで hoge.ffe を読み込む。次に Interatomic Distance または Bond Angle タブをクリックし、目的の幾何学的パラメーターをクリックすると、結晶模型上の該当原子に黄色の+印と輪郭が施され、一目で識別できるようになる(図2.3)。

二面角に対する抑制条件は分子中の5・6員環が同一平面から逸脱するのを防ぐのに役立つ。VESTA で二面角に関する情報を取得するには、まず hoge.ins あるいは hoge.lst を読み込み、球棒模型を表示する。Manipulation パネルで Angle モードをチェックし、シフトキーを押しながら4個の原子1, 2, 3, 4を選択すると、グラフィックエリアの下(テキストエリア)に二面角とともにそれらの原子のサイト番号、サイト名、化学種、分率座標 x, y, z (a, b, c 方向への並進)+, 等価位置の座標が出力される。これら4行を hoge.ins にコピー・アンド・ペーストすると、当該二面角に抑制条件を付加するのに再利用できる。

2・7 結晶子サイズとマイクロ歪みの決定

RIETAN-FP では Williamson-Hall⁽⁴⁾ および Halder-Wagner⁽⁵⁾ の方法により結晶子サイズ D とマイクロ歪み ε (格子面間隔 d の変動 $\Delta d/d$) を見積もる。リートベルト解析だけでなく Le Bail 解析やハイブリッド・パターン分解(2・8参照)でも利用できる。擬フォークト関数に含まれる U, X, Y のような他のプロファイル・パラメーターとの相関が強いプロファイル・パラメーターから D と ε を決定するより

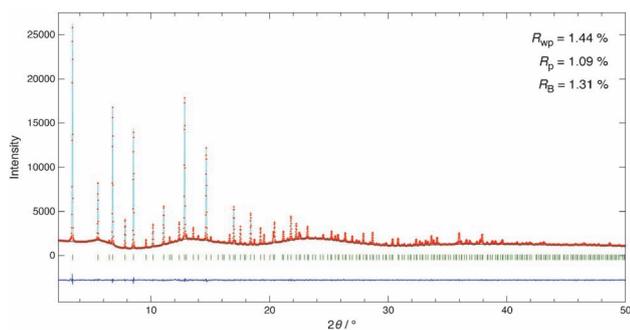


図2.5 CuIを含むゼオライト Na-FAU の放射光粉末回折データをハイブリッド・パターン分解で解析した結果. 池田卓史博士(産業技術総合研究所)に提供して頂いた. (オンラインカラー)

が一目瞭然である.

前号の1・4で述べたように, 等分配された重畳反射の積分強度は MEP 法で改善できる. MEP 法は未知構造の解析で威力を発揮する可能性があるため, その利用を強く呼びかけたい.

(つづく)

文 献

- (1) 粉末 X 線解析の実際, 第 2 版, 朝倉書店, (2009), 7, 9, 11 章.
- (2) L. M. Gelato and E. Parthé: *J. Appl. Crystallogr.*, **20**(1987), 139-143.
- (3) J. B. Jones: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**(1968), 355-358.
- (4) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22-31.
- (5) N. C. Halder and C. N. J. Wagner: *Acta Crystallogr.*, **20**(1966), 312-313.
- (6) D. Balzar *et al.*: *J. Appl. Crystallogr.*, **37**(2004), 911-924.
- (7) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.*, **23**(1988), 447-452.

鉄鋼材料の疲労における固溶炭素の 役割と潜在能力

～鋼の健康を保つために～

小山元道*

1. はじめに：鉄の寿命

構造材料には寿命がある。多くの場合、実用環境における金属構造材料の破壊の原因は疲労現象であり、疲労破壊は降伏応力以下でも起こる。つまり、マクロに塑性変形を受けていない状態であっても、様々な応力状態に繰り返しさらされる間に刻一刻と金属材料中の転位組織が変化する。結果として最弱転位組織からき裂が発生、伝ばし、破壊に至る。この疲労破壊に必要な時間(負荷サイクル数)を疲労寿命、疲労破壊が起こる下限界応力を疲労限と呼ぶ。一般的には、一定応力振幅で 10^7 回繰り返し負荷を与えても破壊が起こらない応力振幅が疲労限とされる。特に鉄鋼材料では、き裂の発生よりも伝ばに必要とされる時間の方が長く、疲労寿命を考える上でき裂の伝ば挙動は最重要因子である。さらに、鉄鋼材料では疲労寿命だけでなく、疲労限もき裂の伝ば挙動に支配されている。本稿では、この鉄鋼材料の疲労き裂伝ばに注目して行った著者の最近の研究について概説する。

2. 微小き裂の停留とひずみ時効硬化：鉄における健康と薬

き裂の伝ば挙動が疲労限を支配する、とは何を意味するか。これは発生した疲労き裂がその後、応力負荷繰り返し中に進展しないことを意味する。疲労き裂進展速度がゼロであるので、き裂が発生しても破壊は起こらず、この疲労き裂の

停留限界応力が疲労限となる。疲労き裂が存在していても、応力が疲労限以下である限り、鉄鋼材料は健康なのである。フェライト単相組織を有するFe-0.017 mass% C二元合金の例を図1に示す⁽¹⁾⁽²⁾。これら試料表面のレプリカ画像で示されるように、き裂は発生後、停留している。

この微小き裂停留の原因は図2に示すように、大きく分けて三つある。一つはき裂先端の変形である。き裂はその先端からの転位射出によって進展する。つまり、ある遠方応力に対する転位運動とき裂先端の変形/鈍化様式の関係が1サイクルの進展量に影響する[図2(1)]。次に微小き裂停留の原因となるのはき裂閉口現象である。き裂が変形するとその先端に塑性域が形成される。この塑性域では、き裂の開口方向

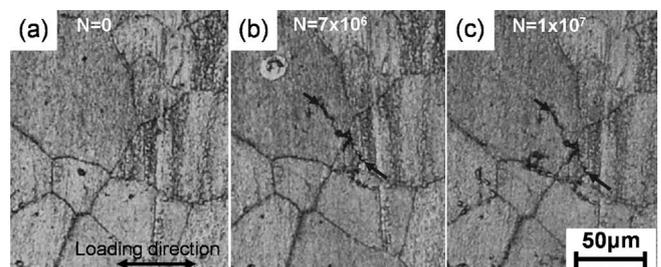


図1 Fe-0.017C鋼の疲労限(210 MPa)における試料表面のレプリカ画像。それぞれ(a) 0, (b) 7×10^6 , (c) 1×10^7 サイクルにてレプリカ採取⁽¹⁾⁽²⁾。応力比は-1。(日本鉄鋼協会発行 ISIJ Int., 55(2015), p. 2463より転載。)

* 九州大学工学研究院機械工学部門；助教(〒819-0395 福岡市西区元岡744)
Potential and Roles of Solute Carbon on Fatigue Resistance in Steels; Motomichi Koyama (Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka)
Keywords: steel, fatigue strength, solute carbon, strain aging, small crack, crack non-propagation, i-s interaction
2017年3月21日受理[doi:10.2320/materia.56.458]

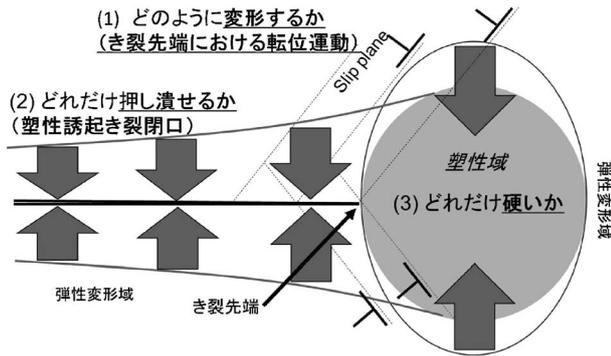


図2 疲労き裂停留限界に影響する因子の模式図。
 (1) き裂先端およびその近傍の変形(転位運動)。
 (2) き裂面を押し潰す力(残留圧縮応力)の発生。
 (3) き裂先端の硬さ(降伏応力および加工硬化能)。

に材料が塑性変形する。しかし、その周囲は弾性変形領域で拘束されているので、塑性変形に対応して伸長する代わりに、弾性的に圧縮される。この圧縮場は除荷後も残存するため、き裂が閉じた後に再度引張負荷を与えたときの開口を妨げる因子となる[図2(2)]。この残留圧縮応力場の規模は微小き裂の進展とともに大きくなり、あるき裂長さにおいてき裂の進展を完全に止める場合がある。この閉口現象を塑性誘起き裂閉口と呼ぶ⁽³⁾。最後の因子はき裂先端近傍の硬さ(塑性変形に対する抵抗)である。き裂先端が硬ければ硬いほど転位運動は阻害され、き裂の開口を妨げる[図2(3)]。鉄鋼材料の疲労限改善のためには、これら三つの因子を制御することが肝要である。特に三つめの因子、き裂先端の硬さの観点において、ひずみ時効硬化の側面から鉄鋼材料中の固溶炭素は特別な役割をもつ。

き裂先端の大きな応力集中を緩和するには塑性ひずみを必要とする。また、き裂先端では静水圧勾配が存在するので、応力誘起拡散が炭素のき裂先端への拡散/偏析を促進すると考える。さらに疲労限近傍における疲労き裂進展速度は遅いので、炭素が拡散するために必要な時間が与えられる。すなわち、大塑性ひずみ、高炭素濃度、長時効時間の三つの条件が、き裂先端では揃っている。このため疲労き裂先端でひずみ時効硬化が発現し、結果としてき裂を停留させる⁽⁴⁾。

Interstitial Free (IF) 鋼、水焼入れにより炭素を過飽和固溶状態にした Fe-0.006C 鋼ならびに Fe-0.017C 鋼(以下を含め、化学組成は全て mass%) の応力振幅-疲労寿命(S-N) 線図を図3に示す⁽⁵⁾。この S-N 線図に示されるように、固溶炭素は疲労限を向上させる。さらに興味深い点として、S-N 線図における 10^7 サイクル以降の階段状の部分に注目されたい。これは 10^7 サイクル以上疲労限で繰り返し応力負荷を与えた場合、疲労破壊の限界応力が上昇することを示している。この疲労限以下の応力負荷による疲労強度の上昇をコーキシング効果と呼ぶ。限界応力上昇の原因は主に加工硬化とひずみ時効硬化である。鉄鋼材料の場合、特にひずみ時効硬化がコーキシング効果発現にとって重要であることが知られる⁽⁶⁾。疲労限以下での低応力下の試験中では、マクロに

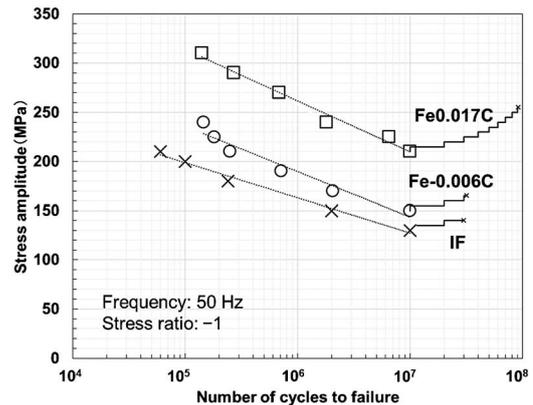


図3 IF 鋼, Fe-0.006C 鋼, Fe-0.017C 鋼の S-N 曲線とコーキシング効果⁽⁵⁾。階段右端の×印は破断を示す。応力比は-1。(日本鉄鋼協会発行 ISI Int., 57(2017), p. 358より転載。)

は塑性変形が観察されないが、低強度の組織部位および応力集中限である疲労き裂先端では局所的に塑性ひずみが導入される。また、ひずみ時効硬化によって十分な時効時間(10^7 サイクル)が与えられる。このため材料が疲労試験中に強化され、疲労限が高くなる。図3に示されるように、このコーキシング効果の程度も炭素量に依存しており、図中最大の炭素量を含む Fe-0.017C 鋼において顕著なコーキシング効果の発現が確認される。

3. 過飽和炭素と微小き裂の停留限界：薬の効用の最適化

ところで、図4(a)に示すように、疲労き裂の停留限界は硬さでよく整理されることが村上らによって報告されている⁽⁷⁾。これに対し、筆者らは、粒内における微小き裂の停留限界応力拡大係数を測定し、過飽和に固溶炭素を含む Fe-C 合金の試験結果は村上らの予測式を大きく上回ることを示した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。硬さで整理した場合の種々な Fe-C 合金の疲労き裂停留限界を図4(b)に示す。固溶炭素を含まない IF 鋼は村上らの予測式で推定される停留限界とよく対応している。しかし、水焼入れによって過飽和固溶炭素を導入すると、そのき裂停留限界は村上の予測式より高くなり、予測値からの乖離は炭素量上昇にともない大きくなった。疲労き裂の停留限界を炭素量に対してプロットしたものを図4(c)に示す。ここで注目されたいのは、0.002 mass%程度の炭素量で停留限界の劇的な改善が認められた点である。つまり、従来鋼と比較して、わずかでも過飽和固溶炭素をフェライトに与えることができれば、ひずみ時効硬化に起因する「き裂先端」の動的な硬さ変化によって、微小き裂の停留限界を有意に改善できることが示唆された。換言すれば、水焼入れはフェライト中の固溶炭素量を上昇させる意味で、疲労特性に対して重要な意味をもつことが明らかとなった。

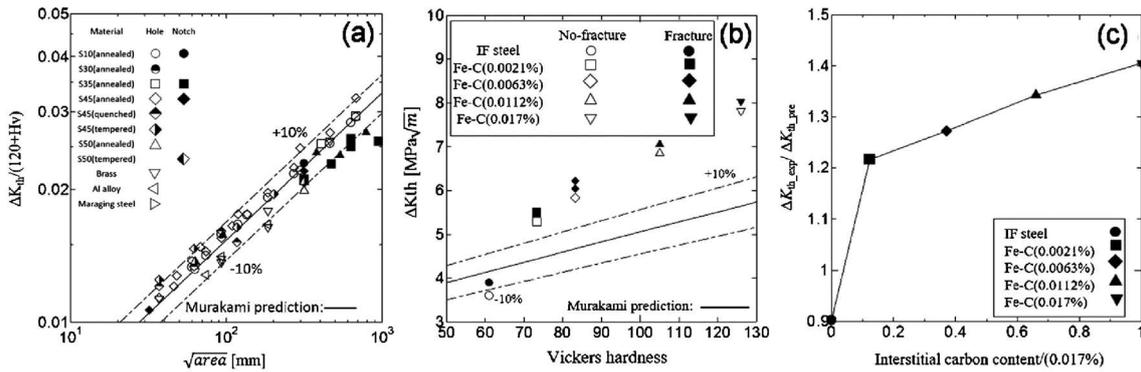


図4 (a)初期欠陥サイズと疲労き裂進展下限界ならびに硬さの関係⁽⁷⁾. areaは初期欠陥の投影面積を指す. (b) Fe-C二元合金の硬さと疲労き裂停留限界の関係. 村上の式は±10%の精度で予測されるので, 10%エラーを点線で示す. (c) 村上の予測式からのずれと炭素量の関係⁽⁹⁾. 横軸は最大炭素量0.017%で除した. いずれも応力比は-1. ('Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 87(2016) p. 1 and 98, (2017), pp. 101. Copyright 2016 and 2017, Elsevier'.)

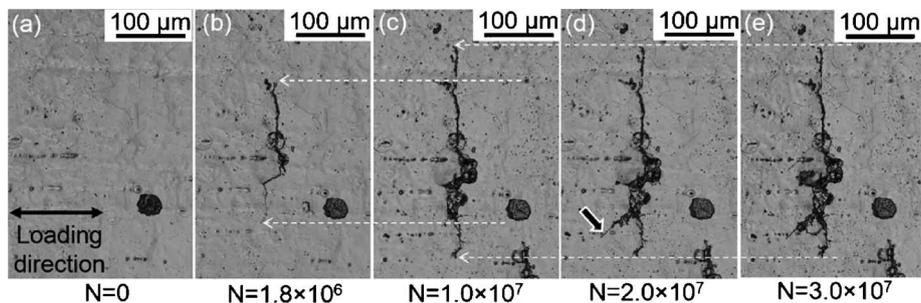


図5 Fe-23Mn-0.5C TWIP 鋼の疲労限(260 MPa)におけるレプリカ画像⁽¹²⁾. それぞれ(a) 0, (b) 1.8×10^6 , (c) 1×10^7 , (d) 2×10^7 , and (e) 3×10^7 サイクルにてレプリカを取得した. 矢印はき裂先端の位置を示す. 応力比は-1. ('Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 94(2017), p. 1. Copyright 2016, Elsevier'.)

4. i-s 相互作用由来のひずみ時効現象と疲労き裂の停留限界：万能薬を求めて

鉄鋼材料の主要構成相として、フェライトだけでなく、オーステナイトも重要である。室温におけるオーステナイトの疲労では、ひずみ時効硬化の影響は考慮されてこなかった。なぜなら、オーステナイト中の炭素の拡散速度がフェライトと比較して著しく低いためである。それでは、ひずみ時効硬化の疲労特性への影響はオーステナイトにはないのかというと、そうではない。近年、オーステナイト鋼でもi-s相互作用(侵入型原子(i)-置換型原子(s)の相互作用)を利用することで、ひずみ時効硬化を発現させることが可能であると報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。具体的には、Fe-Mn-C基のオーステナイト鋼においてMnと炭素の引力相互作用に由来し、ひずみ時効硬化が発現するとされる。このFe-Mn-C基オーステナイト鋼はTwinning-Induced Plasticity (TWIP)効果によって高延性、高強度が両立している鋼である。この鋼種の疲労限は他の炭素を含まないTWIP鋼よりも疲労限が高い⁽¹²⁾。炭素を含まずひずみ時効硬化が発現しないTWIP鋼ではき裂は停留しないが、図5に示すように、Fe-Mn-C基

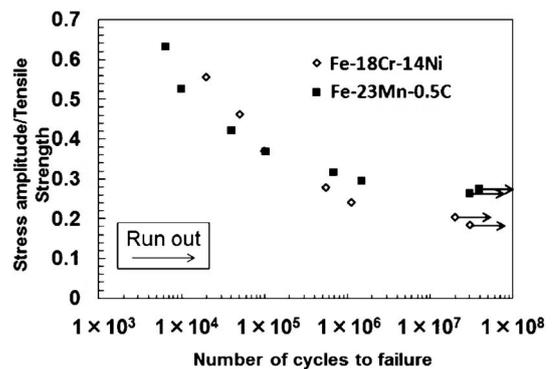


図6 引張強度で規格化した場合のFe-Cr-Ni安定オーステナイト鋼とFe-Mn-C TWIP鋼の疲労特性の比較⁽¹³⁾. 応力比は-1. ('Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 99(2017), p. 1. Copyright 2017, Elsevier'.)

TWIP鋼の疲労限では疲労き裂が停留する⁽¹²⁾。さらに図6に示すように、ひずみ時効硬化を示さないオーステナイト鋼と比較すると、Fe-Mn-C基TWIP鋼の疲労限直上の疲労寿命は長かった⁽¹³⁾。これは、低応力条件ではひずみ時効硬化の寄与によりFe-Mn-C基TWIP鋼の微小き裂進展速度が

遅いためである。つまり、ひずみ時効硬化のために合金設計をすることで、オーステナイト鋼の疲労限および疲労限近傍の疲労寿命を改善できる。その他、明瞭な疲労限が存在しないといわれる析出強化型 Al 合金⁽¹⁴⁾においても、余剰 Mg を添加することで動的ひずみ時効を発現させれば、疲労き裂が停留し、耐疲労特性が改善する⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これまでは、ひずみ時効硬化を発現させるための合金設計により、疲労限を改善しようという試みはなかったといえる。現在利用されている材料において、特に疲労き裂の停留限界が課題となっている場合、ひずみ時効硬化の観点からの合金元素添加は、疲労特性改善の万能薬となる可能性がある。

5. おわりに：ひずみ時効と疲労限の関係はまだ未開拓分野

本報告では、破壊事故の主因である疲労現象を取り扱った。特に疲労限の改善指針として、ひずみ時効硬化と微小き裂の停留限界に関係する最近の研究成果を紹介した。村上の式をはじめとして、多くの場合、従来の疲労限の予測法にはひずみ時効硬化による動的な局所硬化の寄与が考慮されていない。このため、ひずみ時効硬化に注目した金属構造材料の合金設計には、疲労限改善の大きな可能性が詰まっている。ひずみ時効現象の研究は長い歴史を有するが、金属疲労の観点ではまだまだ未開拓分野である。ひずみ時効硬化の有効利用の立場で、より安全でロバスタな構造材料設計指針の確立を目指したい。また、我々の研究グループでは、ひずみ時効に限らず、炭化物⁽¹⁷⁾、マルテンサイト変態⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾や微細ラメラ構造⁽²⁰⁾を疲労き裂進展抵抗改善に有効利用することも試みているので、合わせて参照されたい。

これらの成果は九州大学機械工学部門の野口博司教授、津崎兼彰教授のご助言、ご指導のもと得られた。また、本報で紹介させていただいた図 1, 3, 4 は新日鐵住金株式会社の潮田浩作氏、吉村信幸氏、桜田栄作氏らとの共同研究の成果である。さらに図 5 は物資・材料研究機構の澤口孝宏氏との共同研究による成果である。皆様のご協力に心より感謝申し上げます。最後に、実験を実際に遂行していただいた本研究室の学生、李 博川君、Kishan C Habib 君、周 佳義君、山村悠祐君、任 博泓君に感謝する。

文 献

- (1) M. Koyama, Z.-J. Xi, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: ISIJ Int., **55** (2015), 2463-2468.
- (2) M. Koyama, Z.-J. Xi, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Testu-to-Hagané, **102** (2016), 268-273.
- (3) W. Elber: Damage Tolerance in Aircraft Structures, ed. by M.S. Rosenfeld, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1971), 230.
- (4) D.V. Wilson and B. Mintz: Acta Metall., **20** (1972), 985-995.
- (5) M. Koyama, B. Ren, N. Yoshimura, E. Sakurada, K. Ushioda and H. Noguchi: ISIJ Int., **57** (2017), 358-364.
- (6) G.M. Sinclair: Proc. Am. Soc. Test. Mat., **52** (1952), 743-758.
- (7) Murakami Y. Metal fatigue: effects of small defects and nonmetallic inclusions: effects of small defects and nonmetallic inclusions. Elsevier; (2002).
- (8) B. Li, M. Koyama, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **87** (2016), 1-5.
- (9) B. Li, M. Koyama, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **98** (2017), 101-110.
- (10) S.-J. Lee, J. Kim, S. N. Kane and B. C. De Cooman: Acta Mater., **59** (2011), 6809-6819.
- (11) M. Koyama: Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan, **21** (2016), 186-189.
- (12) M. Koyama, Y. Yamamura, R. Che, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **94** (2017), 1-5.
- (13) K. Habib, M. Koyama and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **99** (2017), 1-12.
- (14) 日本材料学会：疲労設計便覧，(2005)，p.7.
- (15) T. Shikama, Y. Takahashi, L. Zeng, S. Yoshihara, T. Aiura and K. Higashida: Scripta Mater., **67** (2012), 49-52.
- (16) L. Zeng, T. Shikama, Y. Takahashi, S. Yoshihara, T. Aiura and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **44** (2012), 32-40.
- (17) Z.-J. Xi, M. Koyama, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Philos. Mag. Lett., **95** (2015), 384-391.
- (18) H. Li, M. Koyama, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Philos. Mag. Lett., **95** (2015), 303-311.
- (19) Y. Ju, M. Koyama, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Acta Mater., **112** (2016), 326-336.
- (20) M. Koyama, Z. Zhang, M. Wang, D. Ponge, D. Raabe, K. Tsuzaki, H. Noguchi and C.C. Tasan: Science, **355** (2017), 1055-1057.



小山元道

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2012年 筑波大学大学院数理物質科学研究科博士課程修了
 2012年4月 日本学術振興会 特別研究員 PD
 2013年12月- 現職
 専門分野：材料強度学
 ◎水素脆化，疲労き裂，高 Mn 鋼などをキーワードに破壊現象を包括的に取り扱っている。最近では Electron Channeling Contrast Imaging など最新組織観察手法を損傷解析に応用している。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

本 会 記 事

会 告 2017年秋期(第161回)講演大会ご案内と参加申込について	462
2017年秋期講演大会冊子プログラム配布方法変更	463
2017年秋期講演大会会場周辺のご案内	463
男女共同参画委員会10周年記念シンポジウム	464
第15回 World Materials Day Award 募集	464
2017年秋期講演大会機器・書籍・カタログ展示会出展募集 および大会プログラム広告・DVD ジャケット広告募集	465
2017年秋期講演大会託児室設置のご案内	465
2018年春期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集	466
「研究会」新規・更新申請募集	467
欧文誌編集委員会からのお知らせ	468
研究集会	469
掲示板	469
新入会員	472
会誌・欧文誌7号目次	471
行事カレンダー	473
次号予告	472

事務局 渉外・国際関係: secgnl@jim.or.jp
 会員サービス全般: account@jim.or.jp
 会費・各種支払: member@jim.or.jp
 刊行物申込み: ordering@jim.or.jp
 セミナー・シンポジウム参加申込み: meeting@jim.or.jp
 講演大会: annualm@jim.or.jp
 総務・各種賞: gaffair@jim.or.jp
 学術情報サービス全般: secgnl@jim.or.jp
 分科会: stevent@jim.or.jp
 まてりあ・広告: materia@jim.or.jp
 会誌・欧文誌: editjt@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会
 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
 TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312
<http://jim.or.jp/>

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2017年秋期(第161回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期: 2017年9月6日(水)～9月8日(金)

会 場: 北海道大学(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

懇親会: 2017年9月6日(水)18:00～20:00

懇親会会場: キリンビール園本館中島公園店

(〒064-0810 札幌市中央区南十条西1-1-60 ☎ 011-533-3000: 地下鉄南北線中島公園駅1番 出口徒歩2分)

大会参加予約申込締切: 2017年8月7日(月) 参加申込みは、すべてインターネット申込となります。詳細は、下記をご覧ください。

参加申込要領

インターネットによる事前の大会参加申込みおよび懇親会参加の申込み: <登録期間> 5月10日(水)13:00～8月7日(月)17:00

大会参加申込み URL <http://www.jim.or.jp/convention/2017autumn/>

DVDの発行(8月23日)後、予約申込者へ大会参加証引換券、概要集DVDを送付します。懇親会参加申込をされた方には、懇親会参加券もあわせてお送りします。なお、領収書は、決済完了後に申込画面から各自印刷下さい(WEB画面: 講演大会 MyPage よりダウンロード)。8月8日以降は当日申込となります。当日申込をご希望の方は、会場受付にて直接お申込下さい。

◆大会参加費(講演概要集DVD代含む) ※年会費とは異なります。

参加費・講演概要集DVD・懇親会の消費税扱については、ホームページ(一覧表PDF)をご参照下さい。

予約申込締切日	8月7日(月)(申込および入金期日)	
	会員資格	当日申込(大会会場受付・現金払いのみ)
	予約申込(インターネット申込・事前支払い)	
正員・維持員会社社員	9,000円	10,000円
学生会員	6,000円	6,500円
非会員 一般	19,000円	20,000円
非会員 学生(大学院生含む)	14,000円	15,000円

• お支払後の取消は、ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

◆懇親会費(消費税込み)

予約申込締切日	8月7日(月)(申込および入金期日)	
	種 別	当日申込(懇親会会場受付・現金払いのみ)
	予約申込(インターネット申込・事前支払い)	
一般	5,000円	6,000円
学生	3,500円	4,000円
同伴者(ご夫人またはご主人)	3,500円	4,000円

• お席数に限りがございますので、お早目にお申込み下さい。 • お支払後の取消は、ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

◆支払方法

クレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けます。また、入金後のご返金は致しかねます。8月7日(月)の入金日をもって予約申込完了となります。

◆講演概要集 DVD のみ購入する場合

件名を「2017年秋期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」とし、①申込者氏名 ②会員資格(会員番号も併記) ③申込数 ④送付先住所をご記入の上、E-mail: ordering@jim.or.jp 宛にお申込み下さい。8月23日の発行後、請求書を添えて送付いたします。

会員価：本体3,810円+税 定価：本体10,000円+税 送料：360円

◆参加申込・問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp

2017年秋期講演大会冊子プログラム配布方法変更のお知らせ(会報付録なし)

2017年秋期講演大会のプログラムは、7月中旬にホームページに掲載予定、8月下旬に冊子プログラム(PDF版)をホームページに掲載予定です。(今回、会報9月号での付録冊子プログラム送付はございませんのでご了承下さい。尚、講演大会参加申込事前予約者の方には講演概要集DVDとともに冊子プログラムを送付いたします。)

2017年秋期(第161回)講演大会会場周辺のご案内

2017年秋期講演大会 実行委員長 三浦誠司

日本金属学会の秋期講演大会は、9月6日(火)～9月8日(金)までの3日間にわたり、日本鉄鋼協会と合同で北海道大学札幌キャンパスにて開催されます。北海道大学では、2010年秋期(第147回)講演大会以来7年ぶりの開催となります。北海道大学は12学部、10学院・研究院と7研究科等で構成される大学院、4つの附置研究所、3つの研究センターなどからなる総合大学で、札幌キャンパスと函館キャンパスにおいて教育と研究が行われています。今回の会場となる札幌キャンパスは、南北に広がる自然豊かなキャンパスで、日本各地、世界各国からの旅行者の観光スポットにもなっております。日本金属学会の会場は工学部で、日本鉄鋼協会の会場はその北側の高等教育推進機構です。また、ポスターセッションの会場は、2010年12月にノーベル化学賞を受賞された鈴木章先生の功績を称えて建てられたフロンティア応用科学研究棟になります。本棟は両講演大会会場の中間に位置しておりますので、講演等の大会行事が円滑に進められるものと期待しています。

札幌キャンパスの正門は、JR札幌駅の近くにあり、正門経由で日本金属学会、日本鉄鋼協会の会場まで緑豊かなキャンパス内を約25分歩くこともできますが、地下鉄でお越しになる方が便利です。最寄りの地下鉄駅は、日本金属学会会場は、南北線・北12条駅、日本鉄鋼協会会場は、南北線・北18条駅であり、それぞれ徒歩10～15分で会場に着くことができます。空路を利用される方は、新千歳空港地下からJR千歳線・快速エアポートにご乗車いただくと、約40分でJR札幌駅に到着しますので、遠方からお越しになる方にもアクセスしやすい会場となっております。会期中の昼食には、会場近傍の工学部食堂・北部食堂の利用をお勧めしますが、大学周辺にもスープカレー店、レストラン、ラーメン店などが多くあります。懇親会は、日本鉄鋼協会と合同でキリンビール園本館・中島公園店で催されます。講演会場から懇親会会場へのアクセスは地下鉄が便利で、地下鉄南北線・北12条駅もしくは北18条駅からご乗車頂き、札幌方面へ乗車時間7～8分で到着する中島公園駅1番出口から徒歩2分で会場に到着できます。なお、懇親会会場行きのバスは用意しておりません。

工学部の南側には、北海道大学総合博物館(入場無料)があり、札幌農学校に始まる北海道大学の歴史や有名な研究に関する多くの展示があります。他にもポプラ並木やイチョウ並木、大学農場やモデ



札幌キャンパス イチョウ並木



工学部

ルバーン、大野池やサクシュコトニ川、中央ローンなど多くの憩いの場が講演会場近くにあり、キャンパス内を散策されてもよろしいかと思います。

9月上旬の北海道は最高気温が25℃近くになることもあり、暑く感じられることもあるかもしれませんが、朝夕は過ごしやすい気温になるのではと予想しております。収穫の時期とも重なりますので、北海道の秋の恵みを大いに堪能していただけます。札幌は、小樽まで快速電車で約40分、その他道内各方面への公共交通機関も充実しています。講演大会後の日程を利用して、北海道の初秋をお楽しみ下さい。なお、札幌の宿泊・観光情報については、『札幌市観光サイト・ようこそさっぽろ』のホームページ <http://www.sapporo.travel/> でもご覧いただけます。

皆様のご参加を心よりお待ちしております。

日本鉄鋼協会・日本金属学会
男女共同参画委員会
10周年記念シンポジウム
「企業・大学での女性活用と
ダイバーシティ推進を考える」

2006年に発足した日本鉄鋼協会と日本金属学会の男女共同参画委員会は今年で10周年を迎えました。

この度、2017年の鉄鋼協会・金属学会秋期講演大会を北海道大学で開催するにあたり、委員会の10年間の取り組みを振り返ると共に、開催地である北海道大学様、北海道で活躍する企業であるカルビー株式会社様、鉄鋼材料メーカーのJFEスチール株式会社様から講師をお招きし、男女共同参画の取り組みをご紹介します。一般の方々もご聴講いただけます。皆様のご参加をお待ちしております。

日時 2017年9月9日(土) 9時開場 9:30-12:05

会場 北海道大学工学部棟オープンホール

主催 日本鉄鋼協会・日本金属学会男女共同参画委員会

共催 日本鉄鋼協会、日本金属学会

後援 北海道大学女性研究者支援室、男女共同参画学協会連絡会、北海道庁、札幌市(予定)、北海道新聞社

入場無料

事前参加申込 ホームページ：講演大会 or 分科会研究会よりお申込み下さい。

<https://data.jim.or.jp/jim/danjo/>

※当日参加も可能です。

プログラム

〈司会進行〉 金属学会男女共同参画委員会副委員長
奈良女子大学 研究院自然科学系 准教授 松岡由貴

9:30~9:45

開会の挨拶、ならびに「男女共同参画委員会10年のあゆみ」

男女共同参画委員会委員長

東北大学金属材料研究所 准教授 梅津理恵

9:45~10:30

講演「北海道大学における女性研究者支援の取組

～ダイバーシティ研究環境の実現に向けて～」

北海道大学 人材育成本部女性研究者支援室 室長 教授

長谷山美紀 様

10:30~10:45 一休憩—

〈司会進行〉 鉄鋼協会男女共同参画委員会
物質・材料研究機構 主幹研究員 戸田佳明

10:45~11:15

講演「JFEスチールにおけるダイバーシティ推進について」

JFEスチール株式会社 人事部人事室長 近藤達哉 様

11:15~12:00

講演「ダイバーシティ推進はやめられない、とまらない。」

カルビー株式会社 人事総務本部 ダイバーシティ委員会 委員長

新谷英子 様

12:00~12:05

閉会の挨拶

男女共同参画委員会副委員長

九州大学大学院工学研究院 教授 尾崎由紀子

問合先 日本金属学会 男女共同参画委員会

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

第15回 World Materials Day Award 募集

材料系国際学協会連携組織であるIOMMMS(International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では、国際連携活動の一環として、材料系分野のプレゼンス向上のためWorld Materials Dayを制定し(毎年11月の最初の水曜日)、この日に世界同時に、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰しております。本年は、11月1日(水)に顕彰いたします。

募集要項

1. 対象となる活動：次の3部門で募集します。

第1部門：社会における材料の重要性を示すホームページ

第2部門：学園祭やキャンパスオープンデー等での該当する展示物、作品等

第3部門：その他(材料教育プロジェクト、青少年対象の材料実験等)

2. 応募資格者

日本在住の高等専門学校生、大学学部学生、修士課程大学院生(グループも可)。

日本金属学会の会員でなくても応募できるが授賞決定後には会員になることが望ましい。

3. 展示方法

日本金属学会秋期講演大会(2017年9月6~8日、北海道大学)において、応募作品を展示する。

• 展示場への作品の搬入および搬出は応募者が行う。

• 展示パネルと電源は準備しますがそれ以外の備品などは応募者各自が準備すること。

4. 審査方法

• 審査員は理事会で決定し、展示場で審査する。

• 審査の観点：材料啓発活動への寄与度、内容の新鮮さ、表現力、意欲などの個別項目を5点法で採点し総合点で審査する。

5. 授賞

① World Materials Day Award：最優秀作品1作品(または1グループ) 副賞5万円

② 各部門賞：各部門1作品に表彰、賞状のみ。

贈呈はWorld Materials Dayに受賞者の所属する機関で行う。

6. 応募要領

• メールによる申込み記載事項(応募者名、住所、所属、作品名、応募分野・部門、展示方法(web、実物、写真、ビデオ等)、展示必要スペース・重量などを明記して応募下さい。

申し込み：下記アドレス宛にお申込下さい。受理通知を送信します。(応募様式はホームページ：講演大会からダウンロード下さい)

応募期間：2017年7月1日~8月31日

申込・問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 各種賞係

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

日本金属学会秋期講演大会特別企画シンポジウムの
お知らせ

秋期講演大会期間中、下記の特別企画シンポジウムを予定しております。

- 第18回 KIM-JIM シンポジウム
9月6日(水)(1日目)10:00~
- 2017年度科学研究費補助金申請勉強会
9月6日(水)(1日目)
- 日本金属学会創立80周年記念シンポジウム
9月7日(木)(2日目)13:00~

プログラム等に関しましては、決まり次第お知らせいたします。

2017年秋期講演大会
機器・書籍・カタログ展示会出展募集
大会プログラム広告および講演概要集
DVD ジャケット広告募集

■機器・書籍展示

研究開発用機器、書籍、ソフトウェア等の出展を募集します。

1小間 間口1,800mm、奥行き900mm(予定)
展示台(テーブル)、椅子、電源(100V 1kWまで)をご用意します。
*電気容量の追加は1kW毎に10,000円(税別)をご負担下さい。

出展料金 機器展示:1小間 140,000円(税別)
書籍販売:1小間 90,000円(税別)

申込締切 2017年8月3日(木)

■カタログ展示

展示部数 2点(A4サイズ、8頁以内)につき、30部以内
出展料金 2点につき30,000円(税別)(1点増すごとに10,000円(税別)追加)

申込締切 2017年8月3日(木)

■講演大会プログラム広告

発行予定日 2017年8月23日(水)
原稿寸法 A4版 1P 天地260mm×左右180mm
1/2P 天地125mm×左右180mm

入稿形態 完全データ(グレースケール)

申込締切 2017年7月19日(水)

原稿締切 2017年7月26日(水)

広告料金

掲載場所	頁	掲載料金
普通頁 後付	1 1/2	70,000円 40,000円

- 上記の料金には消費税は含まれておりません。
- 原稿制作費は別途ご請求させていただきます。

■講演概要集 DVD ジャケット広告

発行予定日 2017年8月23日(水)
原稿寸法 天地120mm×左右121mm
入稿形態 完全データ(4色カラー)
申込締切日 2017年7月19日(水)
原稿締切日 2017年7月26日(水)

広告料金

掲載場所	頁	掲載料金
表紙2カラー	1	50,000円
表紙4カラー	1	75,000円

- 上記の料金には消費税は含まれておりません。
- 原稿制作費は別途ご請求させていただきます。

■申込・問合せ先

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4(友野本社ビル)
株式会社 明報社 担当 月岡太郎
☎ 03-3546-1337(代) FAX 03-3546-6306
E-mail: tsukioka@meihosha.co.jp

2017年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2017年秋期講演大会期間中、日本金属学会と日本鉄鋼協会が共同で託児室を開設いたします。利用ご希望の方はホームページ掲載の申込要領をご確認の上「託児室利用申込書」に記入頂き、下記シッター会社へ直接お申し込み下さい。

■設置期間および利用時間(開始、終了時間は予定です)

設置期間	利用時間
2017年9月5日(火)	13:00~18:30
2017年9月6日(水)	8:30~17:30
2017年9月7日(木)	8:30~17:30
2017年9月8日(金)	8:30~16:45

■場 所 北海道大学札幌キャンパス内(お申し込みの方へ直接ご連絡いたします)

■対象・利用料金

0歳~2歳 お子様1人につき 2,000円/1日
3歳 お子様1人につき 1,500円/1日
4歳~学童まで お子様1人につき 1,500円/1日
※利用時間外の場合 500円/1時間(追加料金)
1~2時間であれば可能

利用料金は、利用当日、日本金属学会受付にお支払い下さい。
なお、申込締切後のキャンセルはキャンセル料を頂く場合がありますので、あらかじめご了承下さい。

■利用シッター会社 ㈱札幌シッターサービス
(<http://www.sapporobaby.com/>)

■申込方法

- 本会ホームページにある託児室案内の「託児室利用規約」をご確認の上「託児室利用申込書」をダウンロードし、必要事項をご記入の上、下記問い合わせ先のシッター会社にE-mailもしくはFAXでお申し込み下さい。
 - メールでの申し込みの際は、件名に「秋期講演大会の託児室予約」とご記入の上、託児利用申込書を添付下さい。
- ※お申込み受領後3営業日以内に、㈱札幌シッターサービスより受領確認をお送りします。

■申込期間 2017年7月10日(月)~8月29日(火)まで
(定員になり次第締め切らせて頂きます)

■申込・問合せ先 ㈱札幌シッターサービス 担当 杉山, 奥山
FAX 011-261-1873
E-mail: info@sapporobaby.com

2018年春期講演大会公募シンポジウム テーマ提案募集

提案期限：2017年9月1日(金) 期日厳守

会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており、状況を呈しております。明年の春期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照の上、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。

(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

【募集対象の講演大会】

2018年春期講演大会(千葉工業大学)

【実施要領】

- 境界領域を取り込むもの、最新の情報を含むもの、適時な討論展開ができるもの。
- 一般会員、若手・中堅研究者の、斬新なアイデアによる提案を期待する。
- これまでの金属学会になかったテーマを歓迎する。一つのシンポジウムの講演件数は10件以上であることを目安とする。
- 採択したテーマは、公募シンポジウムとして、講演申込を募集会告する。
- 採択された場合、提案者(企画責任者)はテーマ責任者として、積極的に講演募集を行い、また講演プログラムを編成する。シンポジウムの企画に積極的な方々が将来、分科会・講演大会などで主導的に活躍されることを期待する。

- 講演の種類：基調講演と応募講演
- 提案書の内容：①テーマ、②テーマ英語名、③趣旨、④基調講演の予定題目と講演者、⑤推定講演数、⑥関連分科*(関連分科複数記入可)、⑦提案者所属・役職/氏名、⑧通信先住所・TEL・FAX, E-mail
* 第1分科：エネルギー材料、第2分科：エコマテリアル
第3分科：電子・情報材料、第4分科：生体・福祉材料
第5分科：社会基盤材料、第0分科：材料と社会
- 提案書送付先：下記宛てE-mailで送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
- テーマの選定：講演大会委員会で選定し、結果は提案者に通知します。
- 採択テーマの告知と講演募集：「まてりあ」11号2018年春期講演大会講演募集会告ならびに本会ホームページで行う。
- 講演申込締切日：2018年1月10日(水)予定
- 講演プログラム：テーマ責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
- 講演時間：
応募講演：15～25分(+討論時間5～10分=合計20～35分)
基調講演：30分(+討論時間10分=合計40分)
- 講演概要原稿分量：A4判1ページ(応募講演、基調講演とも)

【公募シンポジウム企画の採択基準】

- 企画責任者(シンポジウム chair)およびテーマ責任者(シンポジウム co-chair)
 - 企画責任者は会員であること。
 - テーマ責任者は複数テーマを兼任しないこと。
 - 企画責任者またはテーマ責任者には、了解を得た講演大会委員が入っていること。
 - 講演大会委員(専門分野)リストはホームページに掲載し、連絡先等は事務局に問合せする。
- 講演大会委員会でテーマ責任者(代理者可)は企画提案の説明を行うこと。
- 継続テーマの採択条件(上記に追加)
今後も同一テーマのシリーズ化で公募シンポジウムを希望する場合は、会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的とした下記の採択基準の条件を満たす提案が求められます。

- 全講演数の半数以上の応募講演数が見込まれること。
- 基調講演の非会員枠は原則、1～2件とし、会員の発表の場とすること。
- 提案書の趣旨にどのような科学的知見が得られるかの記載があること。
- 継続テーマ提案が採択条件を満たさない場合、採択を否決する。

【参考】2017年春期講演大会における公募テーマ

S1	永久磁石開発の元素戦略5—応用に向けた材料研究の課題
S2	ナノ・マイクロ造形構造体の材料学
S3	めっきマックの構造および物性制御(VI)
S4	医療・福祉のための Additive Manufacturing の材料科学

問合・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

(公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

公益社団法人日本金属学会 「研究会」新規・更新申請募集

研究会の登録を希望される方は研究会実施要領および下記規則をご参照の上、お申込下さい。新規申請の研究会は新規申請用紙、継続延長申請の研究会は継続更新申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

申請締切：2017年9月1日(金)

【実施要領】

研究会の目的：研究会は先端領域又は学術領域における研究会を効果的に推進するために活動することを目的とする。

- 年間運営費：100,000円
- 活動期間：新規申請の場合1期5年間以内、継続更新の場合は、延長期間1期3年以内。
最長活動期間は2期8年以内
- 新規申請書の内容：①研究会名称、②活動目的、③活動期間、④代表世話人、⑤世話人(複数可)、⑥構成員名簿
- 継続更新申請書の内容：①研究会名称、②継続理由、③延長期間、④代表世話人、⑤世話人、⑥構成員、⑦これまでの成果報告、⑧今後の活動計画書
- 年間採択数：新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内
- 研究会の審査：分科会企画委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- 審査基準：
 - 学術貢献出来る研究会が望ましい。
 - 類似の研究会に属しない。
 - 構成員は適切か。
 - そのテーマの研究会が必要か。
 - 研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画しているか。
- 現在活動中の研究会の留意事項
 - 2018年2月に終了する研究会で、過去に継続(延長)の申請をしている研究会は、現在の活動期間で終了となります。
 - 2018年2月に終了する研究会で、これまで継続(延長)の申請をしていない研究会は、1期3年の継続(延長)の申請が出来ます。ただし、研究会の審査により2件以内の採択となります。
- 申請書送付先：下記宛E-mailで送付下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
- 問合・照会先：E-mail: gaffair@jim.or.jp
☎ 022-223-3685
(公社)日本金属学会 研究会係

(規則の目的)

第1条 この法人の研究会規程を公正かつ適切に運用するため、分科会委員会の決議により、この規則を定める。

(運営費)

第2条 研究会規程第14条第1項によるこの法人の運営費の限度額は100,000円とする。

- 2 この法人の運営費以外の運営は参加費等収入で充当する。
- 3 企業からは原則として分担金を徴収しない。
- 4 前項に定める同系統のテーマで継続的活動を目的とする更新申請の承認にあたっては、会告や会場の手配などの支援はするが活動支援金を提供しない場合もある。

(研究会の申請)

第3条 研究会の新規申請書ならびに継続更新申請書は9月上旬までに分科会委員長に申請するものとする。

- 2 分科会企画委員会は申請書を審査の上、分科会委員会の議を経て、理事会の承認を得るものとする。
- 3 研究会の年間採択数は新規は2件以内、継続更新は2件以内とする。
- 4 新規に採択された研究会は3年経過後に継続する目処がたなくなつた場合は研究会を解散することが出来る。
- 5 研究会の活動期間中に春秋公募シンポジウムを1回以上開催しなければならない。

(研究会の新規申請)

第4条 新規申請は代表世話人が所定の研究会申請書を期日までに分科会委員長に提出する。

- 2 新規応募の申請書に記載する事項は次の通りとする。
 - (1) 研究会の名称および活動目的
 - (2) 活動計画
 - (3) 期待される成果
 - (4) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, ☎, E-mail)
 - (5) 世話人の名簿
 - (6) 構成員の名簿
 - (7) 活動期間は1期5ヵ年以内とする

(更新申請)

第5条 1期5年終了後、さらに活動を継続する場合、代表世話人は更新申請書を期日までに分科会委員長に提出する。

- 2 更新申請に記載する事項は次の通りとする。
 - (1) 研究会の名称および継続理由
 - (2) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, ☎, E-mail)
 - (3) 世話人の名簿
 - (4) 構成員の名簿
 - (5) これまでの成果報告書
 - (6) 今後の活動計画書
 - (7) 延長期間1期3ヵ年以内とする
 - (8) 最長活動期間は2期8ヵ年以内とする

(研究会の構成員)

第6条 この法人の会員は当該代表世話人に申し込むことで、その研究会の定常的構成員になることができる。

- 2 代表世話人は新たに参加した構成員を事務局に通知する。
- 3 研究会の定常的構成員は少なくともその2/3以上をこの法人の会員で構成されなければならない。
- 4 同一人が複数の研究会に登録しても差し支えないものとする。

(研究会の審査)

第7条 研究会の新規および継続更新の審査は、下記による。

- 2 分科会企画委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- 3 研究会の審査は次の基準による
 - (1) 学術貢献出来る研究会であるか
 - (2) 類似の研究会に属しないか
 - (3) 構成員は適切か
 - (4) そのテーマの研究会が必要か

- (5) 本会の講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムの開催を計画しているか

(研究会の開催)

第8条 研究会の会合を催す場合は、下記による。

- 2 研究会の会合は研究集会として会告により、会員に公開する。ただし、緊急の会合の場合は前項の定常的構成員のみに通知することもあり得る。
- 3 春秋大会の折に会合を催す場合は次による
 - (1) 前日の準備日を含む会期中の会場を使用する場合は3ヶ月前までに事務局へ通知する
 - (2) 会期中の会場の手配は事務局に一任する
 - (3) 講演会等の大会行事開催時間帯の会合は開催しない
 - (4) 大会行事の都合で会合の日時または会場を変更することがある。

(研究会の運営)

第9条 研究会の運営に関する事務処理は代表世話人のもとで行う。

- 2 研究会が内外の学協会と共催または協賛のもとにシンポジウムまたは国際会議等を開催しようとする場合は、研究会の代表世話人が所定の手続きを経て理事会に申請するものとし、その可否は理事会の決議を要する。

(研究会の活動および成果報告)

第10条 研究会の活動および成果報告は、下記による

- 2 活動期間中の研究会の代表世話人は2月中旬までに、その年度の活動報告書を分科会委員長に提出しなければならない。また、2月中旬までにその年度の経費の使用明細書(領収書添付)を事務局に提出しなければならない。
- 3 研究会を終了する代表世話人は2月中旬までに成果報告(A4版1頁:講演大会やシンポジウム開催報告)を分科会委員長に提出し、金属学会ホームページに公表しなければならない。
- 4 最終成果報告書は欧文誌、会誌の投稿またはまてりあ特集号に掲載しなければならない。

(規則の改廃)

第11条 この規則を改廃する場合は、分科会委員会の決議を要する。

2017年度活動中の研究会

9 テーマ研究会				
No.	名 称	活動期限	代表世話人	
1 69	エレクトロニクス薄膜材料研究会	2013年3月～2018年2月	松尾 直人(兵庫県立大学)	
2 70	プラスチックに基づく変形現象研究会	2013年3月～2018年2月	乾 晴行(京都大学)	
3 71	グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会	2013年3月～2018年2月	連川 貞弘(熊本大学)	
4 72	水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会	2014年3月～2019年2月	折茂 慎一(東北大)	
5 73	水素誘起超多量空孔研究会	2014年3月～2019年2月	藤浪 真紀(千葉大)	
6 74	チタン製造プロセスと材料機能製研究会	2014年3月～2019年2月	成島 尚之(東北大)	
7 75	キンク研究会	2015年3月～2020年2月	中島 英治(九大)	
8 76	高温変形の組織ダイナミクス研究会	2015年3月～2020年2月	佐藤 裕之(弘前大)	
9 77	高度超塑性成形研究会	2016年3月～2021年2月	佐藤 英一(宇宙航空開発機構)	
10 78	触媒材料の金属学研究会	2017年3月～2022年2月	亀岡 聡(東北大)	
11 79	金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会	2017年3月～2022年2月	高山 善匡(宇都宮大)	

これまで設置された研究会	
1. 高融点金属基礎研究会	(1977.2~1982.3)
2. 高温質量分析研究会	(1977.9~1982.3)
3. アモルファス金属に関する研究会	(1977.9~1982.3)
4. チタン研究会	(1977.9~1982.3)
5. マルテンサイト変態に関する研究会	(1978.2~1983.3)
6. 核融合炉研究会—総合評価のための—	(1978.5~1983.3)
7. 材料照射研究会	(1978.5~1983.3)
8. 磁石材料研究会	(1978.5~1983.3)
9. 結晶粒界研究会	(1981.2~1986.3)
10. 高温変形および破壊研究会	(1981.9~1986.3)
11. 金属間化合物の機械的性質研究会	(1983.2~1988.3)
12. 材料重照射研究会	(1984.2~1989.3)
13. ステンレス鋼研究会	(1984.2~1989.3)
14. 形状記憶合金の基礎と応用に関する研究会	(1985.2~1990.3)
15. エレクトロニクス材料の物理化学研究会	(1985.2~1990.3)
16. 気相急冷非平衡合金研究会	(1985.2~1990.3)
17. 計算機支援による材料設計研究会	(1986.2~1991.3)
18. 金属とセラミックスの接合研究会	(1986.2~1991.3)
19. 高温強化研究会	(1987.3~1992.2)
20. 高純度金属研究会	(1988.3~1991.2)
21. 破壊の物理と化学研究会	(1988.3~1991.2)
22. ベイナイト研究会	(1988.3~1991.2)
23. 結晶粒界研究会	(1991.3~1994.2)
24. 水素機能研究会	(1991.3~1994.2)
25. 照射材料評価研究会	(1992.3~1995.2)
26. 金属と社会研究会	(1992.3~1997.2)
27. めっき膜の構造および物性制御研究会	(1993.3~1998.2)
28. 高純度ベースメタル研究会	(1993.3~1998.2)
29. 集合組織と材料特性研究会	(1994.3~1999.2)
30. 相安定性・相変態研究の新技法研究会	(1994.3~1999.2)
31. 金属系バイオマテリアル研究会	(1994.3~1998.2)
32. 結晶性材料の高温強度特性研究会	(1995.3~2000.2)
33. チタン合金の基礎物性研究会	(1995.3~2000.2)
34. コンピューターシミュレーションによる原子・電子レベルでの材料創成研究会	(1995.3~2000.2)
35. 界面の原子論研究会	(1996.3~1999.2)
36. 拡散研究会	(1998.3~2003.2)
36. ハイパフォーマンス・バイオマテリアル研究会	(1998.3~2001.2)
38. 超高純度金属研究会	(1998.3~2003.2)
39. 材料集合組織研究会	(1999.3~2002.2)
40. 高温材料設計研究会	(2003.3~2005.2)
41. ストラクチャーダイナミクス研究会	(2000.3~2003.2)
42. 機能性薄膜研究会	(2000.3~2003.2)
43. 可逆的インターコネクション研究会	(2001.3~2004.2)
44. ナノプレーティング研究会	(2002.3~2005.2)
45. 水素新機能研究会	(2002.3~2005.2)
46. エキゾチック金属間化合物の構造・相安定性と物性研究会	(2003.4~2005.2)
47. 強ひずみ加工微細組織制御研究会	(2004.3~2008.2)
48. 照射場材料制御研究会	(2004.3~2009.2)
49. 次世代軽負荷マグネシウム研究会	(2004.3~2009.2)
50. 超高純度ベースメタル研究会	(2004.3~2007.2)
51. 先進材料の高温強度と組織研究会	(2005.3~2009.2)
52. ベリリウム金属間化合物研究会	(2005.3~2008.2)
54. ナノプレーティング研究会	(2006.3~2013.3)
56. 結晶方位と組織の制御研究科	(2006.3~2011.2)
57. 変位型相変態を利用した構造・機能性材料研究会	(2007.3~2012.2)
58. 機能性ポラス材料研究会	(2008.3~2013.3)
59. 機能性チタン合金研究会	(2008.3~2013.3)
60. 格子欠陥制御工学研究会	(2008.3~2013.3)
61. 核融合システム・材料統合研究会	(2009.3~2012.2)

62. 励起反応場を用いた低次元ナノ材料創成研究会	(2009.3~2015.2)
63. 計算材料科学研究会	(2009.3~2012.2)
64. 触媒材料研究会	(2009.3~2015.2)
65. 高温強度と組織形成の材料科学研究会	(2010.3~2015.2)
66. 熱電変換材料研究会	(2011.3~2014.2)
67. 結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会	(2011.3~2017.2)
68. シンクロ型LPSO構造研究会	(2011.3~2014.2)

欧文誌編集委員会からのお知らせ

特集企画の投稿募集

■Growth of Ecomaterials as a Key to Eco-Society V(環境社会に向けてのエコマテリアルの展開V)

エコマテリアルは材料特性の一つとして認識が深まり、設計、製品、製造、社会などと融合する新たな段階に発展・浸透しつつあります。とりわけ、地球温暖化問題やグローバルな環境規制への対応、エネルギー資源の確保、希少資源・元素の確保など、製造技術や材料性能のみならず、社会問題との関わりが顕在化してきています。

このような状況の下、これまで2003年(42巻7号)、2005年(44巻12号)、2007年(46巻12号)、2010年(49巻5号)において「Growth of Ecomaterials as a Key to Eco-Society(環境社会に向けてのエコマテリアルの展開)」の特集号を企画し、エコマテリアルの最新研究成果を発信して参りました。シリーズ5となる今回は、持続可能な発展に資するエコマテリアルの最新の研究成果とそのグローバルな広がりについて、科学技術の視点から記述したいと存じます。

上記テーマに関する特集を、Materials Transactions 59巻6号(2018年6月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいますようお願いいたします。

掲載予定号：第59巻第6号(2018年)

原稿締切日：2017年12月1日

- 投稿に際しては、日本金属学会欧文誌投稿の手引・執筆要領(本会 Web ページ)に従うこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会で採否を決定する。
- 著者は、投稿・掲載費用をご負担願います。(別刷50部寄贈)。

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 欧文誌編集委員会

<http://jim.or.jp/>

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: editjt@jim.or.jp

研究会 No. 71

第5回グリーンエネルギー材料のマルチスケール
創製研究会(種子島)開催のご案内

本研究会は、材料科学の立場から長期的-短期的視野に立って新規グリーンエネルギー変換システム用材料の創製とともに、従来技術の効率化を実現するための方策について研究を推進していくことを目的として設立されました。平成20年度～24年度に活動した「格子欠陥制御工学研究会」の実績を踏まえ、ナノからマイクロレベルにおける微細組織のキャラクタリゼーションとその制御、さらにミリから実寸レベルにおける階層構造化技術や材料特性の評価など、グリーンエネルギー材料に対するマルチスケール創製の設計原理の確立に向けた議論を行いたいと思います。昨年に引き続き、下記の要領で第5回研究会を開催致しますので奮ってご参加下さい。特に、博士課程の大学院生、ポスドク等の若手研究者の皆さんのご発表を奨励致します。多くの皆様のご参加を心よりお待ちしております。

日 時 2017年8月6日(日)～8日(火)

※6日は夕方からの基調講演と交流会、研究発表会は7日、8日です。8日は午前中にて閉会の予定です。

場 所 種子島あらきホテル(<http://araki-hotel.co.jp/>)
〒891-3111 鹿児島県西之表市西町78番地
(☎ 0997-22-1555)

参加費 一般10,000円、学生5,000円(宿泊費は別途)

宿泊費 夕・朝食込みで12,000円/名・泊

定員 40名

発表 申込締切 2017年7月12日(水)

1件につき30分発表15分質疑応答。

大学院生・ポスドク等若手研究者の方々は、Distinguished Paper Award for Young Scientistsの対象となります。

参加 申込締切 2017年7月12日(水)

申込先方法 申込みフォーム(<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~mice/green/>)に必要事項を記入の上、下記世話人宛にE-mailにてお申込下さい。

問合せ先 (世話人)関戸信彰
東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻
☎ 022-795-7325
E-mail: nobuaki.sekido.b7@tohoku.ac.jp

(世話人)小林重昭
足利工業大学工学部創生工学科機械分野
☎ 0284-22-5638
E-mail: kobayashi.shigeaki@v90.ashitech.ac.jp



掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合せのみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

- 「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円＋税
- ホームページのみ掲載；10,000円＋税

〈その他の記事〉 原則として有料掲載。

• 原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載

• 原稿提出方法：電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)

• 原稿送信先：FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

集 会

◇レアメタル研究会◇

■主催 レアメタル研究会

主宰者 東京大学生産技術研究所 岡部 徹 教授

協力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)

共催 東京大学マテリアル工学セミナー

レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター

東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門 (JX 金属寄付ユニット)

協賛 (公社)日本金属学会 他

■開催会場 東京大学生産技術研究所

An棟2F コンベンションホール

(〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)

(最寄り駅：駒場東大前、東北沢、代々木上原)

■参加登録・お問合わせ

東京大学 生産技術研究所

岡部研究室 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子

E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp

〈平成29年度 レアメタル研究会開催予定のご案内〉

(2017.5.25現在)

■第76回 2017年7月28日(金)

■第77回 2017年9月15日(金)

(寄付ユニット特別シンポ「非鉄におけるマイナーメタル」11月10日(金)または9日(木))

■第78回 2017年11月17日(金)

■第79回 2018年1月12日(金)

★貴金属シンポジウム(第5回)＋新年会★(合同開催)

■第80回 2018年3月9日(金)

★前田正史教授が熱く語る特別シンポジウム＋慰労会★(合同開催)

■第76回 2017年7月28日(金)14:00～ An棟2F コンベンションホール

テーマ：金属鉱物資源、レアメタル情勢、非鉄金属業界の動向

時 間：午後2:00～

講 演：

- 鉄鋼業古今東西、資源開発ななめ読み(60分)

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 理事長 黒木啓介 講師

- レアメタルに関する最近の話題(45分)

東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師

- 鉱山・製錬・リサイクルの複合～DOWA メタルマインの事業展開～(仮)(60分)

DOWA メタルマイン株式会社 代表取締役社長

(DOWAホールディングス株式会社 執行役員) 関口 明 講師

午後6:00～ 研究交流会・意見交換会 (An棟2F ホワイエ)

■第77回 2017年9月15日(金)14:00～ An棟2F コンベンションホール
テーマ: 非鉄業界の動向

時 間: 午後2:00～

講 演: 講師依頼中

- 非鉄分野における産学連携の在り方(仮)(60分)
早稲田大学理工学術院 創造理工学部環境資源工学科 教授
東京大学 生産技術研究所 教授 大和田秀二 講師
 - 産学連携と大学における新しい展開(仮)(20分)
東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門 特任教授
岡部 徹 講師
 - MITにおける産学連携の紹介(仮)(30分)
Massachusetts Institute of Technology, Research Scientist 大内隆成 講師
 - 理論創りからもの造り,そして思いの橋渡し(60分)
住友金属鉱山株式会社
取締役・専務執行役員 資源事業本部長 土田直行 講師
- 午後6:00～ 研究交流会・意見交換会(An棟2F ホワイエ)

■第78回 2017年11月17日(金)14:00～ An棟2F コンベンションホール
テーマ: チタンの将来

時 間: 午後2:00～

講 演:

- 海とチタン-エンジニアの挑戦(仮)(60分)
～海洋土木と船舶分野へのチタンの適用～
一般社団法人日本チタン協会 木下 和宏 講師
 - 低コストチタンの製造の可能性と課題(仮)(30分)
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師
 - 燃料電池車開発から見たチタンとその製造革新への期待(仮)(60分)
トヨタ自動車株式会社
FC技術・開発部 プロフェッショナル・パートナー 高橋和彦 講師
- 午後6:00～ 研究交流会・意見交換会(An棟2F ホワイエ)

■第79回 2018年1月12日(金)14:00～ An棟2F コンベンションホール

★貴金属シンポジウム(第5回)+新年会★(合同開催)

テーマ: 貴金属の製錬・リサイクル

時 間: 午後2:00～

講 演: 貴金属の製錬・リサイクル技術に関する講演

- 講師依頼中
- 午後6:00～ ポスター発表 兼 研究交流会
(An棟1F レストラン アーベ(予定))

■第80回 2018年3月9日(金)14:00～ An棟2F コンベンションホール

★前田正史教授が熱く語る特別シンポジウム+慰労会★(合同開催)

テーマ: 前田先生の研究と活動, 非鉄業界と研究の将来展望

時 間: 午後2:00～

講 演:

- 講師依頼中
 - 非鉄金属リサイクルプロジェクトと産官学連携(仮)(60分)
東京大学 生産技術研究所 教授 前田正史 講師
- 午後6:00～ 研究交流会・意見交換会(An棟2F ホワイエ)

レアメタル研究会ホームページ

http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

★備考: 関連研究会

〈米国版レアメタル研究会(RMW)のご案内〉

■RMW13 Workshop on Reactive Metal Processing (Reactive Metal Workshop)

March 16 (Fri)-17 (Sat), 2018, Cambridge, MIT

Reactive Metal WorkshopのHP

<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/>

公 募

横浜国立大学大学院工学研究院 教授 公募

募集人員 教授1名

締 切 日 2017年8月10日

問 合 先 横浜国立大学大学院工学府 機能発現工学専攻

先端物質化学コース 獨古 薫

E-mail: dokko-kaoru-js@ynu.ac.jp

<http://www.ynu.ac.jp/hus/engkl/18272/detail.html>

助 成

宇宙科学振興会 助成事業 公募

(1) 国際学会出席旅費の支援

(2) 国際学会開催の支援

応募締切 2017年8月31日, 2018年2月28日

応募要領 <http://www.spss.or.jp> をご覧下さい。

問合せ先 公益財団法人宇宙科学振興会

☎ 042-751-1126

E-mail: admin@spss.or.jp

公 募

◇核融合科学研究所 助教 公募◇

公募人員 助教1名(年俸制, 任期5年, 業績評価により再任可)

所 属 ヘリカル研究部核融合システム研究系構造材料特性研究部門

研究・業務内容 今回公募対象に期待される任務は, 構造材料等, 核融合炉で用いる各種材料の高性能化に向け, 研究所所有のイオン加速器をはじめとする関連機器・設備を活用し, プラズマ・壁相互作用等による材料の表面組成変化, 構造変化, 機能特性変化, 照射損傷等に関する研究を行うとともに, それらの研究成果に基づき, 機器・設備の高度化を検討することである。また, 大学共同利用機関の教員として, これらに係わる共同研究を推進することも求められる。

希望事項 ①博士の学位を有する者, または取得見込みの者。

②国内外の共同研究の推進及び学生教育に意欲のある者。

応募締切 2017年9月29日(金) 17時(必着)

就任時期 採用決定後のなるべく早い時期

提出書類 (1)履歴書 (2)研究歴 (3)就任後の抱負 (4)研究業績リスト (5)論文別刷3編程度 (6)応募者について参考意見を述べることのできる方2名程度の氏名及び連絡先。
なお, 提出された書類は, 返却しない。(2)～(5)については6部必要)

提 出 先 〒509-5292 岐阜県土岐市下石町322-6

核融合科学研究所管理部総務企画課人事係

※封筒の表に「ヘリカル研究部核融合システム研究系構造材料特性研究部門(助教)公募関係書類」と朱書きし, 郵送の場合は簡易書留とすること。

問合せ先 核融合科学研究所管理部総務企画課人事係

☎ 0572-58-2013(直通)

詳細については, 本研究所のホームページに掲載しておりますので, ご覧下さい。

アドレス: <http://www.nifs.ac.jp/index-j.html>

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 81, No. 7 (2017)

—論 文—

Sn-Cu-Ni系はんだ合金の高温変形挙動におよぼすCuとNi添加の影響 高野雅幸 黒田圭児 長谷康平
田中嵩人 山崎重人 光原昌寿 中島英治

Ti-xNb-7Alの焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態に及ぼすNb添加量の影響
井尻政孝 富田悠希 石川高史 門脇賢司 竹元嘉利

AIH-FPP処理により形成したCr拡散層がDLC薄膜の密着性に及ぼす影響
武末翔吾 曙 紘之 古川瑞樹 菊池将一
小茂鳥 潤 野村博郎

電解精製浴からの電析銅の表面粗度および均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果
鈴木敦博 大上 悟 小林繁夫 中野博昭

固体Cu-溶融Alの接触面形状が生成化合物に及ぼす影響
—Cu-Al混合粉末燃焼合成の理解のため—
橋 開地 日比野 敦

アルミナ粒子分散マグネシウムとマグネシウムで構成された積層成形放電プラズマ焼結体の作製
川森重弘 藤原 弘 長井美憲 春日幸生

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 58, No. 7 (2017)

—Regular Articles—

Materials Physics

Microstructure of Surface Layer Containing Pb on Stucco of Takamatsuzuka Tumulus
Masahiro Kitada, Yohsei Kohzuma and Toru Tateishi

Microstructure of Materials

Small Angle X-ray Scattering Studies of Fe-Si-Cu-B Melt-Spun Ribbons P. Kozikowski, M. Ohnuma, M. Ohta, Y. Terakado, Y. Yoshizawa, S. Koppoju and M. Lewandowska

Effects of α Phase Nucleating at Transition Phase and Dislocation on Mechanical Properties in Metastable β Titanium Alloy Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al
Tatsuaki Sakamoto, Kazuki Takiue, Yuri Higaki, Sengo Kobayashi and Kiyomichi Nakai

Mechanics of Materials

Effect of Compound Layer Thickness Composed of γ' -Fe₄N on Rotated-Bending Fatigue Strength in Gas-Nitrided JIS-SCM435 Steel
Yasushi Hiraoka and Akihiro Ishida

Effect of Simultaneous Addition of Mn and Mischmetal on the High Temperature Deformation Behavior of AZ61 Magnesium Alloy

Xiaochao Wu, Mao Chen, Ruixiao Qu, Qingkui Li and Shaokang Guan

Materials Chemistry

Formation Behavior of Phosphoric Acid-Based Chemical Conversion Films Containing Alkaline Earth Metals on Magnesium Alloy

Akinori Nakamura, Satoshi Oue, Hiroki Koga and Hiroaki Nakano

Direct Hydrothermal Synthesis of Size-Controlled Co₃O₄ Nanocubes under Highly Condensed Conditions

Kiyoshi Kanie, Yusuke Tsujikawa and Atsushi Muramatsu

Materials Processing

Microstructures and Mechanical Properties of Friction Welded Joint Using a 5052 Aluminum Alloy Small Diameter Rod

Yuki Asano, Mitsuteru Nomoto, Masakatsu Maeda and Kazuyoshi Katoh

Influence of Sn Addition on Castability, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of JIS CAC804 Silzin Bronze Castings

Yoshiyuki Goto, Shinji Tanaka and Keiichiro Oishi

Impact Angle Dependence of Erosive Wear for Spheroidal Carbide Cast Iron

Lei Xiao, Kazumichi Shimizu and Kenta Kusumoto

Fabricating Bulk Nanocrystalline Ni-W-B Alloys by Electrodeposition

Isao Matsui, Mingjun Li and Naoki Omura

Effect of the Prior Particle Boundary on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Isostatic-Pressed IN718 Alloy

Yen-Ling Kuo and Koji Kakehi

Engineering Materials and Their Applications

Evaluation of Mechanical Properties of Catheter Shafts under Cyclic Bending

Ryojiro Hijikata, Takayuki Shiraiwa, Manabu Enoki, Kensuke Matsubara and Kei Tokumoto

Adhesion of Polyethylene/Polyethylene Terephthalate (PE/PET) Laminated Sheets by Homogeneous Low Potential Electron Beam Irradiation (HLEBI) Prior to Assembly and Hot-Press above Melting Point

Sagiri Takase, Helmut Takahiro Uchida, Arata Yagi, Masae Kanda, Olivier Lame, Jean-Yves Cavaille, Yoshihito Matsumura and Yoshitake Nishi

Development of 4V-Class Bulk-Type All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries by a Combined Use of Complex Hydride and Sulfide Electrolytes for Room Temperature Operation

Atsushi Unemoto, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi and Shin-ichi Orimo

Environment

Relationship between Surface Characteristics and Floatability in Representative Sulfide Minerals: Role of Surface Oxidation

Gilsang Hong, Junhyun Choi, Yosep Han, Kwang-Suk Yoo, Kwanho Kim, Sang Bae Kim and Hyunjung Kim

Dismantling of Electric and Electronic Components from Waste Printed Circuit Boards by Hydrochloric Acid Leaching with Stannic Ions

Moonchul Jung, Kyoungkeun Yoo and Richard Diaz Alorro

Self-Healing of Ni/Mullite Hybrid Materials via High-Temperature Oxidation

Hai Vu Pham, Makoto Nanko and Wataru Nakao

—Rapid Publications—

Development of Isotropic and Accordion-Like Deformable Magnesium Alloys

Hidetoshi Somekawa, Alok Singh and Tadanobu Inoue

High Thermal Stability and Flexibility of Thin Porous Ni Metal Support Prepared by Electroplating Deposition for Pd Alloy Membranes

Naruki Endo, Satoshi Yaegashi, Takayoshi Maehata, Masashi Kumakawa, Satoshi Suzuki, Kin-ichi Mashiko and Tetsuhiko Maeda

Manufacturing Process of Carbon-Alumina Short Fiber Hybrid Reinforced Aluminum Matrix Composites by Low Pressure Casting

Yongbum Choi, Yoshiki Kataoka, Zhefeng Zu, Kazuhiro Matsugi and Gen Sasaki

Editor's Announcement

まてりあ 第56巻 第8号 予告

ミニ特集「計算科学を用いたマグネシウムの合金設計・変形・組織形成研究の最前線」

[新進気鋭] 高活性な白金ナノ粒子触媒の開発と電極触媒としての応用展開 白仁田沙代子

一般記事

[入門講座] RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析
—3. 構造モデルの導出と電子・散乱長密度の三次元可視化— 泉 富士夫

—他—

～編集の都合により変更になる場合がございます～



(2017年4月21日～2017年5月22日)

正 員

内田 壮平 大阪産業技術研究所 迫 良輔 日本パーカラライジング株式会社
児島 雅博 あいち産業科学技術総合センター 山本 道子 新明和工業株式会社

学 生 員

秋山 洋輝 名古屋大学 城戸 優汰 熊本大学 永澤 瞳 関西大学
五十嵐直也 北海道大学 木村 慎吾 東京工業大学 古川 大祐 北海道大学
五十嵐 仁 日本大学 清川 克幸 北海道大学 三好 健斗 香川大学
池田 大樹 北海道大学 黒崎 翼 千葉工業大学 村井 敦 名古屋大学
伊藤 大真 香川大学 幸村 智基 東北大学 村上 拓 静岡大学
井上 彬 茨城大学 小林 拓登 京都大学 森 祐輔 名古屋大学
岩田 晃一 兵庫県立大学 齋藤 裕輝 千葉工業大学 森本 涼平 東京理科大学
内田 祥太 秋田大学 鈴木 絢子 島根大学 柳瀬 翼 香川大学
衛藤 翔一 鹿児島大学 角田 一樹 広島大学 山下 雄大 兵庫県立大学
大脇 充裕 名古屋大学 高松 勇一 千葉工業大学 渡邊 和貴 芝浦工業大学
加茂 遼太郎 茨城大学 橘 優一郎 九州工業大学

外国一般会員

Bi Haisheng Qingdao University of Science and Technology Pu Zhenghao National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology Zhang Chi Dalian University of Technology
Fu Xue-song Dalian University of Technology

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
7月				
5	第230回西山記念技術講座「鋼材の性能を引き出す溶接技術の最先端」(大阪)	日本鉄鋼協会・榎岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
5	将来技術シンポジウム「Aiming at The Rare Earth Iron Age」 「シリコン時代」の次には、「希土類一鉄時代」が到来する！(名古屋)	大同特殊鋼株式会社 社技術開発研究所	TEL 052-611-9646 t-suzuki@ek.daido.co.jp	
6	日本真空学会関西支部&日本表面科学会関西支部 合同セミナー2017「水素の挙動と物質科学—最近の展開—」(阪大)	日本真空学会関西支部・日本表面科学会関西支部(関西学院大)	TEL 079-267-4921 moritani@eng.u-hyogo.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/	7.5
6~7	第27回電子顕微鏡大学(東大)	日本顕微鏡学会	jsm-denken@bunken.co.jp	6.19
7	第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—応用編(加工・熱処理による組織変化)」(第3回)(関西大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
7	平成29年度 第1回講演会「異業種ではどのような塗装を? 塗るもの変われば塗り方変わる! ~様々な塗装・塗布技術~」(東京)	日本塗装技術協会	TEL 03-6228-1711 tosou-jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp	
10~11	第151回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用—基礎編—」(名大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 45名
12~14	講習会「粉末 X 線解析の実際」(東京理科大)	日本結晶学会	FAX 03-3368-2827 crsj-xray@bunken.co.jp http://www.crsj.jp/	
13~14	第58回塗料入門講座 後半(東京)	色材協会関東支部	TEL 03-3443-2811 adminr@jscm.or.jp http://www.shikizai.org/	定員 100名
14	平成29年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション(室蘭工大)(5号360頁)	日本鉄鋼協会 日本金属学会・垣原(日本製鋼所)	TEL 0143-22-0394 hajime_kakihara@jsw.co.jp	講演申込 6.8
19~21	第44回コロージョン・セミナー「サステナブル社会を支える腐食防食エキスパートを目指して」(広島)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp	
19~21	サーモテック2017 —第7回 国際工業炉・関連機器展—(東京)	日本工業炉協会	TEL 03-3262-8446 http://www.thermotec-expo.com info@thermotec-expo.com	
20~21	平成29年度 MLF 産業利用報告会(東京)	J-PARC MLF, 総合科学研究機構 中性子科学センター—他・宮崎	TEL 029-219-5300(代表) t_miyazaki@cross.or.jp	
21	第388回講習会 研究室見学付き基礎講座「精密光計測の基礎—干渉から光コムまで—」(東工大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/	定員 50名
21	第45回薄膜・表面物理セミナー(2017)エネルギーハーベスティングのための薄膜・表面技術(東京)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会	TEL 03-5802-0863 oda@jsap.or.jp http://www.jsap.or.jp/	定員 100名
24~25	第47回初心者のための有限要素法講習会(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.14
24~26	平成29年度溶接工学夏季大学(阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 70名
25	ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう観察・分析編 第2回 組成分析(東大阪)	東北大学金属材料研究所 附属産学官 広域連携センター	TEL 06-6748-1054 sangaku@gbox.pref.osaka.lg.jp http://www.kansaicenter.imr.tohoku.ac.jp/	
27	第224回塑性加工技術セミナー「有限要素シミュレーション解析に必要な材料物性・境界条件パラメータの基礎知識」(岐阜大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
27~28	第48回トライボロジー入門講座—トライボロジー基本知識と考え方—(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 http://www.tribology.jp	7.14
27~28	第51回 X 線材料強度に関するシンポジウム(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp	講演 3.10
28	第73回技術セミナー: 腐食を理解するための電気化学入門(東京)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp http://www.jcorr.or.jp/sonota/73gijutsu.html	
28	平成29年度 塗装の課題を科学で解決!!~塗装プロセスデザインと見える化技術の最前線~(大阪)	日本塗装技術協会	TEL 03-6228-1711 tosou-jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp	
28	第76回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号469頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
31~8.2	第23回結晶工学スクール(2017年)(名大)	応用物理学会	TEL 03-5802-0863 divisions@jsap.or.jp http://annex.jsap.or.jp/kessho/index.html	7.10
31~8.4	第6回対称性・群論トレーニングコース(つくば)	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所他	http://pfwww.kek.jp/trainingcourse/index.html	定員 35名

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
8月				
4	第322回塑性加工シンポジウム「マルチマテリアル化を支える接合技術」(刈谷市)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
4~6	第20回 XAFS 討論会(姫路)	日本 XAFS 研究会	TEL 0791-58-0833(3927) tamenori@spring8.or.jp	
6~8	第5回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会(種子島)(本号469頁)	研究会 No. 71	TEL 022-795-7325 nobuaki.sekido.b7@tohoku.ac.jp	7.12
7~8	第65回 CVD 研究会(津)	CVD 研究会	TEL 075-383-2643 cvd@cheme.kyoto-u.ac.jp http://cvd.jp.org/future/	7.24
7~8	第28回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム(FGMs-2017)(名工大)	傾斜機能材料研究会	TEL 052-735-5293 fgms_sato@lab-ml.web.nitech.ac.jp http://www.fgms.net/	
17~19	2017年真空・表面科学合同講演会 第37回表面科学学術講演会・第58回真空に関する連合講演会(横浜市大)	日本表面科学会, 日本真空学会	taikai17@sss.jp.org http://www.sss.jp.org	
21~22	金属第57回 鉄鋼第60回 中国四国支部講演大会(高知工科大)(6号410頁)	中国四国支部・新田(高知工科大)	nitta.noriko@kochi-tech.ac.jp	講演 6.16
22~23	第31回初心者のための疲労設計講習会(東京)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp	定員 60名
24~25	第81回半導体・集積回路技術シンポジウム(東京理科大)	電気化学会・電子材料委員会	TEL 03-3234-4213 semicon@electrochem.jp http://semicon.electrochem.jp/	事前参加 8.14
24~25	第9回役に立つ真空技術入門講座(大阪電気通信大)	日本真空学会関西支部	TEL 079-267-4922 shinku-kansai@prec.eng.osaka-u.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/event/20170824	定員 100名
25	第225回塑性加工技術セミナー「伸線(引抜き)加工の基礎技術」—伸線・引抜き・矯正・潤滑—(東海大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 200名
27~9.1	The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)(京大)	日本 MRS	TEL 045-263-8538 meeting@iumrs-icam2017.org http://www.iumrs-icam2017.org/	
28	第389回講習会「感性指向の製品開発—ユーザ嗜好のトリセツ—」(東京理科大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 http://www.jspe.or.jp/	定員 60名
28~30	日本実験力学学会2017年度年次講演会(東工大他)	日本実験力学学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp	
29	2017年度茨城講演会(茨城大学)	日本機械学会関東支部	TEL 0294-38-5278 ibakouen@ml.ibaraki.ac.jp	
29~31	平成29年度工学教育研究講演会(東京都市大)	日本工学教育協会・川上	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/	5.8
29~9.1	第57回真空夏季大学(裾野)	日本真空学会	TEL 03-3431-4395 ofc-vs@vacuum-jp.org http://www.vacuum-jp.org/	7.28
30~31	第47回初心者のための有限要素法講習会(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.14
30~31	2017年度 JCOM 若手シンポジウム(岡山)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 JCOM2017wakate@jsms.jp http://compo.jsms.jp/	定員 40名
30~9.1	第152回塑性加工学講座「有限要素法入門セミナー」(名大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 27名
9月				
4~5	2017電気化学セミナー 3「初心者のための電気化学測定法-実習編」(東京農工大)	電気化学会	TEL 03-3234-4213 ecsj@electrochem.jp http://electrochem.jp/promotion/index.html	8.21 定員 45名
4~5	SPring-8 シンポジウム2017 高性能化を目指す SPring-8 の将来(広島大)	SPring-8 ユーザー協団体 (SPRUC)他	TEL 0791-58-2785 sp8sympo2017@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2017/sp8sympo2017/	
5~6	第33回分析電子顕微鏡討論会(幕張メッセ)	日本顕微鏡学会	TEL 0774-38-3057/0774-38-3055 bunseki33@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/bunseki2017/	事前参加 8.29
6~7	第39回安全工学セミナー物質危険性講座(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com http://www.jsse.or.jp	定員 30名
6~8	日本金属学会秋期講演大会(北海道大学)(札幌)(本号462頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	講演 6.22 事前参加 8.7
7~8	第8回「塗装入門講座」(東京)	日本塗装技術協会	TEL 03-6228-1711 tosou-jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
9	日本金属学会・日本鉄鋼協会男女共同参画委員会10周年記念シンポジウム「企業・大学での女性活用とダイバーシティ推進を考える」(北大)(本号464頁)	ISIJ/JIM 男女共同参画委員会	TEL 022-223-3685 gaffair@jim.or.jp	事前 8.21
12	関東支部講習会「金属材料強度試験法—より信頼されるデータとは—」(東工大)(6号409頁)	関東支部・多賀(東工大)	TEL 03-5734-3136 jim-kanto@mtl.titech.ac.jp	9.1
12~14	第226回塑性加工技術セミナー「はじめての塑性力学(準備編・基礎編・応用編)」(芝浦工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 90名
15	第77回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号469頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
16~18	第30回計算力学講演会(近畿大)	日本機械学会	cmdconf17@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp	
19~21	高温変形の組織ダイナミクス研究会「平成29年度夏の学校」(蒲郡)(6号409頁)	研究会 No. 76・峯田(弘前大)	TEL/FAX 0172-39-3643 mineta@hirosaki-u.ac.jp	発表 7.21 参加 8.10
19~21	日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム(神戸大)	日本セラミックス協会・山口	TEL 03-3362-5232 fall30@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/30th/	
20~21	第8回社会人のための表面科学ベーシック講座(東京理科大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sss.jp http://www.sss.jp	9.14
26~30	資源・素材&EARTH 2017(札幌)	資源・素材学会	info@mmij.or.jp	
28~30	第53回熱測定討論会(徳島大)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com http://www.cats2017-53netsu.com/	
10月				
5~6	金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会(下呂)(6号409頁)	研究会 No. 79・井上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 FAX 072-254-9912 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp	6.30
10~11	第6回フラクトグラフィ講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
10~14	第3回材料 WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
11~13	1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO ₂ Reduction in the Steel Industry (EMECR2017)(神戸)	日本鉄鋼協会	emecr2017@issjp.com	
12	第1回EBSD法による損傷評価講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	8.25
12~13	第30回初心者のための疲労設計講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 40名
13	第15回 機械・構造物の強度設計, 安全性評価に関するシンポジウム(京都)	日本材料学会	FAX 075-761-5325 design15@jsms.jp/ http://www.jsms.jp/	講演 7.3
13~14	第12回材料の衝撃問題シンポジウム(京都)	日本材料学会	ymda@nda.ac.jp http://www.jsms.jp	
17~18	第64回表面科学基礎講座(阪大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sss.jp http://www.sss.jp	10.11
18~19	第45回日本ガスタービン学会定期講演会(松山)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	
18~19	第39回安全工学セミナー危険現象講座(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com http://www.jsse.or.jp	定員 30名
18~20	ADMETA Plus 2017(Advanced Metallization Conference 2017: 27th Asian Session)(東大)	応用物理学会	TEL 03-6801-5685 jimukyoku@admeta.org	
25~27	第38回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(多賀城)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 045-924-5598 onodera@iuse.or.jp http://www.use-jp.org/	講演 7.24
26~27	講習会「もう一度学ぶ機械材料学」—機械・製造技術者のための基礎講座—(東京)	日本機械学会	TEL 03-5360-3506 araki@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/	
26~27	第53回 X線分析討論会(徳島大)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 088-656-7263 takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp http://web.ias.tokushima-u.ac.jp/xbun53/	事前参加 10.13
11月				
1~4	The 12th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (12th ISEM '17-Kanazawa)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp www.jsem.jp	
2~6	第53回熱測定討論会と8th International and 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry (CATS-2017)(福岡大)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com http://www.cats2017-53netsu.com/	
4~5	軽金属学会第133回秋期大会(宇都宮大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	予約 10.5
5~10	第18回核融合炉材料国際会議(ICFRM-18)(青森)	第18回核融合炉材料国際会議	secretariat@icfrm-18.com http://www.icfrm-18.com/contacts.html	
5~10	第18回材料集合組織国際会議 18th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 18)(St George, Utah, USA)	ICOTOM 18・井上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp http://event.registat.com/site/icotom2017	アブストラクト 2016.11.15

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
7～9	第38回日本熱物性シンポジウム(つくば)	日本熱物性学会	TEL 03-5734-2435 jstp@op.titech.ac.jp http://jstp2017.org/index.html	事前参加 8.1
8～10	第58回高压討論会(名大)	日本高压力学会	TEL 070-5658-7626 touronkai58@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/58forum/	講演 7.3
8～10	第36回電子材料シンポジウム(EMS-36)(長浜)	電子材料シンポジウム運営・実行委員会	TEL 03-5841-7131 deura@dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp http://ems.jpn.org/	
10	第20回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
10～11	第68回塑性加工連合講演会(福井)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
12～16	第11回亜鉛および亜鉛合金めっき表面処理鋼板に関する国際学会(Galvatech2017) 11th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech2017)(東京)	GALVATECH2017事務局	TEL 03-5657-0777 galvatech2017@jtbcom.co.jp http://www.galvatech2017.jp/	
14～16	日本磁気科学会 第12回年会(京大)	日本磁気科学会	TEL 075-753-4723 MSSJ2017kyoto@gmail.com http://www.device.energy.kyoto-u.ac.jp/mssj12/index.html	
15～16	第39回安全工学セミナープラント安全講座(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com http://www.jsse.or.jp	定員 30名
17 or 24	第78回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号470頁)	レアメタル研究会・宮嵩(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
20～24	Plasma Conference 2017(姫路)	応用物理学会他	TEL 052-735-3185 mnhrrt@meijo-u.ac.jp	
12月				
3～8	第11回新物質及び新デバイスのための原子レベルキャラクタリゼーションに関する国際シンポジウム(ハワイ)	日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会	alc17@jssps141.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp http://alc.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/alc17/	
5～6	溶接構造シンポジウム2017「超スマート社会を支える基盤溶接技術」(阪大)	溶接学会溶接構造研究委員会	TEL 072-254-9345 http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~conf/wmd2017/	
5～7	第43回固体イオニクス討論会(天童)	日本固体イオニクス学会	TEL 022-795-6976 http://ceram.material.tohoku.ac.jp/ssij43/ssij43-org@ceram.material.tohoku.ac.jp	事前参加 11.10
6～8	第44回炭素材料学会年会(桐生)	炭素材料学会	FAX 03-3368-2827 tanso-desk@bunken.co.jp	講演 8.21
7～9	第55回高温強度シンポジウム・第18回破壊力学シンポジウム(熊本)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp/	講演 9.1
11～12	第14回ノートパソコンで出来る原子レベルのシミュレーション入門講習会～分子動力学計算と電子状態計算～(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp	
14	第4回 初心者にもわかる信頼性工学入門セミナー(大阪)	日本材料学会	http://sinrai.jsms.jp/	
15～16	第30回記念信頼性シンポジウム-安心・安全を支える信頼性工学の新展開(大阪)	日本材料学会	RESYMPO2017@jsms.jp http://sinrai.jsms.jp/	
2018年1月				
12	第79回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号470頁)	レアメタル研究会・宮嵩(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
15～16	第39回安全工学セミナー安全マネジメント講座(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com http://www.jsse.or.jp	定員 30名
2018年3月				
9	第80回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号470頁)	レアメタル研究会・宮嵩(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
19～21	千葉工業大学新習志野キャンパス(本年11号会告予定)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jim.or.jp	
2018年7月				
9～12	The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2018)(倉敷)	紛体工学会	TEL 045-339-3959 http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2018/iccci2018@ml.ynu.ac.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
2018年8月				
5～8	15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS—Structural Sector Approaches for New Functionalities and Durability—(北九州)	傾斜機能材料研究会	TEL 052-735-5293 fgms_2018@f-jast.or.jp http://www.fgms.net/isfgms2018	abstract 2018.1.20
2018年9月				
19～21	日本金属学会秋期講演大会(東北大学川内キャンパス)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	



事務局からのお知らせ

- 今秋開催の講演大会および懇親会の事前参加申し込みの締切りは、8月7日です。以降の受付は、当日申込となります。また今回の懇親会は、キリンビール園本館(中島公園店)での開催となります。北海道の雰囲気を味わいながら、楽しいひと時を過ごしましょう。学生さんをはじめ多くの皆様のご参加をお待ちしております。
- 秋期講演大会期間中に、科研費や本会創立80周年記念等の特別企画シンポジウムを開催する予定です(本号:464頁)。皆様のご聴講をお待ちしております。
- 男女共同参画委員会では、講演大会の翌日、9月9日(土)午前中に、同北大にて『男女共同参画委員会 10周年シンポジウム』を開催いたします(本号:464頁)。講師に北海道大学様、JFE スチール㈱様、カルビー㈱様をお招きして、それぞれの男女共同参画への取り組みについてお話しをしていただきます。入場は無料です。是非、次の日のご参加もお待ちしております。

2017, 2018年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委員長	山本剛久					
副委員長	大塚誠					
委員	赤瀬善太郎	足立望	安達正芳	池尾直子	池田賢一	石本卓也
	上田恭介	梅津理恵	榎木勝徳	大野直子	大森俊洋	小幡亜希子
	木口賢紀	北村一浩	高坂典晃	近藤亮太	齊藤敬高	榊浩司
	佐々木秀顕	佐藤紘一	佐藤幸生	下島康嗣	杉浦夏子	杉田一樹
	芹澤愛	高木成幸	竹田修	武田雅敏	田中智仁	田中秀明
	田中康弘	田辺栄司	趙研	佃論志	堤祐介	寺井智之
	寺西亮	寺本武司	土井康太郎	永井崇	長岡亨	中川鉄水
	仲村龍介	野山義裕	萩沢武仁	長谷川誠	春本高志	本間智之
	水本将之	宮崎秀俊	宮澤知孝	森田敏之	盛田元彰	森戸春彦
	諸岡聡	山中謙太	横田智之	横山賢一	吉矢真人	吉年規治
	李海文	和田武				

まてりあ 第56巻 第7号(2017) 発行日 2017年7月1日 定価(本体1,700円+税)送料120円
年間機関購読料金52,400円(税・送料込)

発行所 公益社団法人日本金属学会 発行人 山村英明
〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 印刷所 小宮山印刷工業株式会社
TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 発売所 丸善雄松堂株式会社
〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18

日本金属学会誌投稿の手引き

日本金属学会誌への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

- (1) 和文であり、未掲載および他のジャーナルに投稿中でないことかつオリジナリティがあること(日本金属学会誌審査及び査読規程に定める範囲において、重複を認める場合がある)。
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 投稿規程に合致するものであること。
- (4) 別に定める執筆要領に準拠して作成された原稿であること。
- (5) 論文の著作権を本会に帰属することに同意すること。
- (6) 掲載が決定した場合は、この規程に定める投稿・掲載料を支払うこと。
- (7) 研究不正行為および研究不適切行為をしないことならびに研究不正行為をした場合は本会の定めるところにより処分を、研究不適切行為をした場合は本会の定めるところにより措置を受けることに同意すること。
- (8) 投稿原稿を作成する基となった生データ、実験・観察・研究ノート、実験試料・試薬等の研究成果の事後の検証を可能とするものを論文掲載後5年間保存することに同意すること。

1. 日本金属学会誌に投稿可能な論文

(1) 学術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の理論、実験並びに技術などに関する学術上の成果を報告し、考察した原著論文で、科学・技術的に質の高い、新規な興味ある内容(結果、理論、手法等)が十分含まれている論文。

ただし、Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

(2) レビュー(15頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況および今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(3) オーバービュー(15頁以内)

単なる一般的なreviewではなく、執筆者独自の考えに立ってreviewし、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(4) 技術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の実験技術、製造技術、設備技術、利用技術など、技術上の成果、基準、標準化、データベースなど、及び関連する事柄の調査、試験結果を報告した原著論文。ただし、Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(5) ラピッドパブリケーション(4頁以内)

特に速報する価値のある短い論文。すなわち、新規性のある顕著な研究成果、技術開発に関する新知見、新アイデア、提案等。

(6) エクスプレスラピッドパブリケーション(3頁以内)

ラピッドパブリケーションより緊急性が高く、迅速な発表のための特別な処理を必要とする論文。他の発表論文より迅速掲載のため、より緻密性と完成度が求められる。迅速掲載のための費用を負担しなければならない。

(7) オピニオン(2頁以内)

日本金属学会誌に掲載された論文に対する意見、討論またはそれに対する著者からの回答とする。科学・技術的な発展に貢献できる内容であること。

(8) その他理事会で決議した分類

2. 投稿の方法

Web上で登録を済ませてから、自動返信メールに記載の指示に従って原稿を提出する。

3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し、指定のファイル形式に変換したものもしくはハードコピーを提出する。

3.1 記載内容

①題目・著者名・研究機関、②英文概要・Keywords、③本文、④謝辞、⑤文献、⑥Appendix、⑦表・図説明一覧、⑧その後各別紙の表・図を添付する。

3.2 単位

SI単位を使用する。

3.3 引用文献・脚注

通し番号で^{1,2)}、あるいは³⁻⁶⁾のように表し、本文の末尾に一括記載する。著者名、誌名はすべて英語表記する(特に決まっていないものはローマ字表記する)。

4. 審査

投稿された論文は会誌編集委員会の独自の審査を経て会誌に掲載される。編集委員会から原稿の修正を求められ、あるいは返却されることがある。

5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用は、無料とする。(別刷の寄贈はありません。)

6.2 カラー図掲載を希望する場合は実費を負担する。(刷上り1頁当り35,000円)

※オンラインジャーナルと冊子は、同じ色の図が掲載される(オンラインジャーナルのみカラー表示はしない)。

6.3 学術論文の迅速掲載費用：1万円

6.4 エクスプレスラピッドパブリケーション費用：3頁以内一律2万円(投稿・掲載費用は無料)

6.5 別刷購入希望の場合は、別途費用を負担する

公益社団法人日本金属学会
会誌編集委員会

高純度 GfG

最高温度2,800℃

純度5PPM以下

汚れや飛散のないカーボン材料



■真空、高温炉内材料一式

■炉内部品取替工事

■炭素繊維高温材料

- カーボンヒーター
- 炭素繊維断熱材
- 炉内サポート治具
- 機械用カーボン
- 連続鑄造ノズル
- ホットゾーン改修工事



メカニカルカーボン工業株式会社

本社・工場：〒247-0061 神奈川県鎌倉市台 5-3-25 TEL.0467(45)0101 FAX.0467(43)1680代
事業所：東京 03(5733)8601 大阪 06(6586)4411 福岡 092(626)8745
周南 0834(82)0311 松山 0899(72)4860 郡山 024(962)9155
工場：広見工場 0895(46)0250 野村工場 0894(72)3625 新潟工場 0254(44)1185
<http://www.mechanical-carbon.co.jp> E-mail: mck@mechanical-carbon.co.jp

日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

前付) 1色1P ¥100,000 1/2P ¥60,000

後付) 1色1P ¥95,000 1/2P ¥55,000

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 1/2P ¥40,000

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

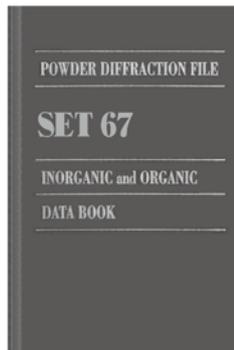
TEL(03)3546-1337 FAX(03)3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.co.jp

粉末回折データベース PDF Book Form (Set67)

価格(税別) ¥155,000.- (データブック)各¥75,000.- (インデックスブック)
(データブックとインデックスとのセット割引、教育機関向け割引等あり、要問い合わせ)

JCPDS-ICDDから毎年9月に発売されるデータブックとインデックスブックです。データブックには無機1,900/有機600の回折パターンが追加収録されます。インデックスには無機用のAlphabetical IndexとHanawalt Index、有機用のOrganic Indexの計3点があります。



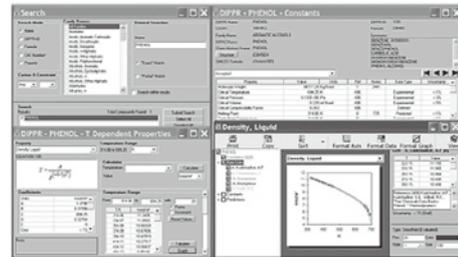
化学プロセス用の物性データベース DIPPR with DIADEM pro (Design Institute for Physical Property Data)

価格(税別) ¥350,000.- (一般向け) ¥60,000.- (教育機関向け)

2,280化合物についての49種類の熱物性値(実測値)、複数の推算式、原文献データと15種類の温度依存物性には推算式の係数などのデータベースです。AIChE推奨のインターフェイスソフトウェア(DIADEM)付きのスタンドアロンシステムです。

おもな機能 (DIADEM)

- 検索対象: Name, Formula, CAS番号、物性データ
- 物性値: 実測値、推算式による予測値
- データ表示: テーブルとグラフプロット
- 複数化合物データの重ね合わせプロット
- MDL Chimeプラグインによる構造式の立体表示
- ユーザーデータベースの作成



システムプラットフォーム:
Windows Xp/Vista/7/8 (AIChE DIPPR Project 801)

25,000件のセラミックス状態図データベース

ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 4.1

価格(税別) ¥160,000.- マルチユーザー ¥260,000.-

検索条件

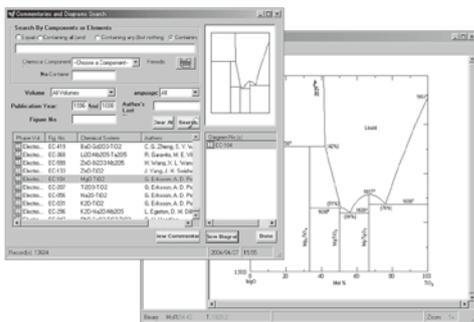
- 成分系、元素記号
- 著者、出典誌名、出版年
- 状態図番号

データ表示

- ◆モル百分率 ↔ 重量百分率
- ◆Lever rule計算
- ◆ズームアップ/ズームダウン

データソース/新データ2,500件を追加

●Phase Diagrams for Ceramists (Volumes I・III, Annual Volumes '91, '92 and '93, High Tc Superconductor monographs (two), Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics Vol.15)



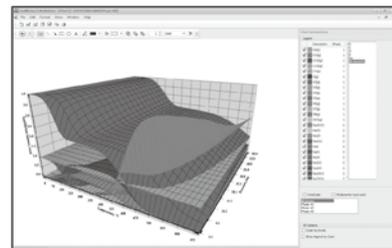
システムプラットフォーム: Windows XP/Vista/7

化学反応/平衡計算ソフトウェア

HSC Chemistry for Windows, Ver.9.0

価格(税別) ¥650,000.-/¥280,000.- (一般/教育)

約28,000種についてのエンタルピー、エントロピー、熱容量のデータベースを基に化学反応の計算やGIBBSまたはSOLGASMIXのルーチンによる化学平衡を計算します。反応、熱平衡、分子量計算などの一般的なモジュールの他、電気化学セル平衡と相安定性、腐食の研究に使われるEh-pH(プールベ)状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。



システムプラットフォーム: Windows 7/8/10
(Outototec Research Oy. 製作)

株式会社 デジタルデータマネジメント

東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル 〒103-0025
TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772 <http://www.ddmcorp.com>