

Materia Japan

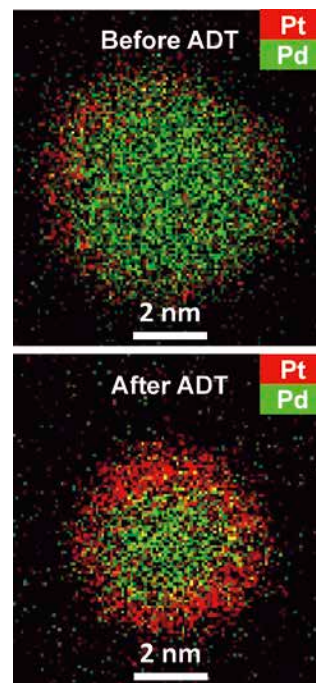
- 金属素描 ～インジウム～
- 特集「金属学的アプローチによる触媒材料設計」

まてりあ

Vol.59 MTERE2 59 (7) 351~410 (2020)

2020

7



分子／結晶模型モデル (組み立て用キット)

プラスチックの原子と結合を使った教育学習用の分子／結晶構造の模型です。原子は色で区別され、正しい角度に設定された分枝を持ち、決められた長さの結合長で繋ぎ合わされます。直径1cmと6mmの原子を使う2種類のモデルサイズがあります。

基本セット

- Basic Structure (1cmモデル) Class Set ¥10,000.-
硫酸、塩化ナトリウム、ダイヤモンド、グラファイト、金属、酸と塩基、洗剤、ナイロン、アモルファス構造の学習用(原子515個)
- Lattice (1cmモデル) Class Set ¥10,500.-
ダイヤモンド、グラファイト、塩化ナトリウム、8および12配位金属、塩化セシウム、セ閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、ルチル、氷構造の学習用(原子380個)
- Organic and Inorganic Chemistry (1cmモデル) Class Set ¥8,800.-
アルカン、アルケン、アルキン、環構造、酸素／窒素／硫黄／リンの官能基、ベンゼン環、ポリマー、複素結晶の学習用(原子500個)



結晶セット

- Carbon Nanotube (原子150個) ¥3,100.-
- Diamond (原子450個) ¥7,000.-
- Beta-Quartz (原子1,400個) ¥13,600.-
- Mica (原子1,550個) ¥25,200.- その他、多数あり

(製作: Cochranes of Oxford Ltd.)

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.-/¥60,000.- (一般/教育)

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 8/10 (AIChE DIPPR Project 801)

30,000件のセラミックス状態図データベース

ACerS-NIST

Phase Equilibria Diagrams, Version 4.4

価格(税別) ¥180,000.- マルチユーザー ¥260,000.-

検索条件

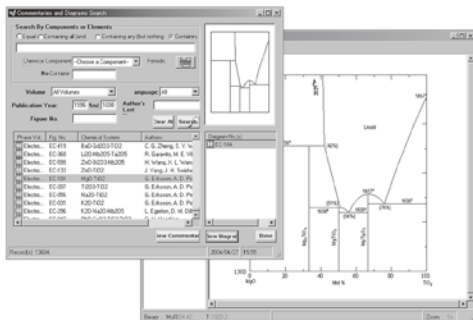
- 成分系、元素記号
- 著者、出典誌名、出版年
- 状態図番号

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), Phas Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics Vol.15)



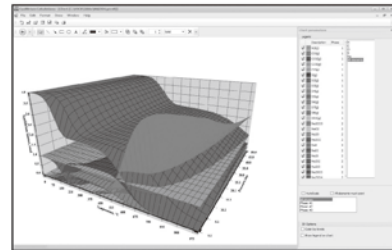
システムプラットフォーム: Windows 8/10

化学反応/平衡計算ソフトウェア

HSC Chemistry for Windows, Ver.10.0

年間使用料(税別) ¥290,000.-/¥100,000.- (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 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>

7

2020
Vol.59
No.7

まてりあ

金属素描 No. 10 インジウム(Indium) 大塚 誠351

特集「金属学的アプローチによる触媒材料設計」

企画にあたって

- 轟 直人 土井康太郎 小島淳平 齊藤信雄 寺西 亮 宮部さやか353
- 三元金属間化合物「ホイスラー合金」の触媒特性 小嶋隆幸354
- 化学的水素貯蔵放出を駆動する PdAg 合金ナノ粒子触媒
森 浩亮 増田晋也 山下弘巳361
- 金属間化合物を用いた触媒反応場の精密設計 古川森也366
- 固体高分子型燃料電池用高活性・高耐久性 Pt コア-シェル触媒の開発
大門英夫 稲葉 稔372
- 貴金属単結晶モデル上における電極触媒反応 星 永宏379

新進気鋭 次世代電子デバイス用カルコゲナイド系相変化材料の研究 齊藤雄太387

研究所紹介 大阪大学接合科学研究所 接合機構研究部門 接合界面機構学分野 森真好昭393

思い出の教科書、この一冊! “大学演習 熱学・統計力学 修訂版” 榎木勝徳394

学会・研究会便り 第14回本会派遣 JIM/TMS Young Leader International Scholar 出張報告
許 晶395

本会記事 会告396 次号予告408

掲示板404 新入会員408

会報編集委員会からのお知らせ406 行事カレンダー409

会誌・欧文誌7号目次407

まてりあ・会誌・欧文誌の投稿規定・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。
<https://jim.or.jp/>

【今月の表紙写真】 STEM-EDX による加速耐久性試験(ADT)前後での Pt/Pd/C コアシェル触媒の組成分析結果。
(大門英夫 稲葉 稔 著 373頁 図4より掲載)

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あつては、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。

溶質原子の定量 メカニカルスペクトロスコピー

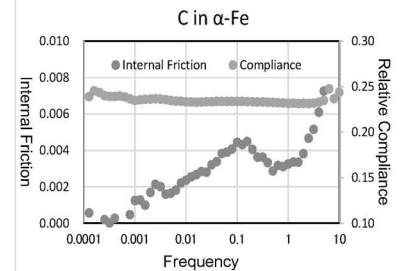
物質中の溶質原子は微量でその組織の性質を変化させます。当然ながらその含有量によって効果が異なるためにその分析測定が必要です。しかし化学分析や蛍光 X 線分析などでは析出したフリー原子も定量され、組織中に存在する溶質原子のみの定量はできません。そこで溶質原子のひずみエネルギーを検出するメカニカルスペクトロメータ MS 型（強制振動型内部摩擦測定装置）が力を発揮します。

樹脂などと違って金属やセラミックスなどで非常に高精度に適用できる装置は世界的にも弊社の MS 型のみとなっています。右のグラフの 0.1Hz 付近のピークは 30ppm の溶質 C の内部摩擦ピークです。弊社の雑居ビルという悪条件下でもこのように安定した検出を可能にしました。

汎用的な JE, JG 型や EG-HT 型だけでなく、特殊な最先端研究用の MS 型や弾性定数測定用の CC 型などを開発し、最先端の材料物性研究へのお手伝いをさせていただきます。



MS-LHT (-150°C~500°C)



Cij 測定は力学特性から組織解明を可能に

電磁超音波共鳴式 弾性率・弾性定数装置 CC II - シリーズ

- 異方性単結晶から多結晶体まで
- 弾性定数(弾性スティフネス Cij)も弾性率も
- 5mm 程度の立方体、直方体から円柱、円板、薄板(0.2mm)まで
- 室温用、高温用
(常用 1000°C 最高 1200°C)
- 阪大基礎工 平尾・荻研開発

CC2-HT



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<



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置

自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 JE-RT (ヤング率) & JG-RT (剛性率)

- 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



強制振動式内部摩擦測定装置 メカニカルスペクトロメーター MS シリーズ

- 温度一定で加振エネルギー(振動数)を変えて内部摩擦変化を測定。(温度変化による物性変化を除外)
- 従来装置に比べて高分解能、高感度、高安定
- 測定や温度制御機構の改良により液体窒素の消費量が激減。長時間測定にも無人安定
- 悪条件下でも安定測定向上

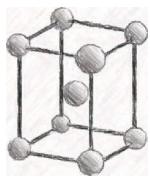


MS-LHT

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/>

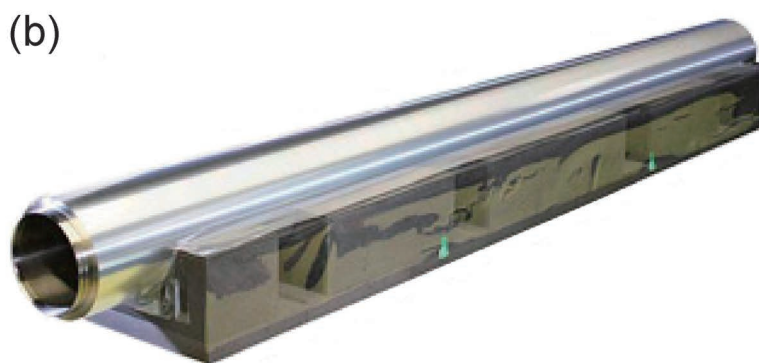
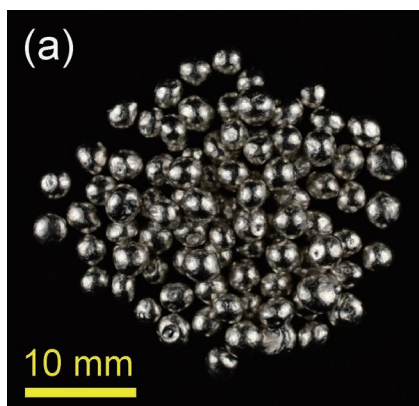
06-6390-5993 info@nihon-tp.com 〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第 3 丸善ビル



シリーズ「金属素描」

No. 10 インジウム (Indium)

東北大学 大塚 誠



元素名：Indium，原子番号：49，質量数：114.818，電子配置：[Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p¹，密度：7.290 Mg·m⁻³ (293 K)，結晶構造：正方晶(室温～融点)，融点：430 K，沸点：2286 K．地殻存在量：0.052 μg·g⁻¹【写真】(a) In 粒 (99.9999 mass%，榊セラコ) (b) In 製ロータリー型スパッタリングターゲット (99.99 mass%，JX 金属 写真提供)．

インジウムは非常に軟らかい金属であり，爪で簡単に傷が付く．低温でも展性，延性を示すことから，極低温環境下で使用できる真空シール材としてインジウム線を利用されている研究者もいるのではないのでしょうか．低融点金属であるインジウムおよびその合金は異種金属間における熱膨張係数の差を緩和する材料であり，耐衝撃性にも優れているため，スパッタ薄膜の作製に使用されるターゲットをバックングプレートに接合するボンディング材および鉛フリーはんだとしても利用されている．インジウムは1863年にドイツの F. Reich と H. T. Richter によって閃亜鉛鉱(亜鉛の硫化物鉱)の製錬残渣中で発見され，発光スペクトルが青藍色(indigo, ラテン語の *indicum*)を示すことにちなんで命名された⁽¹⁾．

経済産業省は，「地球上の存在量が稀であるか，技術的・経済的な理由で抽出困難な金属のうち，現在工業用需要があり今後も需要があるもの」をレアメタル(希少金属)と定義しており，31鉱種(47元素)を対象としている．インジウムは地殻中の存在量(0.052 μg·g⁻¹)が極めて低くレアメタルに含まれる．インジウムは主に亜鉛，他に鉛，スズの副産物として生産される．鉱石から製錬された世界のインジウム生産量(新地金生産量)は，2019年で年間約760 t(前年比1.03)であり，中国300 t(39%)，韓国240 t(32%)に次いで日本75 t

(10%)，カナダが60 t(8%)となっている⁽²⁾．日本でも2006年までは北海道の豊羽鉱山でインジウムに富む高品位の亜鉛鉱石を産出しており，世界有数のインジウム生産量を誇っていたが，現在は輸入鉱石からのみ生産している．2017年のインジウム国内供給量は国内生産(新地金)70 t，スクラップ再生(再生地金)567 t，輸入363 tの合計1000 tであり，リサイクルによる再生地金が全体の57%を占めている⁽³⁾．インジウム国内需要の8割程度が ITO ターゲット材にあてられている⁽³⁾．ITO は酸化インジウムにスズを添加した化合物(Indium-Tin-Oxide)であり，導電性と透明性を併せ持つ透明導電膜としてフラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池の透明電極として利用されている．なお，インジウムのリサイクルは，製造工程で発生する使用済み ITO ターゲット材によるものが大半を占めている．

文 献

- (1) 南 博志：独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)金属資源レポート，(2010)，81-93．
- (2) U. S Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2020, (2020), 78-79．
- (3) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)：鉱物資源マテリアルフロー 2018改訂版，(2019)，208-218．

次号 金属なんでもランキング! No. 10 磁化率

「まてりあ」第60巻(2021年)第1号からの表紙デザイン募集

本会報「まてりあ」は、来年(2021年)で創刊60年を迎えます。これを記念して、まてりあ編集委員会では、来年(第60巻第1号)から本誌の表紙を変更することといたしました。表紙デザインは公募により多くの作品を募集したいと考えております。募集要項は下記の通りです。本会のホームページ(<https://jim.or.jp/jim/hyoshi/>)でもご案内しております。多くの作品のご応募を心よりお待ちしております。なお、選考の結果、入選作がない可能性もあることを申し添えます。

会報編集委員会 委員長 大塚 誠

「まてりあ」表紙デザイン募集要項

1. 応募資格 会員, 非会員を問わない
2. 締め切り **2020年8月31日必着**
3. 賞 金 入選: 20万円(1点)
4. 著作権 入選作品は本会に帰属する
(採用デザインの使用期間中はデザイナーの氏名を目次に記載する)
5. 作品について
 - ① 作品寸法: 表紙: A4版(縦298mm×横210mm)
背表紙: A4版(縦298mm×横3mm程度)
 - ② 誌名「まてりあ」の現ロゴはデザインの一部に含めても良い
 - ③ 印刷形態: カラー印刷
 - ④ 応募には、出力見本(原本)およびデジタルファイルを提出する(応募作品は返却いたしません)
 - ⑤ 未発表オリジナルの作品に限る
(他者の著作権を侵害しないことを確認すること)
 - ⑥ 必要事項は下記の通りで、記入箇所を指定する

表紙

- a) まてりあ, Materia Japan
- b) 発行年, 巻数, 号数: 2021年第60巻第1号
or Vol. 60 No. 1 2021
- c) 日本金属学会会報2021年1月1日発行(毎月1回1日発行)
Vol. 60 No. 1 ISSN 1340-2625 <7ポイント使用>
- d) MTERE2 60 (1) 1~60 (2021) <7ポイント使用>
- e) 本会の URL
<https://jim.or.jp/>
<https://www.jim.or.jp/journal/m/>(オンラインジャーナル)
- f) 主な記事題目スペース
(掲載記事の題目を20文字で挿入するスペース: 最大9行程度)

[例]

- 金属素描 ～ナトリウム～
- 特集「磁歪・逆磁歪材料の基礎と振動発電への応用」
- 科学・技術と社会の関係を考える
—1. 科学・技術から科学技術へ—
- 講義ノート 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—
IV. 通電支援焼結の展開
- 新技術・新製品
- 新企画 思い出の教科書, この1冊!

- g) 表紙写真スペース (掲載記事の中の写真を挿入するスペース: デザインの一部に加える)
挿入写真の大きさは、最小で、縦90mm, 横65mmを必要とする

背表紙(縦文字)

- a) まてりあ
 - b) 第60巻 第1号(1~60)
 - c) 日本金属学会
 - d) 2021
6. 作品提出先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32 (公社)日本金属学会 会報編集委員会
☎ 022-223-3685 E-mail: matekoubo@jim.or.jp
<https://jim.or.jp/jim/hyoshi/> からも応募ができます
 7. 応募者情報 お名前(ふりがな), ご連絡先(住所, 電話番号, E-mail アドレス)をご記入下さい
 8. 作品のテーマまたはイメージをご記入下さい
 9. URL <https://jim.or.jp/jim/hyoshi/>
「日本金属学会について」https://jim.or.jp/INTRO/intro_index.html
「まてりあ」について https://jim.or.jp/PUBS/materia/m_index.html



「まてりあ」語源: ラテン語の Materia で, 英語の Matter, Material の語源であり, 材料, 題材, 源, 機能などを意味する。

企画にあたって

轟 直人¹ 土井康太郎² 小島淳平³ 齊藤信雄⁴
寺西 亮⁵ 宮部さやか⁶

日本金属学会新分野、第5分野「材料化学」では、腐食・防食、高温酸化・高温腐食、湿式表面処理・湿式めっき、気相プロセス・薄膜・厚膜作製技術、表界面反応・分析などのキーワードを軸に活動している。これらの中でも今回は「触媒」を取り上げ、「金属学」との関わりに注目し、特集を企画することとした。

触媒は石油精製、高分子合成、エネルギー変換など現代社会を成立させている影の立役者である。本特集内の記事でも数多く取り扱うように、近年では地球温暖化抑制の観点から、水素エネルギーに関わる触媒材料の開発が盛んに行われている。これらの化学反応プロセスでは、触媒として金属や合金の微粒子が用いられることが多いが、その特性やメカニズムは化学の世界を中心として議論されてきており、金属学とはほとんど無縁であった。しかしながら近年、金属間化合物・格子欠陥・結晶粒界・格子歪みなど、金属学の分野で議論される様々な材料学的要素に着目した研究が報告され、金属学的アプローチに基づくマイクロ構造・組織制御による触媒材料開発が注目を集めている。

日本金属学会内の「触媒材料の金属学研究会」(代表世話人: 亀岡准教授, 東北大)では、2009年から2015年まで活動した「触媒材料研究会」(代表世話人: 蔡教授, 東北大(2009-2012), 西村氏, 物材機構(2012-2015))の流れを受け、2017年より金属材料分野を中心として幅広い分野(触媒化学, 材料物性・解析, 物性理論, 表面・電気化学など)との融合を図り、研究者間での意見交換・活発な討論を行い、その研究成果を金属学会のシンポジウム等で発信している。本特集では研究会のこれまでの活動を踏まえ「金属学的アプローチによる触媒材料設計」と題し、熱触媒反応および電気化学的触媒反応に用いられる触媒材料について第一線で研究開発を行っている専門家から、ホイスラー合金・合金ナノ粒子・金属間化合物・コアシェル・単結晶など様々な構造・組織を有する触媒について、最新の研究成果を解説していただいた。

はじめに、東北大学の小嶋助教からは、「三元金属間化合物「ホイスラー合金」の触媒特性」と題して、磁性・スピントロニクス材料、熱電材料、形状記憶合金などとして有名なホイスラー合金を触媒として利用し、一酸化炭素酸化反応やアルキン水素化反応、メタノール水蒸気改質反応に対し示す興

味深い触媒特性について紹介していただいた。次に、大阪大学の森准教授、増田氏、山下教授からは、「化学的水素貯蔵放出を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒」と題し、水素エネルギーキャリアとして有望なギ酸(HCOOH)をターゲットとし、ギ酸からの水素生成および二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒について、実験・理論の両面から解説していただいた。北海道大の古川准教授からは、「金属間化合物を用いた触媒反応場の精密設計」と題し、金属間化合物が有するユニークな原子配列を利用した選択的分子変換や、擬二元系合金を用いたメチルシクロヘキサンからの脱水素反応など、合金構造を巧みに操り特異な触媒特性を発現させた研究結果について紹介していただいた。また、同志社大の大門氏、稲葉教授からは、「固体高分子型燃料電池用高活性・高耐久性Ptコア-シェル触媒の開発」と題し、燃料電池自動車の低コスト化に向けて開発が進められているPt/Pdコアシェルナノ粒子触媒の高活性化と高耐久化手法に加え、量産化に適した触媒合成法について解説していただいた。最後に、千葉大の星教授からは、「貴金属単結晶モデル上における電極触媒反応」と題し、貴金属触媒表面の原子配列が電気化学的触媒反応に及ぼす影響について、貴金属単結晶電極の作製方法にはじまり、Pt単結晶電極上での水素吸脱着反応、燃料電池触媒反応に対する結晶面方位依存性などを解説していただいた。

本特集を通じ、「まてりあ」読者の皆様の多くに馴染みない分野と思われる触媒について、金属学的研究アプローチによる材料開発を接点にすることで、触媒の学術的な面白さ・奥深さを感じていただき、触媒材料分野に新規参入する研究者の方が少しでも増えることを願う。

末筆ながら、本特集を企画するにあたり、年度末のご多忙にも関わらず執筆をご快諾いただいた著者の皆様、「触媒材料の金属学研究会」の皆様に、この場をお借りして心より御礼申し上げます。



轟 直人 土井康太郎 小島淳平 齊藤信雄 寺西 亮 宮部さやか

¹ 東北大学大学院環境科学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) ² 物質・材料研究機構 ³ 大阪産業技術研究所 ⁴ 長岡技術科学大学大学院工学研究科 ⁵ 九州大学工学研究院 ⁶ 大阪大学大学院工学研究科

Preface to Special Issue on "Catalyst Design Based on the Science of Metals"; Naoto Todoroki¹, Kotaro Doi², Junpei Kobata³, Nobuo Saito⁴, Ryo Teranishi⁵ and Sayaka Miyabe⁶

Keywords: *catalysts, nanoparticles, hydrogen energy, intermetallic compounds, fuel cells*

2020年5月7日受理[doi:10.2320/materia.59.353]

三元金属間化合物「ホイスラー合金」の触媒特性

小 嶋 隆 幸*

1. はじめに

触媒機能を支配する因子は様々であるが、反応分子の吸着などの素過程は触媒物質との電子のやり取りであるため、触媒の電子状態が重要となる。また、反応は触媒表面で進行するため、触媒の表面状態が重要である。金属間化合物の電子状態は構成元素の単純混合ではなく、全く新しい状態となる。また、構成元素が規則的に配列した結晶構造が表面にも現れている。したがって、純金属や固溶体合金では得られない触媒機能の発現が期待され、特に近年、注目度が高まっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

ホイスラー合金は、化学式 X_2YZ で表され $L2_1$ 構造を有する三元金属間化合物群である(図1⁽⁴⁾)^{(5)†}。磁性・スピントロニクス材料、熱電材料、形状記憶合金などとして有名であり、近年はトポロジカル物質としても注目されているが、触媒としては全く研究されていなかった。しかしながら、図1に示すように無数の組み合わせが存在するため触媒としても優れた物質が眠っている可能性がある。また、構成可能元素の豊富さに起因して第四元素置換の自由度(元素種・組成域)が高く、電子状態を精密に制御できるため、触媒機能のチューニングが可能と期待できる。そこで、元々磁性材料を専門としていた筆者は本合金の触媒応用を着想した。

そもそも三元系の金属間化合物自体、触媒としての研究例が殆ど無い。二元系に比べて元素の組み合わせの種類だけでなく、三種の元素が協奏した新機能の発現が期待できるのに何故なのか？ 触媒研究の殆どは化学者によって行われ、液相プロセスによって酸化物などの微粒子上にナノ粒子

を析出させた「担持触媒」が一般に使用される。三元系の金属間化合物において、十分に質の良い担持触媒を合成するためには、条件出しに多大な時間と労力が必要なため、これまでに研究されてこなかったと思われる。一方、アーク溶解などの冶金学的な手法では、三元以上の系であっても安定相ならば大抵は容易に作製できる。したがって、我々日本金属学会員こそが三元以上の金属間化合物触媒の開拓に適任である

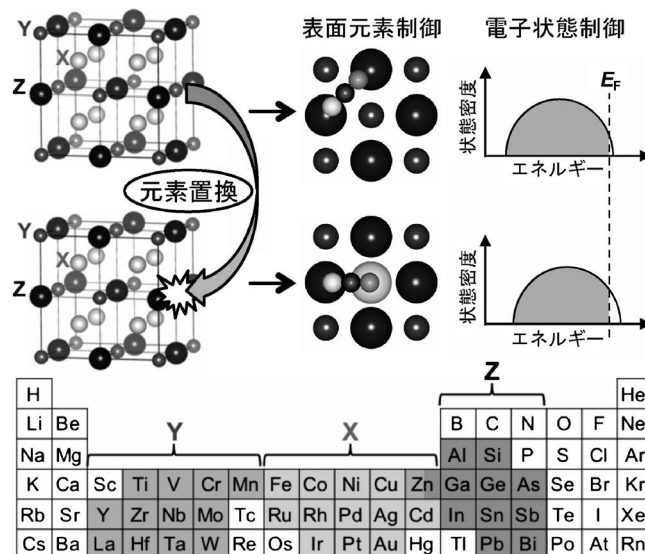


図1 ホイスラー合金の典型的な構成元素、結晶構造および第四元素置換効果の模式図。(文献(4)より；CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

* 東北大学学際科学フロンティア研究所；助教(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3) Catalytic Properties of Ternary Intermetallic Compounds “Heusler Alloys”; Takayuki Kojima(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: heusler alloy, heusler catalyst, intermetallic catalyst, ternary intermetallic, selective hydrogenation, semi hydrogenation, methanol steam reforming, structural change
 † X_2YZ は狭義にはフルホイスラー合金と呼ばれ、化学式 XYZ で $C1b$ 構造を持つハーフホイスラー合金やその他の関連物質も広義にはホイスラー合金と呼ばれる⁽⁵⁾。
 2020年2月5日受理[doi:10.2320/materia.59.354]

と考えている。以上のような背景に基づいて、様々な元素から成るホイスラー合金を様々な触媒反応に対してスクリーニングしてきた結果を紹介する。

2. CO酸化反応⁽⁶⁾

本稿で紹介する実験で用いた試料の全ては、アーク溶解法と熱処理により作製したインゴットを乳棒・乳鉢で粉碎して20–63 μmに整粒した粉末であり、常に新しい反応ガスを供給しながら触媒を通過してきたガスを分析する「流通系」で反応試験を行っている。実験条件等の詳細は、本誌に以前執筆した記事を含む既報を参照されたい^{(4)–(8)}。

まずは酸化反応に対する傾向を把握するため、CO酸化($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)についての触媒反応試験を行った。自動車のエンジンをはじめとする様々な燃焼器から発生する有害なCOガスや水素などの燃料中のCO不純物を除去するために重要な反応であるが、触媒の表面積が小さくても温度を上げれば反応するため、冶金学的に作製した試料でも評価し易

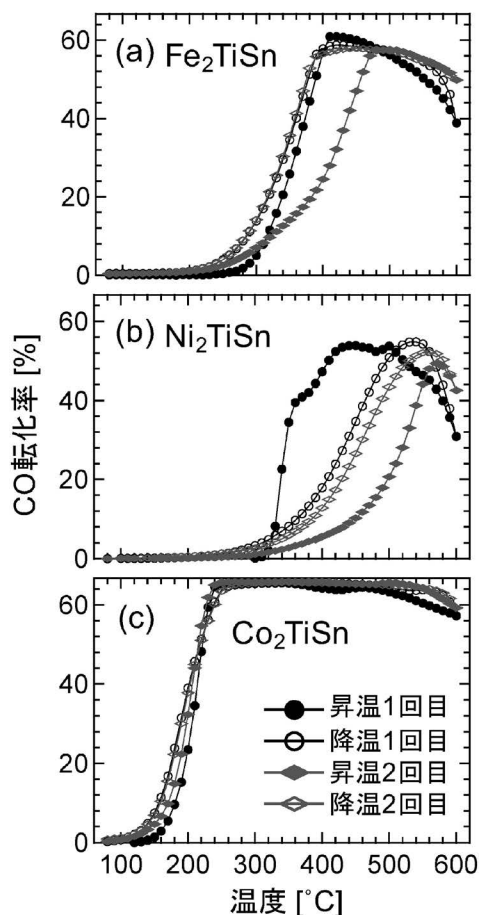


図2 (a) Fe_2TiSn , (b) Ni_2TiSn および (c) Co_2TiSn のCO酸化反応に対する触媒特性。COリッチ組成の混合ガス[1.2%CO/0.4% O_2 /98.4%He]を用いたためCO転化率(反応率)は最大66.7%。(転載許可⁽⁶⁾): <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.6b00299>; 再利用にはACSの再許可が必要)

い。12種類のホイスラー合金($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or Cu ; $\text{Y} = \text{Ti}, \text{Mn}$ or Fe ; $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$ or Sn)について触媒特性を評価したところ、 X_2TiSn , X_2TiAl および X_2MnSn においてXを変えた場合の活性の序列が、純Fe, 純Co, 純Ni および 純Cuの活性の序列と似ており、Xが主に活性を担っていることが示唆された。反応温度を昇降させた場合は、殆どの試料で図2(a), (b)のようなヒステリシスが観測された。COと O_2 の消費量の比を見積もると、特に高温において過剰に O_2 が消費、即ち試料が不可逆的に酸化されていることがわかった。一方、図2(c)に示すように Co_2TiSn は殆どヒステリシスを示さず、耐酸化性に優れていた。したがって、YとZを適切に選択することにより、活性だけでなく安定性も制御できることがわかった。

3. アルキン水素化⁽⁴⁾⁽⁶⁾

(1) スクリーニング

次に、還元反応に対する傾向を把握するため、アルキンの水素化($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (アルキン) + $a\text{H}_2 \rightarrow b\text{C}_n\text{H}_{2n}$ (アルケン) + $(a-b)/2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (アルカン))についての触媒反応試験を行った。炭化水素の水素化は石油化学産業をはじめとする様々な分野において重要であり、特に炭素数が少ないアセチレン(C_2H_2)/エチレン(C_2H_4)/エタン(C_2H_6)系とプロピレン(C_3H_4)/プロピレン(C_3H_6)/プロパン(C_3H_8)系は、常圧・常温付近において気体で異性体がプロパジエン($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$)しかなく、モデル反応として取り扱い易い。表面積が小さくても反応するため、冶金学的に作製した試料の基礎的な特性評価に適している。しかしながら、殆どのホイスラー合金は活性を示さなかった⁽⁶⁾。試験前に水素フロー下で、600°C・1hの熱処理を行っていたが、Al, Si および Tiの表面自然酸化膜を除去できなかったことが原因と考えられる。Snを含む合金ではSnが表面偏析していた可能性もある。酸化膜残留や表面偏析が生じなかったと思われる Co_2 (Mn or Fe)(Ga or Ga)が触媒活性を示した。[1% C_3H_4 /55% H_2 /44%He]混合ガスを反応ガスに用いた場合、純Feおよび純Geは活性を示さなかったにもかかわらず、 Co_2FeGe の活性は純Coよりも高かった⁽⁶⁾。金属間化合物になって形成した新しい電子状態が純Coのものよりも本反応に適していたと示唆される。

(2) 選択水素化

通常の触媒では、生成したアルケンにさらに水素が付加してアルカンとなるが、アルケンだけを選択的に得ることは工業的に重要である(選択水素化)。例えば、エチレンやプロピレンといったアルケンを重合してポリエチレンやポリプロピレンを製造する際に微量のアルキン不純物が重合を阻害するため、アルケン原料には水素を付加せずアルキン不純物だけに水素を付加する触媒反応プロセスが実施されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このような反応に対し、 Co_2MnGe および Co_2FeGe が高いアルケン選択性を示した⁽⁴⁾。図3(a1–b2)は

[0.1% C_nH_{2n-2} /10% C_nH_{2n} /40% H_2 /49.9%He]混合ガスを反応ガスに用いた場合の結果であり、アルケン選択率(生成物中のアルケンの割合)が高いことがわかる。通常の触媒は図3(c1, c2)の Co_2FeGa のように、アルキン転化率(反応率)の増大に伴い選択率が減少する。これは強く吸着したアルキンの減少に伴いアルケンが吸着できるようになるためであるが、 Co_2MnGe と Co_2FeGe では選択率の減少が見られなかった。図4はアルキンだけを反応させた場合(a1, b1, c1)とアルケンだけを反応させた場合の結果(a2, b2, c2)であり、 Co_2MnGe と Co_2FeGe はアルケンをアルカンにする能力を本質的に有していないことが明らかとなった。工業的に使用されるPd系触媒は、このようなintrinsicな選択性は有しておらず、温度、圧力、水素濃度、反応阻害剤(CO)導入などの条件を精密に制御して選択水素化を達成しているが⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、これらのホイスラー合金では如何なる条件下でも選択水素化が可能と期待できる。

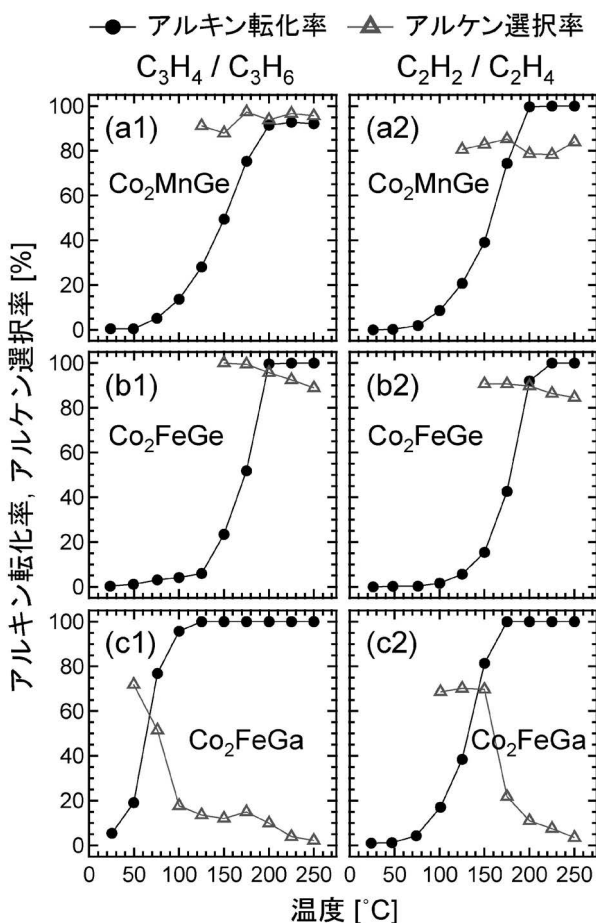


図3 (a1, a2) Co_2MnGe , (b1, b2) Co_2FeGe および (c1, c2) Co_2FeGa のアルキン選択水素化反応に対する触媒特性。(a1, b1, c1)は[0.1% C_3H_4 /10% C_3H_6 /40% H_2 /49.9%He], (a2, b2, c2)は[0.1% C_2H_2 /10% C_2H_4 /40% H_2 /49.9%He]混合ガスをを用いた反応。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

(3) 第四元素置換効果

(a) アルキン水素化特性の変化

第四元素置換効果の一例として、 Co_2FeGe のFeをMnで置換した場合とGeをGaで置換した場合の結果を図5に示す。図5(a)に示すように、置換量に応じて触媒特性が系統的に変化した。Mn置換ではアルケン選択率を維持したままアルキン反応速度が向上した。Ga置換では選択率が減少する代わりに反応速度が大幅に向上した。

(b) 電子状態変化の寄与

電子状態と触媒機能の関係においては、電子状態密度曲線におけるdバンドの平均エネルギーで定義される「dバンド中心(ϵ_d)」が重要な指標の一つとされる⁽¹¹⁾。図6に示すように、触媒金属に化学吸着した分子の反結合性軌道のエネルギー位置が触媒の ϵ_d に依存するため、 ϵ_d が低いと反結合性軌道の占有率が増えて結合が弱くなり、 ϵ_d が高いと空きが

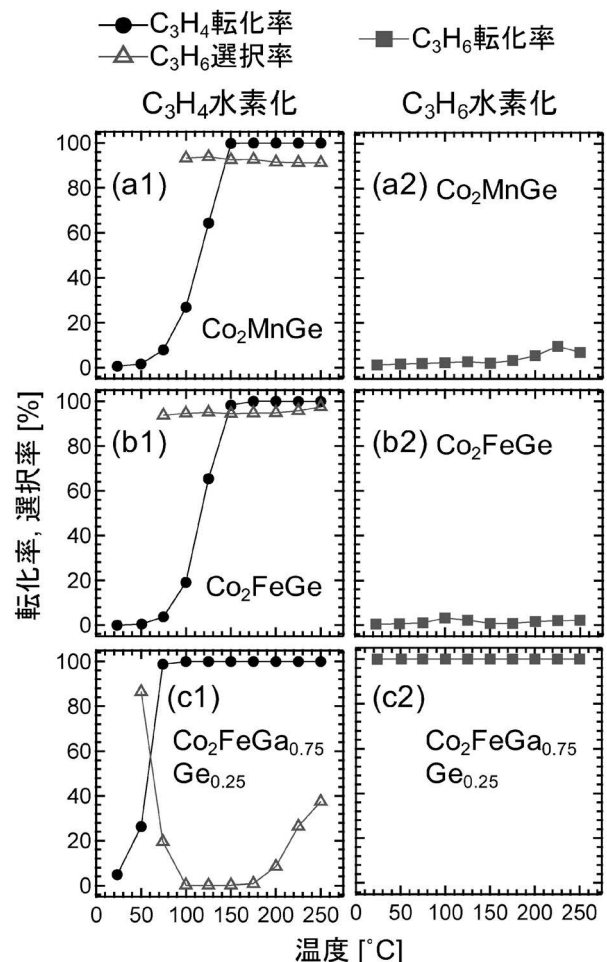


図4 (a1, a2) Co_2MnGe , (b1, b2) Co_2FeGe および (c1, c2) $Co_2FeGa_{0.75}Ge_{0.25}$ の(a1, b1, c1) C_3H_4 水素化(原料ガス: 0.1% C_3H_4 /40% H_2 /59.9%He) および(a2, b2, c2) C_3H_6 水素化(0.1% C_3H_6 /40% H_2 /59.9%He)に対する触媒特性。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

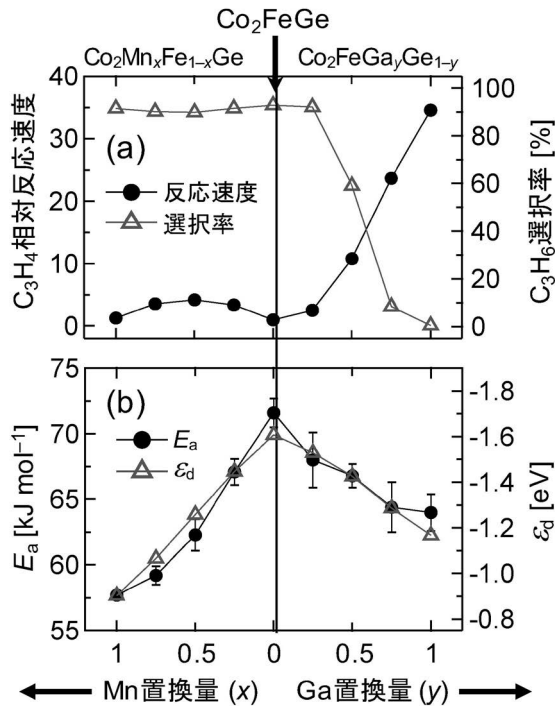


図5 [0.1% C₃H₄/40% H₂/59.9% He] を用いた反応において、Co₂FeGe の Fe を Mn で置換した場合(左)と Ge を Ga で置換した場合(右)の触媒特性変化。(a) 50°C における C₃H₄ 反応速度の Co₂FeGe を基準とした相対値および 200°C における C₃H₆ 選択率、(b) 見かけの活性化エネルギー (E_a) およびバルクを仮定して計算した *d* バンド中心 (ε_d)。 (文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

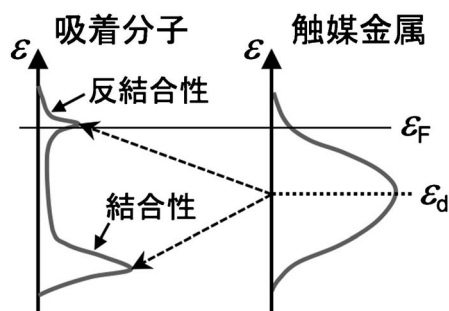


図6 触媒金属とその表面に吸着した分子の電子状態密度曲線の模式図。ε_F: フェルミ準位。

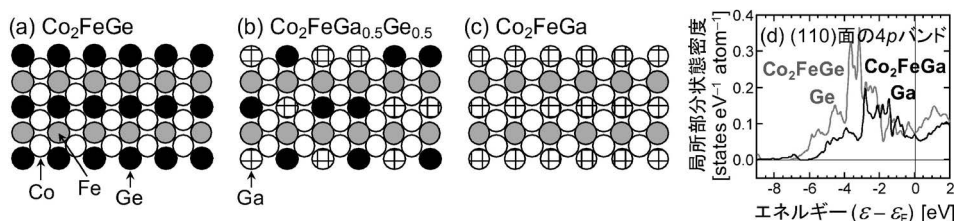


図7 (a) Co₂FeGe, (b) Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5}, (c) Co₂FeGa の(110)面の模式図, (d) Co₂FeGe と Co₂FeGa の(110)面について計算した Ge および Ga の 4*p* バンドの部分状態密度曲線。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

増えて結合が強くなる。したがって、吸着エネルギーや活性化エネルギーが ε_d に依存し、触媒特性が変化する。実際、第四元素置換した試料の見かけの活性化エネルギー (E_a) も ε_d に依存して変化した(図 5(b))。E_a と ε_d がこれほど良く相関しているデータは他に見たことがなく、電子状態を微制御できるホイスラー合金だからこそ得られた結果であり、触媒機能チューニングが可能なが示された。また、*d* バンド中心という概念がざっくりとしているように、電子状態と触媒機能の関係は詳しく解明されていないが、ホイスラー合金の電子状態微制御性を利用すれば、詳細を明らかにしていけると考えている。

Mn 置換した場合、E_a は単調に減少したのに反応速度は単調増加しなかった原因は未解明であるが、素過程におけるエンタルピー変化とエントロピー変化の補償効果や ε_d 以外の電子状態因子が寄与している可能性があり、解明に取り組んでいる。

(c) 表面元素種変化の寄与

Ga 置換した場合はアルケン選択性が大きく低下した一方で反応速度が大きく増大した。したがって、Ga と Ge の違いが選択性を左右すると考えられる。Pd 系実用触媒においては、析出炭素種などに囲まれた狭い活性サイトが形成され、サイズが小さなアルキンは吸着できるがサイズが大きなアルケンには吸着し難くなるため選択性が発現すると考えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。そこで、Ge は炭化水素種を吸着できないが Ga はできると考えれば Ga 置換効果を説明できる。図 7 に示すように、Co₂FeGe では Co と Fe から成る吸着可能サイトが吸着能を持たない Ge の存在によって狭められているが (a), Ge が吸着能を持つ Ga に置き換わることで吸着可能サイトが広がり (Co-Fe-Ga のようなサイトも形成) (b, c), アルケンが吸着し易くなる。実際、図 7(d) に示すように、Ga の方が Ge よりも *p* バンドのエネルギーが高く、分子吸着能が高いことが *d* バンド中心理論から類推される。また、Ga 置換により、単純に吸着可能サイトの数が増えるため、選択性が低下した一方で表面積当たりの反応速度が向上したと考えられる。このように、全体の電子状態変化だけでなく、表面露出元素を別の元素に置き換えること自体の直接的効果により触媒機能を制御できることがわかった。これは他分野には無い触媒ならではの効果であり、ホイスラー合金の可能性がさらに広がった。

4. メタノール水蒸気改質⁽⁷⁾

水素エネルギー社会においては、水素を高密度に貯蔵、安全に輸送して取り出す必要がある。その候補の一つがメタノールとして水素を貯蔵・輸送し、水蒸気改質($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$)により取り出す方法である。金属間化合物触媒を本反応に適用した研究例は多く⁽¹⁾⁻⁽³⁾、ホイスラー合金の触媒特性も調べてみることにした。

14種類の合金について反応試験を行った結果、図8(a)の Co_2MnGe のように、多くの合金は 500°C 以上の高温でなければ H_2 を生成しなかった。図8(b)の Cu_2TiAl のように 600°C でも全く反応しない合金もあった。活性を示した合金の殆どは図9のような微粒子析出などの構造変化を起こしていた。多くの場合、特に8-10族金属触媒では、反応の最初のステップはメタノールの分解($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$)とされるが、この反応は粒径が小さいほど表面積当たりの反応速度が高い、即ち粒径が大きくなると反応速度が大幅に低下する「構造敏感反応」であるため、 $20\text{--}63\ \mu\text{m}$ の粉末では反応せず、微粒子析出などにより活性が発現したものと思われる。特に Ni_2TiAl では微粒子析出が顕著であり(図9(a))、図8(c)のように高温で高い活性を発現し、温度を 400°C に下げても昇温時に比べて高い活性を維持した。 Ni_3Al を触媒に用いたメタノール分解の研究では、Alの選択酸化を通じたNi微粒子の析出が報告されている⁽¹²⁾。 Ni_2TiAl も同様と考えたが、こちらでは表1に示す表面組成の変化が示唆するようにTiが選択的に酸化されていた。 Co_2TiAl も同様の触媒特性と微粒子析出を示した。一方、同じく X_2TiAl 系の Cu_2TiAl ではCu微粒子が析出しなかったため活性が発現しなかった。表2に示すように、酸化による自由エネルギー変化(ΔG°)は、CoとNiは殆ど同程度であるが、Cuは比較的差があるため、酸化による構造変化の挙動が異なると考えている。 Co_2MnSn と Ni_2MnSn 、 Co_2TiSn と Ni_2TiSn の構造変化もそれぞれ似ていたが、 Fe_2TiSn は $(\text{Co or Ni})_2\text{TiSn}$ とは全く異なる挙動を示した。Feの酸化による ΔG° もCoおよびNiとは比較的差があるためと考えられる。したがって、

構成元素の酸化を通じた微粒子析出などの構造変化は、構成元素の被酸化性のバランスによって傾向が決まることが示唆された。以上の結果を踏まえ、 Ni_2TiAl について触媒反応前に $[1\%\text{O}_2/99\%\text{He}]$ ガスフロー下で $500^\circ\text{C} \cdot 1\text{h}$ の熱処理を行ったところ、微粒子析出が促進され(図9(b))、活性を大幅に向上することができた(図8(d))。 Co_2TiAl も同様の結果を示した。

しかしながら、多くの合金における H_2 以外の主生成物はCOであり、殆どメタノールの分解だけが生じていた。一方、

(a) O_2 前処理無し (b) O_2 前処理有り

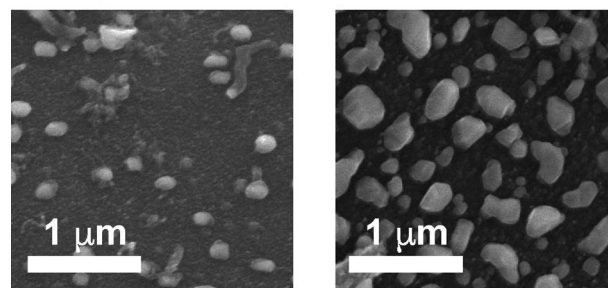


図9 Ni_2TiAl 触媒のメタノール水蒸気改質反応試験後の走査電子顕微鏡像。(a) O_2 前処理無し、(b) O_2 前処理有り。

表1 メタノール水蒸気改質反応試験前後の触媒試料の表面組成[%](金属成分のみ)。X線光電子分光による半定量解析値。(転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

合金	状態	X	Y	Z
Co_2MnGe	反応前	51	43	6
	反応後	0	100	0
Cu_2TiAl	反応前	13	11	76
	反応後	4	41	56
Ni_2TiAl	反応前	8	19	74
	反応後	13	36	51
	O_2 処理・反応後	55	31	17

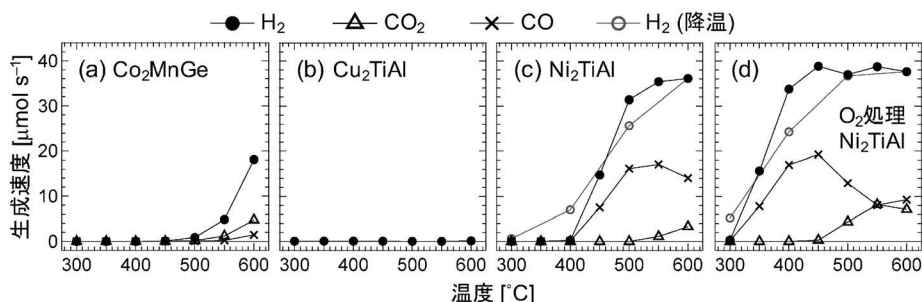


図8 (a) Co_2MnGe 、(b) Cu_2TiAl 、(c) Ni_2TiAl および (d) O_2 前処理した Ni_2TiAl のメタノール水蒸気改質反応に対する触媒特性(ガス種の生成速度)。モル比 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$ の混合液体原料を約 $0.07\ \text{g min}^{-1}$ で導入し加熱気化して反応させた。(c)および(d)については降温時の H_2 生成速度もプロットした。(転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

表2 400°Cにおける酸化物の標準生成自由エネルギー (ΔG°) [kJ (O₂ 1 mol)⁻¹]. (転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

元 素	酸化物	ΔG°
Fe	Fe ₃ O ₄	-444
Co	CoO	-373
Ni	NiO	-355
Cu	Cu ₂ O	-239
Ti	TiO ₂ (ルチル)	-821
Mn	MnO	-665
Al	Al ₂ O ₃ (α)	-976
Ge	GeO ₂ (六方晶)	-437
Sn	SnO ₂	-442

Mnを含む合金の全ては、図8(a)のCo₂MnGeのように主にCO₂を生成した。これらの全てにおいて、水性ガスシフト反応(CO + H₂O → H₂ + CO₂)を促進するMnOが反応試験中に形成され、トータルで水蒸気改質が達成されていることが明らかとなった。このように、構成元素の組み合わせによって主に酸化を通じた多種多様な構造変化が観察された。この性質を利用すれば、ホイスラー合金を前駆体として複数の相から成る複合機能触媒を開発できる可能性がある。ホイスラー合金に限らず金属間化合物を前駆体に用いる場合、三元以上の多元系でも構成元素が原子レベルで均一に配列しているため、処理後の状態にムラができにくいことが期待される。

5. お わ り に

本稿で紹介した以外にも2-プロパノールの脱水素およびCOのメタン化反応に対する研究も進めている⁽¹³⁾。また、メチルシクロヘキサシラン(MCH)の脱水素とその逆反応であるトルエンの水素化についても調べたが、全く反応が進行しなかった。これら六員環を持つ分子は安定性が高く、特にMCH脱水素を十分に進行できるのはPt系ナノ粒子くらいである。したがって、20–63 μmの粉末(表面積0.1 m² g⁻¹程度)で反応を起こすのは困難だったものと考えている。MCH脱水素は極端な例であるが、同様に安定なN₂の三重結合を切断しなければならないアンモニア合成であっても、優れた金属間化合物触媒(LaCoSi, LaRuSi)であれば表面積1 m² g⁻¹程度の粉末で高い活性が得られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。金属間化合物は一般に脆いため、ボールミルを用いれば表面積1 m² g⁻¹以上に容易に粉碎できる。したがって、反応原料が極端に安定な分子でなければ、大抵の反応に対して冶金学的手法によるスクリーニングが可能と考えている。

スクリーニングにより優れた触媒を発見した場合、実用化のためには比表面積を大きくしなければならない。一般的な形態は担持ナノ粒子であり、三元金属間化合物の合成は困難と先述したが、あくまで「条件出しが大変」なだけで不可能ではない。担持型を用いてスクリーニングするのは現実的でないが、開発したい系が明確に決まっている場合、「頑張れ

ば」合成できるだろう。事実、Co₂FeGaおよびCu₂NiSnについては、L2₁構造で異相が少なく粒径とその分布が十分に小さい担持ナノ粒子が合成されている^{(16)–(21)}。これまでは、三元金属間化合物のナノ粒子を作っても明確な応用先が無かったため試み自体が少ないだけで⁽⁵⁾⁽²⁰⁾、今後は触媒としての研究開発が増えていくと期待している。

筆者が本研究に着手したのは2014年であるが、殆ど同時にNi₂MnGaとCo₂CrGeによるアンモニア分解の理論研究⁽²²⁾と担持ホイスラー触媒の開発スクリーニング⁽²³⁾が試みられていたようである⁽⁵⁾。BASFによる後者は良質な試料が得られていなかったが、後にCu₂NiSnを合成している⁽²¹⁾。最近では、Ni₂FeGaによるメタノール合成⁽²⁴⁾およびCo₂CrGe⁽²⁵⁾によるアンモニア分解の実験研究が報告されている。他の三元系でも、RTX系(R:希土類, T:遷移金属, X:pブロック元素)で上述のアンモニア合成触媒が最近発見されており⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、ホイスラー合金を含む三元金属間化合物において、今後多くの新規触媒が発見・開発されていくと期待している。

本研究を遂行するにあたって、研究環境と貴重な助言を提供いただき、議論してくださいました東北大学多元物質科学研究所の蔡安邦教授(2019年5月25日逝去)ならびに亀岡聡准教授に深く感謝を申し上げます。また、3.(3)(b)の電子状態計算は鹿児島大学の藤井伸平教授に実施していただき、研究の一部は服部報公会、岩谷直治記念財団、野口研究所、東北大学領域創成研究プログラム、科研費基盤研究(B)(19H02452)による支援により行われました。厚く御礼申し上げます。なお、本稿を部分的に基にして、他雑誌掲載の英文総説⁽²⁶⁾の一部を執筆したことを明記しておく。

文 献

- (1) A. P. Tsai, S. Kameoka and Y. Ishii: J. Phys. Soc. Jpn., **73** (2004), 3270–3273.
- (2) A. P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda and Y. Ishii: Acc. Chem. Res., **50**(2017), 2879–2885.
- (3) S. Furukawa and T. Komatsu: ACS Catal., **7**(2017), 735–765.
- (4) T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda and A.-P. Tsai: Sci. Adv., **4**(2018), eaat6063.
- (5) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: Sci. Technol. Adv. Mater., **20**(2019), 445–455.
- (6) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: ACS Omega, **2**(2017), 147–153.
- (7) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: ACS Omega, **4**(2019), 21666–21674.
- (8) 小嶋隆幸: まてりあ, **57**(2018), 224–229.
- (9) A. Borodziński and G. C. Bond: Catal. Rev., **48**(2006), 91–144.
- (10) A. Borodziński and G. C. Bond: Catal. Rev., **50**(2008), 379–469.
- (11) J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt and T. Bligaard: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **108**(2011), 937–943.
- (12) D. H. Chun, Y. Xu, M. Demura, K. Kishida, D. M. Wee and T. Hirano: J. Catal., **243**(2006), 99–107.
- (13) 黄金崎琢也, 小嶋隆幸, 亀岡聡, 蔡安邦: 日本金属学会秋期講演大会概要集(2019), 129.
- (14) Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T.-N. Ye, J. Li, Y.

化学的水素貯蔵放出を駆動する PdAg 合金ナノ粒子触媒

森 浩亮¹⁾ 増田 晋也²⁾ 山下 弘巳³⁾

1. はじめに

金属ナノ粒子の物理化学的性質を制御する方法として、サイズ・構造制御、金属-酸化物担体の接合界面の利用、機能有機物質による表面改質に加え、合金化も重要な手法の一つであり精力的な研究がなされている。合金ナノ粒子は金属ナノ粒子特有の量子サイズ効果はもとより、貴金属使用量の低減や反応中での凝集の抑制など触媒として優れた性能を發揮する。特に、固溶体合金、コアシェル型合金などの構造も制御することで、いわゆる電子的配位子効果や、幾何学的協奏効果といった合金ナノ粒子特有の触媒機能を制御することができる。昨今の合成手法、構造解析技術、ならびに計算科学の飛躍的な発展により原子レベルでの活性点構造の制御が可能になってきている。

近年、液体状態の水素化物という安定なたちで高密度の水素を安全に貯蔵し、時間や空間を超えて需要先へ届け、必要に応じて高効率に水素を供給する化学的水素貯蔵発生システムの発展に期待が寄せられている。本稿では、水素エネルギーキャリアとしてギ酸(HCOOH)をターゲットとし、ギ酸の合成・分解を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒を紹介する。パラジウムと銀は面心立方格子構造(fcc)をもつ元素であり、その合金は全率固溶をなすため組成の異なる合金、単一金属との間の幾何学的構造の差異を考慮する必要がない。したがって理論計算からのアプローチもしやすく系統的な実験結果と合わせることで触媒設計指が提案できる。

2. ギ酸からの水素生成における塩基性カーボン担持 PdAg 合金ナノ粒子触媒

ギ酸を利用した水素発生システムの実用化には、低温でギ酸からの水素生成反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$; $\Delta G = -48.4 \text{ kJ}$

mol^{-1})を駆動する高活性かつ長寿命な脱水素触媒の開発が鍵となる。また、副反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$; $\Delta G = -28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)により生じた一酸化炭素は活性を著しく低下させるだけでなく、燃料電池の白金電極をも被毒する作用をもつため、濃度を10 ppm以下に抑制する高い選択性も求められる。

著者らは、弱塩基性フェニルアミンで表面修飾したメソポーラスカーボンを担体に用い、PdとAgの前駆体を NaBH_4 により同時還元して調製した合金触媒(PdAg/amine-

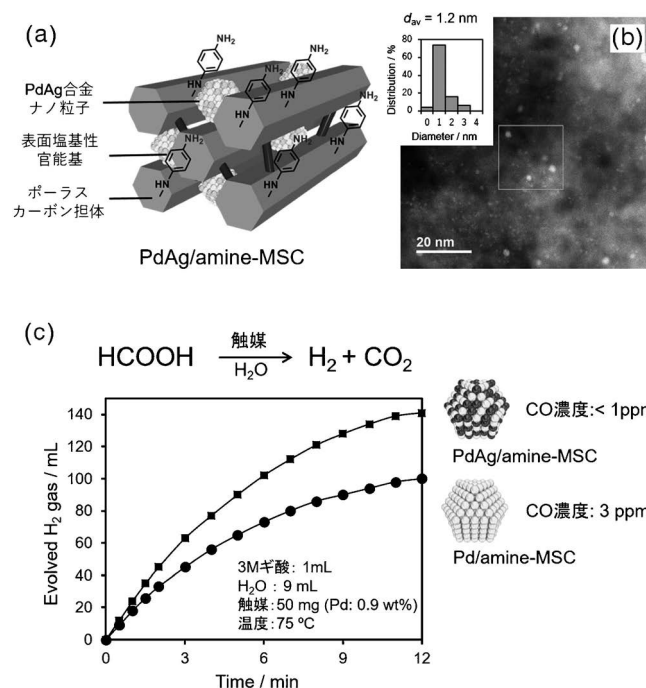


図1 (a) PdAg/amine-MSCの模式図, (b) HAADF-STEM像と粒子径分布, (c) ギ酸からの水素生成反応の経時変化。

* 大阪大学大学院工学研究科; 1) 准教授 2) 博士後期課程2年 3) 教授(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
 Chemical Hydrogen Storage and Release Driven by PdAg Alloy Nanoparticle Catalysts; Kohsuke Mori, Shinya Masuda and Hiromi Yamashita (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
 Keywords: catalyst, alloy, hydrogen carrier, formic acid
 2020年1月23日受理[doi:10.2320/materia.59.361]

MSC, 図1(a)がギ酸からの水素生成反応にターンオーバー頻度(TOF) = 5638 h⁻¹という超高活性を示すことを見出している⁽¹⁾. PdAg 触媒の HAADF-STEM 像から, 平均粒子径 1.2 nm の微細かつ均一なナノ粒子の生成を確認した(図1(b)). XAFS, XPS 等の結果から, コアシェル構造ではなく Pd と Ag がランダムに混合した PdAg 合金として存在していることが分かった.

ギ酸からの水素生成反応に Ag のみでは全く反応しないが, Pd と合金化することで Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上する(図1(c)). また, Pd 触媒および Ag 触媒の物理混合では活性の向上が見られないことから, 合金化による相乗効果が発現していると言える. また本反応系では, 副反応(HCOOH → H₂O + CO)により生成する CO を常に 1 ppm 以下に抑制することができることから十分実用化に対応可能である.

ギ酸からの水素生成反応は, HCOOH の O-H 結合の解離による Pd-formate 種の生成(step 1), 異性化反応(step 2), それに続く C-H 結合の解離による Pd-H の生成と CO₂ の発生(step 3), ならびに H₂ の生成(step 4)により進行する(図2). 担体上の弱塩基性フェニルアミン基は, プロトンの引き抜きによるギ酸 O-H 結合の解離ならびに, 水素の脱離を促進するという重要な役割を果たしていることを DFT 計算から明らかにした(図2)⁽²⁾⁽³⁾. ギ酸分子は塩基性官能基と水素結合を形成して酸塩基複合体 HCOO⁻⋯H⁺N(CH₃)₂ となり, 触媒表面に吸着する. 酸塩基複合体の Pd(111) 表面への吸着エネルギー(*E*_{ad})は 15.5 kcal/mol であり, ギ酸のみの吸着エネルギー(5.8 kcal/mol)よりもかなり大きい. すなわち, 塩基性官能基の存在によりギ酸が Pd 表面に安定に存在する. 一方で, それに続く異性化反応, formate 種生成ステップに要する活性化エネルギー(*E*_a)は, ギ酸のみでは 11.9 kcal/mol とかなり大きいものに対して, 酸塩基複合体

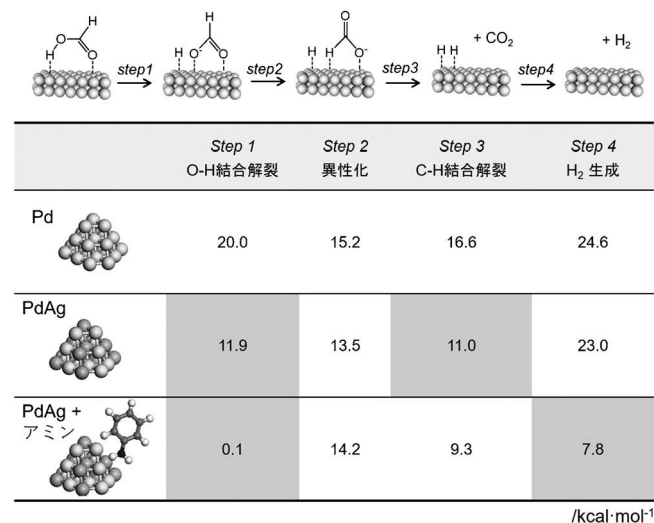


図2 ギ酸からの水素生成反応の推定反応機構と, DFT 計算により求めた各素過程の活性化エネルギー.

では複合体が形成された時点でギ酸のプロトンは塩基側に移動し O-H 結合は既に切断されており, formate 種生成のための活性化障壁は殆ど無いことが示された.

一方, XPS 測定において, 合金ナノ粒子では, Pd 単体に比べて Pd3d 由来のピークが低結合エネルギー側に観測された. すなわち, 電気陰性度の低い Ag から Pd に電子移動が起こり, 電子的配位子効果で電子リッチな Pd 種が生成しているといえる. このような Pd 種は Pd-formate(ギ酸塩)種からの C-H 結合の解離を促進していると考えられる. 実際 DFT 計算において Pd 担体では, *E*_a = 16.6 kcal/mol であるのに対して, PdAg では 11.0 kcal/mol になった. 本結果は HCOOH, DCOOH を用いた同位体実験においても支持される.

3. PdAg 合金触媒の表面塩基性制御による重水素の選択合成

多孔質カーボンに代わり, 塩基性官能基で表面を修飾したメソポーラスシリカ担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒もギ酸から水素を製造する優れた金属触媒となる⁽⁴⁾. さらに, ギ酸の脱水素反応を重水(D₂O)中で行うと, 水素の同位体化合物である高価な重水素ガス(D₂およびHD)が式(1)ならびに(2)に従い, 高効率で生成することを発見した⁽⁵⁾. これらは化学・生物学の実験研究用試薬として, ま

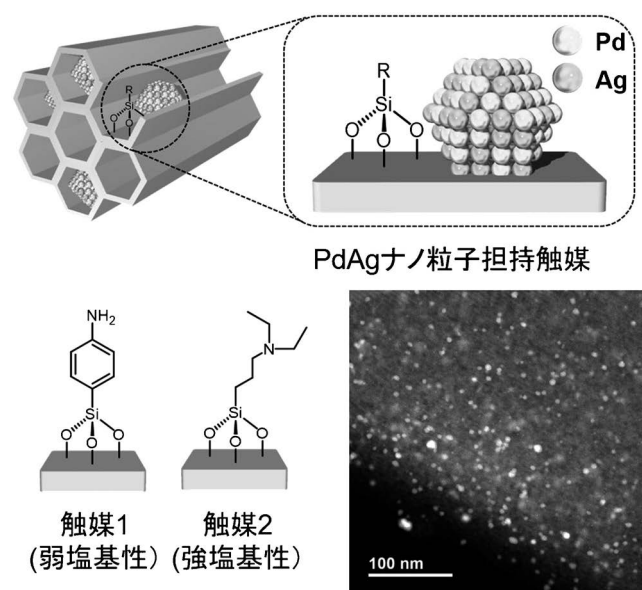


図3 重水素ガス合成用 PdAg 合金ナノ粒子担持塩基性修飾メソポーラスシリカ触媒の模式図と HAADF-STEM 像.

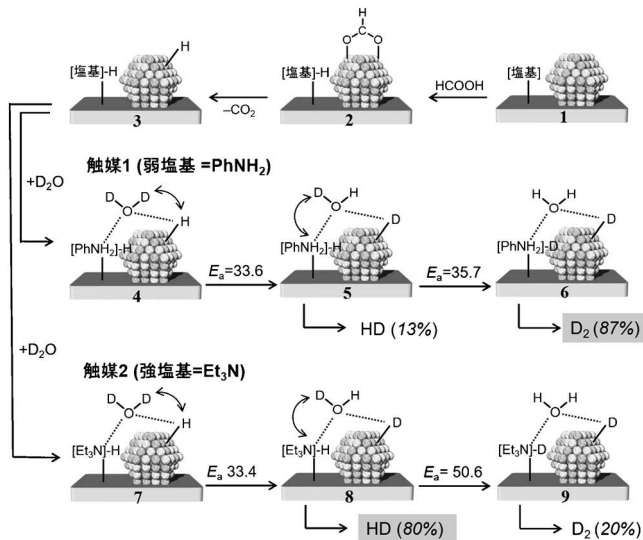


図4 重水素ガス生成メカニズム．図中の E_a はDFTにより得た活性化エネルギー($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)．

た、半導体、光ファイバーなどの製造工程でも使用される高価な特殊ガスである．興味深いことに、表面の塩基性を変えるだけで重水素ガスを任意に作り分けることができる(図3)．特に、弱塩基性フェニルアミン基を修飾した触媒1では、 D_2 ガスが87%の選択性で得られ、強塩基性トリエチルアミン基で修飾した触媒2ではHDガスの選択性が80%に達する．作り分け成功の鍵は、触媒表面上でのH-D交換反応を塩基性の違いを利用して制御できた点にある(図4)．弱塩基性触媒1上では、ギ酸とPdAg合金ナノ粒子上でのformate種の生成、 CO_2 脱離を経て4の中間体が D_2O 溶媒中では生成するが、PdAg合金ナノ粒子上でのH-D交換反応、弱塩基性フェニルアミン基上でのH-D交換反応に要する E_a は同程度であるため両反応が同時進行し、中間体6からの D_2 ガス生成が選択的に起こる．一方、弱塩基性触媒2を用いると、金属ナノ粒子上でのH-D交換反応に要する E_a に対して、強塩基性トリエチルアミン基上でのH-D交換反応に必要なエネルギーが高く、中間体8から9の反応は抑制されHDガスが選択的に生成する．

4. ギ酸脱水素反応における量子トンネル効果

物質を粒子として扱う古典力学では、化学反応が進行するためには反応物がポテンシャル障壁を乗り越えるエネルギーが必要である．すなわちアレニウスの式に従い、熱を加えれば反応が加速するが、これとは異なり電子や質量の軽いH原子では波動性が顕著であるため、熱力学とは関係なく量子トンネル効果によってポテンシャル障壁を透過して化学反応が進む場合がある．これまで電子伝達系、酵素、種々の有機化学反応などにおいて量子トンネル効果が確認されている．物質の波動性は質量に反比例するため重水素原子(D)は水素原子(H)に比べ障壁を透過しにくく、大きな同位体効果が観

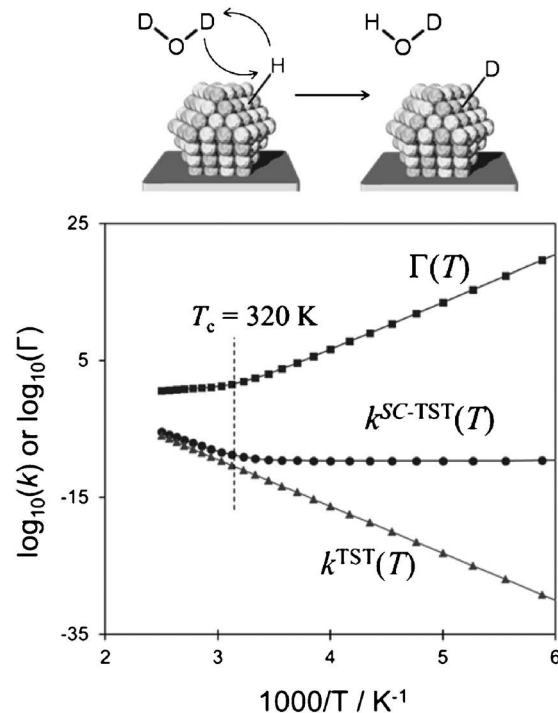


図5 PdAg金属ナノ粒子上でのH-D交換反応に関して計算した $k^{\text{TST}}(T)$ 、 $\Gamma(T)$ 、 $k^{\text{SC-TST}}(T)$ ．

測できる．実際、ギ酸からの水素生成反応における反応速度の温度依存性を測定したところ、水素のトンネル効果の条件($E_a(\text{D}) - E_a(\text{H}) > 1.2 \text{ kcal/mol}$, $A_{\text{H}}/A_{\text{D}} \ll 1$, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 9 @ 293 \text{ K}$, E_a : 活性化エネルギー, A : 頻度因子, k : 速度定数)を満たすことが分かった．

さらに修正された遷移状態理論 Semi-classically-corrected Transition State Theory(SC-TST)を用いて、量子トンネル効果の理論的考察を行った(図5)．古典的な遷移状態理論ではアレニウスプロットで示されるように、温度の上昇とともに反応速度が上昇する($k^{\text{TST}}(T)$)．これにトンネル効果補正係数($\Gamma(T)$)を考慮すると、トンネル効果を考慮した反応速度、半古典的遷移状態理論($k^{\text{SC-TST}}(T)$)が得られる．ここで、傾きが大きく変わる温度が交差温度クロスオーバー温度(T_c)であり、これより高温ではトンネル効果の寄与は小さく、これより低温では大きくなる．

本研究では、PdAg金属表面上でのH-D交換反応、強塩基、弱塩基サイトでのH-D交換反応、強塩基、弱塩基サイト隣接したPdAg金属表面上でのH-D交換反応などの各素反応における T_c を求めたところ、PdAg金属ナノ粒子上でのH-D交換反応で $T_c = 320 \text{ K}$ と最も高く、本ステップでトンネル効果が顕著に発現していることが示された．

5. PdAg合金ナノ粒子担持 TiO_2 触媒による二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応

ギ酸は工業的には主に酢酸の副生成物として生産されているが、再生可能な水素エネルギーキャリアとして利用するた

めには、脱水素反応用触媒の開発はもとより、逆反応の二酸化炭素の水素化により合成するプロセス ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) も開発する必要がある。

触媒スクリーニングの結果、PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン (PdAg/TiO₂) が有効であった⁽⁶⁾。本反応における触媒設計指針を構築するため、表面組成制御を行ったコアシェル型合金ナノ粒子を調製した。Pd と Ag は全率固溶型のため同時還元で調製した PdAg/TiO₂ では固溶体合金を形成するが (図 6(a))、金属前駆体の逐次的な還元により、表面に Ag 原子が多く存在する Pd@Ag/TiO₂ (図 6(b))、ならびに Pd 原子が多く存在する Ag@Pd/TiO₂ (図 6(c)) が調製できる。いずれの合金ナノ粒子においても平均粒子径は 4 nm 程度である。また EDX ライン分析より想定した合金ナノ粒子が形成していることを確認した。

各試料について CO 吸着 FT-IR 測定を行った (図 7(a))。Pd/TiO₂ (平均粒子径 4 nm) では 2079 cm⁻¹ および 1948 cm⁻¹ 付近にそれぞれ直鎖型ならびに二架橋型 CO の伸縮振動に帰属されるピークが確認された。一方、Ag との合金化で表面 Pd 種の割合が減少するにつれ二架橋型 CO 由来のピークは減少し直鎖型 CO が支配的となった。すなわち Pd@Ag/TiO₂ などでは、Pd-Pd アンサンブルサイトは消失し、殆どの Pd 原子は Ag 原子に囲まれ孤立した状態にある。また、直鎖型 CO に由来するピークは表面に占める Ag 原子の

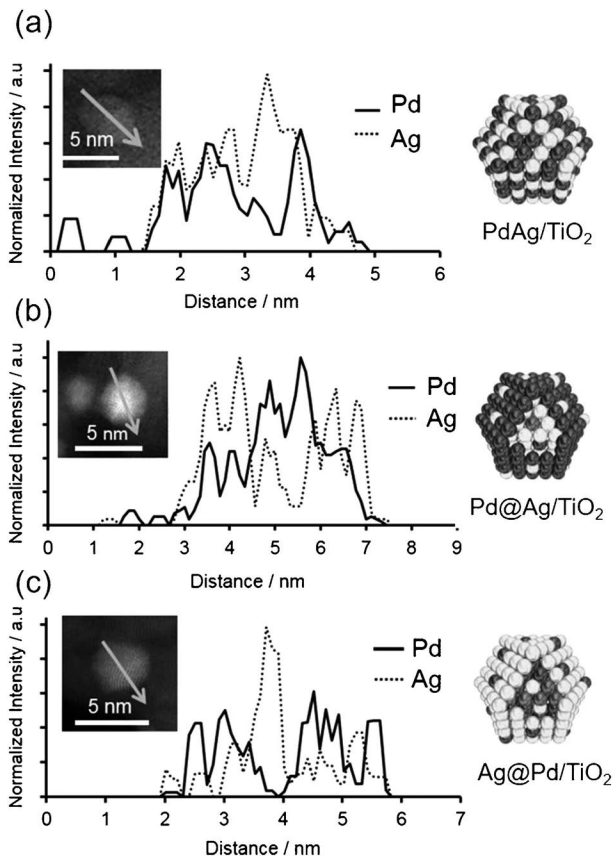


図 6 表面組成制御した各種 PdAg 合金ナノ粒子担持 TiO₂ 触媒の EDX ライン分析。

割合が増えるにつれ低波数シフトした。以上の結果は、合金化により電気陰性度の低い Ag から Pd に電子移動が起こり、Ag の電子供与的促進効果で電氣的に陰性な Pd が生成していることを示している。

各試料を用いてギ酸生成を行ったところ Pd@Ag/TiO₂ が最も高い活性を示し、表面 Pd あたりのターンオーバーナンバー (TON) は 24 時間にて約 14,800 に達した。また、Pd の電子状態と表面 Pd 原子当たりの触媒活性 (TON) には良い相関関係が見られた。前述したように、平均粒子径はいずれも 4 nm であり大きな差はない。つまり、Pd 原子の電子状態が本反応を支配する最も重要な因子であると考えられる。

CO₂ の水素化反応によるギ酸合成反応は、金属ナノ粒子上での水素解裂 (step 1)、HCO₃⁻ 種の吸着 (step 2)、水素原子の炭素原子への攻撃 (step 3)、水素原子の酸素原子への攻撃 (step 4)、生成物の脱離 (step 5) により進行する (図 8)。塩基性条件下のため気相 CO₂ は水溶液中にて HCO₃⁻ となり反応していると考えられるが、¹³CO₂ を用いた同位体実験において H¹³COO⁻ の生成を確認したことからギ酸の炭素源は確かに CO₂ に由来している。

Pd との合金化による促進効果は DFT 計算からも明らかとなった。ナノ粒子のモデルとして Pd₂₂, Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ クラスタの 3 つを用いた。Step 1 の水素解裂に要する E_a は、Pd₂₂ では 13.9 kcal/mol であり、Pd₁₁Ag₁₁ (E_a = 11.9 kcal/mol), Pd₆Ag₁₆ (E_a = 11.0 kcal/mol) とほぼ同じである。これらの値は Ag₂₂ クラスタの 39.0 kcal/mol に比べかなり小さく、Ag との合金化においても高い水素解裂能を維持していることが示された。一方で、解裂した水素原子が HCO₃⁻ の炭素に攻撃する step 3 に要する E_a は、Pd₂₂ では 77.4 kcal/mol であるのに対して、Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ ではそれぞれ 58.7, 46.2 kcal/mol であり Ag 原子の存在により大きく低下した。以上の結果より本反応の律速段階は step 3 であり、Ag との合金化で促進され、Ag 過剰の表面が効果

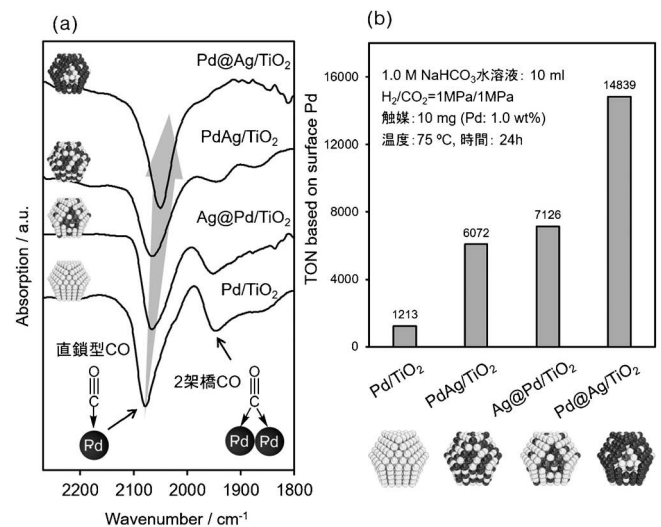


図 7 (a) CO 分子を吸着させた FT-IR スペクトルと (b) CO₂ の水素化によるギ酸合成反応結果。

6. おわりに

本稿ではギ酸の合成・分解を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒を紹介した。著者らは他にもPdAu, PdCu, PdCo, PdCuCrなどの多元系合金ナノ粒子触媒を開発しその特異な合金効果を明らかにしている⁽⁷⁾。さらに最近では状態図上で固溶相を形成しないRuNi, RhCuなどの非平衡固溶体合金ナノ粒子の簡便な合成法も見出している⁽⁸⁾。今後、資源、エネルギー、環境の制約が厳しくなる世界的状況の中で、新触媒への期待はますます強くなっている。これら問題を克服するには既存触媒の改良ではなく、新材料の創製が不可欠である。構造、組成が無限の合金ナノ粒子は、既存の金属触媒では成しえない反応の達成や、新たな知見・概念の創出を秘めている。

文 献

- (1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura and H. Yamashita: ACS Catal., **8**(2018), 2277–2285.
- (2) K. Mori, M. Dojo and H. Yamashita: ACS Catal., **3**(2013), 1114–1119.
- (3) K. Mori, H. Tanaka, M. Dojo, K. Yoshizawa and H. Yamashita: Chem. Eur. J., **21**(2015), 12085–12092.
- (4) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che and H. Yamashita: Chem. Commun., **53**(2017), 4677–4680.
- (5) K. Mori, Y. Futamura, S. Masuda, H. Kobayashi and H. Yamashita: Nat. Commun., **10**(2019), 4094–4104.
- (6) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi and H. Yamashita: J. Am. Chem. Soc., **140**(2018), 8902–8909.
- (7) K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki and H. Yamashita: ChemCatChem, **9**(2017), 3456–3462.
- (8) K. Mori, K. Miyawaki and H. Yamashita: ACS Catal., **6**(2016), 3128–3135.

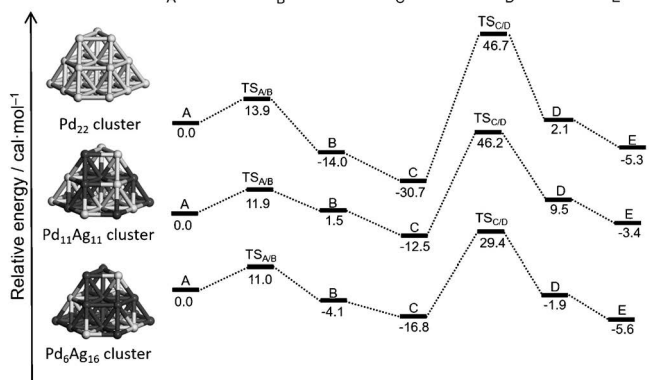


図8 CO₂の水素化によるギ酸合成反応の推定反応機構と、DFT計算により求めた反応エネルギーダイアグラム(kcal mol⁻¹)。

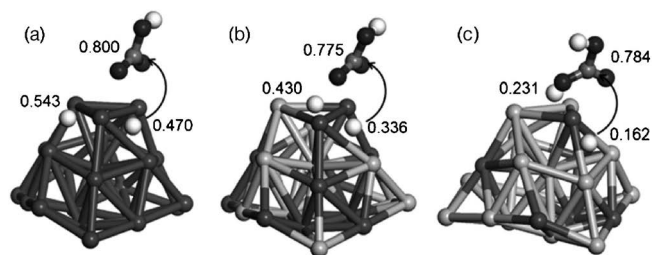


図9 各クラスターモデルの中間体CにおけるMulliken原子電荷(a) Pd₂₂, (b) Pd₁₁Ag₁₁, (c) Pd₆Ag₁₁。

的であると言える。

さらにAgの電子供与的促進効果を明らかにするため、DFT計算により求めた中間体Cの各元素のMulliken atomic chargeを図9に示す。水素の解裂に関わるPdの電荷はPd₂₂では-0.115であるのに対して、Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ではそれぞれ-0.168, -0.216と減少し、表面のAgの割合が増えるにつれ陰性になった。この結果はFT-IRの実験結果とよく一致する。また、Pd原子の電荷の減少に伴い解裂した水素原子の電荷も減少した。一方で吸着したHCO₃⁻の炭素の電荷に大きな差は観測されず、いずれのクラスターモデルにおいても正の値を示した。以上の結果より、Pd単体では静電的反発力のためstep 3の活性化障壁が大きくなるのに対して、電気的陰性の増加したPdAgでは本ステップが促進されると考察した。

★★

森 浩亮

2003年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了

同年 カリフォルニア大学バークレー校博士研究員(日本学術振興会特別研究員PD)

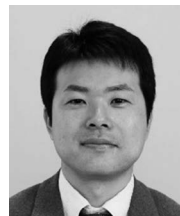
2005年 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教

2011年より現職, 2012年より京都大学触媒電池元素戦略ユニット(ESICB)拠点准教授兼任

専門分野: 触媒科学

©金属ナノ粒子触媒, 金属固定化触媒, 光触媒の新規設計・開発, およびエネルギー・物質変換, 環境浄化プロセスへの応用に従事。

★★



森 浩亮



増田晋也



山下弘巳

金属間化合物を用いた触媒反応場の精密設計

古川 森也*

1. はじめに

触媒反応においては、対象となる反応ごとに最適な触媒元素は異なる。例えば、アンモニア合成には Ru や Fe, NO_x還元(排ガス浄化)には Rh, アルカン脱水素や酸素還元(燃料電池の正極反応)には Pt といった具合に、最も高い触媒活性を示す元素はある程度決まっている。そのため、高性能な触媒の開発はその主金属をベースに助触媒を添加したり、担体となる酸化物(金属触媒は通常ナノ粒子として担体上に高分散担持される)の改良を行ったりするのが触媒開発の現場における常套手段であった。一方で、主金属に対し第二の金属を加え、合金化することで触媒の性能を変化させる手法も古くから行われてきた。例えば Pt を Sn と合金化させることでアルカン脱水素におけるアルケン選択性を向上させることが出来るほか、Pd を Ag や Pb と合金化させることでアセチレン水素化におけるエチレン選択性を改善することが出来る。これらは、Pt や Pd のアンサンブル(原子の集合体)をその反応に不活性な第二金属で希釈することにより触媒の活性をコントロールし、副反応を抑制することで達成される。一方で一口に合金と言っても、固溶体合金や金属間化合物など、その幾何学構造や組成、電子状態は多岐にわたる。ただし触媒の分野では、合金というとランダムアロイを連想される場合が多く、ただ金属 A に金属 B を混ぜるという認識が一般的という背景があった。そのため、規則性を有する合金構造があることや、金属間化合物という言葉自体にそもそもあまり馴染みがなく、金属間化合物の触媒特性はあまり検討されてこなかった。これに対し最近になって、金属間化合物を中心とする様々な合金材料を対象として、金属学の立場から触媒開発を行う研究が盛んになってきている。我々もこれまでの研究で、種々の金属間化合物が選択水素化や排ガス浄化、アルカン脱水素等の反応に有効であることを見出し

てきた⁽¹⁾。本稿では、触媒反応を自在に操る表面反応活性サイトを合金材料をベースとしていかに構築するか、その設計指針と実際の作用機序を原子レベルで解説するとともに、金属学と触媒化学をつなぐ学理の描像に触れる。

2. 基本的な考え方

金属学では結晶構造を母体に主に固体のバルクの物理的性質を議論する。一方、触媒化学では、反応の舞台となる固体と気相(または液相)との界面、すなわち「表面」での化学的現象を議論する。結晶構造を母体とする面では同じだが、主役となる表面は、バルクの性質を2次元に投影した写像のようなものであり、その幾何学構造は切り口によって様々である。触媒の性質を決定する重要な要素としては、活性点となる元素の性質そのものに加え、活性点近傍の幾何学的構造と電子状態が挙げられる。電子状態は表面であってもバルクの性質を強く引き継ぐが、幾何学構造は切り口、すなわち結晶面(ミラー指数)に強く依存する。そのため、合金の触媒化学を理解する上では、表面構造と化学変換を対象とした「表面科学」的理解が重要になる。幾何学的には数多くの結晶面が存在するが、実際に固体の表面に現れる面は表面エネルギーの低い安定な面に限られる。対称性が比較的高く、よく知られた結晶構造については例えば L1₂型では(111)面または(100)面、B2型では(110)面といった具合に、最安定面についてもよく知られているが、そうでないものについては、表面エネルギーを考慮しながら最安定面を把握することが重要である。このようにして結晶面が決まれば、そこに展開される原子配列と電子状態から、触媒反応を議論することが出来る。本稿では特異な表面原子配列を活用した選択的分子変換の例に加え、擬二元系合金を主体とした第三元素置換による触媒性能制御の例を紹介する。

* 北海道大学触媒化学研究所; 准教授(〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目)

Design of Surface Reaction Sites Using Intermetallic Compounds; Shinya Furukawa (Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: *intermetallic compounds, catalyst design, active site, selective, alloy*

2020年2月12日受理[doi:10.2320/materia.59.366]

3. 特異的表面原子配列を利用した選択的分子変換

(1) RhSb を用いたアルケンの立体選択的異性化⁽²⁾

アルケンの水素による異性化は、アルケンへの1原子水素付加によるアルキル中間体の形成→C-C結合回転→β-水素脱離の3段階を経て進行する。一方、水素が2原子付加することによる不可逆的なアルカンの生成も起こるため、異性化のみを選択的に進行させることは一般的に困難である。実際に図1に示すようにRh単金属触媒を用いてシス-スチルベン(ST)の異性化を水素雰囲気下で行うと、トランス体だけでなく、水素化生成物も副生する。一方、RhSb金属間化合物を用いると、水素化が抑制され異性化が選択的に進行した。

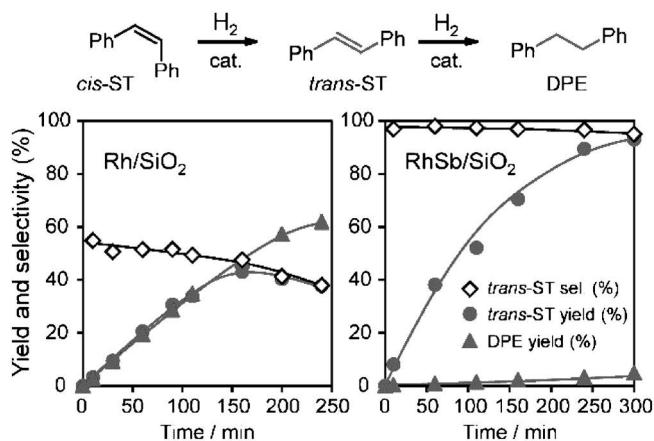


図1 Rh/SiO₂ および RhSb/SiO₂ 上でのシス-ST 異性化におけるトランス-ST およびジフェニルエタン(DPE)の選択率及び収率の経時変化。

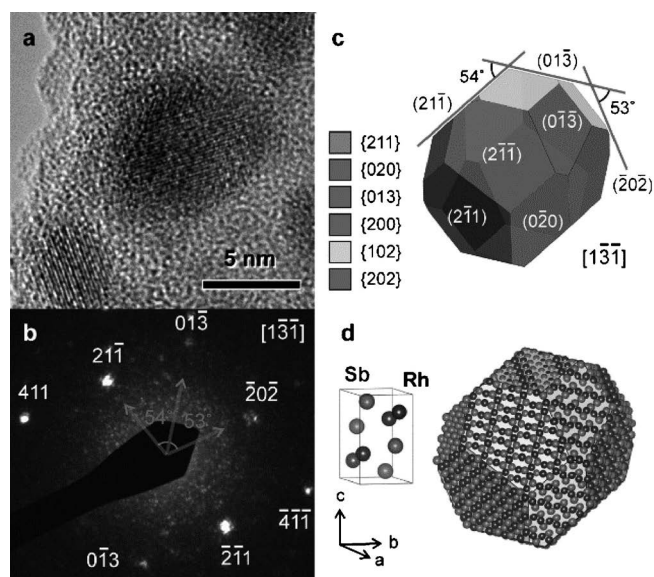


図2 RhSb ナノ粒子の(a) 透過電子顕微鏡像と(b) 電子線回折パターンおよび(c) 平衡結晶形と(d) その表面原子配列。

RhSb ナノ粒子の透過電子顕微鏡像と電子線回折像を図2に示す。回折パターンから図中のナノ粒子は単結晶のRhSbであることが示された。またRhSbの主要な結晶面の表面エネルギーをDFT計算から算出しウルフ作図を行った結果、平衡結晶形においてRhSb粒子の表面には{211}, {020}, {013}等の面が主に露出することが示された。興味深い点は、これらの面上では、Rhが一次的に配列したユニークな表面原子配列が展開されるということである。

しかしながら、実際の金属の表面がこの様な理想的な表面になっているとは限らない。そこで、このに関する実験的なサポートを得るため、CO吸着IR(赤外分光)による検討を行った。図3に、RhSb/SiO₂にCOを吸着させた際のIRスペクトル(実験値)と、各表面のRhにCOを吸着させた際の最適化構造とその際のC=O伸縮振動の振動数(DFT計算による値)を示す。

このように、計算から求められた振動数は実験結果とよく一致していることから、これらの表面構造が実際に表面に露出していることが支持された。

さらにRhSb(020)および(211)面上での吸着水素の表面拡散におけるエネルギー障壁をDFT計算により見積もった結果、いずれの面においても、Rhに沿って移動する経路のエネルギー障壁は比較的低い一方、Sbをまたぐ経路のエネルギー障壁は非常に高かった。これらの結果は、水素原子の表面拡散が、Rhの列に沿うように「1次的に制限される」ことを示している。

また、同様にして吸着アルケンに対する水素付加過程についてもDFT計算による検討を行った。シス体の場合、アルケニル炭素の片方(下側: open)は水素の接近に対し開かれている一方、もう片方はメチル基によって塞がれた(上側: blocked)配置をとる(図4)。

また塞がれた側からは開かれた側より、水素原子が炭素原

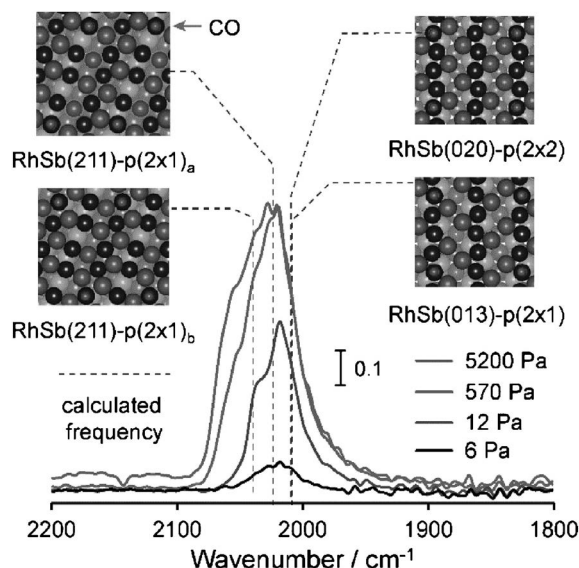


図3 RhSb/SiO₂ に吸着したCOのIRスペクトルとDFT計算によるシミュレーション結果。

子に付加する際の活性化エネルギーは 17 kJ mol^{-1} 高くなり、メチル基の立体障害によって水素の接近が阻害されていることが分かった。この様に、1次元的に配列した Rh 上では、水素拡散およびアルケンに対する付加が1方向からしか起こらず水素1原子のみが付加するため、アルカンへの水素化が抑制され、高い異性化選択性が発現する。

(2) RhBi を用いたジエン類の位置選択的水素化⁽³⁾

ジエン類のモノエンへの選択水素化は工業化学・有機化学双方の分野において重要な分子変換技術である。一方、2つの二重結合部位を位置選択的に水素化することは、通常困難である。これに対し我々は最近、金属間化合物 RhBi を用いることで1,4-ヘキサジエンを高収率で対応する内部アルケンである2-ヘキセンへと変換することに成功した。図5に示すように Pt や Rh では反応初期の2-ヘキセン選択率が低い(末端位置選択性が低い)だけでなく、高転化率領域で選択

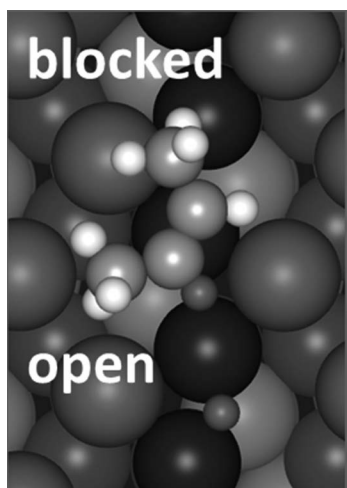


図4 RhSb(020)面上に吸着したシス-2-ブテンの最適化構造(黒: Rh, グレー: Sb, 薄灰: C, 白H).

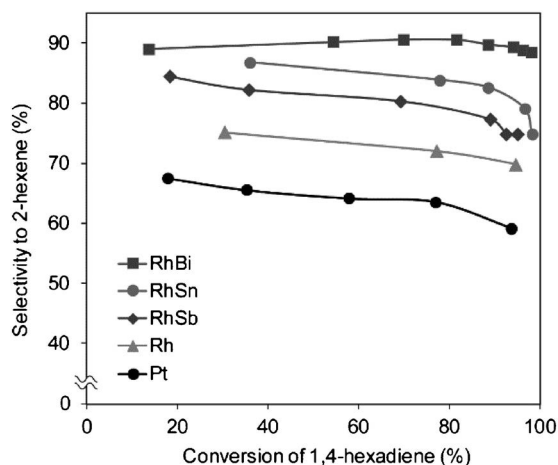


図5 Pt および Rh 系触媒を用いた1,4-ヘキサジエン水素化におけるジエン転化率と2-ヘキセン選択性の関係。

性がさらに低下してしまう。

これは、生成物である2-ヘキセンの逐次水素化により *n*-ヘキサンが生成するためである(化学選択性が低い)。これに対し RhBi は反応初期から選択性が高く、さらに高転化率領域においても選択性の低下が見られず、結果として2-ヘキセンを高収率で得ることができる。つまり RhBi は位置選択性だけでなく化学選択性をも兼ね備えた高効率な触媒であるということが分かった。RhBi は1,4-ヘキサジエン以外にも様々なジエン類の末端 C=C 結合の水素化に高い選択性を示すことも明らかになっている。図6に示す通り、本触媒も3~6 nm の単結晶金属間化合物ナノ粒子が SiO₂ 担体上に高分散担持された触媒形態となっている。RhBi は上記の RhSb と同様 Rh と Bi の1:1の化合物であり、空間群は RhSb とは異なる六方晶系(P6₃/mmc)に属するものの、最安定表面((110)面)では Rh の一次元配列が展開される点で共通している。この系においても実際の表面構造との整合性を確認するため CO 吸着 IR による検討を行った(図7)。

最も安定な(110)面および次に安定な(102)面上の Rh 原子に吸着させた CO の振動数は実験値と良い一致を示したことから、これらの面が露出している可能性が高いと結論した。最後に RhBi(110)面上での1,4-ヘキサジエン水素化について、そのエネルギーダイアグラムを DFT 計算により検討した結果を図8に示す。ジエン分子は一次元的に配列した Rh の列に沿うように配位し、水素原子はその両側から拡散してきて C=C 結合部位に付加することで水素化が進行する。Rh 上の水素拡散の障壁は部位によらず同程度であるのに対し、水素付加の活性障壁は末端 C=C 側(terminal)と内部 C

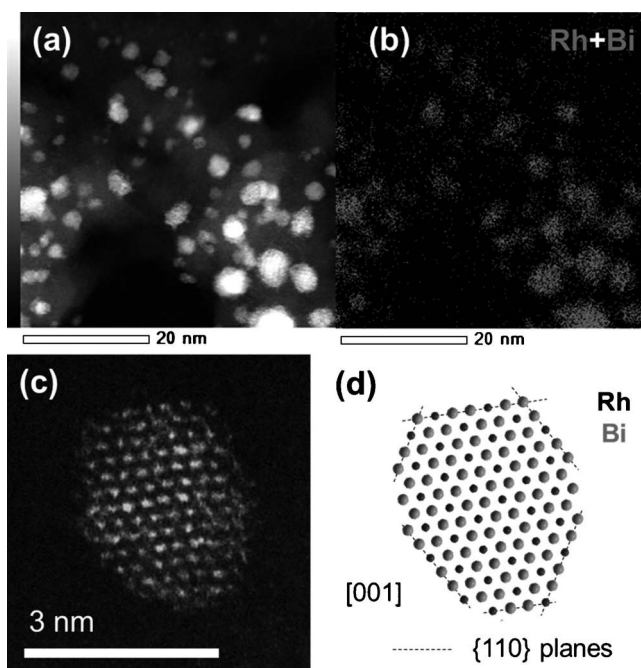


図6 RhBi/SiO₂ の (a) 走査透過電子顕微鏡像と (b) 元素マッピング (Rh+Bi) および (c) 1つの粒子の拡大図。 (d) [001]方向から見た RhBi 結晶とその原子配列。

=C 側 (internal) で大きく異なり、内部 C=C 側では抑制される。これはジエン分子の吸着形態によるものであり、内部 C=C 部位は両端にアルキル基が存在するため立体障害が大きく、原子半径の大きな Bi との立体反発により吸着が阻害されることに起因している。つまり、末端 C=C 部位は Rh サイトに近い一方内部 C=C 部位は Rh サイトから遠くなるため不安定な遷移状態を経由しなければならず、活性化障壁が大きくなるということである。この選択性発現の効果は、次のようにまとめることができる。一次元的な Rh 配列による (1) ジエンの配向性制御と (2) 水素の拡散方向制御、さらには (3) Bi の立体障害による吸着阻害、これら 3 つの要素

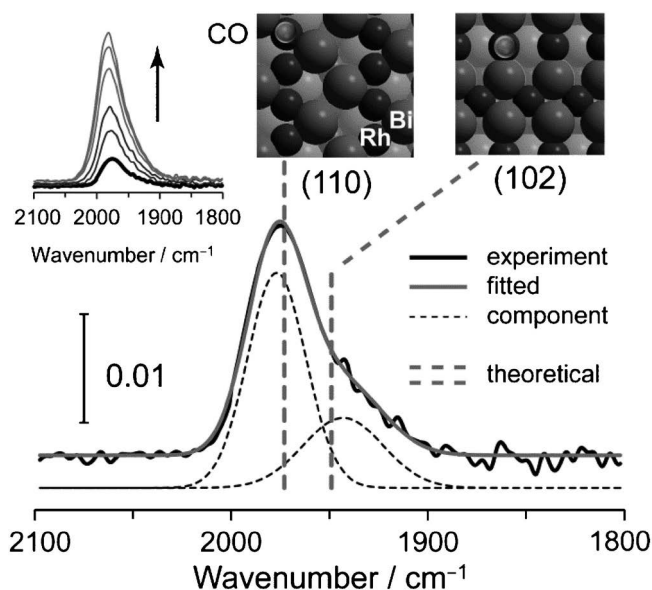


図7 RhBi/SiO₂ に吸着した CO の IR スペクトルと DFT 計算によるシミュレーション結果。

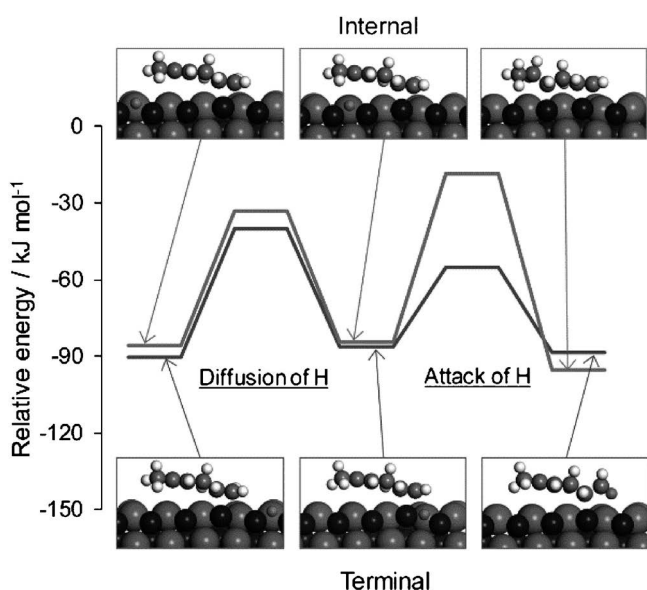


図8 RhBi (110) 面上での 1,4-ヘキサジエン水素化のエネルギーダイアグラム。

が組み合わさることで位置・化学選択的なジエンの水素化が可能になる。

4. 擬二元系合金に立脚した触媒性能のコントロール

上述のように金属間化合物はその特異な構造に起因して、分子変換を特定の方向に導く性質を示す。一方で、触媒の組成、構造、性能は一定であり、更なる向上や改善を意図した場合に、微調整を加えることが難しい。これは触媒設計における自由度という面で大きな制限であり、今後様々な分子変換に対応して触媒開発を行っていく上での障害となる。これに対し、金属間化合物を構成する片方の元素を別の第 3 元素で部分的に置換した擬二元系合金構造を構築すれば、元の結晶構造を変化させることなく、触媒の元素組成を連続的に変化させることができ、それに伴う触媒性能も段階的にコントロールすることが出来ると期待される。本稿では、NO_x還元とアルカン脱水素の系を題材に、第三金属置換による大幅な触媒性能改善の例を紹介する。

(1) Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})による高効率 NO_x還元⁽⁴⁾

Pd は近年、高い酸化能力などから自動車排ガス触媒としての需要が高まっている一方、NO_xの還元においては様々な課題を有する。特に、200°C以下の低温領域においては地球温暖化係数が極めて高い N₂O の副生が顕著であり、低温領域で NO を高選択的に N₂ へと還元できる触媒の開発が望まれている。これに対し我々は、金属間化合物 PdIn が NO + CO 反応 (NO_x還元反応の一つ) において 200°C で N₂ 選択率 100% を示すことを見出していた。しかしながら、NO 転化率は In との合金化により大幅に低下するという問題があり、NO_x 除去の観点からは N₂ 選択率を低下させることなく NO 還元活性そのものを向上させる技術的な性能改善が求められていた。

これに対し我々は、In の一部を種々の第 3 金属 M で置換した Pd(In_xM_{1-x})/Al₂O₃ 触媒 (合金粒子径: 2~3 nm) を調製し NO-CO 反応における触媒性能を検討した。その結果、第三金属に Cu を用いた Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al₂O₃ 触媒が、PdIn の高い N₂ 選択率を維持したまま低温領域における NO 還元活性を大幅に向上させることを見出した (図 9)。

本触媒系では、Cu の割合を変化させることで触媒性能をチューニングすることが出来ることが特徴である。例えば、Cu の割合が少ない領域では PdIn に近い性能 (低活性) を示すが、Cu 量の増大と共に高温側での活性が大幅に向上していく。一方で、Cu 量を多くし過ぎると (In_{0.1}Cu_{0.9}) 逆に In の効果が薄れ選択性が低下する。その結果、Cu 量 0.67 が最適値となる。また本触媒は、反応条件を最適化することにより 200°C において NO を 100% N₂ に変換できる (転化率、選択率ともに 100%) ことも分かっており、擬二元系合金を適用することで大幅な性能改善を実現できることが明らかにされた。なお、ナノ粒子のような微小な粒子の場合、擬二元系合金構造が正しく形成されているかどうかを確認することは容

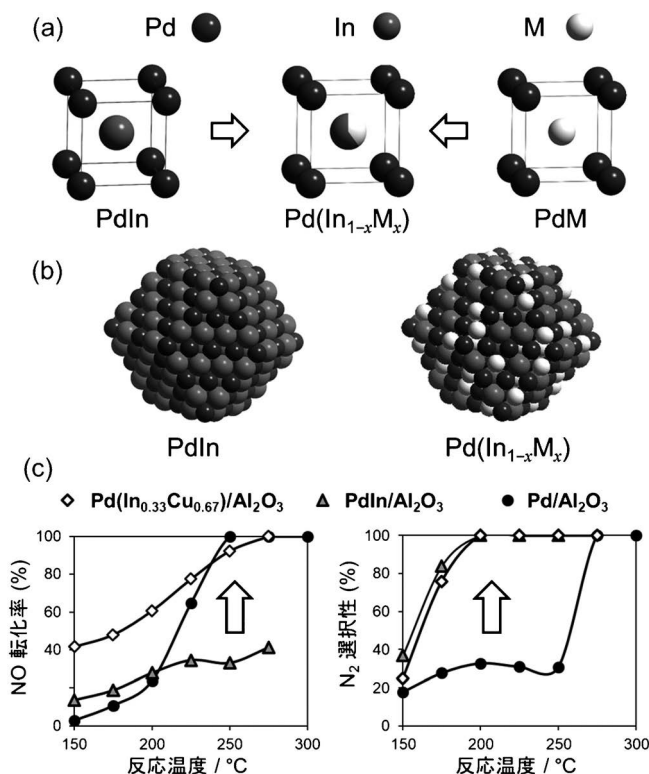


図9 (a) PdIn を母体とした擬二元系合金の構築と (b) ナノ粒子の構造モデル. (c) NO-CO 反応における Pd 系触媒の触媒特性.

易ではない. 通常のラボ X 線回折では回折線が見えない領域であるため, 我々は電子顕微鏡像による解析に加え, EXAFS により Pd-Cu, Pd-In それぞれの結合を確認するなどして, 想定した構造が出来ていると考えている. また詳細な DFT 計算から, In は N₂O の分解による N₂ 生成を促進することで N₂ 選択性を向上させ, また Cu は律速段階である NO の分解 (N-O 結合の開裂) を促進することで触媒活性を向上させることが判明した.

(2) アルカン脱水素に高い活性・選択性・耐久性を示す Pt₃(Fe_{0.75}Zn_{0.25}) 触媒の開発

メチルシクロヘキサン (MCH) - トルエン系に代表される有機ヒドライドは, 高い水素含有量, 低い毒性, さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から, 水素キャリアとして有望視されている. MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが, 社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている.

我々は種々の二元 Pt 系金属間化合物 Pt₃M/SiO₂ を用いて MCH 脱水素性能を試験したところ, Pt₃Fe が Pt₃Sn を含む従来触媒に比べ高い活性 (触媒回転速度), 耐久性を示すことを見出した (図10). さらに Fe の一部を種々の第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果, Zn を用いた Pt₃(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO₂ が本反応に極めて高い活性 (Pt の 3 倍),

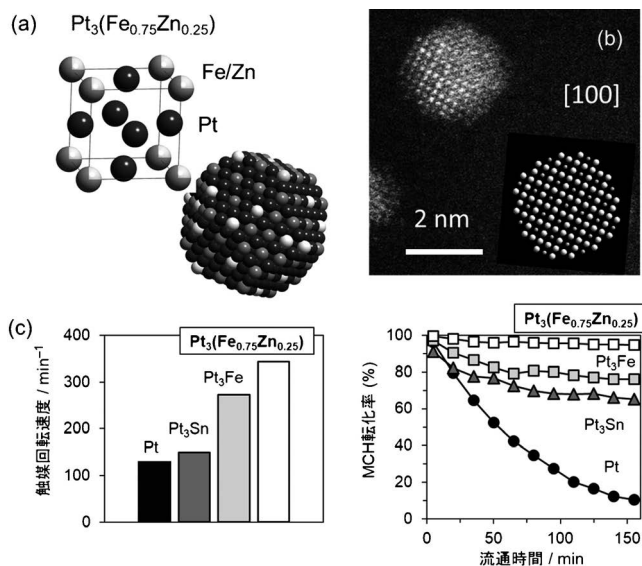


図10 (a) Pt₃Fe を母体とした擬二元系合金の構築と (b) ナノ粒子の捜査透過電子顕微鏡像. (c) MCH 脱水素における触媒回転速度と転化率の経時変化.

選択性 (>99.9%), 耐久性を示すことを見出した (図10).

特に耐久性に関しては, 400°C という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず, また通常の運転温度 (320°C) においては少なくとも 50 h の間は活性低下が見られず, 99% 以上の高い MCH 転化率を維持することが判明した. 本反応における副生成物としては, 生成物であるトルエンの C-C 結合開裂に伴うベンゼン及びメタンの生成が挙げられるが, これらの生成はキャリアである MCH や製品となる水素の品質低下につながるため出来るだけ低いことが望ましい. 本反応で生成した水素に含まれるメタンは 200~500 ppm であり, Pt 単金属触媒の場合 (2000 ppm) と比べ大幅に低減できることも分かった.

本系ではナノ粒子の大きさは 2 nm 程度と非常に小さいが, 図10(b) に示すように, L₁₂ 構造に由来する原子配列 (明点: Pt, 暗点 Fe/Zn) を鮮明に観察することが出来る. また放射光 XRD を用いた解析からも 100 反射や 110 反射の回折線が確認され, 超格子構造を形成していることも明らかにしている. さらに EXAFS による解析から Pt-Fe, Pt-Zn 結合の存在も確認され, Zn 遠藤京子は Fe サイトを置換していることが示された. また詳細な反応機構解析をよび DFT 計算から, Fe は触媒上への炭素質の析出を抑制し, また Zn は生成物であるトルエンの脱離を促進することでそれぞれ副反応を抑え, 選択性および耐久性の向上に寄与していることが示された.

5. おわりに

以上のように, 金属間化合物はその特異的な結晶構造に由来するユニークな原子配列を固体表面に展開する. 本稿で紹介

介した Rh 系の金属間化合物ではいずれも一次的に配列した Rh が表面に現れることを示した。このような表面では、対象となる分子の吸着配向性に加え、水素の拡散方向が著しく制御され、特定のモードの反応のみが許容される。それにより、立体選択性や位置選択性といった、高難度の選択的分子変換が固体表面上で可能となる。金属間化合物は一方で触媒設計の自由度が低いという問題も内在するが、これについても擬二元系合金構造を構築することで解決することができる。規則性構造と組成の連続変化を同時に可能にする本触媒設計指針は、様々な触媒反応系において金属触媒が本来持つポテンシャルを最大化させる強みを持つ。特に、規則構造を有することで3種類の元素が原子レベルで常に隣り合う活性点構造が展開される。これは単純な固溶体合金では保証できない点であり、活性点構造の均一性を担保する上でも重要な要素である。このように、金属学的な視点から合金材料を駆使した触媒設計を行うことで極めて高性能な触媒をすることが出来る。今後は、ハイエントロピー合金のような構成元素数のより多い合金材料等も触媒化学の研究対象になると予

想され、合金触媒の科学はより一層の盛況を迎えるだろう。

文 献

- (1) S. Furukawa and T. Komatsu: ACS Catal., **6** (2016), 189–200.
- (2) S. Furukawa, K. Ochi, H. Luo, M. Miyazaki and T. Komatsu: ChemCatChem, **7** (2015), 3472–3479.
- (3) M. Miyazaki, S. Furukawa and T. Komatsu: J. Am. Chem. Soc., **139** (2017), 18231–18239.
- (4) J. Jeon, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu and S. Furukawa: Chem. Sci., **10** (2019), 4148–4162.



古川森也

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2012年3月 京都大学大学院工学研究科博士後期課程
 修了
 2012年4月 東京工業大学大学院理工学研究科化学専
 攻 助教
 2016年7月– 現職
 専門分野：触媒化学，合金材料
 ◎合金材料を駆使した新規固体表面反応場の創出と触
 媒反応への応用を展開。表面科学から实用触媒・計
 算化学まで，幅広い範囲が興味の対象。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

固体高分子型燃料電池用高活性・高耐久性 Pt コア-シェル触媒の開発

大 門 英 夫¹⁾ 稲 葉 稔²⁾

1. はじめに

地球環境保全の観点から、二酸化炭素を排出することなく高効率な電気エネルギー変換システムが求められている。固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は水素ガスと大気中の酸素ガスを化学反応させて水を生成し、その化学反応で生じるエネルギーを直接電気エネルギーとして高効率に取り出すクリーンエネルギー変換デバイスである。PEFCは常温から約80°Cの温度領域で発電可能な燃料電池であり、2009年より1 kW級の家庭用コージェネレーションシステム(ENE・FARM)が商品化され、2014年からはPEFCを搭載した燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle: FCV)の市販が開始された。

PEFCでは水素と酸素から水を生成する化学反応を促進させるため、アノードとカソードに白金(Pt)触媒が使用されている。Pt触媒上のカソード反応である酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)はアノードでの水素酸化反応に比べて過電圧(反応抵抗)が大きいため、カソードではより多くのPt触媒が使用されている(アノードで0.05–0.1 mg/cm², カソードで0.3–0.5 mg/cm²)⁽¹⁾。しかし、Ptは希少で高価な貴金属であるため(3,836 ¥/g, 2020年2月)、FCVを本格的に普及させるにはPEFCカソードでのPt使用量を削減し、低コスト化を図ることが重要な研究課題である。

同志社大学では2008年からFCVのPEFCに使用されるPt触媒量を現在(2008年当時)の1/10(目標: 0.1 g/kW)に削減することを目的に、産官学の研究機関と連携してNEDO「低白金化技術」と「先進低白金化技術」プロジェクトを推進している。Pt使用量の削減にはPt触媒のORR活性とその利用率を高める必要があり、我々は異種金属コア粒

子表面にPt単原子層(Pt Mono Layer: Pt_{ML})シェルを設けたPtコアシェル触媒に着目して研究開発を行っている^{(2)–(9)}。本稿では、現在注力しているカーボン担持PdコアPtシェル触媒(Pt/Pd/C触媒)についてその高活性化と高耐久性化に加え、量産化に適した触媒合成法について解説する。

2. Pt コアシェル触媒の特徴

Ptコアシェル触媒の第一の特徴は、Pt_{ML}シェルを異種金属粒子の表面に設けているため、高価なPtの利用率(表面Pt原子数/全Pt原子数×100%)が飛躍的に高まることである。我々が標準Pt/C触媒として用いている田中貴金属工業製のTEC10E50Eでは、平均粒径2.8 nmのPtナノ粒子がカーボン担体上に担持されており、そのPt利用率は約50%である。一方、異種金属コア粒子Xの表面にPt_{ML}シェルを設けた図1に示すPtコアシェル触媒では、Ptの利用率はXコアの粒径に依存せず100%である。

Ptコアシェル触媒の第二の特徴は、適切なコア材料の選択によってPt_{ML}シェルのORR面積活性(単位面積当たりのORR活性)が高まることである。AdzicらはPt_{ML}シェルを

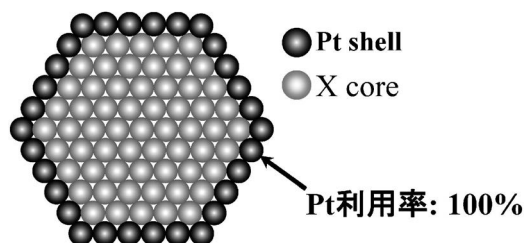


図1 Ptシェル-Xコア触媒粒子。

* 同志社大学理工学部電気化学教室; 1) 研究職員(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3) 2) 教授
Development of Highly Active and Durable Pt Core-Shell Structured Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells; Hideo Daimon and Minoru Inaba (Electrochemical Laboratory, Department of Science and Technology, Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto)
Keywords: polymer electrolyte fuel cells, Pt core-shell structured catalyst, oxygen reduction, durability, mass-production
2020年2月28日受理[doi:10.2320/materia.59.372]

種々の貴金属下地上に設けたモデル触媒を作製し、その ORR 面積活性を測定した結果、パラジウム(Pd)を下地金属に用いた場合、Pt_{ML} シェルの ORR 面積活性が Pt 単体よりも高まることを報告した⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。Pt コア-シェル触媒における Pt_{ML} の ORR 面積活性の向上は、下地金属と Pt_{ML} シェルの界面に生じる歪効果 (Strain effect) と電子的相互作用 (Ligand effect) で説明されており、その詳細については参考文献を参照して頂きたい⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

したがって、Pt コアシェル触媒は高価な Pt の利用率と ORR 活性を同時に高められる有望な触媒であり、我々は低白金化に向けた実用触媒として、2008年より Pt/Pd/C 触媒に着目して検討を進めている⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。

3. Pt/Pd/C 触媒の特徴

Pt/Pd/C 触媒の耐久性を加速耐久性試験 (Accelerated Durability Test, ADT: Ar 飽和した 80°C の 0.1 M HClO₄ 中、0.6 V (3 秒) - 1.0 V (3 秒) vs. RHE の矩形波を 10,000 サイクル実施) で調べた結果、興味深い現象が発見された。図 2 に、ADT による市販標準 Pt/C 触媒 (TEC10E50E, 粒径 2.8 nm, 金属担持率 48 wt%, 田中貴金属工業製) と Pt/Pd/C 触媒の電気化学的表面積 (Electro-Chemical Surface Area: ECSA) と ORR 活性の変化を示す。ADT により Pt/Pd/C 触媒の ECSA は 133 m²/g-Pt から 32 m²/g-Pt に大きく減少したが (76% 減少), ORR 面積活性が 328 μA/cm² から 1453 μA/cm² に大きく向上した結果 (444% 増加), Pt 単位重量当たりの ORR 活性 (ORR 質量活性) は 436 A/g-Pt から 465 A/g-Pt に微増した (7% 増加)。一方、標準 Pt/C 触媒では 320 A/g-Pt から 184 A/g-Pt に低下した (43% 減少)⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

ADT によって ORR 面積活性が向上した原因を調べるため、ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒を分析した。図 3 に示した TEM 像から、合成直後の触媒は角張った粒子形態であるが、ADT によって球状粒子に変化し、平均粒径が 5.5 nm から 4.9 nm に減少していることがわかった。また、図 4 に示した STEM-EDX ライン分析から、合成した Pt/Pd/C 触媒はその粒子端部に Pt が偏在するコアシェル構造であり、このコアシェル構造は ADT 後も維持され、ADT により Pt シェ

ルが厚膜化していることがわかった。また、TEM-EDX 組成分析から、ADT によって Pd コアが 78% 酸化溶出していることが示された。図 4 に示した STEM-EDX ライン分析においても、ADT により触媒粒子中央部で Pd/Pt 強度比が減少しており、Pd コアが酸化溶出したことがわかる。さらに図 5 に示した EXAFS 解析により、ADT によって Pt-Pt 原子間距離が減少しており、再配列/厚膜化した Pt シェルに圧縮応力が発生したことがわかった⁽⁶⁾。

以上の分析結果から、ADT によって Pt/Pd/C 触媒の

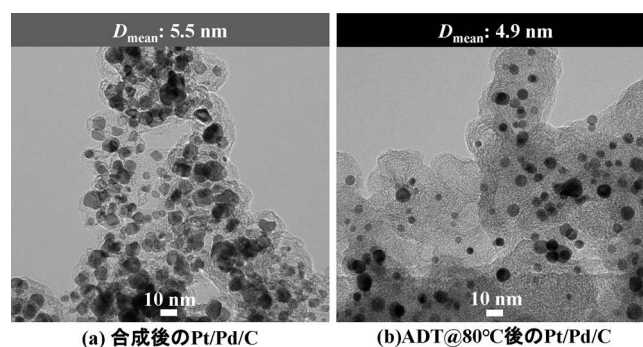


図 3 ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化。

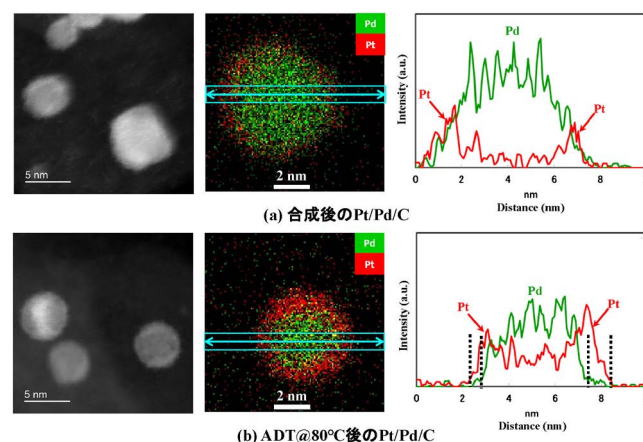


図 4 STEM-EDX による Pt/Pd/C 触媒の組成分析結果。(オンラインカラー)

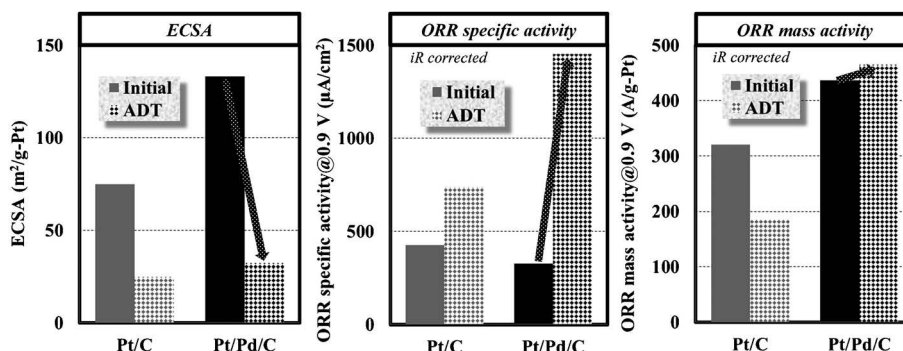


図 2 ADT による Pt/C と Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 活性変化。

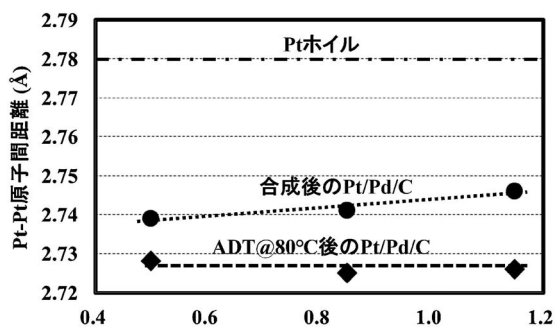


図5 ADTによるPt/Pd/C触媒のPt-Pt原子間距離変化。

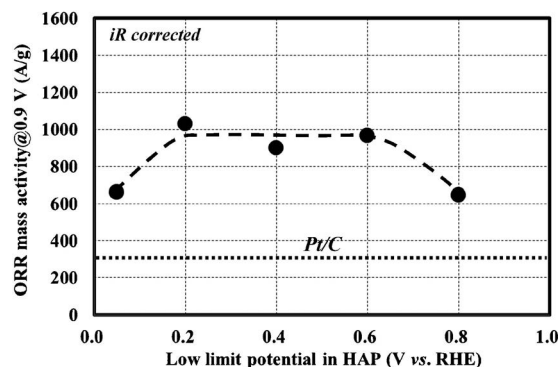


図7 HAPの低電位とPt/Pd/C触媒のORR質量活性。

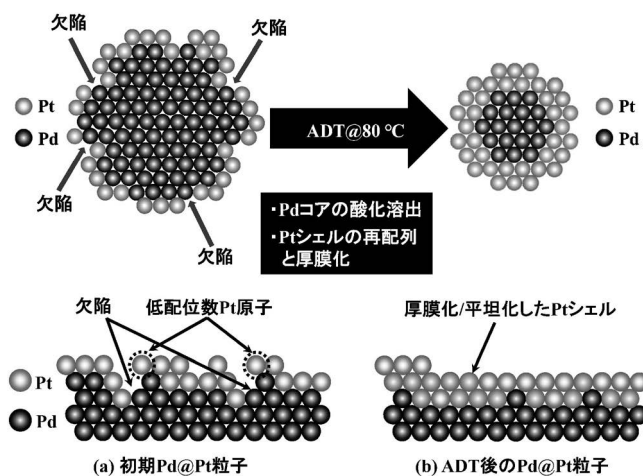


図6 ADTによるPd@Pt触媒粒子の構造変化。

ORR面積活性が向上した原因を以下のように考察している(図6参照)。Pdコア粒子表面に形成されたPtシェルには多くの欠陥が存在し、低配位数のPt原子が存在している。ADTにより酸化還元電位がPtに比べて低いPdコア(Pd: 0.92 V, Pt: 1.19 V vs. SHE)は欠陥を通して選択的に酸化溶出し、同時にPtシェルが再配列/厚膜化することにより低配位数のPt原子数が減少してORR面積活性が向上したと考えられる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、再配列/厚膜化したPtシェルに圧縮応力が導入されて酸素種との結合が弱まり、ORR面積活性が向上したと考えられる⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。

4. Pt/Pd/C触媒のECSA減少緩和

工業的に重要なORR質量活性はECSAとORR面積活性の積であるため、図2に示したADTによるPt/Pd/C触媒のECSA減少を緩和できればORR質量活性をさらに高めることができる。ADTによるPt/Pd/C触媒のORR面積活性の向上は、前述したようにPdコアの酸化溶出に伴うPtシェルの再配列/厚膜化である。我々はPd/CコアとPt/C触媒を用いて電位サイクルプロトコルを詳細に検討し、低電位(0.6 V)と高電位(1.0 V)の印加時間をADTの3秒から300秒に延長し、電位サイクル数を10000から数十サイクルに減

じることにより、Pdコアの酸化溶出を阻害することなくPt触媒の凝集を抑制し、ECSAの減少を緩和できることを見出した(以後、この電位サイクルプロトコルを高活性化プロトコル High Activation Protocol: HAP と記す⁽⁷⁾)。さらに、我々はPt/Pd/C触媒のORR質量活性に与えるHAPの低電位の影響を調べ(高電位を1.0 Vに固定)、低電位を0.2-0.6 Vに設定することによりPt/Pd/C触媒のECSA減少が緩和され、図7に示したようにORR質量活性を標準Pt/C触媒の約3倍に高められることがわかった⁽⁷⁾。低電位を0.8 Vに設定した場合、高電位1.0 Vで触媒表面に生成した酸化物が十分に還元されないこと、また低電位を0.05 Vに設定した場合、酸化物は還元されるが水素がPt原子に吸着してPtシェルの再配列が阻害され⁽²¹⁾、ORR面積活性が十分向上しなかったと考えられる。

5. 量産化に適したPt/Pd/C触媒の高活性化手法の開発

HAPの低電位を0.2-0.6 V、高電位を1.0 Vに設定することにより、Pt/Pd/C触媒のORR質量活性を高めることができた。しかし、HAPは直径6 mmのグラシーカーボン(GC)電極上の操作であるため、高活性化できる触媒重量が数十μgと極めて少なく量産化には適していない。我々はGC電極上のHAPを模擬し、量産化に適した高活性化プロセスとして、図8に示した化学反応の平衡電位を用いたCu-O₂とH₂-O₂化学処理法を開発した⁽⁷⁾。低電位としてCu-O₂処理法ではCu/Cu²⁺の平衡電位である約0.3 V、H₂-O₂処理法ではH₂/2H⁺の平衡電位である約0.0 Vを用い、高電位には両者ともORRの平衡電位である約1.0 Vを使用している。Cu-O₂処理法ではN₂ガス雰囲気下、0.1 Mの硫酸銅を含んだ80°Cの2 M硫酸水溶液に金属Cuシートを共存させ、この水溶液にPt/Pd/C触媒を分散して攪拌する。攪拌によりPt/Pd/C触媒粒子が金属Cuシートに接触した際、Cu/Cu²⁺の平衡電位である約0.3 Vが印加される。H₂-O₂処理法ではPt/Pd/C触媒を80°Cの2 M硫酸水溶液に分散攪拌し、H₂ガスを導入すると水素電位である約0.0 Vが触媒に印加される。高電位の印加では系内にO₂ガスを導入すると(Cu-O₂

処理法では Cu シートを取り除いて行う)触媒表面で ORR が起こり, その平衡電位である約 1.0 V が印加される. 各工程は300秒で, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法ではこれらの工程を

数十回繰り返して行う.

図 9 に Pt/Pd/C 触媒の初期と ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学処理後の ECSA と ORR 質量活性を示す. ADT と比較し, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理では GC 電極を用いた HAP と同等に ECSA 減少が抑えられ, Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性が HAP と同等に向上し, 標準 Pt/C 触媒の約 3 倍の値を示した⁽⁷⁾. したがって, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法は GC 電極上の HAP を模倣し, 量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の高活性化手法と考えている.

6. Pt/Pd/C 触媒の高耐久性化

HAP や Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法で高活性化した Pt/Pd/C 触媒では Pd コアの選択的酸化溶出によって触媒粒径が減少しており, その耐久性を ADT で評価すると, 図10に示したように触媒粒子が凝集して ECSA が大きく減少し, ORR 質量活性が大幅に低下した. HAP や Cu-O₂ 化学処理法で高活性化した触媒の耐久性を高めるには電位サイクルによる触媒粒子の移動/凝集を抑える必要があるため, 我々は SiO₂⁽⁸⁾ ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ とポリドーパミン保護膜⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾の検討を行った.

図11に, ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化を示す. 保護膜のない Pt/Pd/C 触媒では ADT のサイクル増加により ECSA が大きく減少し, ORR 質量活性は微増に留まった. 一方, SiO₂ とポリドーパミン保護膜を被覆した Pt/Pd/C

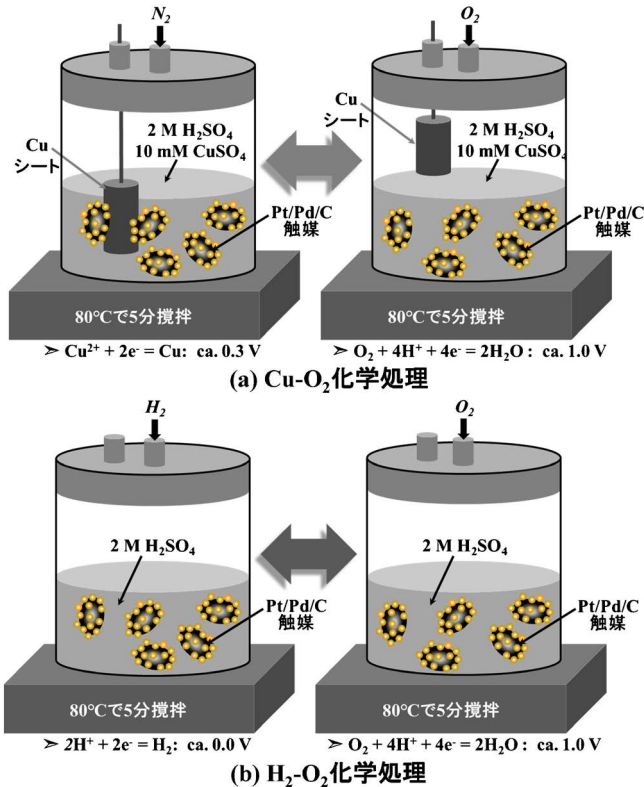


図 8 Pt/Pd/C 触媒の Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理. (オンラインカラー)

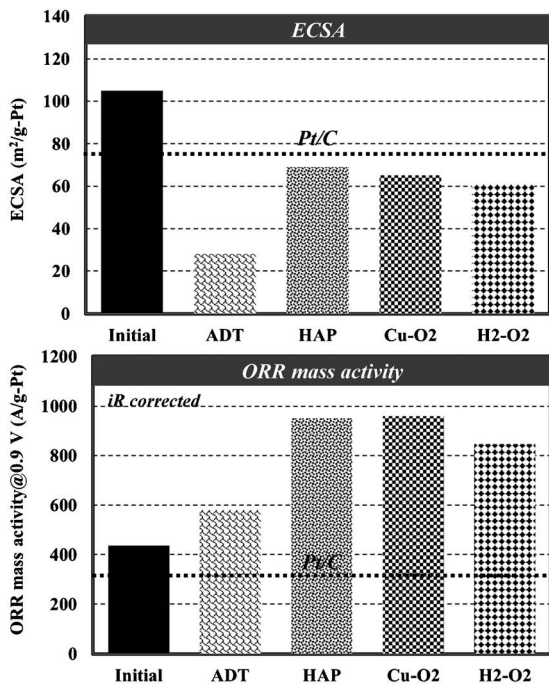


図 9 ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学処理による Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 質量活性変化.

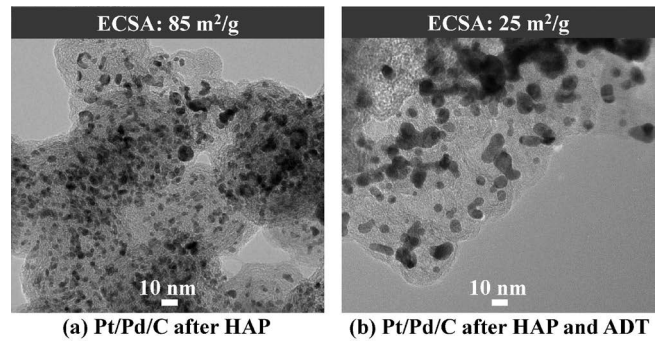


図10 HAP で高活性化した Pt/Pd/C 触媒の ADT 前後の TEM 像.

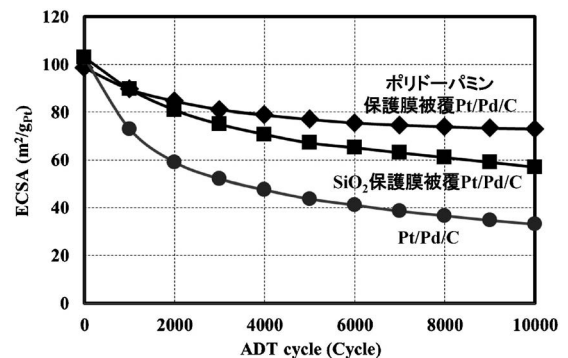


図11 ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化.

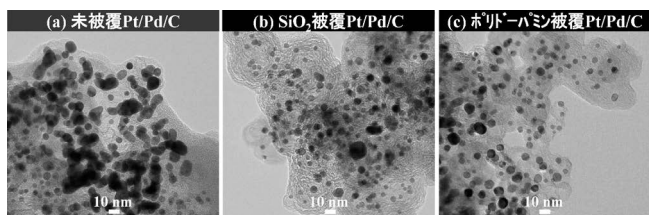


図12 ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 像。

C 触媒では ADT による ECSA 減少が大きく緩和され、ORR 質量活性が標準 Pt/C 触媒の 3~4 倍に向上した。ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を図12に示す。SiO₂ とポリドーパミン保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒では ADT による触媒粒子の凝集が抑えられており、これにより ECSA の減少が緩和され、高い ORR 質量活性を示したと考えられる⁽⁸⁾。

7. 量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の合成法の開発

Pt シェルを Pd コア粒子表面に形成して Pt/Pd/C 触媒を合成する方法として、電気化学的な銅原子のアンダーポテンシャル析出(Cu Under Potential Deposition: Cu-UPD 法)が一般的に用いられてきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。Cu-UPD 法は貴金属コア粒子表面に Pt シェルを形成する優れた方法であるが、この Cu-UPD 法では GC 電極上のコア材料を電気化学的に精密に電位制御する必要があり、処理できるコア重量が数十 μg と極端に少ないため、Pt/Pd/C 触媒の量産には適していない。

我々は Pt シェル形成法として精密な電位制御を必要とせず量産に適した方法として、従来の Cu-UPD 法の原理を基に図13(a)に示す改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した⁽⁶⁾。この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法では、Pd/C コアを Ar 雰囲気下、硫酸銅を含んだ硫酸水溶液に分散し、金属 Cu シートを共存させて攪拌する。攪拌によって Pd/C コアが金属 Cu シートに接触した際、Cu/Cu²⁺ の平衡電位である約 0.3 V vs. SHE が Pd コア粒子に印加されて Cu-UPD 現象が生じ、所定の時間攪拌することにより Cu モノレイヤー(Cu_{ML})が Pd コア粒子表面に形成される。その後、金属 Cu シートを除去し、Pt 前駆体である K₂PtCl₄ 水溶液を添加することにより、式(1)で示す置換反応が進行して Cu_{ML} シェルが Pt_{ML} シェルで置換され、Pt_{ML}/Pd/C 触媒を作製することができる。



改良型 Cu-UPD 時間(攪拌時間)と Pd コア粒子表面に形成される Pt シェルの関係を調べた結果、1 時間の攪拌により 1 ML 相当の Pt シェルが Pd コア粒子表面に形成されることがわかった。この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を NEDO プロジェクト内の貴金属触媒メーカーである石福金属興業に技術移管し、Pt/Pd/C 触媒を 100 g/バッチのスケールで合成することが可能になった。

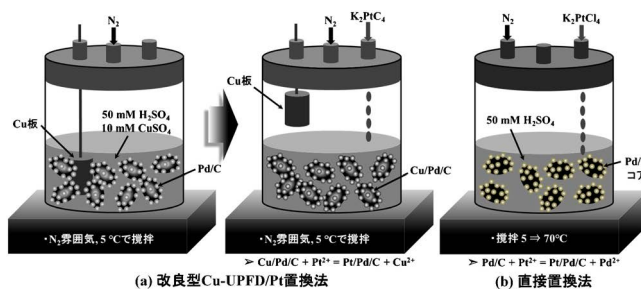


図13 量産化に向けた Pt/Pd/C 触媒の合成法。(オンラインカラー)

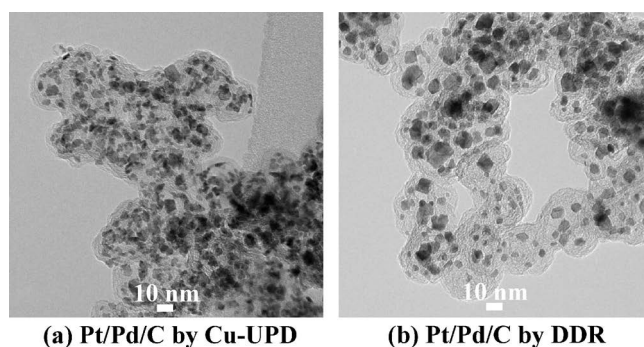
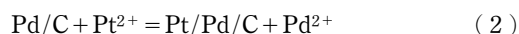


図14 Pt/Pd/C 触媒の TEM 像。

しかし、改良型 Cu-UPD 法では金属 Cu 板を出し入れする必要があることに加え(図13(a))、Cu による触媒汚染の問題があり、我々はより簡便で量産に適した Pt/Pd/C 触媒の合成方法として、直接置換法(Direct Displacement Reaction Method: DDR 法)を開発した⁽⁹⁾。図13(b)に、DDR 法による Pt/Pd/C 触媒の合成方法を示す。不活性雰囲気下、Pd/C コアを硫酸水溶液に分散攪拌して 5°C で 1 ML 相当の K₂PtCl₄ を添加し、その後 70°C に昇温して 3 時間攪拌することで式(2)に示した置換反応が進行して Pt/Pd/C 触媒を合成することができる。



DDR 法では硫酸水溶液中、Pd/C コアを Pt 前駆体とともに攪拌するだけで Pd コア表面の Pd 原子が Pt²⁺ と直接置換反応を起こして Pt/Pd/C 触媒が合成されるため、極めて簡便で量産化に適した触媒合成法である。

図14に、改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を示す。改良型 Cu-UPD 法で合成した場合、Pt シェルは Pd コア上に均一に成長しておらず、部分的に樹枝状成長している。一方、DDR 法で合成した場合、Pt シェルの不均一成りが抑えられると同時に微細な触媒粒子が減少し、粒子密度が低下した。図15に、合成に使用した Pd/C コアと得られた Pt/Pd/C 触媒のサイクリックボルタモグラム(Cyclic Voltammogram: CV)において、電位 0.05-0.5 V のアノードスキャン部を示す。Pd/C コアでは 0.05-0.1 V に大きな水素脱離波が観測され、これは Pd に吸蔵された水素が脱離酸化しているもので、金属 Pd の特徴で

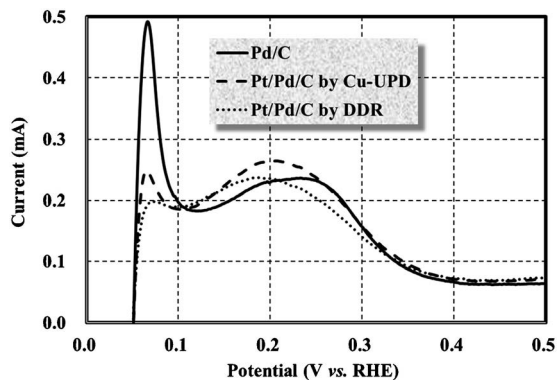


図15 Pd/C コアと Pt/Pd/C 触媒の CV.

ある．一方，Cu-UPD 法で合成した Pt/Pd/C 触媒ではこの水素酸化脱離波が減少し，Pd コア粒子表面に Pt シェルが形成されたことがわかる．DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒ではこの水素酸化脱離波がさらに減少しており，図14の TEM 像に示したように DDR 法で形成した Pt シェルの均一性が向上し，その被覆性が高まったことを示している．改良型 Cu-UPD 法では式 1 に示したように Cu シェルと Pt²⁺ が置換するため，その電位差は 0.85 V (Cu: 0.34 V, Pt: 1.19 V) と大きい，DDR 法では Pd コアと Pt²⁺ が置換するため，その電位差は 0.27 V (Pd: 0.92 V, Pt: 1.19 V) に減少する．このため DDR 法では置換反応の電位差が改良型 Cu-UPD 法に比べて減少して Pt シェルがゆっくり形成され，その被覆性が向上したと考えられる．また，図14の TEM 像に示したように DDR 法では微細な触媒粒子が消滅して粒子密度が低下し，触媒粒径が増加している．これは Pt 前駆体である K₂PtCl₄ が水と配位子置換し，さらに Pd コアと直接置換反応することで Cl⁻ イオンが放出され，硫酸酸性下，70°C の温度で微細 Pd コア粒子がオストワルド成長により選択的に溶出し，大きな粒子に再析出したためと推測される⁽²⁷⁾⁻⁽³⁴⁾

図16に，改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の HAP による ORR 質量活性の変化を示す．DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の初期 ORR 質量活性は改良型 Cu-UPD 法の 3.3 倍，標準 Pt/C 触媒の 4.4 倍の極めて高い値を示し，HAP によって 1550 A/g-Pt と標準 Pt/C 触媒の 4.8 倍に向上した．DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の高い ORR 活性は，図14(b) と図15 に示したように，Pd コア粒子表面に均一性と被覆性の高い Pt シェルが形成されたためと考えられる．

図17に，両触媒の耐久性を ADT で評価した結果を示す．DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒は改良型 Cu-UPD 法で合成した触媒に比べて高い ADT 耐久性を示した．これは，図14 に示したように DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒では微細な触媒粒子が減少していること，また，高い Pt シェルの被覆性により Pd コアの選択的酸化溶出に伴う Pt シェルの厚膜化が抑えられ，Pt 利用率が高まった結果と考えられる．

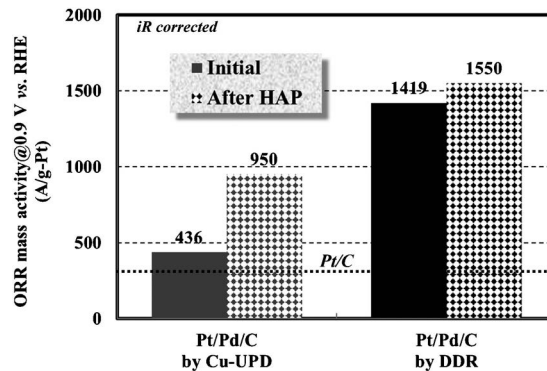


図16 HAP による Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性変化.

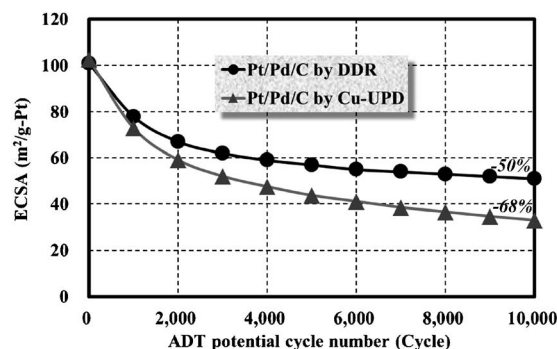


図17 Pt/Pd/C 触媒の ADT 耐久性.

8. おわりに

Pt/Pd/C 触媒では加速耐久性試験 ADT によりその ECSA が大きく減少するが，ORR 面積活性が大きく高まる結果，ORR 質量活性が微増する稀な触媒である．我々は ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 減少を緩和し，その ORR 質量活性をさらに向上させる高活性化プロトコル HAP を開発した．また，GC 電極を用いた HAP を模擬し，量産に適した高活性化プロセスとして Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法を開発した．しかし，HAP や Cu-O₂ 化学処理法で高活性化した Pt/Pd/C 触媒では Pd コアが選択的に酸化溶出して微粒子化しており，その耐久性は低い．高活性化した Pt/Pd/C 触媒の耐久性を高めるため，SiO₂ とポリドーパミン保護膜が有効であることを示した．さらに，簡便で量産化に適した触媒合成法として直接置換法を開発した．これらの検討結果から，高い ORR 質量活性と耐久性を有する Pt/Pd/C 触媒を量産する見通しが得られ，PEFC の低白金化に繋がれると考えている．

触媒の TEM 観察をして頂いた東レリサーチセンターの稲元博士と大塚博士および東北大学の陣内先生に感謝します．また，触媒の EXAFS 解析を行って頂いた京都大学の折笠先生（現立命館大学）と内本先生に感謝します．本研究は NEDO 委託研究「低白金化技術」および「先進低白金化技術」として行われた．

文 献

- (1) DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2018 Annual Progress Report, April 2019, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress18/fc_borup_2018.pdf
- (2) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **54**(2012), 190-196.
- (3) 大門英夫, 稲葉 稔: *Electrochemistry*, **8**(2013), 641-645.
- (4) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **56**(2014), 161-166.
- (5) M. Inaba and H. Daimon: *Jpn. Petroleum Institute*, **8**(2015), 55-63.
- (6) N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehara, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, Y. Otsuka and M. Inaba: *Electrocatal.*, **9**(2018), 125-138.
- (7) N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi and M. Inaba: *Electrochim. Acta*, **244**(2017), 146-153.
- (8) N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi and M. Inaba: *J. Electrochem. Soc.*, **165**(2018), F737-F747.
- (9) N. Aoki, H. Inoue, R. Yoshiura, Y. Hasegawa, S. Miyazaki, A. Suzuki, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, H. Tanida, Q. Yuan, N. Takao, H. Imai, T. Mikami and A. Daimaru: *J. Electrochem. Soc.*, **167**(2020), 44513.
- (10) J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki and R. R. Adzic: *J. Phys. Chem. B*, **108**(2004), 10955-10964.
- (11) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Ye Xu, M. Mavrikakis and R. R. Adzic: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(2005), 2132-2135.
- (12) A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic and M. Mavrikakis: *Top Catal.*, **46**(2007), 276-284.
- (13) 大門英夫, 稲葉 稔: 科学と工業, **85**(2011), 340-346.
- (14) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **54**(2012), 190-196.
- (15) S. R. Brankovic, J. W. Wang and R. R. Adzic: *Surf. Sci.*, **477**(2001), L173-L179.
- (16) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner: *Appl. Catal. B Environ.*, **56**(2005), 9-35.
- (17) M. Shao, A. Pele and K. Shoemaker: *Nano Lett.*, **11**(2011), 3714-3719.
- (18) M. Mavrikakis, B. Hammer and J. K. Nørskov: *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 2819-2822.
- (19) B. Hammer and J. K. Nørskov: *Adv. Catal.*, **45**(2000), 71-129.
- (20) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau and J. G. Chen: *J. Chem. Phys.*, **120**(2004), 10240-10246.
- (21) Q. Xu, E. Kreadler, D. O. Wipf and T. He: *J. Electrochem. Soc.*, **155**(2008), B228-B231.
- (22) S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe and M. Kishida: *J. Phys. Chem. C*, **111**(2007), 15133-15136.
- (23) S. Takenaka, H. Matsumori, H. Matsune and M. Kishida: *Appl. Catal. A Gen.*, **409-410**(2011), 248-256.
- (24) H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller and P. B. Messersmith: *Science*, **318**(2007), 426-430.
- (25) V. K. Thakur, M. F. Lin, E. J. Tan and P. S. Lee: *J. Mater. Chem.*, **22**(2012), 5951-5959.
- (26) D. Y. Chung, S. W. Jun, Y. E. Sung, and T. Hyeon: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(2015), 15478-15485.
- (27) M. Pourbaix: *ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*, Pergamon Press, Oxford, New York, (1966), 358-363.
- (28) J. A. Harrison and T. A. Whitfield: *Electrochim. Acta*, **28**(1983), 1229-1236.
- (29) J. Genesca and R. Durán: *Electrochim. Acta*, **32**(1987), 541-544.
- (30) J. R. McBride and M. P. Soriaga: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **303**(1991), 255-259.
- (31) M. Grden, M. Lukaszewski and G. ACzerwinski: *Electrochim. Acta*, **53**(2008), 7583-7598.
- (32) S. Chen, W. Huang, J. Zheng and Z. Li: *J. Electroanal. Chem.*, **660**(2011), 80-84.
- (33) R. Ayala, E. S. Marcos, S. D. Moreno, V. A. Sole and A. M. Paez: *J. Phys. Chem. B*, **105**(2001), 7588-7593.
- (34) O. S. Alexeev, A. Siani, G. Lafaye, C. T. Williams, H. J. Ploehn and M. D. Amiridis: *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006), 24903-24914.

★★

大門英夫
2009年, 大阪大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。博士(工学)
1984-2010年, 日立マクセル株式会社, 2011年4月より現職。
専門分野: 無機合成化学, 界面化学
◎様々な方法で貴金属ナノ粒子触媒を合成してその活性と耐久性を調べ, 実用触媒の開発を目指して学生達と議論する毎日です。

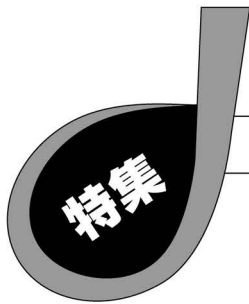
★★



大門英夫



稲葉 稔



貴金属単結晶モデル上における電極触媒反応

星 永 宏*

1. はじめに

電気化学反応では金属電極表面と電解液中の物質の間で電子授受され、その触媒活性と反応選択性は、金属表面の原子配列によって顕著に変化する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。電極金属表面の原子配列を系統的に変化させ、触媒活性と表面実構造との相関を調べれば、触媒活性と選択性を向上させる反応場の構造を分子・原子レベルで決定することができる。表面構造を系統的に変化させられる金属単結晶の高指数面は、表面構造と活性・選択性の相関を研究する上で強力な武器となる。

過去の金属単結晶面の実構造と化学反応の研究は清浄環境である超高真空中に限定されていたが、1980年に Clavilier が火炎溶融法とアニールークエンチ法を組み合わせた Pt 単結晶電極の作製方法を見出し、あわせて Pt 基本指数面上での水素の吸脱着反応に大きな面依存性があることを報告した⁽⁴⁾。この極めて簡便な方法で Pt(111)面が原子レベルで規整されることを、Itaya らが走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) を使って証明して以来⁽⁵⁾⁽⁶⁾、金属単結晶電極を用いた電気化学の研究は一気に盛んになり、表面電気化学という新たな研究分野を形成するに至った。

本稿では、火炎溶融法による Pt 単結晶電極、および最近の Pt 合金単結晶の作製方法を解説した後、最も基礎的な水素の吸脱着反応を紹介し、燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) を取り上げて、ORR を活性化する Pt 電極の表面実構造と活性化因子を議論する。

本稿には単結晶面が数多く登場するので、面心立方格子を持つ金属の基本指数面((111), (100), (110)面)・高指数面の剛体球モデルとその表記方法を図1にまとめる。高指数面

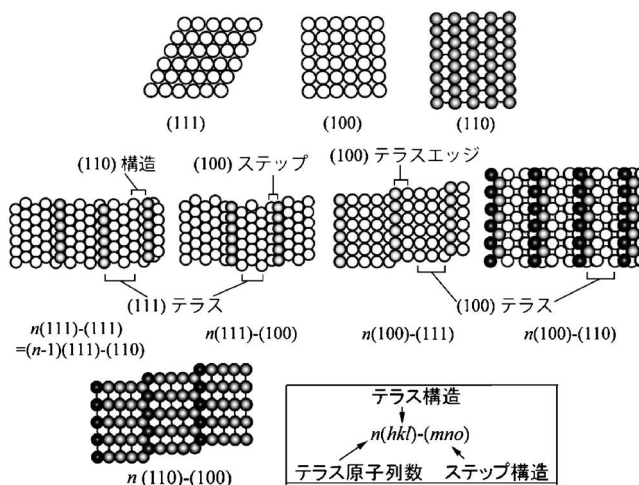


図1 面心立方格子の単結晶から切り出した基本指数面((111), (100), (110)面)と高指数面の剛体球モデル。

は基本指数面の組み合わせで構成されており、Lang の表記法を使って $n(hkl)-(mno)$ と記述される。ここで、 n は原子レベルで平坦なテラスを構成する原子列の数、ミラー指数 (hkl) はテラスの原子配列、(mno) はステップ (段差部分) の原子配列を表す。 n の数値が大きい面はテラス幅が広く (単位面積当たりのステップの数が少ない)、小さい面はテラス幅が狭い (単位面積当たりのステップの数が多)。

2. 貴金属単結晶電極の作製方法

Clavilier らが考案した火炎溶融法による Pt 単結晶の作製方法は、古屋らの論文⁽⁷⁾と筆者らによる電気化学会誌の測定法講座⁽⁸⁾⁽⁹⁾に詳細が記されている。

* 千葉大学大学院工学研究院/共生応用化学コース; 教授 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33) Electrochemical Reactions on Single Crystal Electrodes of Noble Metals; Nagahiro Hoshi (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba)
Keywords: flame-anneal method, high index planes, adsorption and desorption of hydrogen, oxygen reduction reaction, Pt oxides, vibrational spectroscopy
2020年2月18日受理 [doi:10.2320/materia.59.379]

図2に火炎溶融法の模式図を示す。直径1 mmのPt線(純度99.99%)の一端を空气中で水素/酸素炎のバーナーを使って溶融し、その後ゆっくりと固化することで、融液に接するPt線内に存在する種結晶から直径3 mm程度の単結晶を簡単に作製できる。融点がPt(1769°C)程度の金属なら、都市ガスに酸素を混ぜたバーナー炎でも溶融可能である。Ptに限らず空气中で酸化されない貴金属(Pd, Ir, Rh, Au)は、この火炎溶融法で単結晶を作製できる。もっと大きな単結晶が必要な時は、作製した単結晶の下半分だけを水素/酸素炎で溶かし、そこに別のPt線から融液を徐々に継ぎ足すことで、鉛直方向にいくらかでも長い単結晶を作製することができる⁽¹⁰⁾。

Pt線の代わりにCo線をPt単結晶に継ぎ足せばPtCo合金単結晶が作製できる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。Coを空气中で加熱溶融すると酸化されて単結晶が真っ黒になるが、誘導加熱炉を使って水素気流中でアニールすれば、Co酸化物が還元されて金属光沢のある合金単結晶に戻る。PtNi単結晶を作製する場合、Ni酸化物は水素気流中のアニールでは還元されないため、空气中でPt単結晶にNi融液を継ぎ足す方法は使えない。PtNi合金線をAr気流中で誘導加熱炉を使い溶融・固化させて単結晶を作製する必要がある⁽¹³⁾。

火炎溶融法で純貴金属の単結晶を作製すると、図3に示すように表面エネルギーの低い(111)面と(100)面が鏡面状のファセットとして単結晶表面に現れる。(111)面および(100)面と作製すべき高指数面間の角度は計算可能なため、(111)および(100)ファセットにHe/Neレーザーを当て、その反射光を使って所定の角度単結晶を傾けて研磨機で削れば、X線を使用せずに必要な単結晶面を作製できる⁽⁷⁾。

例として、(111)面と(110)面への面方位の合わせ方を説明する。研磨機は研磨治具の底面に平行に試料を削るので、出したい面を研磨治具の底面に平行に配置する必要がある。

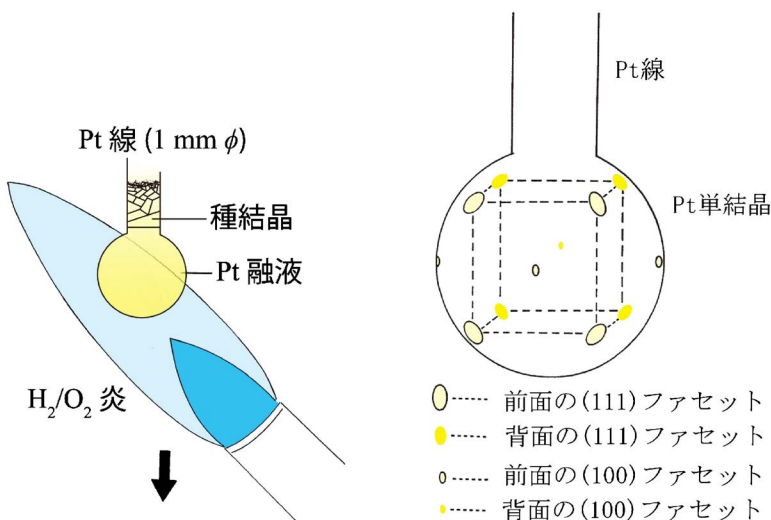


図2 火炎溶融法によるPt単結晶作製の模式図。(オンラインカラー)

図3 貴金属単結晶表面に現れるファセットの位置関係⁽⁸⁾。(オンラインカラー)

(111)面に面方位を合わせる際は、図4に示すように平面ミラーからのレーザー反射光を記録しておき、(111)ファセットからの反射光を平面ミラーの反射光の記録位置に戻せば(111)面を研磨治具底面に平行にできる。(100)面に面方位を合わせる時は(100)ファセットを使えばよい。

該当するファセットが単結晶表面に現れない(110)面に方位を合わせる際は、隣り合う二つの(111)ファセットを利用する。図5の単位格子内のCDEFで表される(110)面が研磨治具底面に平行になると(111)-Aと(111)-Bに該当するA点とB点に位置する(111)ファセットからの反射光は水平から $\pm 35^{\circ}16'$ ((110)面と(111)面の角度)傾いた方位に現れる。図6のように平面ミラーを $\pm 35^{\circ}16'$ 傾けて反射光を記録し、単結晶の隣り合う(111)ファセットから反射光をその記録位置に合わせれば(110)面が研磨治具に平行になる。平面ミラーと単結晶表面のファセットの高さは異なるので、レーザーからの反射光とファセットからの反射光を合わせるには、精密ジャッキを用いて高さを合わせる必要がある。

本稿では、高指数面の出し方を説明するにはページ数が足

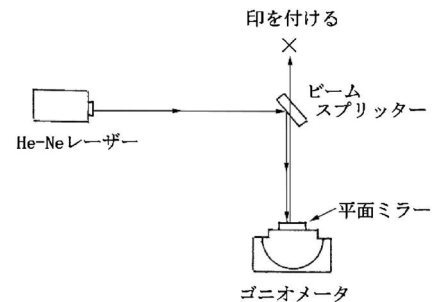


図4 (111)面への面方位合わせ⁽⁸⁾。電気化学会(Electrochemistry)より掲載許可。

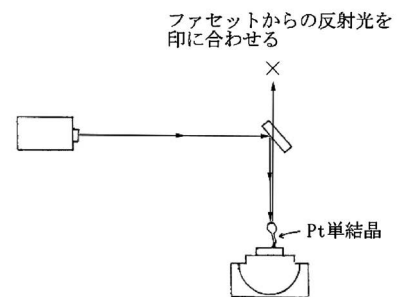


図5 (111)ファセット(楕円)と基本指数面の位置関係。(オンラインカラー)

りないため、要点だけを簡潔に記す。 $n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$, $n(100)-(111)$ 系列の高指数面は(111)面と(110)面の間に存在する。したがって、図5のEDを結ぶ線をゴニオメーターの回転軸と平行にして(111)面となす角度分だけ結晶を傾けて方位を合わせる。 $n(100)-(110)$ 系列の高指数面は(100)面と(110)面の間に存在するため、図5のCDをゴニオメーターの回転軸と平行にして所定の角度結晶を傾けて面方位を治具底面に平行に合わせる。

Pt合金単結晶は表面に鏡面状のファセットが現れないことから、X線を使いラウエ背面反射法で方位を合わせる。

研磨治具底面に平行に面方位を合わせた単結晶を自動研磨機で削って面出しする。その際、方位がずれないように単結晶を樹脂に包埋する必要がある。テクノビット4004というアクリル系樹脂は、粉末と液体を混ぜて加圧重合すると透明に固化し、研磨後にアセトンで樹脂を剥離することができる。樹脂に包埋した単結晶をダイヤモンド切断砥石により最大半径の手前の位置でカットした後、自動研磨機を使って耐水研磨紙#800で粗削りし、マイクロクロス上に3 μm ダイヤモンドサスペンションを吹き付けながら研磨して鏡面に仕上げる。

機械研磨後の単結晶表面には研磨歪が残っており、原子レベルで規整された表面ではない。Pt単結晶電極の場合は、水素/酸素炎を用い約1300°Cでアニールすることにより、研磨歪を取り除く。アニールの時間は後述するボルタモグラム測定だけでよければ数十秒で十分だが、表面X線回折(SXD)で表面構造を決める際は数時間のアニールを行う必要がある。

研磨歪を除いて原子レベルで規整された単結晶面を作製しても、単結晶面が空気中の酸素に触れるとnmサイズの凹凸ができる。したがって、原子レベルで表面構造が規整された単結晶電極を用いて精密な測定を行うには、測定前に水素/酸素炎中で再度数十秒のアニールを行い、素早くAr/H₂(95/5)混合ガス中で冷却する必要がある(図7)。実験装置に単結晶電極を移動する際は、単結晶面を超純水で保護し、空気中の酸素に触れないようにする。この方法で作製したPt(111)面のSTM像を図8に示す。6回対称のPt原子が明瞭に観測されており、原子レベルで表面構造が規整されていることが分かる。

火炎熔融法で作製した単結晶電極は半球状であり、半球の平面部分が原子レベルで規整された単結晶面になっている。したがって、単結晶電極を用いて電気化学測定を行うには、半球の平面部分のみで電気化学反応を起こさねばならない。最も簡便な方法は、半球の平面部分のみを電解液に接触させて引き上げるハンギングメニスカス法である⁽⁴⁾(図9)。この電極配置ならば目的の単結晶面だけで電気化学反応が起こる。テフロン製のホルダに単結晶を入れて平面部分のみを電解液に接触させる方法もあるが、高温でのアニール後に不活性ガスを充填したグローブボックス内で単結晶電極をホルダにセットする必要があり、手間がかかる。

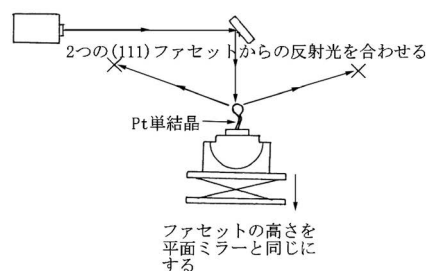
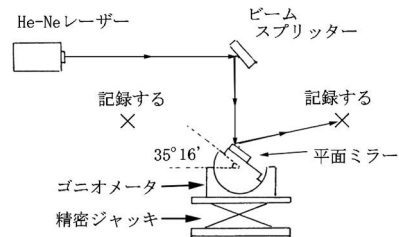


図6 (110)面への面方位合わせ⁽⁸⁾。電気化学会誌(Electrochemistry)より掲載許可。

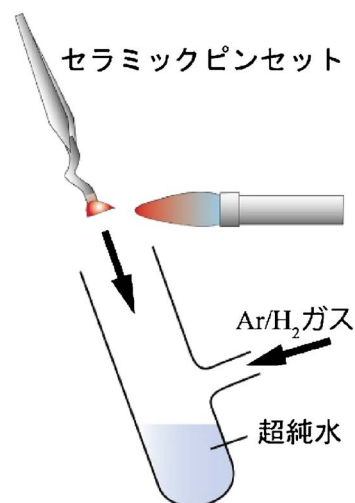


図7 電気化学測定前のアニール方法。(オンラインカラー)

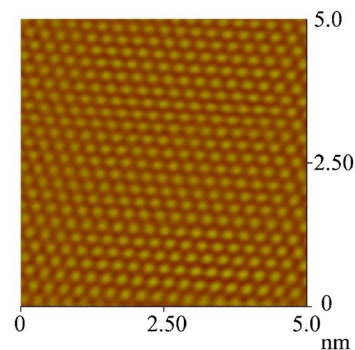


図8 水素/酸素炎でアニール後、Ar/H₂気流中で冷却したPt(111)面のSTM像。(オンラインカラー)

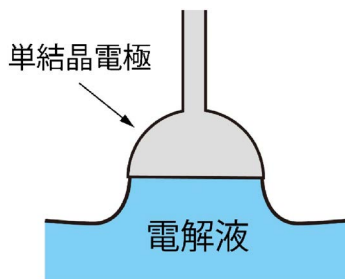


図9 ハングングメニスカス法。(オンラインカラー)

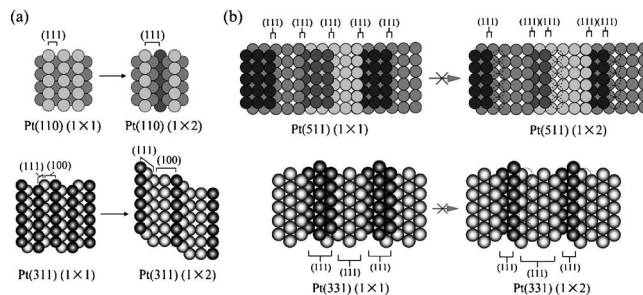


図10 電気化学環境下での表面構造の剛体球モデル⁽²⁴⁾: (a) テラス原子列数が2の結晶面, (b) テラス原子列数が3の結晶面. 電解液: 0.1 M HClO₄, 電極電位: 0.5 V(RHE)

3. 表面 X 線回折を用いた電気化学環境下での Pt 単結晶電極の実構造決定

図1に示した単結晶面の剛体球モデルは結晶学的に予測される原子配列を描いている. 強力な電場・水・イオンが存在する電気化学環境下で, 単結晶電極表面が結晶学的な予測と同じ原子配列になっている保証はない. Pt 基本指数面の場合には STM⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ および表面 X 線回折(SXD)⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾ を用いて電気化学環境下での実構造が決定されている. 一方, 電気化学環境下での高指数面の高分解能 STM 測定には高度な技術が必要となるため, 報告例が少ない⁽²¹⁾. そこで, 筆者らは表面敏感な表面 X 線回折(SXD)を用いて電気化学環境下での高指数面の実構造を決定した⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾.

テラス原子列数 n が 2 の Pt(110) = 2(111) - (111)⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ および Pt(311) = 2(100) - (111) = 2(111) - (100)面⁽²²⁾ はステップ原子列が 1 列おきに抜けた(1×2)構造に表面原子が再配列している. これに対し, テラス原子列数 n が 3 の Pt(331) = 3(111) - (111) および Pt(511) = 3(100) - (111)面では再配列しない⁽²⁴⁾. $n=2$ の結晶面で(1×2)への再配列が起こるのは, 再配列によってエネルギー的に安定な(111)テラスの幅が広がるためと考えられる(図10(a)). これに対し, $n=3$ の高指数面では(1×2)構造に再配列したとしても, (111)テラス幅は広がらず, エネルギーの安定化は起こらないため再配列しない(図10(b)). 以上のことから, 一般に $3 \leq n$ の高指数面は再配列せず, 結晶学的に予測されるものとはほぼ同じ構造を電気化学環境下でも保っていると考えられる.

4. 電気化学反応に対する面依存性

(1) Pt 単結晶電極上での水素吸脱着反応

電気化学では電極電位を走査しながら流れる電流を測定する voltammetry という手法がよく使われる. voltammetry で描かれる電流-電位曲線をボルタモグラムとよぶ.

図11に Ar ガスで飽和した 0.5 M H₂SO₄ 中で測定した Pt 基本指数面のボルタモグラムを示す. 0.05 V(RHE) よりマイナス方向の電位で流れる負の電流は電解液中のプロトンの還元による水素発生の電流である: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. 0.05 V から 0.6 V 付近では上下対称のボルタモグラムとなってい

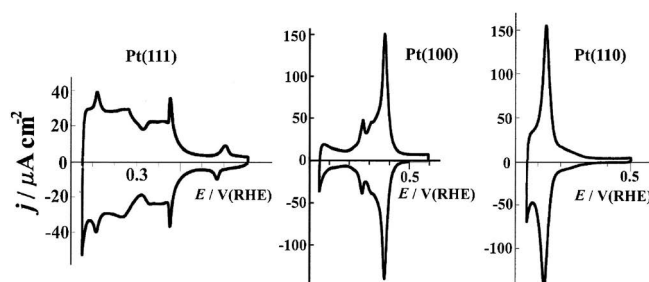


図11 Pt 単結晶基本指数面のボルタモグラム⁽⁹⁾. 電解液: Ar 飽和した 0.5 M H₂SO₄, 電位走査速度: 0.050 V s⁻¹

る. ここで, 負の電流はプロトンが還元されて原子上的の水素になり Pt に吸着する反応 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt-H}$ 由来の電流であり, 正の電流は原子上的の水素がプロトンに酸化される反応 $\text{Pt-H} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ に起因する. 水素原子のサイズは原子の中で最小であるため, その吸脱着反応は表面構造の原子レベルでの変化を鋭敏に反映し, 面方位によって特徴的なボルタモグラムとなる(図11).

$\text{Pt-H} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ の反応式から分かるように, Pt 電極上に吸着した水素原子の数と酸化反応で放出される電子数は等しい. 図11で吸着水素が酸化される単位面積当たりの電気量(吸着水素脱離電気量)をボルタモグラムから計算し, その値を電気素量で割れば, 単位面積当たりの吸着水素の数が算出される. この計算方法で得られる吸着水素の数は各面の表面第一層の Pt 原子密度と等しくなっている. そのため, 1980年代には Pt 原子 1 個に水素原子 1 個が吸脱着することにより, 図11のボルタモグラムが得られると考えられていた. しかし, その後の研究で水素の吸脱着とされる電気量には硫酸イオン(HSO₄⁻/SO₄²⁻)の吸脱着電気量も含まれていることが明らかになっている⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

図11のボルタモグラムの特徴を簡単に説明する. Pt(111)面の 0.45 V(RHE) 付近の鋭いピークは, 電極表面に吸着した硫酸イオンが不規則構造から規則構造に相転移する際の電流であることが電気化学 STM 測定によって明らかにされている⁽²⁵⁾. この鋭いピークの電流値が大きいほど(111)テラスの幅が広い理想的な(111)面である. Pt(111)面の 0.12 V

(RHE)の小さなピークは(110)型の欠陥に由来するピークであり、理想的な(111)面には存在しない。Pt(100)面の0.37 V(RHE)の鋭いピークは広い(100)テラス上の水素吸脱着由来のピークであり、0.27 V(RHE)の小さなピークは(100)テラスエッジ由来の欠陥ピークである。Pt(110)面は0.12 V(RHE)に鋭いピークに特徴がある。前述のように吸着水素脱離の単位面積あたり電気量から算出される水素の個数は表面第一層に存在するPt原子密度に等しい。したがって、吸着水素脱離の電気量はPt(111)面では $239 \mu\text{C cm}^{-2}$ 、Pt(100)面では $207 \mu\text{C cm}^{-2}$ となる。Pt(110)面の0.5 M H_2SO_4 中の吸着水素脱離電気量は $220 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、この値は(1×2)構造に再配列したPt(110)面の水素吸脱着に相当する。ボルタモグラムの形状と吸着水素脱離電気量から、Pt基本指数面の品質評価が可能である。

Pt高指数面への水素吸脱着のボルタモグラムはFuruyaらによって初めて報告された⁽²⁷⁾。図12には吸着水素脱離に起因する正電流のみがまとめられている。(111)テラス幅が広がるにつれて0.3~0.6 V(RHE)のピーク電気量が大きくなり、(110)構造の密度が多い面は0.12 V(RHE)のピークがより鋭くなる。(100)テラスが広い面は0.37 V(RHE)のピークが大きく、(100)テラス幅が狭くなると(100)テラスエッジ由来の0.27 V(RHE)のピークが成長する。吸着水素脱離領域のピークは高指数面の特徴を敏感に表している。各ピークの電気量はテラスやステップの原子密度に対応している⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、硫酸中のボルタモグラムの電気量測定により、Pt単結晶電極の面方位を決定できる。例として、 $n(111)-$

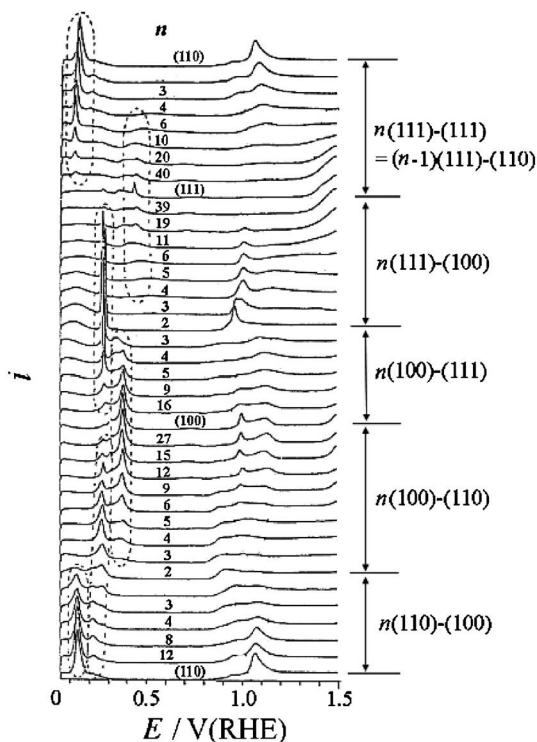


図12 Pt高指数面のボルタモグラム⁽⁹⁾⁽²⁷⁾。電解液：0.5 M H_2SO_4 。電気化学会誌(Electrochemistry)より掲載許可

(111)系列と $n(100)-(111)$ 系列の高指数面の硫酸中のボルタモグラムを図13に示す。赤の部分の電気量は各面のステップ原子もしくはテラスエッジの原子1個に水素が1個吸着すると仮定した時の水素脱離電気量に等しく、青の部分の電気量はテラス原子1個に水素原子が1個吸着すると仮定した際の水素脱離電気量に等しい。

(2) 酸素還元反応の活性に対する面方位依存性

燃料電池は燃料極(アノード)で燃料の酸化反応、空気極(カソード)で酸素還元反応(ORR)を起こし、物質の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電システムである。燃料を燃やす火力発電と比べてエネルギー変換効率が高く、燃料に水素ガスを使用すれば水しか排出しない。燃料電池の種類は数多くあるが、図14に燃料電池自動車に搭載されている固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: FEFC)のモデル図を示す。

空気極(カソード)でのORR($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)は全ての燃料電池に共通の反応だが、酸素の2重結合を切断して水を生成するため、反応の活性化エネルギーが高く反応が起こりにくい。そのため、燃料電池の単セルあたりの起電力が理論起電力よりもかなり落ちる。高電圧を稼ぐためには、単セルを多数直列につながねばならず、その結果電極触媒に使用されているPtが大量に必要になって燃料電池のコストが上がる。さらに、ガソリン車を全て燃料電池車に置き換えるにはPtの資源量が足りない。燃料電池の普及のためには、触媒活性の高いPtのORR活性を格段に上げて、Pt使用量を大幅に削減する必要がある。

Pt使用量を削減する戦略として以下の4つがある：

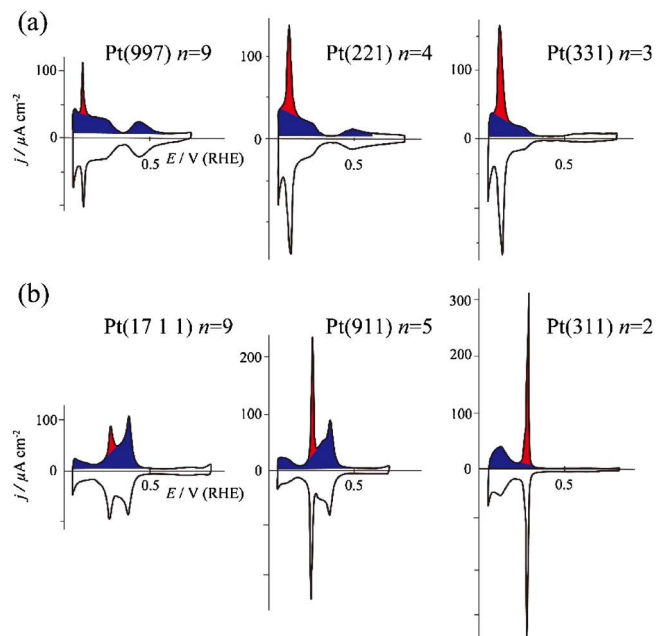


図13 Pt高指数面ボルタモグラムのステップ由来(赤)とテラス由来(青)の水素吸脱着ピーク⁽⁹⁾。(a) $n(111)-(111)$ 系列、(b) $n(100)-(111)$ 系列。電解液：0.5 M H_2SO_4 、電位走査速度： 0.050 V s^{-1} (オンラインカラー)

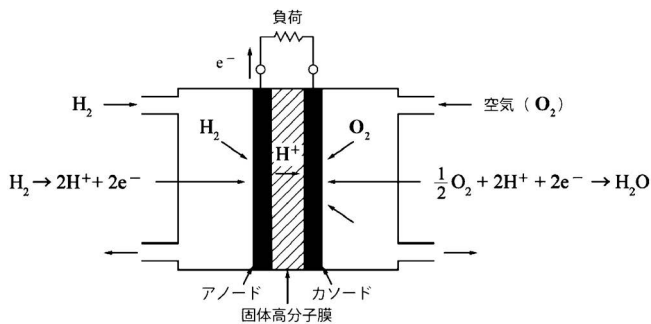


図14 固体高分子形燃料電池 (PEFC) のモデル図.

1. 電極表面構造を規整して ORR 活性の高い構造を決定.
2. 電極触媒の表面第一層のみを Pt とし, 内部は資源量が多く安価な金属で構成されるコアシェル電極触媒.
3. 合金化による高活性化.
4. 疎水性有機物による吸着水の制御.

ページ数が限られているため, 本稿では 1. の戦略に焦点を絞り, Pt 単結晶電極を用いて ORR を高活性化する因子を決定した研究例を紹介する. 4. の戦略に関しても最後に少し触れる.

Pt 単結晶電極を用いた ORR の研究は古くから行われているが, 信頼できる最初の報告は Yeager らによって 1994 年に発表された 0.1 M HClO₄ 中の Pt 基本指数面上の ORR に関する論文である⁽³⁰⁾. それによると, 活性序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) となり, 平坦なテラスから成る Pt(100), Pt(111) 面より, ステップが多い Pt(110) 面の ORR 活性が高い (各面の剛体球モデルは図1参照). Felici らはこの研究を Pt 高指数面に展開し, 2 本の論文を発表している⁽³¹⁾⁽³²⁾. 両論文ともにステップの存在が ORR 活性を上げていることを示しているが, 2 本の論文で ORR 活性の評価指標が異なるため, ORR 活性が最大な面がどれなのかを判定できない. そこで, 筆者らは 0.90 V (RHE) における ORR 電流密度 (単位面積当たりの電流値) を共通の指標として, $n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$, $n(100)-(111)$, $n(100)-(110)$ 系列で ORR 活性を評価した⁽³³⁾. ステップ原子密度 d_s (単位面積あたりのステップ原子数) を横軸に, 縦軸に ORR 活性をプロットしたグラフを図15に示す.

(111) テラスを持つ面と (100) テラスを持つ面を比較すると, 一見して (111) テラスを持つ面の ORR 活性が高いことが分かる. 最大の ORR 活性を持つ面は Pt(331) = 3(111)-(111) 面である. (111) テラスを持つ面では $n = \infty$ から $n = 5$ まで直線的に ORR 活性が増大していることから, ステップ内に ORR を高活性化する構造があることが分かる. しかも, 両系列のプロットはこのテラス幅の範囲で同一直線上にあることから, 両系列に共通な構造が ORR 活性を向上させていると考えられる. しかし, $n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列ではステップの構造が全く異なるので, ステップ全体が作用して ORR 活性を上げているとは考えにくい. ステップを構成する成分で両系列に共通な構造は (111)

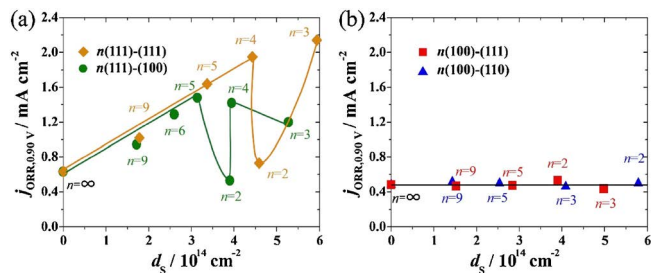


図15 Pt 高指数面上の ORR 活性のステップ原子密度 (d_s) 依存性⁽³³⁾. (a) (111) テラスを持つ高指数面, (b) (100) テラスを持つ高指数面. 電解液: 酸素飽和した 0.1 M HClO₄. Reprinted with the permission from Elsevier. (オンラインカラー)

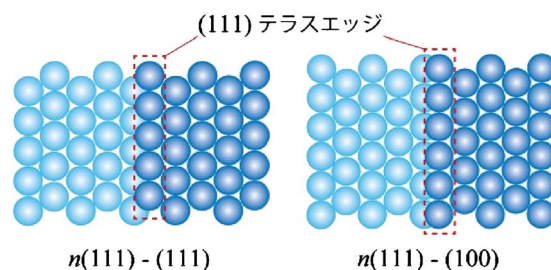


図16 Pt 電極上の ORR を活性化する (111) テラスエッジ. (オンラインカラー)

テラスの端部分の (111) テラスエッジである (図16). この (111) テラスエッジが Pt 電極上での ORR を活性化する構造と考えられる. $n = 2$ の面 (Pt(110) と Pt(311)) が極小値を示し, $n(111)-(100)$ 系列の $n \leq 4$ の面で活性が低下している理由は後述する. なお, $n = 2$ の面の d_s が $n = 3, 4$ よりも小さいのは, 前述のように Pt(110) と Pt(311) 面が (1×2) に再配列し, $n = 2$ の d_s より小さな値となるためである.

Jinnouchi らは (111) テラスエッジの存在で ORR 活性が向上する原因を密度汎関数法 (DFT) 計算によって予測している⁽³⁴⁾. 彼らはテラスエッジの存在により, (111) テラス上の水の構造が崩れ, その結果 ORR 阻害種の Pt 酸化物 (PtOH, PtO etc.) が不安定化し被覆率が低下するため, (111) テラスエッジを持つ Pt 単結晶の ORR は平坦な Pt(111) よりも高活性化すると解釈している.

Marković らも Pt 上の ORR 阻害種が Pt 酸化物であると予測している⁽³⁵⁾, Pt 酸化物はいわゆる Pt の錆びであるが, ORR が始まる高電位では, 貴金属の Pt も容易に錆びる.

電気化学環境下にある Pt 単結晶電極上で Pt 酸化物を直接検出した例はなかったため, 筆者らは赤外反射分光法 (IRAS) を用いて, Pt 単結晶電極上での PtOH の検出を試みた⁽³⁶⁾. Pt 基本指数面上で測定した IR スペクトルの電位依存性を図17に示す. 1080 cm⁻¹ 付近にバンドが観測されている. このバンドは超高真空中の電子エネルギー損失分光法 (EELS) で観測された PtOH 面内変角振動のバンド波数に近く⁽³⁷⁾, 重水中で PtOD を生成させると低波数シフトしたた

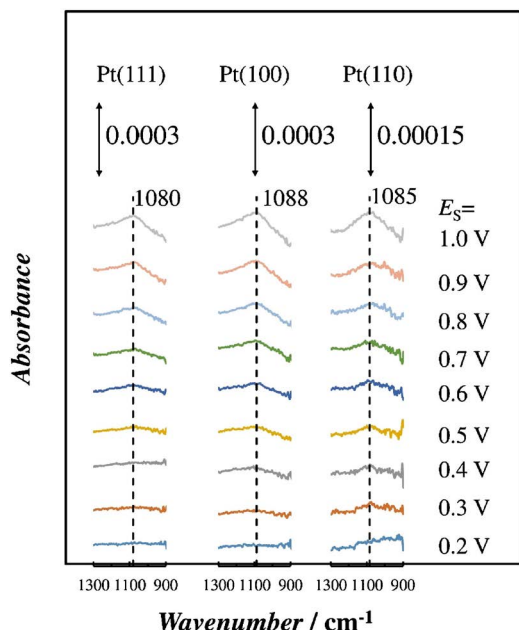


図17 Pt 基本素数面上のPtOH 面内変角振動のIR スペクトル⁽³⁶⁾. 0.1 M HF 中. Reprinted by permission from Springer.(オンラインカラー)

め, PtOH 面内変角振動のバンドと帰属した.

$n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$ 系列の Pt 高指数面上でも同様の IRAS 測定を行った. 0.90 V (RHE) での ORR 活性を縦軸に, 横軸に PtOH の IR バンド積分強度をとってプロットしたグラフを図18に示す⁽³⁸⁾. 両系列ともに右肩下がり直線となっており, PtOH の被覆率が高いほど ORR 活性が低下している. この結果は PtOH が ORR の活性阻害種であることを明確に示している.

もう一つの Pt 酸化物である PtO は水溶液中の IRAS では観測不可能な 500 cm^{-1} 付近に現れる⁽³⁷⁾. PtO の観測には Pt 単結晶表面に約 40 nm サイズの Au ナノ微粒子を分散させてレーザー光を照射し, Au ナノ微粒子内のプラズモンを増強させて表面吸着種を選択的に観測するナノ微粒子増強ラマン分光法 (NPSEERS) を用いた⁽³⁹⁾⁻⁽⁴¹⁾. Pt 基本指数面の中で最も ORR 活性が低い Pt(100) 電極上では PtO バンド強度が最大で, ORR の失活に PtOH だけでなく PtO も関与していることが示唆された⁽⁴¹⁾. しかし, Pt(110) と Pt(111) 面では PtO のバンド強度と ORR 活性に相関は無かった⁽⁴¹⁾. 以上のことから, Pt(100) 面の ORR 低活性は PtOH と PtO の両方が関与しているが, Pt(111) と Pt(110) の ORR 活性には PtO は無関係で, PtOH が活性低下の主原因と考えられる.

(3) Pt 電極界面の水と ORR 活性

反応阻害種の PtOH は $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ の反応で生成する. 電極表面と電解液界面の水を排除すれば, PtOH の生成が抑制され, ORR 活性が上がるのが期待される. 実際に疎水性の有機物であるアルキルアミン⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾,

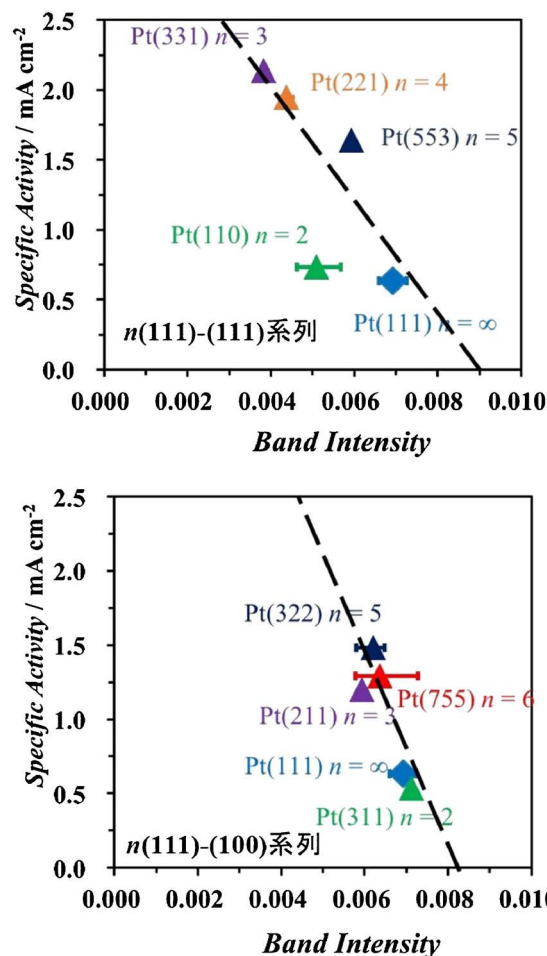


図18 Pt 高指数面の PtOH の IR バンド積分強度と 0.90 V (RHE) での ORR 活性との関係⁽³⁸⁾. (オンラインカラー)

メラミン⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾, 四級アンモニウムカチオン⁽⁴⁶⁾で Pt 電極を修飾すると ORR 活性が向上する. 特に, 裸では低活性の Pt(111) を四級アンモニウムカチオンである tetra- n -hexylammonium カチオン (THA⁺) で修飾すると ORR 活性が 8 倍に増大し, 裸で最も高活性な Pt(331) と同等になる. 一方, Pt(331) を THA⁺ で修飾しても活性増大率は 1.2 倍にとどまる. IRAS で THA⁺ 修飾前後の PtOH バンドの積分強度を比較すると, 修飾後に Pt(111) 上の PtOH のバンド積分強度は約 1/2 に低下する⁽⁴⁶⁾. 裸の Pt(111) の ORR 活性が低いのは PtOH の被覆率が高いからで, Pt 酸化物を除去した無垢な Pt(111) は極めて高活性であることが示唆される.

5. まとめと展望

原子状の水素の吸脱着反応と燃料電池の空気極の反応である ORR は Pt 電極の表面構造に極めて敏感である. ORR は (111) テラスエッジの存在で高活性化され, この原因は (111) テラスエッジの存在で ORR 阻害種の PtOH の被覆率が低下するためである. 疎水性の有機物で Pt 単結晶電極表面を修飾し, 電極近傍の水を排除して PtOH の被覆率を低

下させると、ORR活性が増大することからも、Pt電極上のORR活性には酸化物の被覆率が大きく関連していることが示唆される。以上のことから、Pt電極を用いたORRの高活性化には水の制御が極めて重要となると考えられる。

本稿ではPt単結晶電極上のORRのみを紹介したが、Ptと同族のPd単結晶電極ではORR活性の面方位依存性はPtとは真逆であり、テラス幅が広いほど高活性である⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。またPt₃Co合金触媒の表面第一層にはPt原子100%で構成されるPtスキンが存在するものの、PtOHの被覆率とORR活性には相関が乏しい。電極金属表面の水・酸化物と電気化学反応との関係は金属の種類によって大きく異なっており、この原因を追究するために今後ますます基礎的な研究を進める必要がある。

この研究はNEDO(10000815-0, 15100789-0)、科研費基盤研究(B)(No. 23350002)、科研費基盤研究(C)(No. 20550007)、高輝度光科学研究センター(JASRI)(No. 2005B0097, No. 2006A1629, No. 2007A1258, No. 2007B1227)の支援を受けて実施された。

文 献

- (1) C. Lamy and J. M. Legar: *J. Chim. Phys.*, **88**(1991), 1649-1671.
- (2) N. M. Marković and P. N. Ross: *Surf. Sci. Rep.*, **45**(2002), 117-229.
- (3) S. Ye, T. Kondo, N. Hoshi, J. Inukai, S. Yoshimoto, M. Osawa and K. Itaya: *Electrochem*, **77**(2009), 2-20.
- (4) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand: *J. Electroanal. Chem.*, **107**(1980), 205-209.
- (5) K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 457-464.
- (6) S. Tanaka, S. -L. Yau and K. Itaya: *J. Electroanal. Chem.*, **396**(1995), 125-130.
- (7) 古屋長一: *触媒*, **33**(1991), 293-295.
- (8) 星 永宏: *Electrochem*, **70**(2002), 54-56.
- (9) 星 永宏: *Electrochem*, **77**(2009), 408-417.
- (10) N. Hoshi, A. Sakurada, S. Nakamura, S. Teruya, O. Koga and Y. Hori: *J. Phys. Chem. B*, **106**(2002), 1985-1990.
- (11) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochem. Commun.*, **13**(2011), 317-320.
- (12) Y. Takesue, M. Nakamura and N. Hoshi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(2014), 13774-13779.
- (13) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai and N. Hoshi: *J. Electroanal. Chem.*, **716**(2014), 58-62.
- (14) C. M. Vitus, S. -C. Chang, B. C. Schardt and M. J. Weaver: *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 7559-7563.
- (15) M. Wakisaka, S. Asizawa, T. Yoneyama, H. Uchida and M. Watanabe: *Langmuir*, **26**(2010), 9191-9194.
- (16) I. M. Tidswell, N. M. Marković and P. N. Ross: *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1601-1604.
- (17) I. M. Tidswell, N. M. Marković and P. N. Ross: *J. Electroanal. Chem.*, **376**(1994), 119-126.
- (18) C. Lucas, N. M. Marković and P. N. Ross: *Surf. Sci.*, **340**(1996), L949-L954.
- (19) C. Lucas, N. M. Marković and P. N. Ross: *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 4922-4925.
- (20) N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas and P. N. Ross: *Surf. Sci.*, **384**(1997), L805-L814.
- (21) J. Inukai, D. A. Tryck, T. Abe, M. Wakisaka, H. Uchida and Masahiro Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(2013), 1476-1490.
- (22) A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata and N. Hoshi: *Langmuir*, **23**(2007), 10879-10882.
- (23) N. Hoshi, A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani and O. Sakata: *Electrochim. Acta*, **53**(2008), 6070-6075.
- (24) N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito and H. Ogata: *Langmuir*, **27**(2011), 4236-4242.
- (25) A. M. Funtikov, U. Stimming and R. Vogel: *J. Electroanal. Chem.*, **428**(1997), 147-153.
- (26) J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu and A. Aldaz: *J. Electroanal. Chem.*, **330**(1992), 489-497.
- (27) S. Motoo and N. Furuya, *Ber. Bunsenges: Chem. Phys.*, **91**(1987), 457-461.
- (28) J. Clavilier, K. El Achi and A. Rodes: *J. Electroanal. Chem.*, **272**(1989), 253-261.
- (29) A. Rodes, K. El Achi and J. Clavilier: *J. Electroanal. Chem.*, **284**(1990), 245-253.
- (30) N. M. Marković, R. R. Adzić, B. D. Cahan and E. B. Yeager: *J. Electroanal. Chem.*, **377**(1994), 249-259.
- (31) M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero and J. M. Feliu: *J. Electroanal. Chem.*, **564**(2004), 141-150.
- (32) A. Kuzume, E. Herrero and J. M. Feliu: *J. Electroanal. Chem.*, **599**(2007), 333-343.
- (33) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi: *Electrochim. Acta*, **112**(2013), 899-904.
- (34) R. Jinnouchi, K. Kodama and Y. Morimoto: *J. Electroanal. Chem.*, **716**(2014), 31-44.
- (35) N. M. Marković, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur and P. N. Ross: *J. Electroanal. Chem.*, **467**(1999), 157-163.
- (36) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi and M. Nakamura: *Electrocatalysis*, **6**(2016), 295-299.
- (37) G. B. Fisher and B. A. Sexton: *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 683-686.
- (38) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi and M. Nakamura: *J. Electroanal. Chem.*, **800**(2017), 162-166.
- (39) K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara and Kohei Uosaki: *Chem. Phys. Lett.*, **460**(2008), 205-208.
- (40) J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Rn, Z. L. Wang and Z. Q. Tian: *Nature*, **464**(2010), 392-395.
- (41) F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai and N. Hoshi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(2017), 27570-27579.
- (42) K. Miyabayashi, H. Nishihara and M. Miyake: *Langmuir*, **30**(2014), 2936-2942.
- (43) K. Saikawa, M. Nakamura and N. Hoshi: *Electrochem. Commun.*, **87**(2018), 5-8.
- (44) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi and T. Ioroi: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), F498-506.
- (45) N. Wada, M. Nakamura and N. Hoshi: *Electrocatalysis*, <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00584-0>
- (46) T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi and M. Nakamura: *Electrochem. Commun.*, **68**(2016), 15-18.
- (47) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki and N. Hoshi: *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009), 12625-12628.
- (48) A. Hitotsuyanagi, S. Kondo, M. Nakamura and N. Hoshi: *J. Electroanal. Chem.*, **657**(2011), 123-127.



星 永宏

★★

1991年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
 1991年 千葉大学助手・工学部応用化学科
 1997年 千葉大学講師・工学部応用化学科
 2001年 千葉大学助教授・大学院自然科学研究科
 2011年4月-現職
 専門分野: 表面電気化学
 ◎構造規整電極の実構造を決定し、反応活性との相関を解明する研究に従事。燃料電池の電極触媒開発を中心に活動。

★★

次世代電子デバイス用カルコゲナイド系相変化材料の研究

齊藤 雄太*

1. はじめに

本記事のトピックは、相変化材料というアモルファス相と結晶相を可逆的に変化させることができる薄膜材料である。Te(テルル)系のカルコゲナイド(S,Se,Teといったカルコゲン元素を含む化合物)では、レーザーや電気パルスによって可逆的なアモルファス-結晶の相変化が生じる。その際、二つの相の光の反射率変化を用いてデータを記録するのがBlu-ray等の光ディスクである⁽¹⁾。そして、本記事で取り上げるのは、電気抵抗変化を利用した不揮発性のメモリ、PCRAM(Phase-Change Random Access Memory, 相変化メモリ)である⁽²⁾。図1(a)に相変化材料のアモルファス、結晶相の原子配置の違いを模式的に示した。アモルファス→結晶は、結晶化温度以上への加熱により、また、結晶→アモルファスは融解、急冷という過程を経て実現できる。レーザーや電気パルスの時間スケールは数十～数百ナノ秒である。(b)には、現代のメモリ技術の階層構造を概略的に示した。演算に用いられるSRAMやDRAMは動作速度が速いが低容量、高価で揮発性という特徴を持つ。揮発性というのは、電源の供給がないとデータが消えてしまう特徴を言う。対極がFlashやハードディスク(HDD)に代表されるストレージデバイスである。動作速度は遅いものの、DRAM等に比べると桁違いのデータを保存できる。また、不揮発性であるため、USBメモリや外付けハードディスクは持ち運ぶことができる。さて、この階層構造における性能はログスケールである。つまり、DRAMとFlashの間には桁違いの性能ギャ

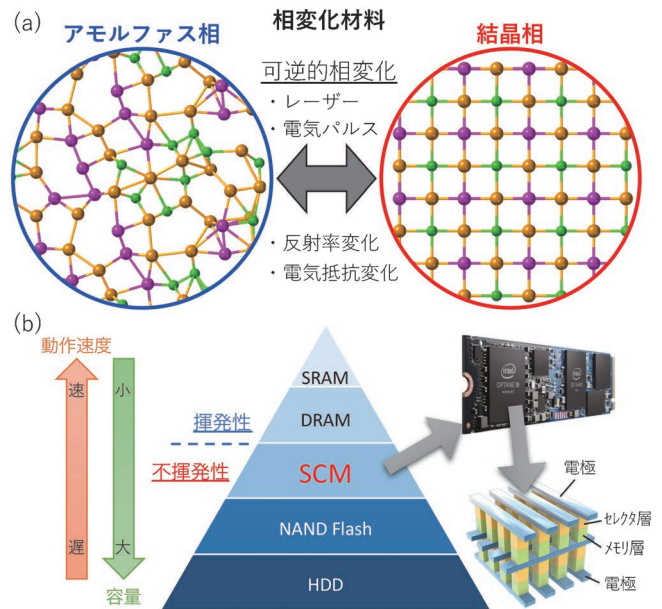


図1 (a)相変化材料におけるアモルファス、結晶の可逆的变化。(b)半導体メモリの階層構造。

ップが存在する。近年、次世代型の不揮発性メモリとして、MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory, 磁気抵抗メモリ), ReRAM(Resistive RAM, 抵抗変化メモリ), FeRAM(Ferroelectric RAM, 強誘電体メモリ)などが研究されている。本記事で紹介するPCRAMもその一つである。これらのメモリはそれぞれ一長一短であり、どれかのメ

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門；主任研究員(現在：デバイス技術研究部門)(〒305-8565 つくば市東1-1-1)

A Study of Chalcogenide Phase-Change Materials for Next-Generation Electronic Devices; Yuta Saito(Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Science and Technology, Tsukuba. Present: Device Technology Research Institute)

Keywords: phase change material, chalcogenide, telluride, amorphous, electronic structure, non-volatile memory, sputtering, density functional theory

2020年2月28日受理[doi:10.2320/materia.59.387]

メモリが全てを置き換えるということは現時点では実現されておらず、それぞれの特徴に応じた使い分けが検討されている。最近、DRAMとFlashメモリの性能ギャップを埋める新しいタイプのメモリとして、ストレージクラスメモリ(SCM)というものが提案され、2017年にインテルとマイクロロンより製品化された。当初、詳細な材料については公表されなかったが、その後の分析等により、カルコゲナイド系相変化材料(Ge-Sb-Te)がメモリ層に用いられていること、つまりPCRAMであることが判明した。

このように実用化という大きな一歩を踏み出したばかりのPCRAMであるが、材料的な課題は未だに多い。特に、既存の相変化材料であるGe-Sb-Te三元合金は、アモルファス相の安定性が低く、微細化によるセル間の熱擾乱や、自動車等の高温環境下における使用には耐えられない。また、電流印加によるジュール加熱を動作原理としているため、消費電力が他のメモリに比べて高いのも問題である。そこで本稿では、著者がこれまで取り組んできた高耐熱性の相変化材料の開発と、従来メモリよりも低消費電力で動作する、いわゆる超格子型の相変化材料における研究について紹介する。

2. 遷移金属相変化材料

高耐熱性相変化材料として著者が研究してきた化合物の一つが Cu_2GeTe_3 (CGT)である。詳細な相変化材料としての特性は過去のまてりあ記事をご覧になっていただきたい⁽³⁾。本稿では、この材料が既存材料とどういった点で違うのか、それが他の新材料を探索する上で、どのような知見を与えるのか、という観点について説明する。図2は放射光施設SPring-8のビームラインBL47XUにて測定したCGT薄膜のHAXPES(Hard X-ray photoelectron spectroscopy, 硬X線光電子分光)スペクトル(a)と、第一原理計算(DFT)コードWIEN2k⁽⁴⁾によって計算したCGT結晶の価電子帯の状態密度(b)である⁽⁵⁾。結晶膜とアモルファス膜で価電子帯のスペクトルは概ね類似しているが、結合エネルギーが4eVあたりで結晶相のピークが顕著にシャープになっていることがわかる。第一原理計算の結果と照らし合わせると、そのエネルギー領域は主にTeのp軌道とCuのd軌道によって構成されていることがわかった。ここで、CGTの結晶構造に着目すると、どの元素も四配位結合をしており、カチオンサイトをCuとGeが2:1の割合で、アニオンサイトをTeが占有していることがわかる(図2(b)挿入図)。このような遷移金属元素(Cu)とカルコゲン元素(Te)を含むカルコゲナイド系化合物半導体において、結晶構造に依存して遷移金属のd軌道とカルコゲンのp軌道が相互作用することが報告されている(p-d相互作用)⁽⁶⁾。遷移金属が四配位している場合、結晶場理論によりd軌道から分裂した e_g , t_{2g} のうち、 t_{2g} がTeのp軌道と相互作用し結合軌道(C)、反結合軌道(A)を形成し、対称性からp軌道とは相互作用できない e_g が非結合軌道(B)として残る(図2(b)下図)。(a)のHAXPESの結果、このCuのd軌道の結合軌道(C)が結晶化に伴い顕著に

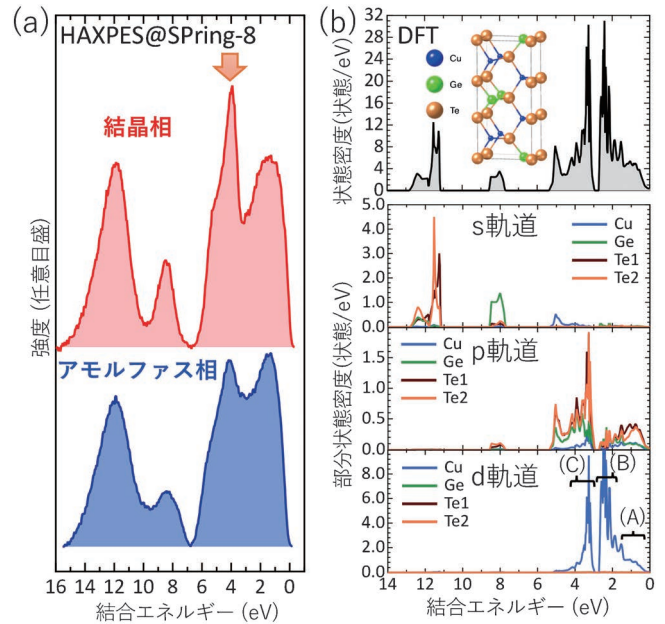


図2 (a) HAXPESによる Cu_2GeTe_3 薄膜のアモルファス、結晶相の価電子帯スペクトル。(b)第一原理計算による結晶相の状態密度の計算結果。上から全状態密度、s軌道、p軌道、d軌道の部分状態密度⁽⁵⁾。Copyright (2017), American Chemical Society. Reprinted with permission.

シャープになっていることがわかる。このように、遷移金属を含む相変化材料において、アモルファス-結晶の相変化でd軌道の電子が重要な役割を担っていることを実験・理論により確認した。ここで、Ge-Sb-Te系材料のHAXPESの実験によると、価電子帯のスペクトル形状は大きくは変化しないことがわかっており⁽⁷⁾、p電子を主とする既存相変化材料と、本提案の遷移金属相変化材料では本質的に相変化に伴う結合変化が異なることを示唆している。

このように、p電子主体の従来型相変化材料と比較して、遷移金属相変化材料はd電子が結合に関与していることが示唆された。一方で、そのような結合様式の違いにもかかわらず、PCRAMにとって不可欠な両相の電気抵抗比やデバイスにおけるジュール加熱での繰り返しスイッチングなど、共通した物性を有していることがわかっている⁽³⁾。相変化材料は元々光ディスク用に研究が進んできた経緯があり、アモルファスと結晶相の間で反射率変化が大きいことが必須であった。しかし、電気抵抗変化を原理とする不揮発性メモリには反射率の違いは重要ではなく、多くの材料が不十分な反射率変化という理由で見送られてきていた。そこで、これまで検討されてこなかった材料群の中で、特にアモルファスの耐熱性向上に効果的と考えられた遷移金属を含む $\text{X}_{\text{TM}}\text{-Ge-Te}$ および $\text{X}_{\text{TM}}\text{-Sb-Te}$ (X_{TM} : 遷移金属元素)三元系について、データベースを参考に研究を進めた。

計算の詳細について説明する。物質の反射率は、屈折率と消衰係数の光学定数によって決まるが、それらは誘電関数と密接な関係がある。微視的な分子や原子の分極率と巨視的な

誘電率を関連づける式として、クラウジウス・モソッティの関係が知られているが、この式において物質の密度の項が含まれている。つまり、相変化に伴う物質の密度変化が大きければ大きいほど誘電関数の変化も大きくなり、結果として反射率変化が大きくなる。この密度変化が実は PCRAM にとっては厄介である。なぜなら、相変化材料は一つ一つのメモリセル内で電極金属や絶縁体などに周囲を囲まれた状態では、 10^7 回以上にも及ぶ繰り返し相変化を行う必要があるからである。実際、アモルファスと結晶相の密度の違いが応力として蓄積し、最終的にデバイスの故障につながることを報告されている⁽¹⁰⁾。すなわち、アモルファスと結晶相はできるだけ密度の変化が小さい方が望ましい。一方で、そのような材料は反射率変化も小さいため、光ディスクには相応しくない。このことから、光ディスクと PCRAM で、似ているようだが実は材料探索の基準が異なることがわかる。

目的はアモルファス相(a)と結晶相(c)の密度変化($(\rho_c - \rho_a)/\rho_a$)がなるべく小さい材料を探すことである。クラウジウス・モソッティの関係を拡張することで密度変化は反射率変化($(R_c - R_a)/R_c$)と相関があることが期待される。ここで、テルライド系の化合物のアモルファス相は、組成や構成元素にほとんど依存せず、可視光の波長域では反射率(R_a)がほぼ一定であることが多くの材料の実験から経験的にわかっている⁽⁸⁾。そのため、必要なのは結晶相の反射率(R_c)の

みであるが、これは結晶構造さえわかれば第一原理計算によって計算することができる。様々な $X_{TM}\text{-Ge(Sb)-Te}$ 三元化合物の計算結果を、報告のある実験値とともに図 3 に示した。このように、多くの材料において、密度変化と反射率変化が線形な関係を示していることが見て取れる。PCRAM にとってはなるべく小さな密度変化が求められる。その観点に基づくと、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ という化合物が最も小さな密度変化を示すことが示唆された。実際にこの材料を作製し、相変化過程やメモリ特性を調査した結果、PCRAM 材料として優れた特性を示すだけでなく、非常に興味深い物性や現象を示すことが明らかになってきた⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。本 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 材料の詳細については、主たる研究者である畑山による記事を楽しみにしたい。このような従来と異なる視点に基づく材料探索によって、今後益々興味深い遷移金属カルコゲナイド材料が発見されることを期待している⁽¹³⁾。

3. 層状相変化材料

著者が取り組んでいるもう一つの材料系は、層状の相変化材料である。ここで言う層状物質とは、一原子から数原子程度の共有結合した層が、ファンデルワールス力によって弱く結び付けられた構造を有する物質である。最も一般的な相変化材料 Ge-Sb-Te 三元合金において、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の擬二元組成ラインが一番良く使われているが、その端の二元化合物である Sb_2Te_3 が層状物質である。 Sb_2Te_3 の結晶構造を図 4(a)の挿入図に示す。 Te-Sb-Te-Sb-Te が一つのユニットとなり、この五原子層がファンデルワールスギャップによって分け隔てられている。このように、 a, b 軸方向と c 軸方向で高い異方性があることが見てとれる。最近、この Sb_2Te_3 ともう一端の化合物である GeTe を原子レベルで交互に積層させた、いわゆる超格子型の相変化材料が低消費電力で動作するため注目を集めている⁽¹⁴⁾。なお、本超格子型相変化材料では、いわゆる従来のアモルファス-結晶ではなく、結晶-結晶間の相転移を利用している。この $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ において、半導体製造の汎用手法であるスパッタ法を用いて、いかに高い配向性を持たせながら成膜できるかがデバイス特性を決める上で重要である。著者は、様々な成膜条件で薄膜を作製し、X線回折(XRD)法にて分析を行った結果、極めて高い配向性を有する Sb_2Te_3 薄膜の作製手法を見出した。図 4(a)は A~C の異なる三条件で作製した Sb_2Te_3 薄膜の XRD 結果である。すべて 50 nm の厚さである。強度の違いを除けばどの膜も (00X) ($X=3, 6, 9, \dots$) のピークのみ観察されることから、 c 軸が面直方向に、言い換えればファンデルワールスギャップが基板表面に平行に成膜されていることがわかる。これは、異方性構造に起因して、表面エネルギーの低いファンデルワールス層の Te 終端面を出したい特性を反映しているものと考えられる。このように、層状物質では弱いファンデルワールス力の存在によって、いわゆる基板と膜のエピタキシャル関係が満たされていなくても layer-by-layer 成長できることが知られており、ファンデルワールスエピタ

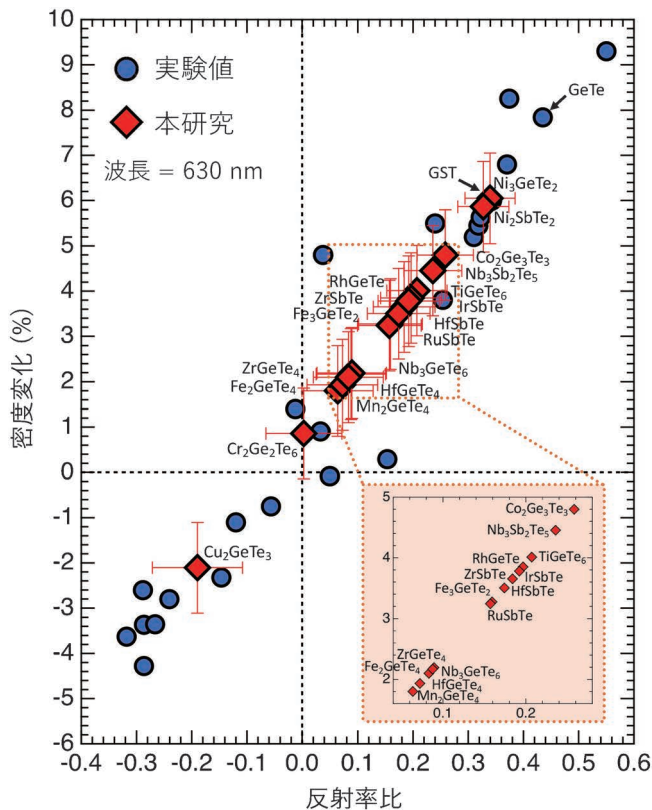


図 3 様々なテルライドのアモルファス-結晶相間の密度変化と反射率変化の関係⁽⁸⁾。実験値は文献⁽⁹⁾。Copyright (2019), The Japan Society of Applied Physics.

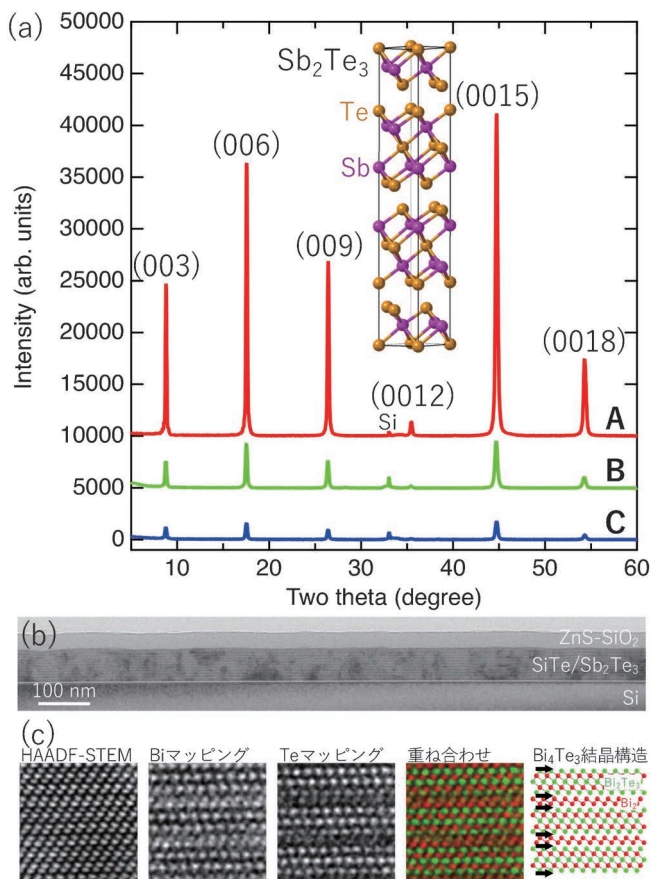


図4 (a)異なる条件で作製された Sb_2Te_3 薄膜の XRD 結果. (b) $\text{SiTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の断面透過顕微鏡組織⁽¹⁹⁾. (c) Bi_4Te_3 の HAADF-STEM 像と組成分析マッピング⁽²⁰⁾. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

キシと呼ばれる⁽¹⁵⁾. しかし、今回の結果はファンデルワールスエピタキシーだけでは説明できず、成膜条件の違いで非常に敏感に X 線回折強度が左右されることがわかった. それぞれの成膜条件だが、A は、はじめに 3 nm の膜を室温で成膜し、その後成膜装置内で 230°C に昇温・加熱しながら 47 nm を成膜したものである. ここで、室温で成膜した 3 nm 膜はアモルファス相であり、装置内で加熱されることにより結晶化する. この初期の極薄膜層をシード層と称する. B は、230°C で 50 nm 成膜したものである. 230°C の *in situ* 成膜では、結晶化と膜成長が同時に進行する. C は、室温で 50 nm 成膜してから 230°C まで加熱し結晶化させたものである. A の、シード層を低温で成膜してから、残りの膜を高温で成膜する手法を二段階成膜法と呼んでいる⁽¹⁶⁾. 二段階成膜法では、アモルファス状態の極薄膜が装置内で加熱されていく過程で、優先的に Te の終端面を表面に出しながら結晶化が進行していくと考えられる. そのような Te の終端面が存在すると、高温で成膜する際、スパッタによって基板に飛んできた新たな原子は、シード層の結晶方位に揃って layer-by-layer に結晶化が進行するので、高い配向度が得られる. 一方、はじめから 230°C に加熱されていると、基板に

到達した原子や原子群が逐次的に結晶核生成・成長し、十分な下地が完成する前に原料は連続的に供給されるため、膜全体としては結晶粒が小さく、品質の向上につながらない. また、室温で 50 nm の厚さまでアモルファス膜を成膜してから熱処理を施すと、成膜させながら加熱・結晶化させるときに比べて原子の動きに対する拘束が強く、また、膜内の至る所で核生成してしまい、十分な品質を持った結晶膜にはなることができない. ここでは紙面の都合上、成膜の温度に関する違いを示したが、それ以外にもこれまで基板や下地材料が成膜に及ぼす影響や⁽¹⁷⁾、スパッタターゲットの組成による膜質の違いなども明らかにしており⁽¹⁸⁾、単純と思えるスパッタによる成膜でも、結晶化といった現象や配向性といった構造由来の特徴を最大限に引き出すためには、材料学的見地から細やかなチューニングが必要であることを学んだ.

この手法は Sb_2Te_3 薄膜だけでなく、 Sb_2Te_3 を構成要素とする超格子膜や、類似の組成である Bi-Te 系の化合物の成膜にも適用可能な汎用性の高いものである. 図 4(b) は SiTe (1 nm) / Sb_2Te_3 (4 nm) という超格子構造の断面 TEM (Transmission electron microscopy, 透過電子顕微鏡) 像である⁽¹⁹⁾. コントラストは方位の異なる結晶粒によるもので、面内方向には回転の自由度が存在することを示唆しているが、 SiTe と Sb_2Te_3 の原子番号差に起因する濃淡のラインが少なくとも観察領域全域 (1.2 μm) にわたって基板に平行に観察されている. 図 4(c) は二段階成膜法により作製した Bi_4Te_3 薄膜の断面 HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning TEM, 走査透過電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野法) 像と EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線組成分析法) マッピングの結果である⁽²⁰⁾. HAADF-STEM 像で黒いコントラストのところは原子が存在しないところ、すなわちファンデルワールスギャップである. Bi_4Te_3 は Bi_2Te_3 の五原子層と Bi_2 の二原子層がファンデルワールスギャップを介して交互に積み重なった構造をしており (図 4(c) 右), 原子レベルの EDX 組成分析マッピングでも鮮明に原子の並びが観察されている. Sb_2Te_3 はじめ、 Bi_2Te_3 や Bi_4Te_3 は代表的な熱電変換材料であり、さらに最近では強いスピン軌道相互作用に起因したトポロジカル材料であることも知られており、様々な応用へと注目されている電子材料である. スパッタ法という汎用性のある方法で高い配向性をもった薄膜が作製できることは、種々のデバイス応用を検討する上で極めて重要であると考えている.

最後に、 $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子型相変化メモリにおける電気抵抗変化の起源に関する一考察を述べる. 元々、この超格子では Ge 原子の局所構造変化によって低消費電力動作が可能であるという理論コンセプトのもと設計、作製され、実際のデバイスで動作実証されてきた⁽²¹⁾. しかし、その後、世界中のグループから、実際にできている超格子膜は当初想定していた構造よりも複雑であることが指摘され始めた⁽²²⁾. そこで、それでは二つの状態における電気抵抗の差を生み出す要因は何であるか、という疑問が沸き起こり、様々なモデ

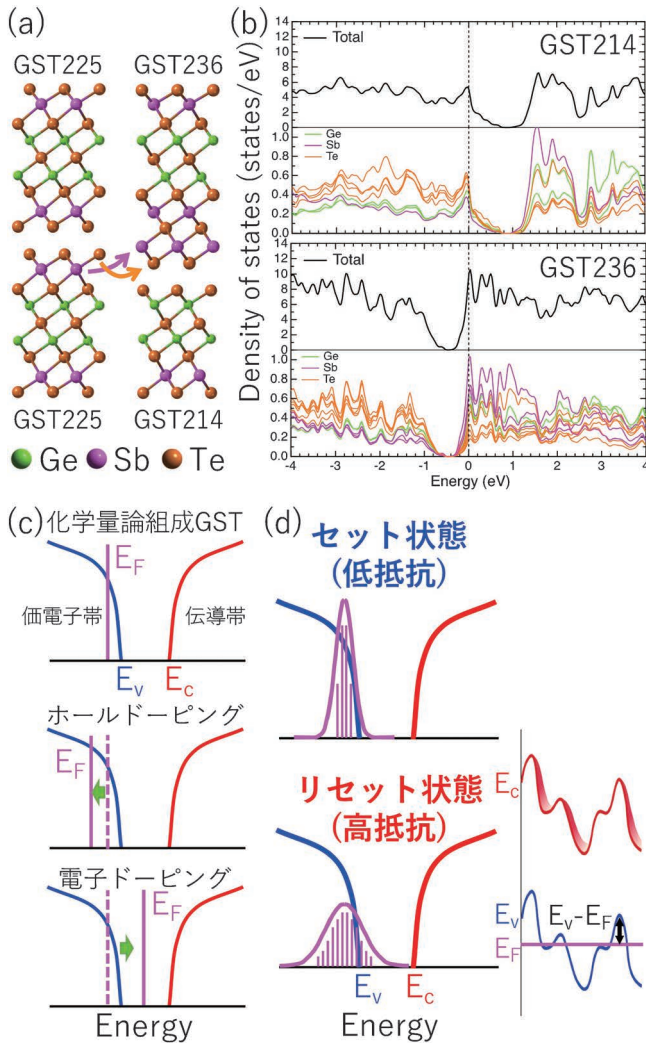


図5 (a)二つの $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225)層における二層スイッチングモデル. (b) GST214と GST236の電子状態密度. (c) GST組成によるフェルミレベル (E_F)の変化. (d)セット, リセット各状態における E_F 分布. Reprinted from (27), with the permission of AIP Publishing.

ルが提案されている^{(23)–(26)}. ここでは著者の提案したモデルについて説明する⁽²⁷⁾. 実験的によく観察されている現象が, 二つのファンデルワールスブロックの間で, 二原子層が一つのブロックからもう一つのブロックへと切り替わることである(図5(a)). その結果, 組成の局所的なばらつきが生じる. 例えば典型的な $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225)を結合に寄与する p 軌道の対電子の数のバランスで考えると, $(+2) \times 2 + (+3) \times 2 + (-2) \times 5 = 0$ となる (Ge, Sbはカチオンサイトであるので電子を放出するという意味で+, Teは逆にアニオンなので-の符号がつく). つまり総電荷は0である. しかし, GST214で同じ計算を行うと-1, GST236は+1となる. すなわち, それぞれ電子が少ない組成, 多い組成となる. 実際, これら二つの化合物について電子状態密度を第一原理計算で計算すると, 図5(b)のように GST214ではフェ

ルミレベル ($E_F = 0 \text{ eV}$) が価電子帯内部, すなわち p 型半導体的に, GST236は伝導帯に寄る (n 型) ことがわかった.

Ge-Sb-Teの化学量論三元化合物において, $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の擬二元ライン上にあれば電荷は0になるが, ひとたび組成がラインからずれると, アンチサイト欠陥が生じ, 電荷中性条件を満たすため電子またはホールを生成する. それにより多数キャリア濃度が大きく変動され, E_F のシフトを引き起こす(図5(c)). ここで, 化学量論組成の GST 結晶では, Geの空孔の形成エネルギーが極めて低く, 不可避免的に大量のホールを産み出すことで縮退した p 型半導体になることが知られている^{(28)–(29)}. すなわち, E_F は価電子帯上端にあると考えられている. そこに局所的な組成変動によってホールがさらにドーピングされれば E_F は価電子帯内部へシフトするが, 電子濃度が増すと, すでに存在したホールと補償するため, E_F はバンドギャップ内にシフトする. これは抵抗の上昇を招く. 実際の超格子では様々な組成のファンデルワールスブロックが膜全体に存在し, それらを総合してデバイスの抵抗値が決まる. セット状態は低抵抗状態であるが, この場合, 超格子膜全体にわたって化学量論組成を有するブロックが存在するため, 膜全体としての E_F の分布は小さく, 価電子帯上端に集まっている(図5(d)上). 一方, 比較的高い電圧パルスによって実現される高抵抗状態(リセット)では, 組成ずれを起こしたブロックが多数形成されていることから, E_F の分布は広がる(図5(d)下). そして, 一部はバンドギャップ内部にまでも進展する. 系全体として E_F は一定の値をとるため, 伝導帯端 (E_c)と価電子帯端 (E_v)が図5(d)右下に示すように変化すると考えられる. これはまさにアモルファス半導体のような不規則系の物質のバンド構造を彷彿とさせるものであり, これが高抵抗の原因なのではないかと考えている. 世界的にも未解決のトピックとして未だに議論が続いているが, 今後現象を包括的に説明できるモデルの構築に役立てればと期待している.

4. まとめと今後の展望

以上, 著者が取り組んできた材料について説明した. 不揮発性の相変化メモリ用の材料研究をベースとしていたつもりだったが, 俯瞰するといかに様々な研究テーマに発散していたことが自覚できた. 自分でコントロールしていたつもりが, 実は材料に導かれていたと感ずることもできる. 実際, 2の遷移金属相変化材料と3の層状相変化材料の研究を融合した形で, 最近では遷移金属層状カルコゲナイドという物質に注目している. MoS_2 や WTe_2 といった遷移金属ダイカルコゲナイドという物質群が, 近年盛んに研究されているが, その特徴の一つが, バルクからモノレイヤー (ML) にすると間接遷移から直接遷移型の半導体に変化することである. 著者は, 全くの別の研究から偶然 HfGeTe_4 という三元の遷移金属層状テルライドを発見し, バンド計算を行った結果, 図6に示すように, この物質もバルクでは間接遷移だが, モノレイヤーにすることで直接遷移化することを三元化合物で初

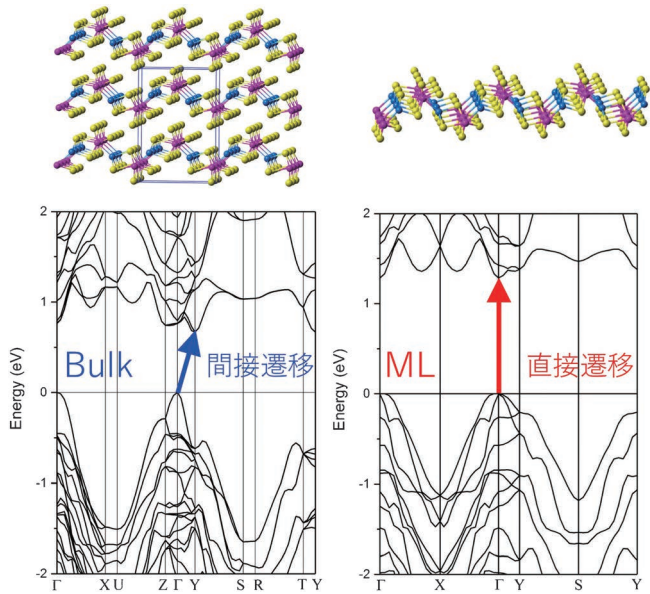


図6 HfGeTe₄ のバルクとモノレイヤーのバンド構造.

めて明らかにすることができた⁽³⁰⁾。このような数Å程度のモノレイヤーにおける機能の発現は、微細化の極限を実現するトランジスタや発光デバイス用の電子材料として今後益々注目を集めていくものと期待している。このように、著者自身時々何がメインの研究テーマか自分でもわからなくなる時があるが、これからも材料が導いてくれると信じ、研究に邁進していきたく感じている。

最後に、これまでお世話になってきた人は大勢いるが、特に著者の材料に対する価値観の醸成に大きな影響を与えてくれた、東北大学須藤祐司教授、産総研 Paul Fons 博士(現: 慶應義塾大学教授)、ゲルツェン記念ロシア国立教育大学 Alexander V. Kolobov 教授に感謝を述べたい。

本研究は JSPS 科研費 17H02908, 18K14306, 18H02053, 19H02619 および JST-CREST (JPMJCR14F1) の助成を受けたものです。

文 献

(1) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., **6**(2007), 824-832.
 (2) P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot and J.-Y. Raty: Semicond. Sci. Technol., **33**(2018), 013002.
 (3) 須藤祐司, 齊藤雄太, 小池淳一: materiあ, **53**(2014), 45-51.
 (4) K. Schwarz and P. Blaha: Comp. Mater. Sci., **28**(2003), 259-273.
 (5) Y. Saito, Y. Sutou, P. Fons, S. Shindo, X. Kozina, J. M. Skelton, A. V. Kolobov and K. Kobayashi: Chem. Mater., **29**(2017), 7440-7449.
 (6) J. E. Jaffe and A. Zunger: Phys. Rev. B, **29**(1984), 1882-1906.
 (7) J.-J. Kim, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Kobata, S. Ueda, T.

Matsunaga, K. Kifune, R. Kojima and N. Yamada: Phys. Rev. B, **76**(2007), 115124.
 (8) Y. Saito, S. Hatayama, Y. Shuang, S. Shindo, P. Fons, A. V. Kolobov, K. Kobayashi and Y. Sutou: Appl. Phys. Exp., **12**(2019), 051008.
 (9) Y. Saito, Y. Sutou and J. Koike: J. Phys. Chem. C, **118**(2014), 26973-26980.
 (10) A. Lacaita: Sol. Stat. Electro., **50**(2006), 24-31.
 (11) S. Hatayama, Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, Y.-H. Song, D. Ando and J. Koike: ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**(2018), 2725-2734.
 (12) Y. Shuang, Y. Sutou, S. Hatayama, S. Shindo, Y. H. Song, D. Ando and J. Koike: Appl. Phys. Lett., **112**(2018), 183504.
 (13) S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando and Y. Sutou: Nat. Commun., **11**(2020), 85.
 (14) 富永淳二: 応用物理, **84**(2015), 1091-1096.
 (15) A. Koma and K. Yoshimura: Surf. Sci., **174**(1986), 556-560.
 (16) Y. Saito, P. Fons, L. Bolotov, N. Miyata, A. V. Kolobov and J. Tominaga: AIP Adv., **6**(2016), 045220.
 (17) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga: Phys. Stat. Sol. (b), **252**(2015), 2151-2158.
 (18) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, K. V. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga, S. Hatayama, Y. Sutou, M. Hase and J. Robertson: J. Phys. D Appl. Phys., **53**(2020), 284002.
 (19) Y. Saito, J. Tominaga, P. Fons, A. V. Kolobov and T. Nakano: Phys. Stat. Sol. (RRL), **8**(2014), 302-306.
 (20) Y. Saito, P. Fons, K. Makino, K. V. Mitrofanov, F. Uesugi, M. Takeguchi, A. V. Kolobov and J. Tominaga: Nanoscale, **9**(2017), 15115-15121.
 (21) R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi and J. Tominaga: Nat. Nanotech., **6**(2011), 501-505.
 (22) J. Momand, R. Wang, J. E. Boschker, M. A. Verheijen, R. Calarco and B. J. Kooi: Nanoscale, **7**(2015), 19136-19143.
 (23) X. Yu and J. Robertson: Sci. Rep., **6**(2016), 37325.
 (24) H. Nakamura, I. Rungger, S. Sanvito, N. Inoue, J. Tominaga and Y. Asai: Nanoscale, **9**(2017), 9386-9395.
 (25) H. Shirakawa, M. Araidai and K. Shiraiishi: Jap. J. Appl. Phys., **57**(2018), 04FE08.
 (26) N. K. Chen, X. B. Li, X. P. Wang, S. Y. Xie, W. Q. Tian, S. Zhang and H. B. Sun: IEEE Trans. Nanotech., **17**(2018), 140-146.
 (27) Y. Saito, A. V. Kolobov, P. Fons, K. V. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga and J. Robertson: Appl. Phys. Lett., **114**(2019), 132102.
 (28) A. H. Edwards, A. C. Pineda, P. A. Schultz, M. G. Martin, A. P. Thompson, H. P. Hjalmarson and C. J. Umrigar: Phys. Rev. B, **73**(2006), 045210.
 (29) T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann and M. Wuttig: Nat. Mater., **10**(2011), 202-208.
 (30) Y. Saito and J. Robertson: APL Mater., **6**(2018), 046104.



齊藤雄太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2013年 3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2013年 4月 産業技術総合研究所 産総研特別研究員
 2014年 4月 同 研究員
 2017年 4月 ケンブリッジ大学 客員研究員(併任)
 2018年10月 現職
 専門分野: 電子材料, 固体化学
 ◎不揮発性メモリ用カルコゲナイド材料の研究に従事。スパッタ法による薄膜作製と各種材料分析, 第一原理計算やデバイス特性評価を中心に活動。現在は, カルコゲナイド材料の様々な応用を目指した研究も展開。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

研究所紹介

大阪大学接合科学研究所 接合機構 研究部門 接合界面機構学分野

大阪大学接合科学研究所；特任准教授 森貞好昭

我々の研究室では、鉄鋼材料、非鉄材料、非金属材料およびそれらを組み合わせた接合・溶接界面における諸現象を巨視的、微視的に解析することで、種々の接合・溶接プロセスにおける界面の形成機構を明らかにするとともに、その知見を活用した新規界面制御技術(新規接合法)を確立することを目的としている。より具体的には、新たな価値創出のコアとなる強みを有する固相接合法(摩擦攪拌接合⁽¹⁾⁽²⁾、摩擦圧接⁽³⁾、線形摩擦接合⁽⁴⁾、圧力制御通電圧接⁽⁵⁾等)を主軸として次世代の接合および改質プロセス技術を創出し、新たな学術基盤を体系化するとともに我が国の産業競争力向上による持続的な成長の一助となることを目指している。

現在のスタッフは、藤井英俊教授、潮田浩作特任教授、森貞好昭特任准教授、青木祥宏特任講師、劉恢弘助教に加え、特任研究員2名、招聘研究員1名および事務補佐員2名で構成されている。また、学生としては、博士課程2年：4名、博士課程1年：3名、修士課程2年：3名、修士課程1年：2名が所属しており、研究所に属する研究室としては大所帯となっている(図1)。

代表的な研究内容を以下に列挙するが、詳細については研究室のホームページを参照されたい⁽⁶⁾。

1. 摩擦攪拌接合

中・高炭素鋼、原子炉用鋼、ODS鋼、TRIP鋼、Ni鋼、Cr鋼、1600MPa級高張力鋼、高強度Ti合金、難燃性Mg合金、各種銅合金、超微細粒Al合金、厚板Al合金などの難接合材の摩擦攪拌接合や、Al/Mg、Mg/鋼、ODS鋼/鋼、金属/CFRPなどの組み合わせにおける異種接合に取り組んでいる。

また、高融点金属の摩擦攪拌接合技術を確立し、Moの摩擦攪拌接合にも成功している。Moの融点は2620°Cであり、現時点では、摩擦攪拌接合された材料として最も高い値である。また、炭素鋼をA₁点(723°C)以下で接合する手法を開発し、炭素量に関係なく接合する技術を確立しており、最近ではAlを約100°C、鋼を約300°Cの低温で摩擦攪拌接合することに成功している。

さらに、レーザと組み合わせたハイブリッド摩擦攪拌接合法やショルダとプローブが別に駆動する複動式摩擦攪拌接合法を開発し、接合部終端部に穴の残らない手法を確立した。この他にも、新規ツール材質の探索やツール形状の検討、摩擦攪拌プロセスを用いたポーラス材料の生成および高輝度X線透過装置を用いた摩擦攪拌接合中の塑性流動挙動の解明にも取り組んでいる。

2. 摩 擦 接 合

接合にツールを用いる摩擦攪拌接合に対し、被接合材同士の間隙により接合を達成する方法を摩擦接合と称している。摩擦接合は優れた固相接合法であるが、被接合領域に圧入するツールが必須となる。アルミニウムやマグネシウム等の摩擦攪拌接合には安価な鋼製のツールを用いることができるが、鋼やチタン等を摩擦攪拌接合するためには接合温度において被接合材よりも高い機械的性質を有する超硬合金、セラミックスおよび高融点金属等を用いる必要があり、ツールのコストや寿命の点で課題が残っている。



図1 藤井研究室のメンバー(大阪大学吹田祭における綱引きにて)。

これに対し、摩擦圧接や線形摩擦接合は被接合材同士を摺動させることで発生する摩擦熱を利用することから、ツールを使用する必要がない。加えて、我々の研究室では、摩擦接合では接合圧力(被接合材同士を押し付ける圧力)によって接合温度が制御できることを見出し、摩擦接合法の接合機構における飛躍的なブレークスルーを実現した。具体的には、摩擦接合においては、摩擦熱によって昇温された被接合界面近傍の材料がバリとして排出され、被接合材の新生面同士が当接することで接合が達成される。ここで、金属材料の高温強度はその組成および金属組織によって一義的に決定されることから、所望の接合温度における被接合材の高温強度に対応する接合圧力を印加することで、接合温度を正確に制御することができる。当該コンセプトによって鋼やチタン合金の無変態接合が可能となり、接合温度の低下に伴ってHAZ軟化も抑制されることから、様々な産業分野への応用展開が期待される。

3. 新規固相接合

摩擦圧接では被接合材を回転させ、線形摩擦接合では被接合材を線形移動させる必要がある。即ち、これらの接合法を活用する場合は、比較的大型の接合装置を導入しなければならない。また、摩擦圧接では被接合材の中心部と外周部で周速度が異なることから、当該速度差に起因する温度分布が形成される。これらの課題を背景として、我々は接合の熱源として摩擦現象だけではなく、通電による抵抗発熱の利用も検討している。開発した新規固相接合法の一例としては、抵抗発熱によって局所的に昇温した被接合界面に、接合圧力を印加する方法を挙げることができる。一般的に、抵抗発熱を利用した接合方法では被接合材を溶融させて接合を達成するが、本接合法は固相で接合する技術であり、摩擦接合に関して上述したように、接合圧力によって接合温度を正確に制御することができる。

当研究室は全国共同利用機関である大阪大学接合科学研究所に属していることもあり、各種研究プロジェクトへの参画や、大学、公的研究機関および民間企業との共同研究も積極的に進めている。現在はNEDOの革新的新構造材料等研究開発において「中高炭素鋼/中高炭素鋼の摩擦接合共通基盤研究」を担当し、JSTの未来社会創造事業において「難接合材料の接合を可能にする革新的接合技術の確立」を遂行している。加えて、南は沖縄、北は青森の多数の大学および公的研究機関との共同研究を進めており、日常的に外部の研究者との交流を図っている。今後も学生の教育および接合分野における人材育成は勿論のこと、研究室で得られた知見を社会に広く還元し、接合研究の拠点となることができるように努力していきたい。

文 献

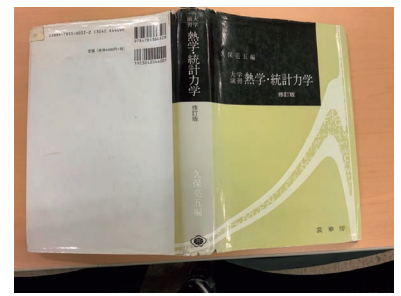
- (1) H. Fujii, L. Cui, M. Maeda, K. Nakata and K. Nogi: Mater. Sci. Eng. A, **429** (2006), 50-57.
- (2) H. Fujii, Y. Sun and H. Kato: Scripta Mater., **64** (2011), 657-660.
- (3) Y. Morisada, T. Shirasawa and H. Fujii: Sci Technol Weld Joining, (2020) in press.
- (4) Y. Aoki, R. Kuroiwa, H. Fujii, G. Murayama and M. Yasuyama: ISIJ International, **10** (2019) 1853-1859.
- (5) 2018年 溶接学会春季全国大会講演概要集, 96-97.
- (6) <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~dpt9/index.html>
(2020年3月26日受理)[doi:10.2320/materia.59.393]
(連絡先: 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)

思い出の教科書、この一冊!

“大学演習 熱学・統計力学 修訂版”

久保亮五 編 裳華房 1961年
(修訂版 1998年)

東北大学多元物質科学研究所 榎木勝徳



■ 現在の教科書の表紙：基本的に本棚に居る時間が長い為、背表紙だけが日焼けして色褪せてきている。

この一冊は著者の学部時代の講義に指定された教科書であった。当時、苦学生であった著者は大半の講義の教科書は図書館で借りて済ませていたが、この教科書の内容については借りて間に合わせるのは無理があったため購入に至ったことを記憶している。万を超える金額の教科書が存在する中で、この教科書は500ページを超える厚さに対して4400円とお得感もあったことも購入を選択した要因の一つである。今でもわからないことがあれば、索引から使用することがあり、辞書としても有用で非常に重用している。

古い教科書であるため、この教科書の現在の状況について調べてみたところ、なんと現在でも大変評判が良く販売が続けられているようである。そんな名著をわざわざ紹介するのは気がひけるのだが、著者の思い出を交えて述べさせていただきたい。この教科書に出会った当初は内容にあまり面白味を感じることがなく、むしろ、ただいたずらに増える変数で数式が組み立てられ、変形され整理される様子が淡々と記述されているのを見て不安になった。十年以上も前になる当時においても、この教科書の評判は高く、周りの学友からも解りやすいと好評だったが、著者にとってはとても「解りやすい」とは思えなかった。それはこの教科書自体の問題ではなく、この学問分野がとてつもなく掴みづらいからなのだと今では思う。特に、その当時においての著者はこの手の本を読むにあたって数式を一つ一つたどって解いていかなければ、理解した気がしなかったために、記述されている数式を追っているうちに計算の目指すゴールが何であったのかを見失って、思考が迷走してしまうので、一向に理解が進まなかった。それから随分あとになって、式を丁寧に辿るということを諦めて、大筋をたどると読む方ができるようになった。教科書をどのように読むか、という方法論は誰も教えてくれないし、これが正しいやり方なのかどうかは未だ自信がないが、このような諦めに近い教科書の読み方はその学問を俯瞰するという点においては、優れた読み方だと感じている。演習を謳っている教科書なのでこれをそういう風には読んではいけない気もするが、このような難解でボリュームのある教科書に出会ったお陰で、そのような読み方も可能になったと思う。

教科書の内容は前半に熱力学を、後半に統計力学について説明し、各章において「基礎事項の説明」、「例題」、「演習問題」、「問題解答」という流れで構成されている。演習問題はA, B, Cの三つの分類があり、基礎的なAから応用的なCと問題の難度が上がっていく。前書きには「物理の問題を考

3-1 表		
熱力学関数(定義)	★ 自然な変数	全微分式
内部エネルギー U	S, V, N_i	$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dN_i$ (3.1)
エンタルピー $H = U + pV$	S, p, N_i	$dH = T dS + V dp + \sum \mu_i dN_i$ (3.2)
Helmholtz 自由エネルギー $F = U - TS$	T, V, N_i	$dF = -S dT - p dV + \sum \mu_i dN_i$ (3.3)
Gibbs 自由エネルギー (熱力学ポテンシャル) $G = F + pV = \sum N_i \mu_i$	T, p, N_i	$dG = -S dT + V dp + \sum \mu_i dN_i$ (3.4)
$J = -pV = F - G$	T, V, μ_i	$dJ = -S dT - p dV - \sum N_i d\mu_i$ (3.5)
エントロピー S	U, V, N_i	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.6)
Massieu 関数 $\Psi = -F/T$	$\frac{1}{T}, V, N_i$	$d\Psi = -U d\frac{1}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.7)
Planck 関数 $\Phi = -G/T$	$\frac{1}{T}, p, N_i$	$d\Phi = -H d\frac{1}{T} - \frac{V}{T} dp - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.8)
Kramers 関数 $q = -J/T$	$\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}$	$dq = -U d\frac{1}{T} + \frac{p}{T} dV + \sum N_i d\frac{\mu_i}{T}$ (3.9)

■ 掲載されている表3-1. 熱力学関数の関係式の一部がまとめられている。

えるときには、それを物理の問題としてつかむことであり、数学に目がくらんで物理の問題が何であったか忘れるようではこまる」と注意書きが書いてあり、まさに不出来な学生の頃の著者を指摘しているようである。これをしっかり意識すべきであったが、当時の著者はこの部分をよく読んでいなかったに違いない。また、前書きには、熱力学とは直感性に乏しく捉えどころが難しいとある。確かに身近にあるものとして感じられる熱、温度でさえも、熱力学では「熱は仕事をするものであり、温度差があると温度が高い方から低い方へと熱が移動する。」といった程度の説明しかなく、それ自体が何者であるかを説明していない。あるのは、それらとエネルギー、エントロピー、自由エネルギーといった抽象的な量との関係であるが、それがいかに現実問題で有用であるかは様々な問いを解いていくこの教科書が自ずと示している。そして、その一方で、統計力学からは原子や分子の運動にさかのぼって、それらの関係を説明し足場を構築している。マクロとミクロの異なる二つの方向から様々な現象を説明する内容が一冊にまとめられており、それだけでも物理の魅力を纏っているように見えてくる。冒頭でも述べたが、辞書として手元に置いておいて損がないオススメの一冊である。

(2019年8月19日受理) [doi:10.2320/materia.59.394]

第14回本会派遣 JIM/TMS Young Leader International Scholar 出張報告

東北大学大学院工学研究科；助教
許 晶

この度、JIM/TMS Young Leader International Scholar に選出いただき、第149回 TMS 年次大会に参加と受賞講演ならびに、アメリカ国内の大学や研究所への訪問機会を頂いたため、本稿で出張報告を行う。

TMS2020年次大会は2月23日～2月27日の5日間でカリフォルニア州サンディエゴにて開催された。しかし、今回はいつもの国際会議参加への期待の気持ちとは異なっていた。今年に入って筆者の母国でもある中国で新型コロナウイルス感染が急拡大し、2月に入ってから日本国内でも不安視するニュースが増え、学会が開催されるのか、参加すべきなのか、複雑な気持ちを抱いていた。幸い無事会議に出席することができ、ここで、適切な健康安全対策を講じて頂いた TMS 事務局および大会運営関係者の皆様に感謝を申し上げる。(注：2月当時アメリカ国内は安全とされていたが、学会開催期間中に同州に初めての市中感染が確認され、幸い学会参加者の中では感染者がいた情報は入っていない)本稿執筆の5月15日現在、世界規模では油断できない状況が続いているが、日本国内では一部の地域の緊急事態宣言解除等、明るいニュースも入ってきている。この場を借りて、お亡くなりになられた方のご冥福をお祈りすると共に、医療現場において戦って下さっている医療関係者の皆様に感謝と敬意を表す。

今回、筆者は TMS 会議の参加に先立ち、フロリダ州タラハシー(Tallahassee)市にある国立強磁場研究施設(National High Magnetic Field Laboratory)を訪れた。タラハシー市はフロリダ州の州都でありながら人口は州内第7位で、町の中心部にフロリダ州立大学とフロリダ A&M 大学を構える若者の多い学園都市である。フロリダと言えば、冬でも温かいイメージはあるが、北部になると寒い日もしばしばある。実際筆者が行く前の週は毎日20℃前後の過ごしやすい気温だったが、到着した日から大雨で天気は崩れ、最高気温は10℃にも届かず、仙台で出発する時の服装のままであうと良かった。

筆者は学生時代から磁場誘起相変態を1つのテーマとして取り組んでおり、東大物性研の強磁場施設や東北大学の強

磁場センターに良く実験で足を運び、大変お世話になっている。今回は、水冷マグネットやハイブリッドマグネットを中心に装置開発と共同利用を行っている DC Field を訪問させて頂いた。ご存知のように、ギネス世界記録にも登録されている45T ハイブリッドマグネットや世界最強の25T スプリットマグネット等、多数の世界記録を持つマグネットがこの施設で運用されている。今回は直接、施設訪問を申し込んだため、ホストをして頂いた Stephen McGill 博士とは面識は無かった。しかし、とても優しい方で、施設案内だけではなく、その後もお互いの研究テーマを紹介し、議論の時間まで設けて頂いた(図1)。運良く次の日が施設公開日となっており、その準備にスタッフの皆様が展示物を並べる作業を行っていた(図2)。準備で忙しいはずなのに、見学で通りかかる度に声をかけられ、展示物の説明だけではなく、共同利用に関するアドバイスや装置開発の逸話まで話して下さい、充実した施設見学の日を過ごすことができた。

翌日サンディエゴまで移動すると、一転して温かく過ごしやすい天気が最後の滞在日まで続いていた(図3)。今回の TMS 会議はサンディエゴ・コンベンションセンターとマリオットマークスで開催され、筆者は TMS に初参加ということもあり、規模の大きさに大変驚いた。学会前日に聴講の計画を立てようと事前に配られた発表題目一覧の電子ファイルを見ていたが、2～3時間かけて数十ページを見続けても初日午前中の発表リストですら見終わっておらず、途中で諦めて、急遽スマホにアプリをダウンロードし、関心のあるキーワードで検索する方式に変え、ようやく聞きたい発表のリストが作れた。

今回は受賞参加ということもあり、少人数招待制の TMS Dinner, 若手研究者対象のランチオンセッション討論会、授賞式やバンケット(図4)等、多くのイベントに参加させて頂き、貴重な経験となった。受賞講演はマルテンサイト変態のセッションで行われ、「リエントラント・マルテンサイト変態」という、冷却で高温母相→マルテンサイト相→低温母相という特異な変態挙動を示す Co 系ホイスラー合金の紹介をさせて頂いた。これから共同研究を行う予定のドイツと地元アメリカの先生も会場に来て下さり、セッション終了後も議論を交わし、非常に有意義な発表となった。

最後に、このような貴重な機会を頂いたことに御礼を申し上げますと共に、TMS および本会事務局のサポートをして下さった方々に感謝する。また、国立強磁場研究施設のホストとなっていたいただいた S. McGill 博士ならびに R. Baumbach 博士を始めとするスタッフの皆様にも深く感謝を申し上げる。

(2020年5月18日受理)[doi:10.2320/materia.59.395]
(連絡先：〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)



図1 MagLabにて Stephen McGill 博士と共に。



図2 施設公開に展示されている水冷マグネットのビッター盤。



図3 会場から見るサンディエゴ湾。



図4 授賞式にて James Foley 会長と共に。

本 会 記 事

会 告	2020年秋期講演大会のオンライン開催について	396
	学生員の会費の免除について	396
	日本金属学会2020年秋期講演大会について	396
	2020年秋期(第167回)講演大会・高校生・高専学生ポスター 発表募集ならびに参加申込について	397
	第18回 World Materials Day Award 募集中止のお知らせ	400
	2020年秋期講演大会プログラム広告 募集	400
	2021年春期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ提案募集	400
	研究会・若手研究グループ新規・更新申請募集	402
	会報編集委員会からのお知らせ	406
掲示板		404
新入会員		408
会誌・欧文誌7号目次		407
行事カレンダー		409
次号予告		408

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
調査・研究: stevent@jim.or.jp
あたりあ・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
<https://jim.or.jp/>

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2020年秋期講演大会のオンライン開催について

本会では、新型コロナウイルス(COVID-19)感染の状況を鑑みて、参加者の皆様の安全確保と研究発表の場の提供を両立させることを検討してまいりました。その結果、2020年秋期講演大会(9月16日～18日、富山大学五福キャンパスを予定)をオンラインで開催することといたしました。講演者及び参加予定者の皆様にはご不便、ご迷惑をお掛けいたしますが、ご理解、ご了承の程よろしくお願い申し上げます。

1. 2020年秋期講演大会のすべての講演をオンラインで開催します。
2. 会期を9月15日から18日までとし、9月15日をポスター発表に、9月16日～18日を口頭発表に充てます。
3. 懇親会、贈呈式は中止いたします。

なお、今後の情報につきましては、適宜、本会ホームページ(<https://jim.or.jp/>)および2020秋期講演大会案内(https://jim.or.jp/MEETINGS/2020_atmn/index.php)ならびにメールまたは会報の会告にてご案内いたします。

2020年6月12日

公益社団法人日本金属学会 会長 高梨弘毅 講演大会委員長 御手洗容子

学生員の会費の免除について

本会では、新型コロナウイルス感染の影響によるアルバイト収入等の減少に配慮し、学生を支援するために、学生員は2020年度の会費を免除いたします。すでに2020年度の会費を納入している場合は、2021年度の会員に充当いたします。なお、会費免除は自動で行われますので、手続きは不要です。また、これから学生が新たに入会時する場合も、会費の支払いなしで入会することが可能です。

公益社団法人日本金属学会

日本金属学会2020年秋期講演大会について

新型コロナウイルス感染の状況を考慮し、参加者の皆様の安全と発表機会の確保の両立を目指して、2020年秋期講演大会は、予定していた富山大学での開催を見送り、オンラインでの開催に変更いたします。現在準備を進めており、詳細は確定次第お知らせいたします。ご不便をおかけして申し訳ありませんが、皆様のご理解とご協力をお願い申し上げます。

講演大会委員長 御手洗容子

1. 開催の概要

- 会 期 9月15日(火)～18日(金)(9月15日(火)はポスターセッションのみ開催)
- 開催方法 すべての講演(一般講演、公募シンポジウム講演、企画シンポジウム講演、ポスター発表)および行事を Web 上で開催する。
* 共同セッションは日本鉄鋼協会と協議の上で決定する。
- 発表方法(案) ポスター以外の講演は、オンラインで開設したセッション毎に(ZOOMを予定)スライドを画面に表示しながらライブで講演する。
ポスター発表は、発表者毎にオンラインのミーティングルームを開設し(ZOOMを予定)、聴講者は講演概要等を見て入室し、ポスター又はポスターを分割したスライドを用いてライブで説明・質疑を行う。
- 付帯行事等 機器展示、ランチョンセミナーは開催します。
懇親会、贈呈式、World Materials Day Award、託児室は中止します。
- 講演申込締切 7月3日(金) 延長しません。
- 参加申込締切 8月31日(月) 事前申込のみで、当日受付はありません。
- 会費・参加費: 本年度に限り学生員の会費および2020年秋期講演大会の参加費を免除いたします。

2. 講演・参加方法

- 詳細については、追ってホームページでご案内いたします。

2020年秋期(第167回)講演大会講演募集

◎ただ今、下記の通り2020年秋期講演大会講演募集を行っております。ご確認の上、お申込み下さい。

会 期：2020年9月15日(火)～9月18日(金)

会 場：オンライン開催

※開催方法が変更になりました。詳細はホームページでご確認下さい。

下記の点にご注意およびご理解頂き、お申込下さいますようお願い申し上げます。

- ① 「一般講演」に限り、2件申込することができます。
- ② 最新の概要原稿フォーマットを利用し、PDF変換後、アップロード下さい。
- ③ 公開後、講演概要はWEBからのダウンロードとなります。
(WEB公開後、参加申込者のみにダウンロード用パスワード発行。)
- ④ 同一研究室の3件以上の連続講演は認められておりません。

非会員でも大会参加費と登壇費を前納すれば、講演申込ができます(詳細は「申込要領」の「講演資格」参照)。

講演申込と同時に大会参加の事前予約となります(相互聴講申込での発表は不可)。8月31日(月)までに参加費を納入下さい。

講演申込ホームページアドレス	https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn/
講演申込および概要原稿提出期限(締切厳守!)	講演申込と講演概要提出は同時に行う。(同時に行わない場合は、講演申込として受理されない)
講演種別	全講演(公募シンポジウム、一般、ポスター、共同セッション)
講演申込締切	7月3日(金)17時

講演についての問合せ先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係 annualm@jim.or.jp

これから入会して講演申込をされる方へ

インターネットでの入会申込み下さい。入会申込確認後はID(会員番号)とパスワードが即日メール返信されます。

会員認定：期限内に入会手続きを行い、年会費を納入下さい。→期日までに会費の払込がない場合は、プログラムに掲載されていても、講演不許可の措置をとります。

入会申込 URL	https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php
入会申込期限 7月1日(水)	年会費納入期限 7月31日(金)

入会・会費の問合せ：会員サービス係 member@jim.or.jp

日本金属学会2020年秋期(第167回)講演大会 第4回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内

申込締切日：2020年7月10日(金)

開催場所 オンライン開催(※開催方法が変更になりました。)

開催予定日時 2020年9月15日(火)

対象者 高校生および3年以下の高専学生

発表方法 オンラインにてポスターまたはスライドによる研究発表

テーマ 材料に限定せず、フリーテーマです。(課題研究の成果、科学技術の取組等)

ポスター・スライドの研究発表資料作成要領 申し込み後完了後、詳細ご連絡いたします。

講演申込 <https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn>

講演概要原稿 不要

参加費および講演聴講

- ① 発表者、共同研究者および指導教員の参加費を免除し、講演大会の発表を聴講できる。
- ② 指導教員宛てに、プログラム(参加者リスト数)各1部を事前送付する。

問合せ・連絡先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係

E-mail: annualm@jim.or.jp

2020年秋期(第167回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期：2020年9月15日(火)～9月18日(金)(※期間が4日間になりました。)

会 場：オンライン開催(※開催方法が変更になりました。)

日 程

日 時	行 事
9月15日(火)	ポスターセッション、高校生・高専学生ポスター発表
9月16日(水) ～9月18日(金)	学術講演会

各賞贈呈式、懇親会は中止となりました。

大会参加予約申込締切：2020年8月31日(月) 参加申し込みは、すべてインターネット申込となります。詳細は、申込要領をご覧ください。

2020年秋期講演大会 開催予定の各種シンポジウム

公募シンポジウム7テーマ

- S1 ミルフィーユ構造の材料科学Ⅲ
- S2 機能コアの材料科学Ⅰ
- S3 ハイエントロピー合金の材料科学(Ⅳ)
- S4 材料変形素過程のマルチスケール解析(Ⅲ)
- S5 ナノ・マイクロスペーステラリングⅣ
- S6 材料技術史から見るこれからの技術展開Ⅲ—アルミニウム合金
- S7 超高温材料の科学技術Ⅰ

企画シンポジウム5テーマ

K1 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅱ)～光を用いる生体情報イメージング～

Frontier in development of biomaterials and medical devices (Ⅱ): Biomedical Photography and Imaging

半導体材料をベースに研究開発されている紫外・可視からマイクロ波までの広帯域における光源と、それを用いる測定系や様々な次元での解析法を総括しながら、生体材料開発から医療現場における光源の役割と展開を議論する。第2分野と第7分野が連携し、生体情報イメージングに必要な光源・検知器と生体・医療における材料研究のこれからの模索する。

K2 スピントロニクスとテラヘルツ光技術の融合と応用展開

Wedding of Spintronics and Terahertz-wave technology for Practical Applications

2019年3月に開催した旧第3分科討論会を皮切りに、日本金属学会発のテーマとして「スピントロニクスとテラヘルツ光技術を融合させた新規技術」構想を進めてきた。2019年春季講演大会企画シンポジウムなどを通して、それぞれの研究分野が現在対象としているエネルギー、時間空・空間スケールに着目する議論がなされ、従来デバイスに材料の多様性(磁性もしくはテラヘルツフォノン)を付加することで、高速化だけでなく新たなセンシングへの展開や、テラヘルツ光を用いた独自の計測技術(生体認証技術など)とスピントロニクスにより可能になる情報処理(高速同時情報処理など)を融合させることによる新規な技術イメージを提案しつつある。本企画シンポジウムでは、テラヘルツ技術から最近の生体認証の暗号が技術(富士通研究所)、スピントロニクスからスピン依存現象とテラヘルツ光堅守技術などを紹介頂き、総合討論として上記の提案技術の有効性について広く議論したい。

K3 高機能軟磁性材料の開発動向～5G時代の高周波デバイス応用に向けて～

Development of high functional soft magnetic materials ~Toward high frequency devices in the 5G era~

軟磁性材料は、インダクタ・トランスなどにおける主要機能を担う機能性材料である。しかしながら、磁気機能を支配している材料特性に関しては不明確であり、現状と課題と整理しつつ、新規デバイス開発に向けた材料開発を進める必要がある。第2分野では、このような観点に基づいて、硬磁性材料と両輪をなす軟磁性材料に関しても、系統的かつ継続的な取り組みを進めている。本シンポジウムでは、特に、第五世代移動通信(5G)における高周波デバイスや電磁波ノイズ抑制体の創製に向けて、これらのデバイスや抑制体を担う薄膜・微粒子形状の軟磁性材料の設計・開発に焦点を当てる。これまで、これらの材料のデバイス応用に向けた現状と課題を把握する機会ほとんどなく、本シンポジウムでは、次世代高周波デバイスや抑制体の創製に向けた高機能軟磁性材料の開発動向(現状と課題)について主に産業界から話題を提供していただき、金属学会に関わる研究者が貢献可能な課題を発掘するための一助とする。

K4 若手科学者へ贈る研究のヒントⅢ～未踏領域へ到達するために～

Road to Smart Society ~State-of-the-art and prospectus of materials in smart device~

第2分野提案、第1分野と共同で開催する人材育成を趣旨とする啓蒙的な内容の企画シンポジウム。昨年の秋期大会に続く第3回目の開催。独創的な研究成果に到達するためには、どのような姿勢で研究に臨むべきか。また、国費をファンドする観点からは何を取捨選択すべきか。著名なベテランにご講演頂き、そのヒントを得ることを目的とする。会員、特に若手研究者への刺激になれば幸い。講演では、ご自身の研究に触れつつ、研究者としての心構えや組織・国からの視点について述べて頂き、シンポジウム全体として独創的な研究成果に到達するための必要条件を浮き彫りにする。講演1方向の欠如モデル型だけでなくサイ・コミュ型の双方向性の仕掛けとして、基調講演後に総合討論を設ける。

K5 材料化学におけるイノベーションの役割と工業製品への展開

Innovations in materials chemistry and their effects on industry

この企画シンポジウムは、毎年春の講演大会で開催している「水溶液腐食」「高温酸化」「陽極酸化」「めっき・化成処理」「触媒」の各学術分野を包括した公募シンポジウムと対をなすものである。工業製品としての金属材料の開発・生産の最前線における「材料化学」の役割と研究・開発事例や課題を、主に企業研究者に講演していただくものである。材料化学は、溶液や気体などと金属表面との化学反応を扱う学問分野であるが、応用範囲は、めっき、化成処理、腐食、高温酸化、触媒など広範囲にわたっている。そこで、各産業分野で直面している課題や将来展望を議論することで、基盤となる学理を進展させるヒントや、産学官の連携強化のきっかけとしたい。

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申込締切：8月31日(月)

大会参加申込み URL <https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn/>

予約申込締切後、大会参加証、講演概要ダウンロードについては、下記をご参照下さい。なお、領収書や参加証引換券は、決済完了後に申込画面から各自印刷して下さい(WEB画面：講演大会 MyPage よりダウンロード)。事前申込のみとなります。

※当日申込はありません。

◆大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります。

※学生員の2020年度会費、2020年秋期講演大会参加費を免除いたします。

参加費・懇親会の消費税抜については、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31日(月)(申込および入金期日)
会員資格	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	10,000円
個人会員で2020年3月1日時点で65歳以上の方*	無料
学生員**	※無料(今回のみ)
非会員*** 一般	24,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	14,000円

• お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

* **65歳以上の個人会員**：会員情報に生年月日のご登録がない場合は、課金されますのでご注意ください。会員情報に生年月日をご登録させていただきますので、大会参加登録の前に annualm@jim.or.jp まで会員番号・お名前・ご連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

** **学生員**：卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に**会員種別の変更手続き**を行ってから、大会参加をお申込下さい。

*** 非会員の(有料)参加申込者には、1年間「まてりあ」を寄贈するとともに、会員価格でイベント等(講演大会以外)に参加できる特典を付与いたします。

ただし特典は重複して付与いたしません。

◆懇親会は、中止いたします。

◆講演概要のWEB公開

講演概要の公開日は、大会2週間前の2020年9月2日(水)です。事前予約をされ、参加費を納入された方へは、概要公開日に概要ダウンロード用パスワードを送付いたします。

特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

◆講演概要集購入について

講演概要集DVDは作成いたしません。全講演概要は、本大会Webサイトで公開をします。これまで概要集DVDのみ購入をされていた方も、通常に参加登録をして頂き、概要の閲覧をお願いします。

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

※学生員の2020年秋期講演大会の参加費を無料とすることについて

本会では、新型コロナウイルス感染の影響によるアルバイト収入等の減少に配慮し、学生を支援するために、特例として学生員の2020年秋期講演大会の参加費を無料といたします。なお、非会員の学生の参加費は従来通りです。

別にお知らせしているように、学生員は2020年度の会費を免除いたします。非会員の学生が秋期講演大会に参加する場合は、学生員として入会の上、参加申し込み下さい。

公益社団法人日本金属学会

第18回 World Materials Day Award 募集中止の案内

ご案内の通り、新型コロナウイルス感染の状況を考慮し、2020年秋期講演大会(2020年9月16～18日)は、富山大学での現地開催を中止し、オンラインで開催いたします。

現地開催中止に伴い、World Materials Day Award 応募作品の展示及び審査ができないため、作品の募集を中止いたします。

応募を予定しておられた関係各位にはお詫び申し上げます。

2020年秋期講演大会 プログラム広告・大会ホームページバナー広告募集

2020年秋期講演大会の機器・書籍のカタログ展示会は「Web 展示会」として開催予定です。詳細はホームページにてご案内いたします。

■講演大会プログラム広告

発行予定日 2020年9月1日

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)

広告料金

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

○展示会出展社様は、50%OFF。

○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。

申込締切 2020年7月30日(木)

原稿締切 2020年8月5日(水)

■講演大会ホームページ・バナー広告

掲載期間 2020年5月末～(会期終了後もアーカイブで閲覧できます。)

アクセス数 160,000アクセス(約2カ月、前回参考数値)

サイズ タテ80ピクセル×ヨコ160ピクセル(静止画)

データ形式 静止画 PNG(.png), JPEG(.jpg), GIF(.gif)。リンク先アドレスも合わせてご指定下さい。

バナーデータ入稿(+リンク先指定)後、1週間程度で掲載させていただきます。

掲載料金 1枠50,000円(税別)(本会維持員様、展示会出展社様、プログラム広告掲載会社様は50%OFF。※バナーデータ制作費は別途です。

申込最終締切 2020年8月13日(木)

■申込・問合せ

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4(友野本社ビル7F)

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

URL: http://www.meihosha.co.jp/

2021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: 2020年8月31日(月)

会員の研究活動の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、活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うえ、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HPよりダウンロードして下さい。)

【募集対象の大会】

2021年春期講演大会(東京大学駒場キャンパス(予定))

【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、調査研究・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希望会場広さ・開催希望日、⑦提案者所属・役職/氏名、⑧通信先住所・TEL・FAX、E-mail
- 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2021年春期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: 2021年1月8日(金)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HP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。

**2021年春期講演大会 企画シンポジウム
テーマ募集**

提案期限：2020年8月31日(月)

- ①全講演数の半数以上の応募講演数が見込まれること。
- ②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。
- ③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。
- ④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。否決テーマに対しては、一般講演を容認することもある。

[参考] 2020年春期講演大会における公募テーマ

S1	ハイエントロピー合金の材料科学Ⅲ
S2	ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセッシング2
S3	ナノ・マイクロスペーステトラリングⅢ
S4	金属表面の材料化学Ⅲ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
S5	永久磁石開発の元素戦略7 一次世代新材料に向けた基礎・基盤研究—
S6	エネルギー関連材料の特性評価・解析・予測(Ⅰ)—最先端技術への期待—
S7	プラスチックの材料科学Ⅶ

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp
 ☎ 022-223-3685 (FAX) 022-223-6312
 日本金属学会講演大会委員会宛



最新の研究や技術を発信し、多くの研究者・技術者が集い交流する魅力ある講演大会を目指して、2017年秋期講演大会より企画シンポジウムを実施しています。従来の公募シンポジウムとは違い、企業の方に積極的に講演頂くため、講演概要原稿の提出は問いません。講演発表は、一般(応募)講演枠は設けず、依頼講演および基調講演に限定いたします。

次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマおよび他学会との連携企画等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)

【実施要領】

1. 企画責任者：企画責任者は会員であること
2. 共同責任者：共同責任者は、公募シンポジウムの co-chair と重複してもよいが、同時開催の企画責任者(代表者)と重複しないこと。
3. 講演の種類：依頼講演および基調講演(一般会員からの講演募集は行わない)
4. 講演時間：依頼講演(15分, 20分, 25分), 基調講演(25分～30分)
5. 質疑応答時間：5分または10分
6. 概要原稿：A4サイズ1枚(他の講演種別と同じ) または提出不要
7. 非会員講演者の取扱い：参加費、交通費、謝金は公募シンポジウムに準ずる。
8. テーマの決定：講演大会委員会において採択を決定し、結果は提案者に通知します。
テーマ責任者(代理者可)は、講演大会委員会で企画提案の説明を行うこと。
9. 採択テーマの案内：「まてりあ」ならびに本会ホームページで行う。
10. 講演プログラム：企画責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
11. 提案書送付先：下記あて E-mail で送付して下さい。2,3日過ぎても受理通知のない場合は、ご連絡下さい。

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp
 ☎ 022-223-3685
 (公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

各締切日等：下記表参照

	2021年春期大会
企画募集案内	7月1日(7号会告)
応募締切	2020年8月31日
企画テーマの決定	2020年9月15日
講演者リスト提出期日	2020年11月25日頃予定
プログラム提出期日(講演登録締切)	2021年1月8日予定
講演大会企画委員会(会場決定)	2021年1月下旬予定
プログラム公開	2021年1月末予定

- 講演時間(討論時間)：15分～30分(5分～10分)
- 非会員の取扱い(参加費、交通費、謝金)：公募シンポジウムに準ずる
- プログラム編成および送付方法：テーマ責任者が WORD で作成し事務局にメール添付で送付する。

公益社団法人日本金属学会
「2021年度若手研究グループ」申請募集

申請締切：2020年9月1日(火)

若手および調査・研究事業を活性化することを狙いとして、若手主体の研究グループを2018年度より設置しております。若手研究グループの登録申請を希望される方は下記を参照の上、若手研究グループ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)

【実施要領】

- (1)概要 • 研究会又は新規研究テーマの開拓に向けた課題の抽出や目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。
 - 目的・目標・活動計画を明確にし、機関誌等での活動報告を義務化した上で、活動費を支給する。
- (2)対象者 • 申請者および構成員は40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。
 - 申請時には、構成員は5名以上であり、非会員を構成員とすることができるが、過半数は正会員であること。
 - 構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていることが望ましい。
 - 活動開始時には、非会員の構成員は会員になること。
- (3)活動費 年間50万円を上限とする。(税金分を含む)
- (4)活動期間 2021年3月1日～2023年2月28日の2年間とし、原則として延長は認めない。
- (5)活動報告 • 研究成果報告として、講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。
 - 1年経過後および活動終了後に報告書を調査研究委員会に提出する(必要な場合は説明いただく)。
 - 活動終了後、6ヶ月以内に「まてりあ」に研究会の活動に関する記事を投稿する。

*まてりあ記事掲載：種別は「最近の研究(6～8頁)」とし、研究会の活動および学術的な研究成果を含む内容とする。報告数が複数件の場合は、特集企画としてまとめて掲載をする。
- (6)採択件数 • 2021年度の採択数は5件以内とする。
- (7)応募方法 • 名称、申請代表者、構成員、申請理由、活動の概要、活動計画、予算、成果の報告予定、関連分野を記載した申請書を提出する。
- (8)審査 • 調査研究推進委員会(分科会)で審査の後、理事会で決定する。必要に応じ、面談等を行うことがある。
- (9)備考 • その他は研究会の規程に準ずる。
 - 活動費の使途は、会議費(会場費、会議中のお茶代・弁当代)、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする。本会規程に基づく旅費・交通費の支給は可とする。ただし、講演大会中および講演大会と連続する日程で開催される構成員の会議等の旅費は不可。
 - 会計担当者を置き、年度予算の消化状況の管理を行なう。
 - 会計担当は、収入および支出を現金出納帳に記載するとともに、活動費の残金および参加等収入等の現金ならびに領収書を管理する。
 - 会計処理方法の詳細は会計マニュアルに定める
- (10)審査基準 • 研究会への発展や新規研究テーマの開拓に貢献できるか。
 - 研究会に類似のテーマはないか。
 - 構成員は適切であるか。
 - 必要性が高いか。

- 目的や目標が明確にされているか。
- 成果を広く周知する活動報告が計画されているか

(11)申請先と問合先

申請書を下記 E-mail アドレスに送付して下さい。
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。
(公社)日本金属学会 若手研究グループ係
E-mail: stevent@jim.or.jp ☎ 022-223-3685

公益社団法人日本金属学会
「研究会」新規・更新申請募集

申請締切：2020年9月1日(火)

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)

【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。

- (1)年間運営費 100,000円
- (2)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
- (3)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
- (4)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
- (5)年間採択数 新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内
- (6)研究会の審査 調査研究推進委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- (7)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。
- (8)現在活動中の研究会の留意事項
 - 2021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。
 - 2021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。
- (9)問合申請先 申請書を下記 E-mail アドレスに送付して下さい。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。
(公社)日本金属学会 研究会係
E-mail: stevent@jim.or.jp ☎ 022-223-3685

公益社団法人日本金属学会 研究会規則

(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、調査研究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月上旬までに調査研究委員会に申請するものとする。

- 2 調査研究推進委員会は申請書を審査の上、調査研究委員会の議を経て、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たなくなった場合は研究会を解散することが出来る。
- 5 研究会は活動期間中に、1回以上春秋公募シンポジウムを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調査研究委員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) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, TEL, E-mail)
 - (3) 世話人の名簿
 - (4) 構成員の名簿
 - (5) 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調査研究委員会に提出する。

- 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, TEL, 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 調査研究推進委員会で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を開催出来るか

ウムを開催出来るか

(研究会の開催)

第8条 研究会を催す場合は、下記による。

- 2 研究会は、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 春秋大会会期中の研究会は、原則として開催は認めない。

(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調査研究委員会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)を調査研究委員会に提出し、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。

(委員会の関与)

第11条 この規則に疑義が生じた場合は、調査研究推進委員会で協議する。

(規則の改廃)

第12条 この規則を改廃する場合は、調査研究委員会の決議を要する。

2020年度活動中の研究会

11テーマ研究会

No.	名 称	活動期限	代表世話人
1 70	プラストンに基づく変形現象研究会*	2013年3月～2021年2月	乾 晴行(京 都 大 学)
2 72	水素化合物に関わる次世代学術・応用展開研究会*	2014年3月～2022年2月	中村優美子(産 総 研)
3 75	キンク研究会*	2015年3月～2023年2月	藤居 俊之(東 工 大)
4 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)
5 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)
6 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)
7 80	高エネルギー環境用材料評価研究会	2018年3月～2023年2月	橋本 直幸(北 大)
8 81	材料機能特性のアーキテクトチャー研究会	2018年3月～2023年2月	木村 好里(東 工 大)
9 82	微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング研究会	2019年3月～2024年2月	大村 孝仁(物・材機構)
10 83	高温材料の変形と破壊研究会	2020年3月～2025年2月	澤田 浩太(物・材機構)
11 84	ソフト磁性研究会	2020年3月～2025年2月	遠藤 恭(東 北 大)

* 期間延長研究会

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. バイナイト研究会	(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・相変態研究の新技术研究会	(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. 機能性ポーラス材料研究会	(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)
69. エレクトロニクス薄膜材料研究会	(2013.3~2018.2)
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	(2013.3~2018.2)
73. 水素誘起超多量空孔研究会	(2014.3~2019.2)
74. チタン製造プロセスと材料機能研究会	(2014.3~2019.2)
76. 高温変形の組織ダイナミクス研究会	(2015.3~2020.2)



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

◇東北大学大学院工学研究科教員公募◇

公募人員 助教 1名
 所 属 知能デバイス材料学専攻 情報デバイス材料学講座
 エネルギー情報材料学分野
 専門分野 エネルギー変換・貯蔵デバイスや情報機器への応用を目指す、固体化学ならびに薄膜プロセス等に基づく機能性セラミックスの創製に関する教育・研究を行う。
 応募資格 当該分野の教育・研究に意欲と熱意があり、博士の学位を有する、または着任までに取得見込みの方
 担当授業科目 「学部」：材料科学総合学実験、材料科学総合学基盤研修、知能デバイス材料学コース研修等
 「大学院」：(前期)知能デバイス材料学修士研修等、(後期)知能デバイス材料学博士研修等
 任 期 5年(再任可)
 公募締切 2020年7月22日(水)
 着任時期 令和2年10月1日(木)
 提出書類 (1)履歴書、(2)学位論文題目、(3)研究業績概要(A4版2頁以内)と主要論文5編の別刷り(コピー可)、(4)研究業績リスト、(5)獲得外部研究資金(科研費等)一覧、(6)受賞、(7)招待講演等、(8)教育業績(担当科目等)、(9)所属学会、(10)学会活動歴(委員会等)、(11)研究活動、(12)社会活動等に関する一覧表、(13)今後の研究計画(A4版2頁以内)、(14)教育活動に関する抱負(A4版2頁以内)、(15)照会可能な方2名の氏名と連絡先(住所、電話、E-mail)、(16)応募者の連絡先(住所、電話、E-mail)
 マテリアル・開発系ホームページ上に掲載した「公募提出書類作成の注意点」に留意して書類を作成すること
<http://www.material.tohoku.ac.jp/news/jobs.html>
 書類送付先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02
 東北大学大学院工学研究科マテリアル・開発系長 成島尚之
 ☎&FAX 022-795-7294
 E-mail: narut@material.tohoku.ac.jp

問い合わせ先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻長
杉本 諭
☎ & FAX 022-795-3785
E-mail: sugimots@material.tohoku.ac.jp

※封筒に「教員公募(知能デバイス材料学専攻・エネルギー情報材料学分野 助教)」と朱書きし、郵送の場合は書留とすること。
なお、応募書類は返却致しませんのでご了承下さい。

◇東北大学大学院工学研究科 教員公募◇

公募人員 助教 1名
所 属 材料システム工学専攻 マイクロシステム学講座 微粒子システムプロセス学分野
専門分野 微粒子・粉体を創製し、その活用による材料の創形や新機能の創出に関する教育と研究を行う。
応募資格 当該分野の教育・研究に意欲と熱意があり、博士の学位を有する、または着任までに取得見込みの方
担当授業科目 「学部」：材料科学総合学実験，材料科学総合学基盤研修，材料システム工学コース研修等
「大学院」：(前期)材料システム工学修士研修等，(後期)材料システム工学博士研修等
任 期 5年(再任可)
公募締切 2020年7月22日(水)
着任時期 令和2年10月1日(木)(もしくは決定後できるだけ早く)
提出書類 (1)履歴書，(2)学位論文題目，(3)研究業績概要(A4版2頁以内)と主要論文5編の別刷り(コピー可)，(4)研究業績リスト，(5)獲得外部研究資金(科研費等)一覧，(6)受賞，(7)招待講演等，(8)教育業績(担当科目等)，(9)所属学会，(10)学会活動歴(委員会等)，(11)研究活動，(12)社会活動等に関する一覧表，(13)今後の研究計画(A4版2頁以内)，(14)教育活動に関する抱負(A4版2頁以内)，(15)照会可能な方2名の氏名と連絡先(住所，電話，E-mail)，(16)応募者の連絡先(住所，電話，E-mail)
(マテリアル・開発系ホームページ上に掲載した「公募

提出書類作成の注意点」に留意して書類を作成すること
<http://www.material.tohoku.ac.jp/news/jobs.html>

書類送付先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
東北大学大学院工学研究科 マテリアル・開発系長
成島尚之
☎ & FAX 022-795-7294
E-mail: narut@material.tohoku.ac.jp

問い合わせ先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
東北大学大学院工学研究科 材料システム工学専攻長
山本雅哉
☎ & FAX 022-795-7303
E-mail: masaya@material.tohoku.ac.jp

※封筒に「教員公募(材料システム工学専攻・微粒子システムプロセス学分野 助教)」と朱書きし、郵送の場合は書留とすること。
なお、応募書類は返却致しませんのでご了承下さい。

大阪市立大学 専任教員(助教) 募集

募 集 助教1名
分 野 工学研究院・工学研究科・機械物理系専攻・材料物性工学
締 切 2020年7月31日(金)消印有効
詳 細 <https://jim.or.jp/Notice/pdf/no1326.pdf>

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 2020年8月31日，2021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



～日本金属学会誌，Mater. Trans. へ投稿しませんか？～

◎日本金属学会誌および Mater. Trans. は、会員、非会員問わず投稿することができます。
掲載論文充実化のため、レビュー、オーバービュー、技術論文など多くの種別を取り入れております。
会誌の投稿・掲載費用は無料です。
詳細は、本会ホームページ → [会誌](#) or [Mater. Trans.](#) のページをご覧ください。
皆様のご投稿をお待ちしております。

「まてりあ」第60巻(2021年)第1号からの表紙デザイン募集

本会報「まてりあ」は、来年(2021年)で創刊60年を迎えます。これを記念して、まてりあ編集委員会では、来年(第60巻第1号)から本誌の表紙を変更することといたしました。表紙デザインは公募により多くの作品を募集したいと考えております。募集要項は下記の通りです。本会のホームページ(<https://jim.or.jp/jim/hyoshi/>)でもご案内しております。多くの作品のご応募を心よりお待ちしております。なお、選考の結果、入選作がない可能性もあることを申し添えます。

会報編集委員会 委員長 大塚 誠

「まてりあ」表紙デザイン募集要項

1. 応募資格 会員，非会員を問わない
2. 締め切り **2020年8月31日必着**
3. 賞 金 入選：20万円(1点)
4. 著作権 入選作品は本会に帰属する
(採用デザインの使用期間中はデザイナーの氏名を目次に記載する)
5. 作品について
 - ① 作品寸法：表 紙：A4版(縦298mm×横210mm)
背表紙：A4版(縦298mm×横3mm程度)
 - ② 誌名「まてりあ」の現ロゴはデザインの一部に含めても良い
 - ③ 印刷形態：カラー印刷
 - ④ 応募には、出力見本(原本)およびデジタルファイルを提出する(応募作品は返却いたしません)
 - ⑤ 未発表オリジナルの作品に限る
(他者の著作権を侵害しないことを確認すること)
 - ⑥ 必要事項は下記の通りで、記入箇所を指定する

表 紙

- a) まてりあ, Materia Japan
- b) 発行年, 巻数, 号数：2021年第60巻第1号
or Vol. 60 No. 1 2021
- c) 日本金属学会会報2021年1月1日発行(毎月1回1日発行)
Vol. 60 No. 1 ISSN 1340-2625 <7ポイント使用>
- d) MTERE2 60 (1) 1~60 (2021) <7ポイント使用>
- e) 本会の URL
<https://jim.or.jp/>
<https://www.jim.or.jp/journal/m/>(オンラインジャーナル)
- f) 主な記事題目スペース
(掲載記事の題目を20文字で挿入するスペース：最大9行程度)

[例]

- 金属素描 ～ナトリウム～
- 特集「磁歪・逆磁歪材料の基礎と振動発電への応用」
- 科学・技術と社会の関係を考える
—1. 科学・技術から科学技術へ—
- 講義ノート 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—
IV. 通電支援焼結の展開
- 新技術・新製品
- 新企画 思い出の教科書、この1冊！

- g) 表紙写真スペース (掲載記事の中の写真を挿入するスペース：デザインの一部に加える)
挿入写真の大きさは、最小で、縦90mm，横65mmを必要とする

背表紙(縦文字)

- a) まてりあ
- b) 第60巻 第1号(1~60)
- c) 日本金属学会
- d) 2021

6. 作品提出先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32 (公社)日本金属学会 会報編集委員会
☎ 022-223-3685 E-mail: matekoubo@jim.or.jp
<https://jim.or.jp/jim/hyoshi/> からも応募ができます
7. 応募者情報 お名前(ふりがな), ご連絡先(住所, 電話番号, E-mailアドレス)をご記入下さい
8. 作品のテーマまたはイメージをご記入下さい
9. URL <https://jim.or.jp/jim/hyoshi/>
「日本金属学会について」https://jim.or.jp/INTRO/intro_index.html
「まてりあ」について https://jim.or.jp/PUBS/materia/m_index.html



「まてりあ」語源：ラテン語のMateriaで、英語のMatter, Materialの語源であり、材料、題材、源、機能などを意味する。

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 84, No. 7 (2020)

—論文—

Ti と Al を共添加した MoSiBTiC 合金のミクロ組織と相安定性
東村基行 山室賢輝 関戸信彰
連川貞弘 吉見享祐

純チタン冷延薄板の延性に及ぼす結晶粒径、板厚および引張方向の影響
岳辺秀徳 潮田浩作

ナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析予測
伊藤一真 澤田英明 尾方成信

走査型電子顕微鏡を用いた Pt-Cu ナノ粒子表面形態変化の同一視野観察
大井 梓 嶋原優一 多田英司 西方 篤

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 61, No. 7 (2020)

—Overview—

Severe Plastic Deformation under High Pressure: Upsizing Sample Dimensions
Zenji Horita, Yongpeng Tang, Takahiro Masuda and Yoichi Takizawa

—Review—

Materials, Application Status and Development Trends of Additive Manufacturing Technology
Shuling Xiong

—Regular Article—

Materials Physics

Prediction of Glass Forming Ranges in Ti-Ni-Zr, Ti-Cu-Zr and Ti-Cu-Hf Systems Based on Miedema and Atomic Parameter Models
Cui Kaiyan, Deng Yulan, Zhang Chun, Zhang Bangwei and Liao Shuzhi

Photoelectric Characteristics of Reduced Graphene Oxide/Silver Nanoparticles Multilayer Films via Spin-Coating and Self-Assembly
Hongyan Zhao, Lin Wang, Mengxin Yan, Maolin Shen, Yude Wang, Shoubao Zhang, Shaoshuai Zhou and Shuo Han

Microstructure of Materials

Optimization of Homogenization Treatment Parameters and Microstructural Evolution of Large Size DC AA2014 Aluminum Alloy
Dongshuai Zhou, Jian Wang, Yalin Lu, Zhihao Bai, Xingcheng Li and Yong Huang

Identification and Quantitative Analysis of the Isolated and Adhesive Beta Phases in Titanium Alloy Ti-6Al-4V
Dong Yang, Yulei Liu, Feng Xie and Min Wu

Numerical Simulation of Solidification Structures of Ag-28Cu-1Ni Alloy through Continuous Casting Based on Three-Dimensional CAFE Method
Jiheng Fang, Xi Liu, Yuman Fan, Ming Xie, Yongtai Chen, Youcai Yang, Yunzhao Duan and Song Chen

GNP-Reinforced Al2024 Composite Fabricated through Powder Semi-Solid Processing
Lili Chen, Yushi Qi, Yanhan Fei, Yongwang Liu and Zhiming Du

Cu-Containing High Entropy Alloys for Nuclear Fusion Application
Yu Lei, Naoyuki Hashimoto and Shigehito Isebe

Microstructure and Property of ZrO₂ Joint Direct Brazed with Aluminum
Xiaoben Qi, Bingyang Ma, Hailong Shang, Rulin Zhang, Jingke Lu, Jiabin Fu and Hao Xu

Effects of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification on Mechanical and Corrosion Behavior of LZ91 Mg-Li Alloy
Qilong Wang, Yang Li, Zhengtong Lu, Yinxia Zhang and Yun Zou

Mechanics of Materials

Evaluation and Modeling of Anisotropic Stress Effect on Hydrogen Diffusion in Bcc Iron
Shuki Nagase and Ryosuke Matsumoto

Dislocation Emission from Grain Boundaries in High-Entropy Alloys: Influence of Atomic Composition at Grain Boundaries
Kohei Shiotani, Tomoaki Niiyama and Tomotsugu Shimokawa

Relationship between Deep Drawability and Microstructure of Magnesium Alloy
Yosuke Tamura, Hiroshi Soda and Alexander McLean

Evaluating Solubility and Diffusion Coefficient of Hydrogen in Martensitic Steel Using Computational Mechanics
Kazuhiro Fukuda, Akihiro Tojo and Ryosuke Matsumoto

Fabrication of Cobalt-Doped Ceria Nanorods for *p*-Xylene Deep Oxidation: Effects of Cobalt Precursor and Loading
Trung Dang-Bao, Nguyen P. Anh, Phan H. Phuong, Nguyen T. T. Van, Tran N. D. Nghia, Huynh V. Tien and Nguyen Tri

Bonding Properties between Hot-Dip Coated Steel Strip and Polyethylene in Corrugated Pipe
Yahan Zheng, Yongzhe Fan, Xue Zhao, Min Yu, Shijie Li, An Du, Ruina Ma, Jianjun Wu, Xiaoming Cao, Peng Li and Ya Lv

Effect of Alloyed Hot-Dip-Galvanized Zinc Plating on Optimum Welding Conditions for Three-Layer Spot Welding
Souichiro Nishino

Effect of Heat Treatment Parameters on Properties of Al-4.8Si-1.2Cu-0.5Mg Alloy
Dequan Shi, Kaijiao Kang, Zhimin Du, Dayong Li, Guili Gao and Zhenyu Xu

The Influence of Fiber Orientation and Stacking Sequence on the Crush Behavior of Hybrid AL/GFRP Tubes under Axial Impact

Visit Junchuan and Chawalit Thinvongpituk

Positive Effects of CeO₂ Promoter and Co-Reactant/CO on Methanation of CO₂-Rich Gas over Ni/SBA-15 Catalyst

Nguyen T. T. Van, Luu C. Loc, Nguyen P. Anh, Hoang T. Cuong and Nguyen Tri

Materials Chemistry

Mechano-Chemical Polishing of Alloy 600 for Accelerated Crack Initiation in Simulated PWR Primary Water Environment and Three-Dimensional Crystallographic Characterization

Ki-Taek Jung, Hiroaki Tsuchiya and Shinji Fujimoto

Mechanism of Electrodeposition Process of Poly (Ethylene Glycol) Diamine to Titanium Surface

Osamu Fukushima, Yusuke Tsutsumi and Takao Hanawa

Materials Processing

Effect of Si Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Al-1.5%Mn Alloys

Zeze Xiao, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Kenjiro Sugio, Nobuyuki Oda and Jinku Yu

Observation of Air Entrapment during Mold Filling of Die Casting Using Water Model Experiment for Mold Filling Simulation

Atsushi Niida and Yasuhiro Maeda

Alloy Design and Fabrication of Ingots of Al-Mg-Li-Ca Light-Weight Medium Entropy Alloys

Takeshi Nagase, Akira Terayama, Takashi Nagaoka, Nobuyuki Fuyama and Tatsuaki Sakamoto

Melt Permeability Changes during Solidification of Aluminum Alloys and Application to Feeding Simulation for Die Castings

Yasushi Iwata, Shuxin Dong, Yoshio Sugiyama and Jun Yaokawa

Achieving Grain Refinement of Upsized Al-3Mg-0.2Sc (mass%) Round Rods Using Multi-Pass High-Pressure Sliding (MP-HPS)

Yongpeng Tang, Yoichi Takizawa, Manabu Yumoto, Yoshiharu Otagiri and Zenji Horita

Fundamental Study of Suspension Plasma Sprayed Silicate Coatings

Ryotaro Yanaoka, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa, Takaya Masuda and Kazuto Sato

Hot Deformation Characteristic and Optimization of Processing Parameters for 0.1C-18Cr-1Al-1Si Ferritic Heat Resistant Stainless Steel

Yingbo Zhang, Dening Zou, Yu Wang, Quansheng Wang, Donghua Zhang and Wei Zhang

Engineering Materials and Their Applications

Preparation and Magnetic Properties of Nano-Sized Iron Powder Particles Coated with Silica Film by Calcium Hydride Reduction Method

Akihiro Matsumoto, Toshihiko Sugiura, Makoto Kobashi and Shinpei Yamamoto

Preparation and Characterization of Spherical AgPd Alloy Powder through Wet Chemical Reduction Method

Takashi Ogihara and Takayuki Kodera

Effect of Deformation Heating on the Flow Behavior and Processing Maps of Al-Zn-Mg-Cu Alloy

Qunying Yang, Xiaoyong Liu, Guodong Liu and Guoqing Zhu

まてりあ第59巻8号 予告

[金属なんでもランキング!] No. 10~磁化率~
[最近の研究] 多価カチオンを利用した新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究 東北大 市坪 哲
磁場中反応・拡散を利用した選択的磁性
..... 鹿児島大 三井好古

[新進気鋭] 水素化物超リチウムイオン伝導材料の開発と次世代蓄電池への応用 東北大 金 相倫
—他—

(編集の都合により変更になる場合がございます)



(2020年4月21日~2020年5月20日)

正 員

赤星直樹 株式会社HGプレシジョン 鎌田恒好 三井金属鉱業株式会社

学 生 員

大石脩人 高知工科大学 丸山 琢 東京大学

外国一般会員

Anne Bhargavi Rani 九州大学 Nor Hairin Assayidatul Laila
International Islamic University Malaysia

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	問合せ先	締切
2020年7月				
2~3 開催中止	第30回電子顕微鏡大学(東大)	日本顕微鏡学会	jsm-denken@bunken.co.jp http://microscopy.or.jp/univ/	定員 150名
7~9 開催中止	第57回アイソトープ・放射線研究発表会(東大)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujuutsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/	
13~15 開催延期	2020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
13~15 開催中止	第241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)」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstpp.or.jp	定員 45名
16~17	第54回 X線材料強度に関するシンポジウム(東北大)	日本材料学会	TEL 078-795-3212 nishida@kobe-kosen.ac.jp http://www.jsms.jp/	講演 3.27
27~28	第50回初心者のための有限要素法講習会第1部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.15
28	腐食防食部門委員会第335回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp https://www.jsms.jp/	
2020年8月				
21	2020年茨城講演会(茨城大)	日本機械学会関東支部	TEL 0294-38-5046 ibakouen@ml.ibaraki.ac.jp	
24	金属第60回・鉄鋼第63回中国四国支部講演大会(オンライン会議)	中国四国支部	uemori@okayama-u.ac.jp	
25~26	第50回初心者のための有限要素法講習会第2部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.15
26~28	日本実験力学会2020年度年次講演会(都城)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 annual20@jsem.jp http://www.jsem.jp/event/Annual20/index.html	
2020年9月				
2	関西支部第22回塑性加工基礎講座「入門 塑性加工シミュレーション」(同志社大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansosei@mail.doshisha.ac.jp	定員 50名
2~4	第7回若手研究者および技術者のための高温強度講習会(実習付き)(兵庫県加古郡)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	申込 7.3
2~4	日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム(北大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3662-5232 fall33@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/33/	
3~4	第12回「役に立つ真空技術入門講座」(大阪電気通信大)	日本表面真空学会 関西支部	TEL 06-6605-2738 office@jvss-kansai.jp https://www.jvss.jp/	定員 100名
8~10	資源・素材2020(仙台)	資源・素材学会	info@mmij.or.jp	
9~11	2020年度工学教育研究講演会(北大)	日本工学教育協会 北海道工学教育協会	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/	
9~11	第23回 XAFS 討論会(東広島)	日本 XAFS 研究会	jxafs23@hiroshima-u.ac.jp	
9~11	第22回日本感性工学会大会(中央大)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/taikai/jske22	
14~16	第26回結晶工学スクール(2020年)(東大)	応用物理学会	TEL 03-3828-7723 igarashi@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/kessho	8.31
15~18	日本金属学会秋期講演大会(オンライン開催)(本号396頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	講演 7.3 参加予約 8.31
16	日本金属学会第4回「高校生・高専学生ポスター発表」(オンライン開催)(本号397頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn	
16~19 開催中止	The 15th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (Slovenia)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp https://www.jsem.si/15th-ISEM2020-Ljubljana/	
2020年10月				
2	第2回粉末冶金入門講座(名大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 https://www.jspm.or.jp	
13	第4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 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	9.4
13~14	第13回材料の衝撃問題シンポジウム(京都)	日本材料学会	http://www.jsms.jp impact13@jsms.jp	
13~16	第6回材料 WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp	
14~15	第38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 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	10.7
14~15	第48回日本ガスタービン学会定期講演会(周南)	日本ガスタービン学会	gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	
14~16	VACUUM2020真空展(東京)	日本真空工業会他	TEL 03-3459-1228 autumnfair@media.nikkan.co.jp	
15	第16回フラクトグラフィシンポジウム(京都)	日本材料学会	fractosym@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.31

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
19~22	The 8th conference of Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT8)第8回アジア結晶成長・結晶技術国際会議(宮崎)	アジア結晶成長および結晶技術学会他	TEL 06-6879-8730 yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp https://www.opt.miyazaki-uac.jp/hikari/	
27~30	第1回地球環境のための炭素の究極利用技術に関するシンポジウム(奈良)	日本鉄鋼協会	TEL 075-223-2311 http://web.apollon.nta.co.jp/CUUTE-1/cuute-1@nta.co.jp	
28~29	第56回 X線分析討論会(大阪市立大)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 072-823-9361 nagai@ourstex.co.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no56.html	講演 7.31
28~30	第41回日本熱物性シンポジウム(相模原)	日本熱物性学会	TEL 086-251-8046 jstp@okayama-u.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2020/index.html	
2020年11月				
14~15	第71回塑性加工連合講演会(鳥取大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp/	
15~19	The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(高松)	日本表面真空学会	iss9@jvssjp https://www.jvss.jp/iss9/	参加 9.22
25~27	第41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(阪大)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp https://www.use-jp.org/	講演 8.21
26~27	第2回粉末冶金基礎講座(名大), 第2回粉末冶金実用講座(京都工芸繊維大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650	定員 各100名
2020年12月				
7~11	Materials Research Meeting 2020 (MRM2020)(横浜)	日本MRS	TEL 03-6264-9071 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2020.jmru.org	
8~11	COMPSAFE2020(第3回安心・安全・環境に関する計算理工学国際会議)(神戸)	COMPSAFE2020 実行委員会	secretary@compsafe2020.org http://www.compsafe2020.org	
9~11	第47回炭素材料学会年会(沖縄)	炭素材料学会	TEL 03-5227-8632 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2020/index.html	
2021年2月				
2~3	Mate2021第27回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』シンポジウム(横浜)	スマートプロセス学会他	TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/	
2022年3月				
27~31	The International Conference on Sintering 2022 (Sintering 2022国際会議)(岐阜)	Sintering 2022 国際会議組織委員会	https://www.sintering2022.org	
2022年7月				
5~8	The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022)(富士吉田)	粉体工学会	http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2022/index.html iccci2022@ynu.ac.jp	



2019, 2020年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委員長	大塚 誠						
副委員長	竹田 修						
委員	池尾直子	石本卓也	井田駿太郎	上田恭介	梅津理恵	大石 郁	
	大野直子	小幡亜希子	木口賢紀	北村一浩	小島淳平	小柳禎彦	
	近藤亮太	齊藤信雄	齊藤敬高	佐々木秀顕	佐藤紘一	佐藤豊人	
	杉浦夏子	芹澤 愛	高島克利	高山直樹	田中秀明	趙 研	
	佃 諭志	堤 祐介	圓谷貴夫	寺西 亮	寺本武司	土井康太郎	
	徳永透子	轟 直人	永井 崇	長岡 亨	中村篤智	野山義裕	
	長谷川 誠	春本高志	藤枝 俊	細川裕之	本間智之	三井好古	
	宮崎秀俊	宮澤知孝	宮部さやか	盛田元彰	森戸春彦	諸岡 聡	
	山中謙太	山本剛久	横山賢一	吉矢真人	吉年規治	李 海文	

まてりあ 第59巻 第7号 (2020) 発行日 2020年7月1日 定価(本体1,700円+税)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

高温真空 3000°Cへの挑戦

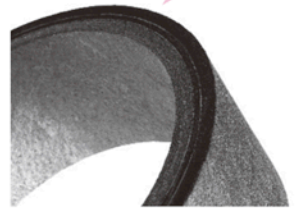
URL: <http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- MGR回転式脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造



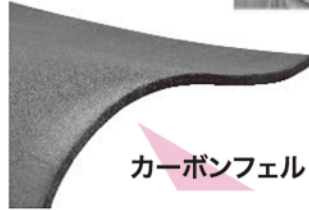
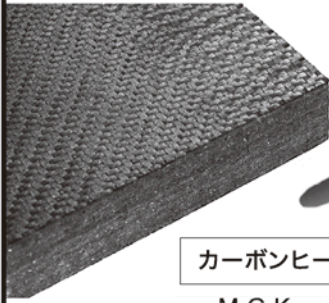
炉の改修

ハイブリット成形断熱材



高断熱+省エネ

カーボンフェルト



カーボンヒーター、カーボン断熱材、高温真空炉内治具、消耗品等のご相談はスペシャリストにお任せください。

6面シート
貼り



メカニカルカーボン工業株式会社

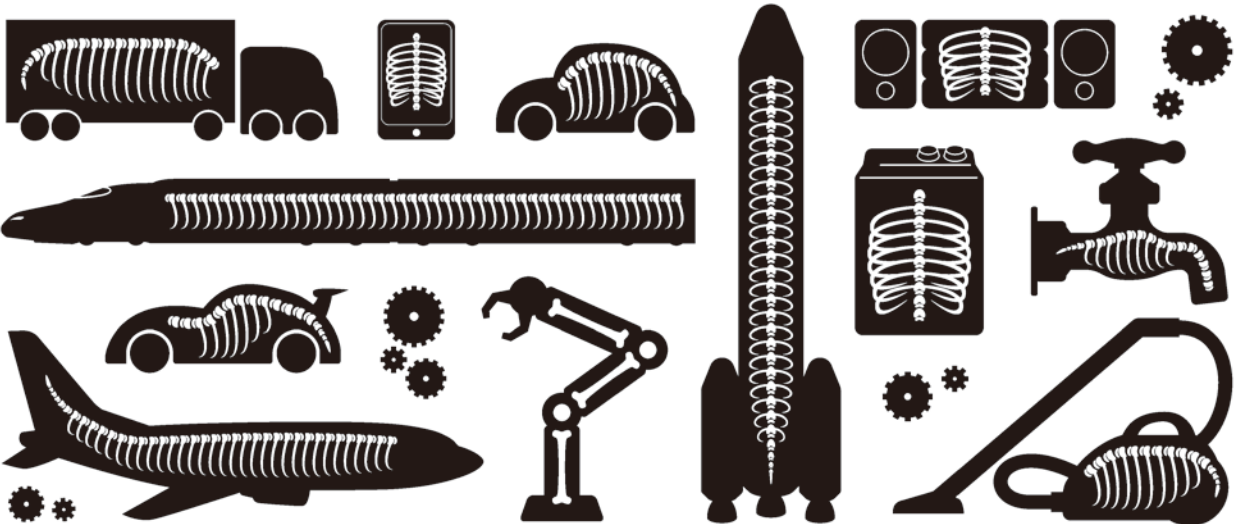
本社: 247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680

工場: 新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所: 郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡

お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.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。

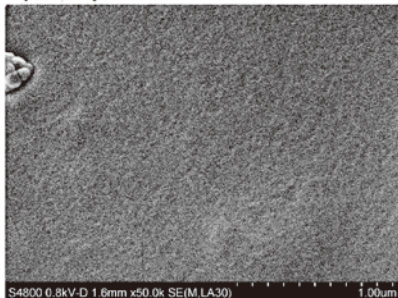
オスミウムコータ 論文掲載続々!



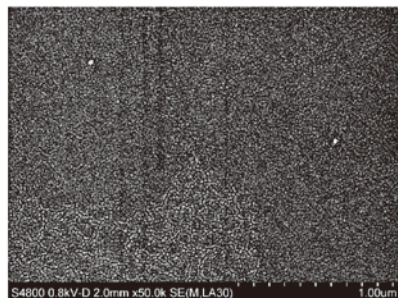
Neoc / オスミウムコータ



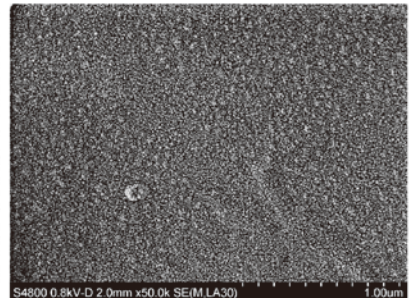
SiC ホイール
 アモルファスなオスミウム導電被膜は、FE-SEMなどの高倍率観察においても粒状性が確認されることはありません。
 極薄膜でもチャージアップすることなく電子線に負けない強固な導電被膜を形成可能です。



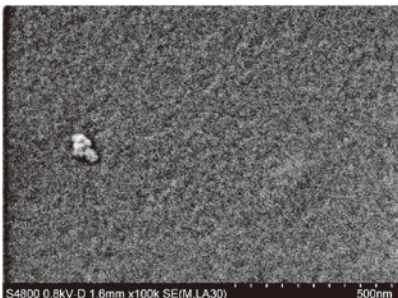
オスミウムコート 観察倍率：50,000倍



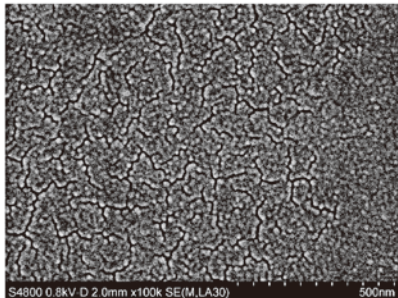
金スパッタコート 観察倍率：50,000倍



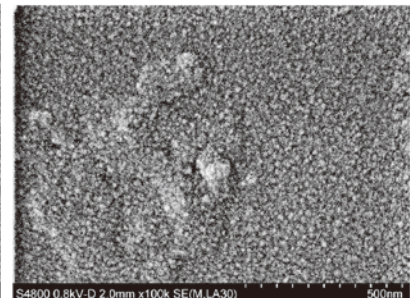
白金スパッタコート 観察倍率：50,000倍



オスミウムコート 観察倍率：100,000倍



金スパッタコート 観察倍率：100,000倍



白金スパッタコート 観察倍率：100,000倍

DWS 3500P / 多機能ダイヤモンドワイヤーソー

複合材料でも
切断のダレなし!

複合材料
 一般的に脆い素材であるシリコンも欠けやクラックなしの切断面です。
 また、切断によるダレが生じやすい銅も鮮明な界面を得ることができます。

エポキシ樹脂

シリコン

銅

エポキシ樹脂

シリコン

銅

meiwafosis.com
 メイワフォーシス 株式会社

東京 TEL (03)5379-0051 FAX (03)5379-0811
 〒160-0022 新宿区新宿1-14-2 KI御苑前ビル

名古屋 TEL (052)686-4794 FAX (052)686-5114
 〒464-0075 名古屋市千種区内山3-10-18 PPビル3F

大阪 TEL (06)6212-2500 FAX(06)6212-2510
 〒542-0074 大阪市中央区千日前1-4-8 千日前M'sビル9F

仙台 TEL (022)218-0560 FAX (022)218-0561
 〒981-3133 仙台市泉区泉中央1-28-22プレジデントシティビル3階

テクノロジーラボ 東京都立産業技術研究センター 〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10 製品開発支援ラボ318