

マルチスケール機能集積研究室

電子顕微鏡×シミュレーションによる先端材料解析



研究対象

- ✓触媒材料
- ✓酸素吸蔵材料
- ✓2次元セラミックス材料
- ✓セラミックス被覆膜
- ✓水素エネルギー材料

研究手法

- ✓透過型電子顕微鏡
- ✓第一原理電子状態計算



准教授×2



研究員×2



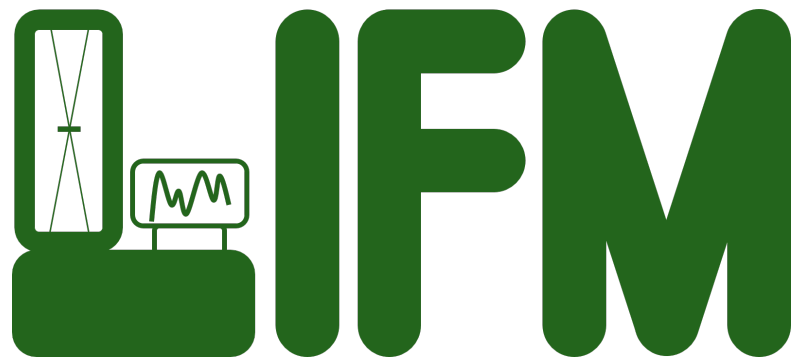
M2×3



M1×5



B4×4



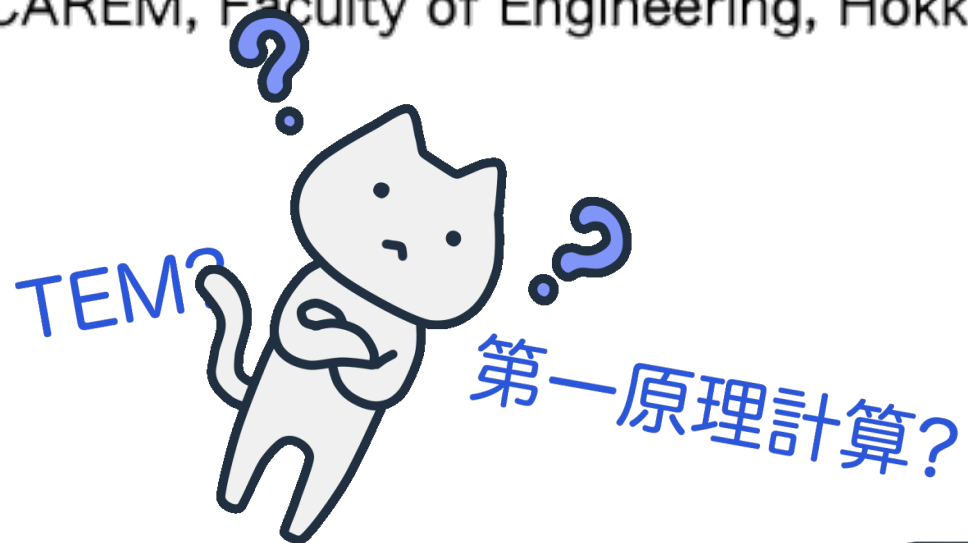
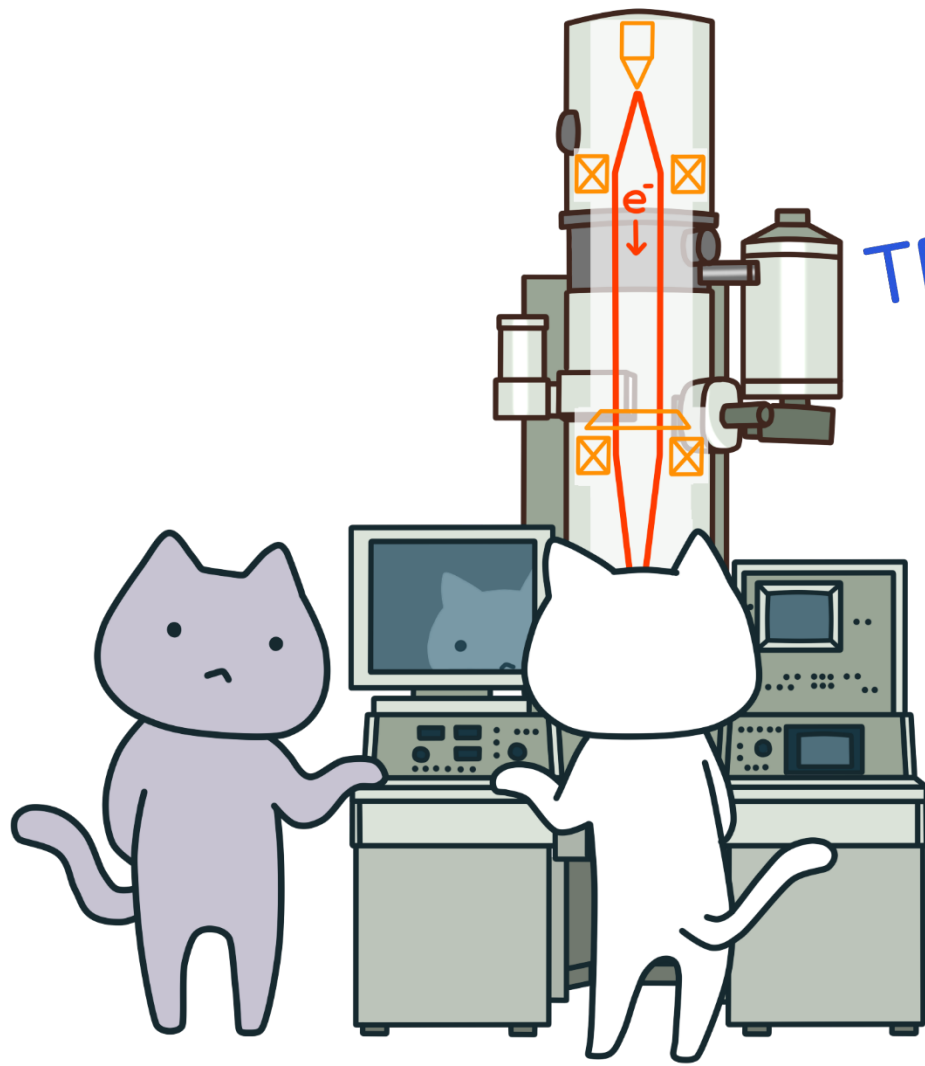
北海道大学大学院工学研究院

附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

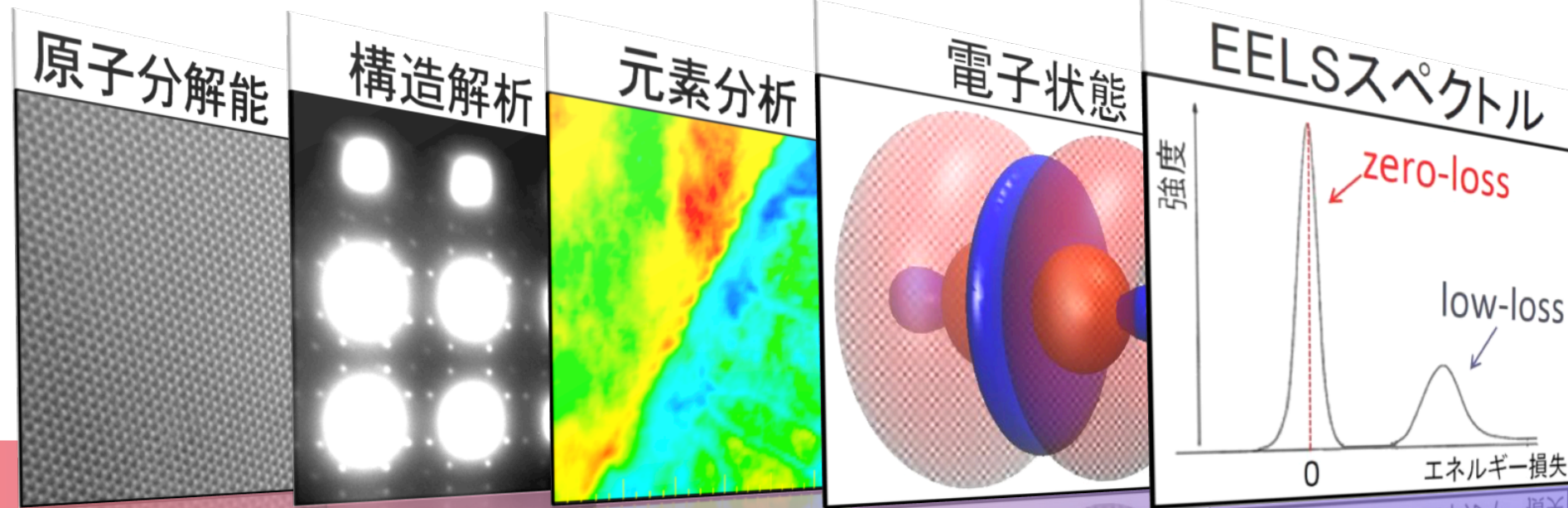
マルチスケール機能集積研究室

Laboratory of Integrated Function Materials

CAREM, Faculty of Engineering, Hokkaido University



電子顕微鏡×シミュレーションによる先端材料解析



主に実験

研究員：小針 笑美子
田中 由紀子
M2：中野 航輔
宮竹 敬広
M1：Alavya Tiwari
玉川 和貴
宮坂 郁之祐

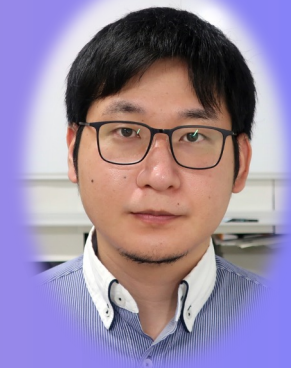


准教授 坂口 紀史

B4：2名

主にシミュレーション

M2：北山 莉菜
M1：佐藤 和磨
黄 泳哲
B4：2名

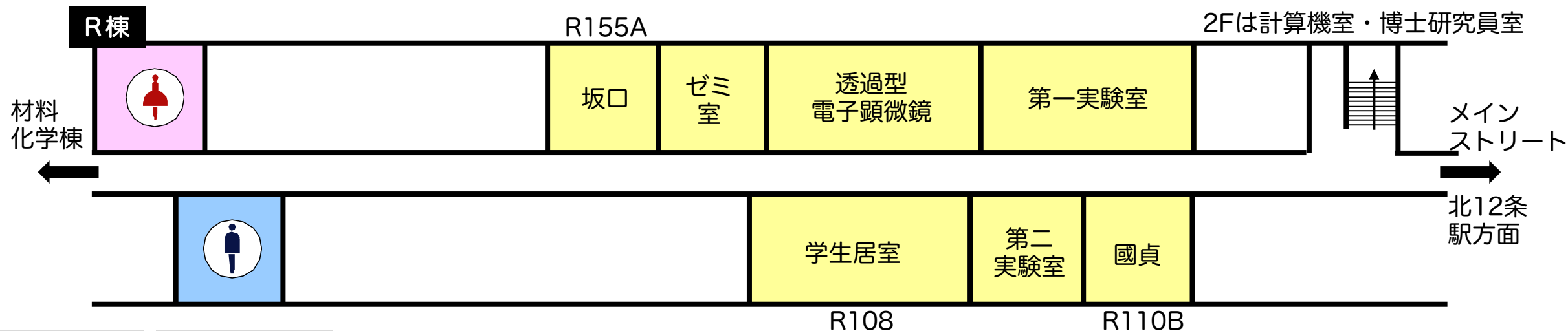


准教授 國貞 雄治

研究室の場所



学生居室



2015年
4月
改築

クーラー
ガス暖房
完備

トイレ
温水洗浄
便座完備

一人一台
PC



豊かな陽光と開放感を演出するリビングスペース



使い勝手のよい
L型キッチン



充実のキッチン家電



ゆとりある空間づくりを
追求した学生スペース

微細なところを研究してます

実験

TEM

SEM

光学顕微鏡

シミュレーション

DFT

古典分子動力学法

原子構造
不純物
単原子触媒
格子欠陥

粒界
析出物
二次元材料

結晶粒
材料組織
合成用原料粉末

機械的特性
デバイス作製
実機での評価

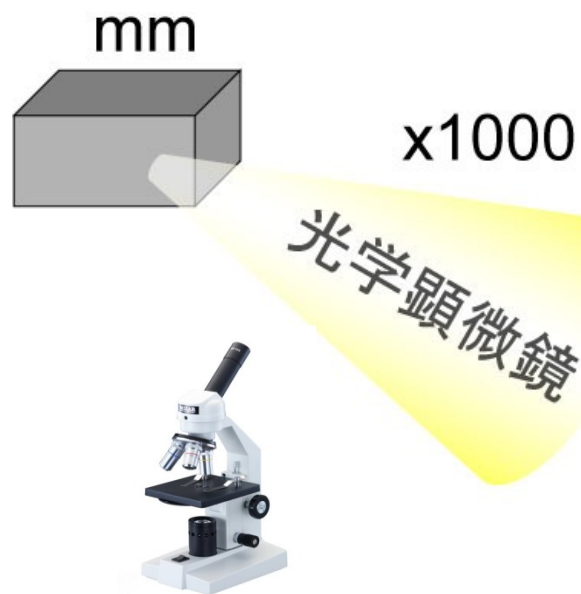
Å

nm

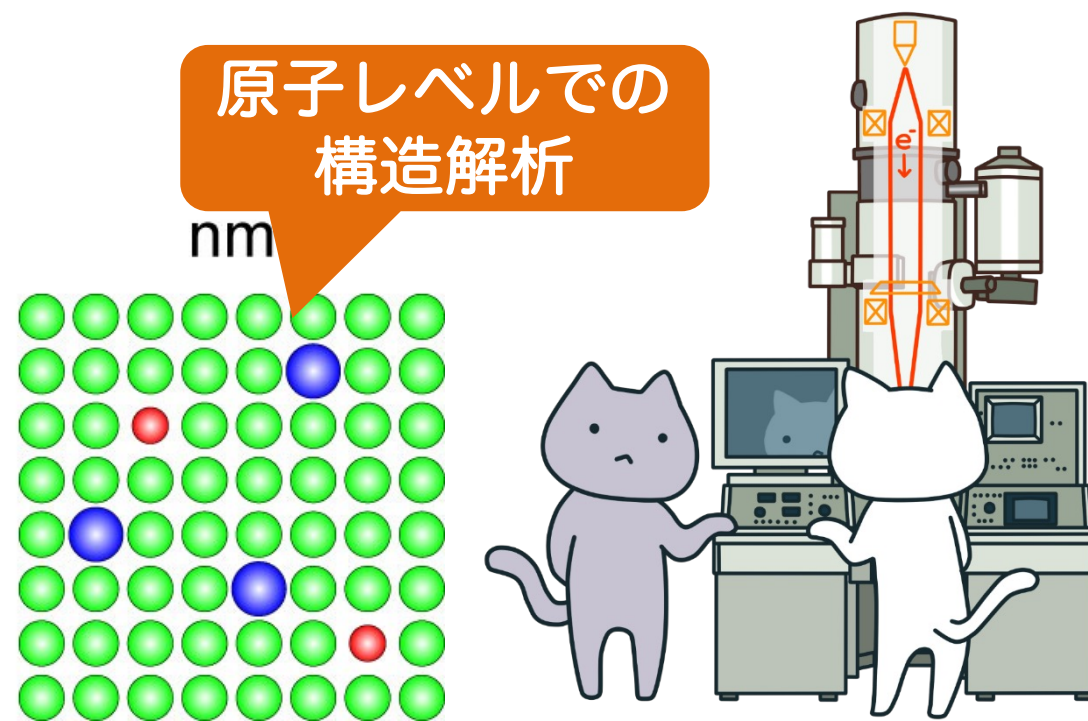
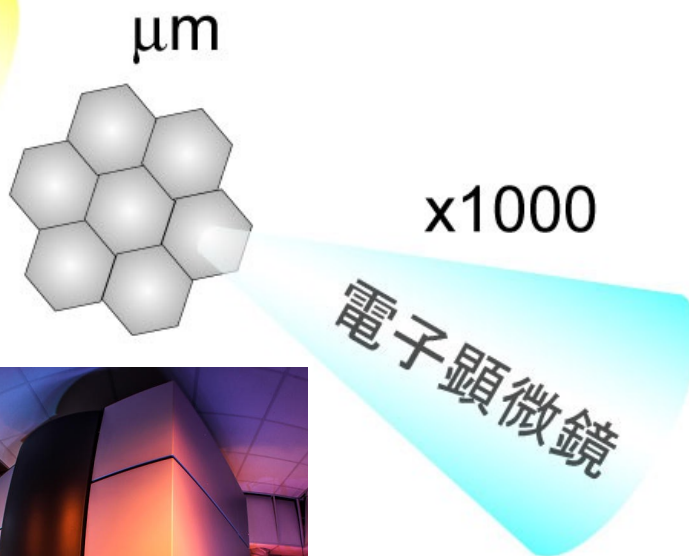
μm

mm

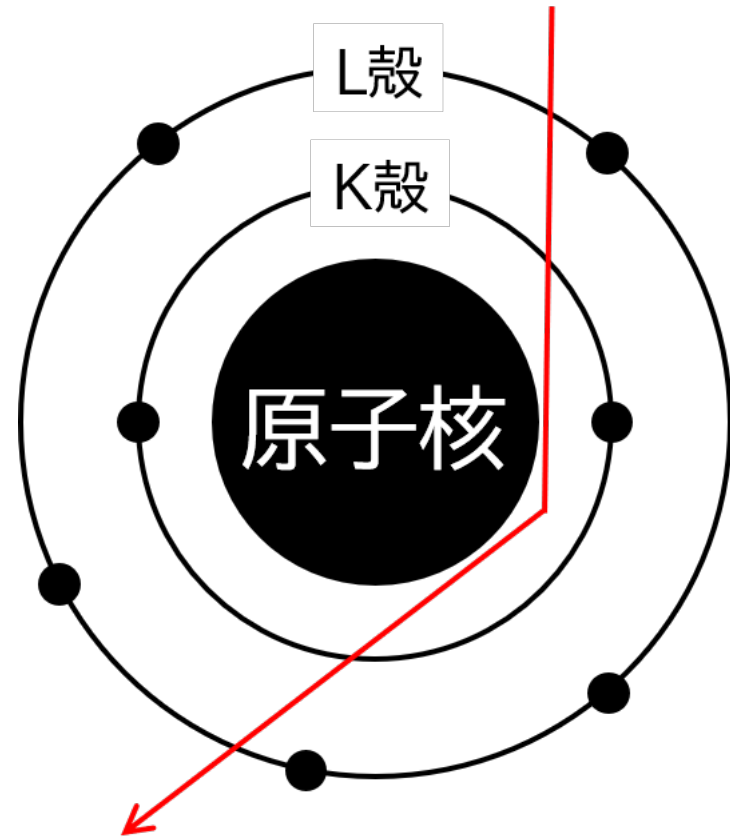
ナノ・原子スケールからの研究



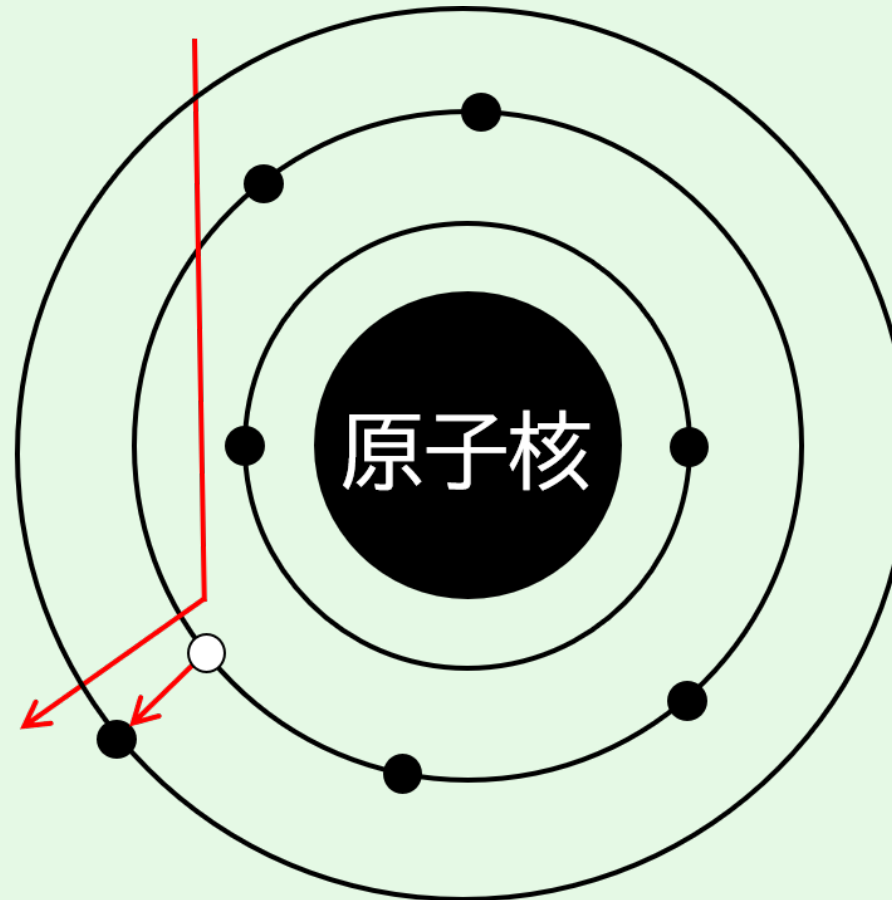
材料の原子構造・電子状態の評価に基づく
特性改善・新機能発現に向けた構造制御



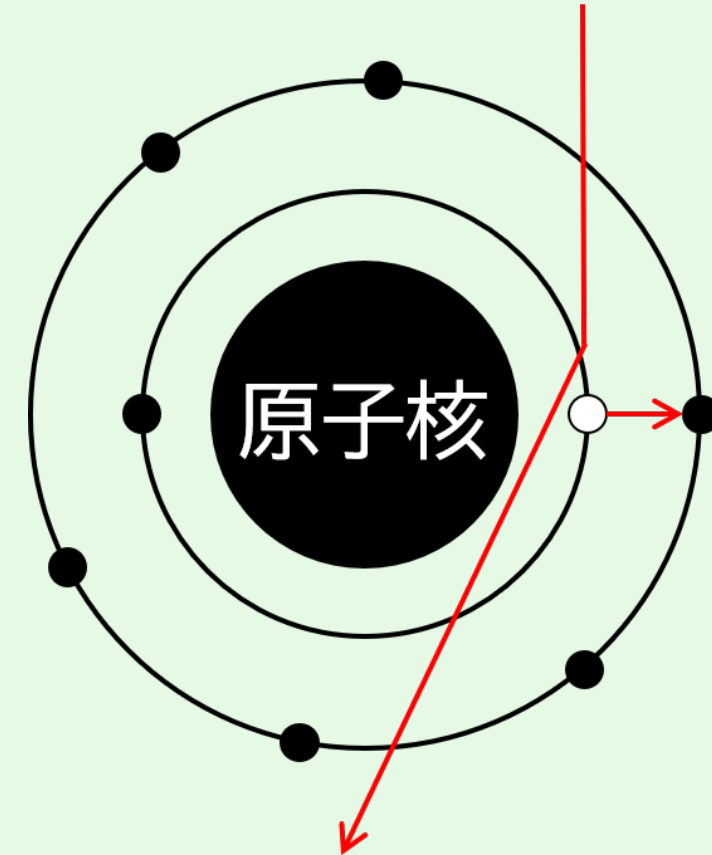
材料中での電子の散乱



弾性散乱



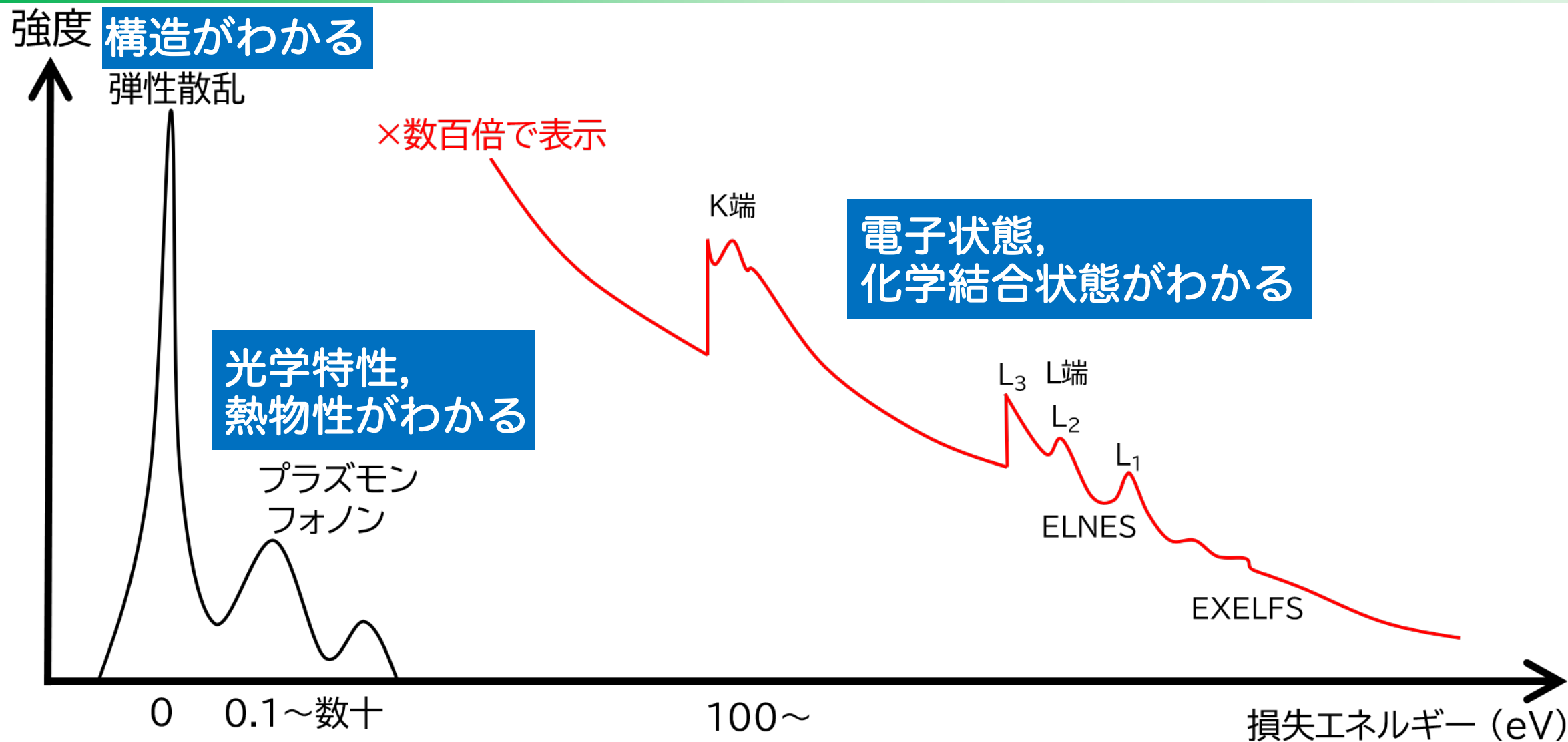
価電子励起(数eV)



内殻電子励起(数百eV)

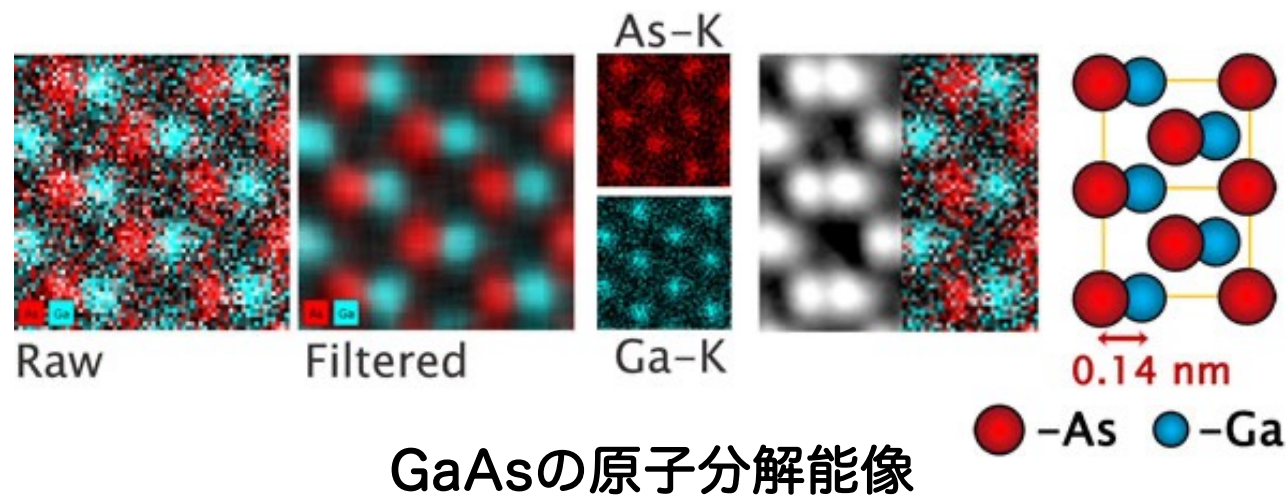
非弾性散乱

電子エネルギー損失分光法(EELS)



研究イメージ（実験）

世界最新鋭の電子顕微鏡 を用いた材料解析



様々な材料（ステンレス鋼のような構造材料から半導体などの機能性材料まで）の特性や劣化機構などを

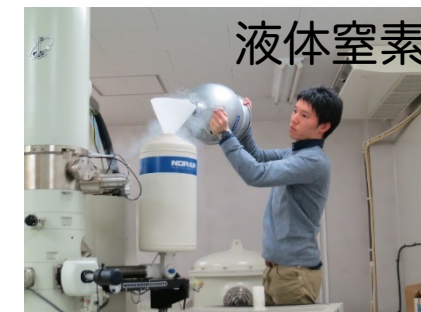
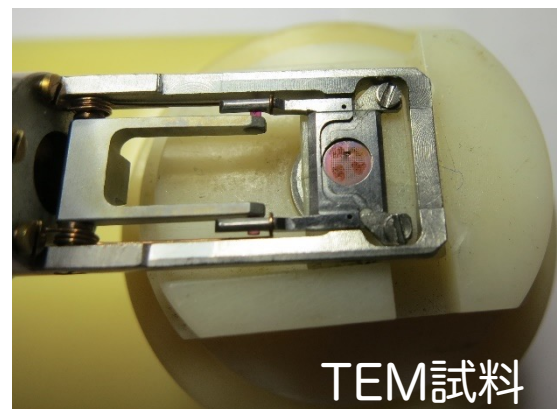
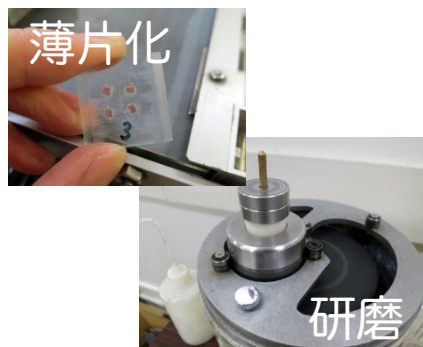
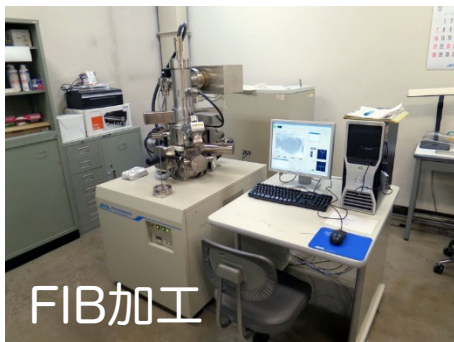
原子レベルの構造・電子状態解析から紐解く

FEI Titan³ 300kV (S)TEM



実験班の流れ

顕微鏡観察試料の作製 → 顕微鏡観察 → 結果の解析・計算との比較や理論の勉強



顕微鏡観察よりも試料の準備やデータの解析に時間がかかります。
シミュレーションと実験結果を比較して、解析を進めます。

計算機を用いた材料設計

材料の機能発現・劣化のメカニズムを
電子・原子スケールから解明し、
新規高機能材料を設計する

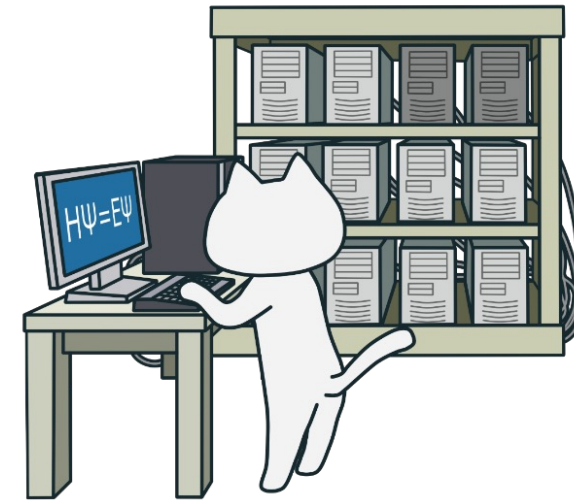
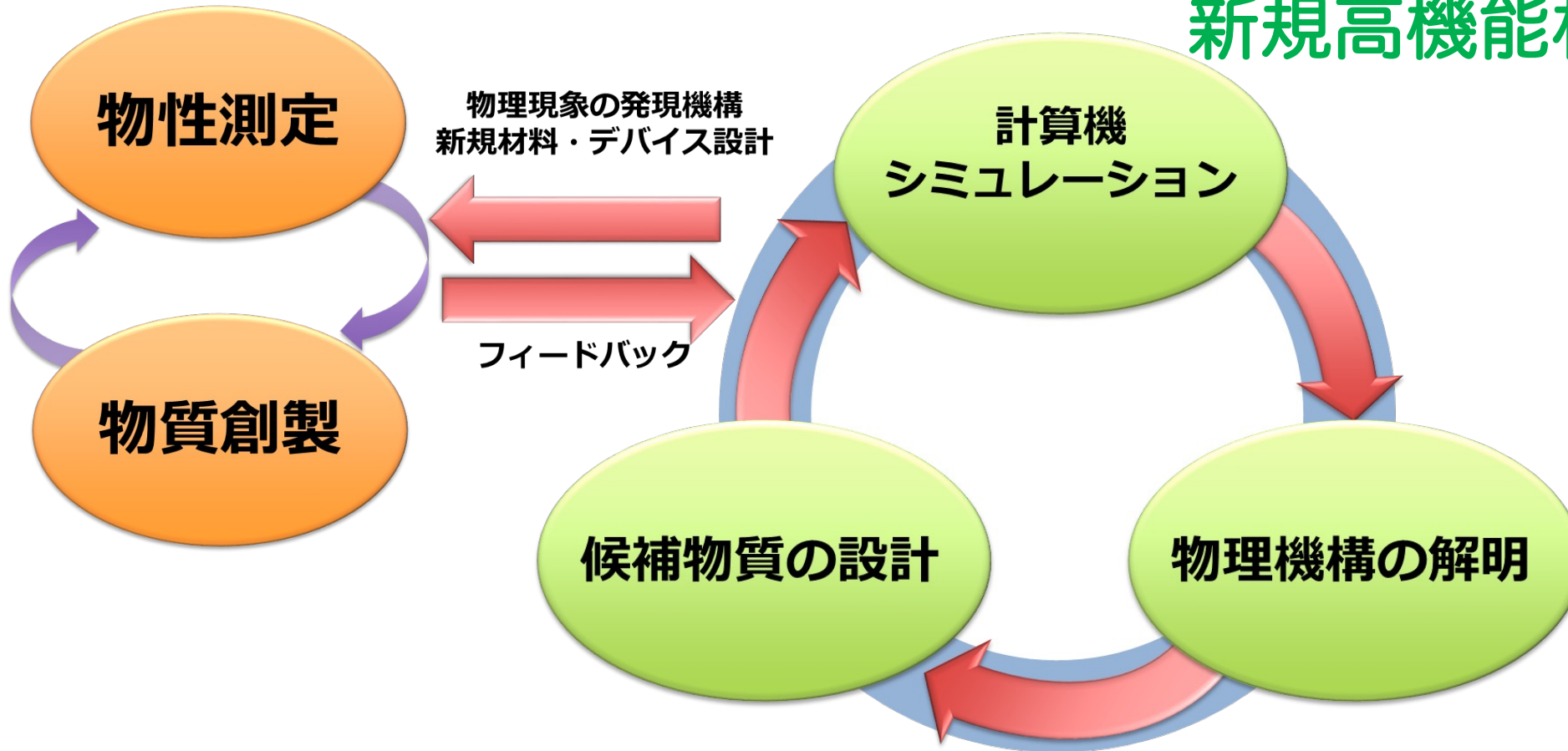


Diagram illustrating the six types of dislocation motion:

- 散乱 (Scattering)
- 吸着脱離 (Adsorption/Desorption)
- 拡散 (Diffusion)
- 凝集 (Coagulation)
- 欠陥消滅 (Defect Annihilation)
- はじき出し欠陥生成 (Dislocation Generation by Repulsion)

研究テーマ例（シミュレーション）

アルミニウム Al
(Z=13)

シリコン Si (Z=14)

塩化ナトリウム
Na (Z=11) Cl (Z=17)

周期表

1																	18
1 H	2											13 5 B	14 6 C	15 7 N	16 8 O	17 9 F	18 10 Ne
3 Li	4 Be											13 13 Al	14 14 Si	15 15 P	16 16 S	17 17 Cl	18 18 Ar
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31 31 Ga	32 32 Ge	33 33 As	34 34 Se	35 35 Br	36 36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 49 In	50 50 Sn	51 51 Sb	52 52 Te	53 53 I	54 54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 81 Tl	82 82 Pb	83 83 Bi	84 84 Po	85 85 At	86 86 Rn
55 Cs	56 Ba	ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	113 113 Uut	114 114 Uuq	115 115 Uup	116 116 Uuh	117 117 Uus	118 118 Uuo
87 Fr	88 Ra	アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub						

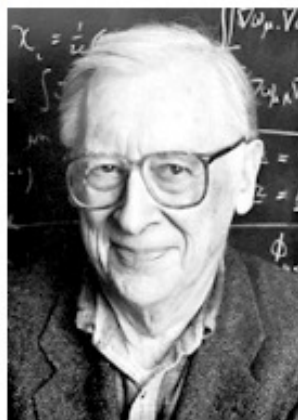
研究イメージ (シミュレーション)

密度汎関数理論

The Nobel Prize in Chemistry 1998



Walter Kohn
Prize share: 1/2



John A. Pople
Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry".

https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/

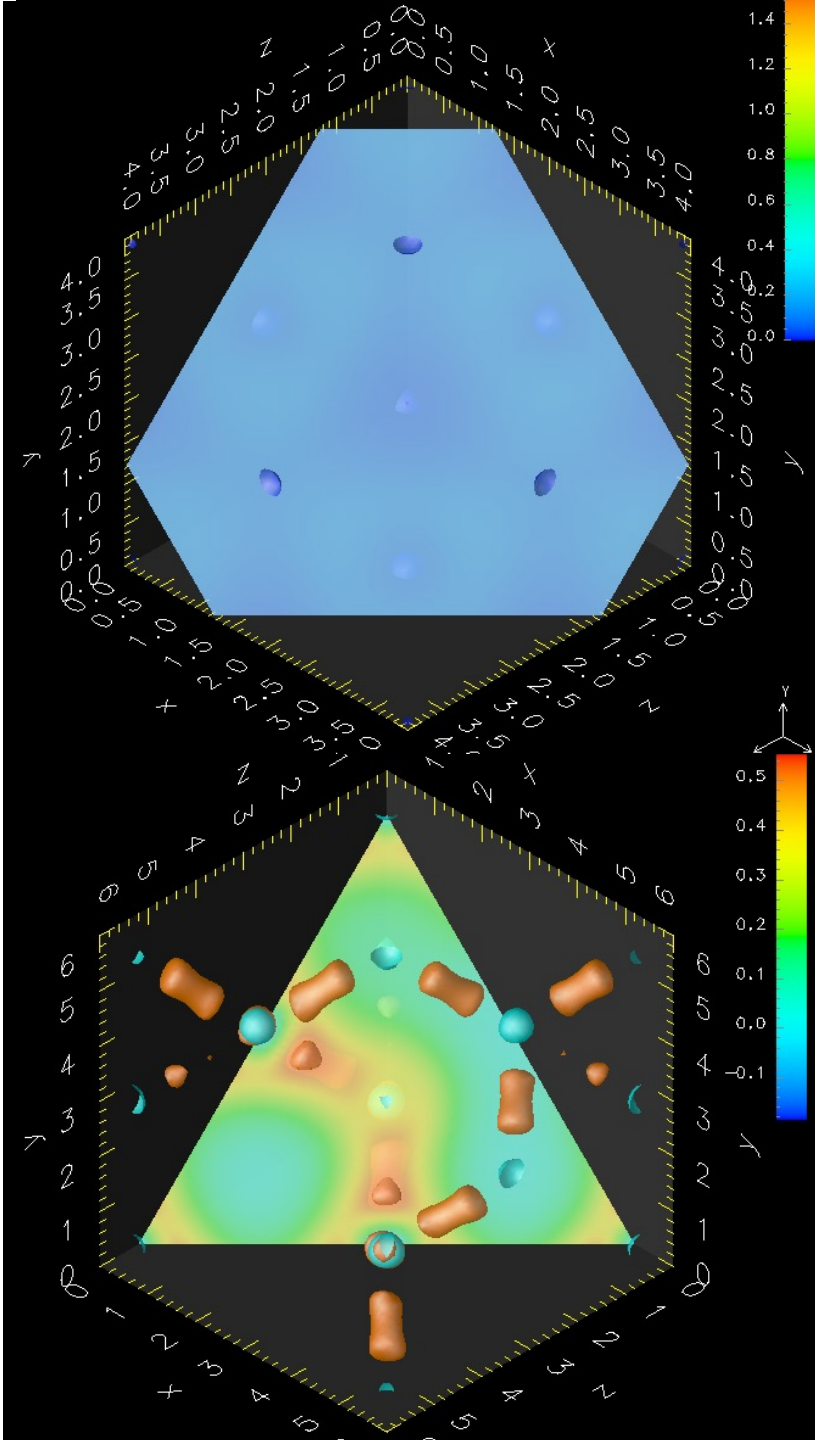
実験値を用いず
原子番号のみで物性を計算

アルミニウム
Al ($Z=13$)

金属結合
結晶全体に広がった
伝導電子

シリコン
Si ($Z=14$)

共有結合
原子間に局在化し、
両原子に共有された電子

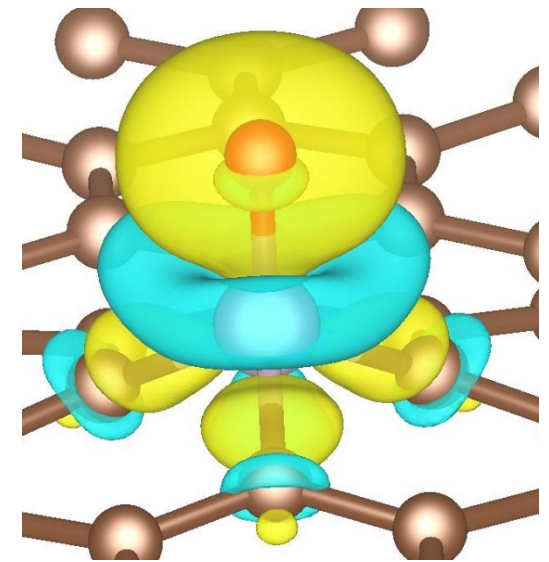


シミュレーション班の流れ

計算条件の設定 → 計算（条件により時間がかかる） → データの解析や理論の勉強

```

Authenticating with public key "rsa-key-20170523"
Passphrase for key "rsa-key-20170523":
Last login: Thu Jun 1 12:46:23 2017 from eng171-239.hines.hokudai.ac.jp
[terasaki@rauwolfia ~]$ ls
bader  makedosLORBIT.pl  Ptgra  test
chgsun.pl  POTCAR  run.csh  vdw_kernel.bindat
[terasaki@rauwolfia ~]$ mkdir CH2O2
[terasaki@rauwolfia ~]$ ls
bader  chgsun.pl  POTCAR  run.csh  vdw_kernel.bindat
CH2O2  makedosLORBIT.pl  Ptgra  test
[terasaki@rauwolfia ~]$ cd CH2O2
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cp ../POTCAR/potpaw_
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cp ../POTCAR/potpaw_PBE/C/P
POTCAR  PSCTR
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cp ../POTCAR/potpaw_PBE/C/POTCAR .
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ ls
POTCAR  CH2O2  sis  POTCAR
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cat ../POTCAR/potpaw_
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cat ../POTCAR/potpaw_
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cat ../POTCAR/potpaw_PBE/H/POTCAR >> ../POTCAR
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cat ../POTCAR/potpaw_PBE/O/POTCAR >> ../POTCAR
[terasaki@rauwolfia CH2O2]$ cd
[terasaki@rauwolfia ~]$ ls
bader  chgsun.pl  POTCAR  run.csh  vdw_kernel.bindat
CH2O2  makedosLORBIT.pl  Ptgra  test
[terasaki@rauwolfia ~]$ cd Ptgra/
[terasaki@rauwolfia Ptgra]$ ls
INCAR  KPOINTS  POSCAR  POTCAR  run.csh  vdw_kernel.bindat
[terasaki@rauwolfia Ptgra]$ less
Missing filename ("less --help" for help)
[terasaki@rauwolfia Ptgra]$ less INCAR
[terasaki@rauwolfia Ptgra]$ less INCAR
[done (press RETURN)]
[done (press RETURN)]
[done (press RETURN)]
[done (press RETURN)]
GGA =PK
ISPIN = 2
MAGMOM=5*0 1
  
```



様々な材料中や表面上での物理現象のシミュレーションをしています。
計算結果が出てくるのに時間がかかるので、計画的に研究を進めています。
実際の実験結果との比較も行います。

電子顕微鏡((S)TEM)観察

- ・ 原子構造の直接観察によるナノ構造解析
- ・ 化学状態のサブナノ分析

(S)TEM シミュレーション

- ・ 原子配列の変化
- ・ 特異な電子状態

第一原理計算

- ・ 電子状態予測
- ・ 材料特性の起源

研究のキーワード



どんどん新しい材料を開発していくよりも、まずは
ナノ・原子スケールからのメカニズム解明

合成プロセス・機能発現・劣化機構の解明
新機能発現に向けた材料デザインの指針

得られた知見に基づいた新規材料の作製

研究テーマ例一覧

実験

光学特性

ナノ構造体
プラズモン

蛍光体材料

鉄鋼材料の
結晶粒径制御

原子力材料

酸化メカニズム

微細触媒ダイナミクス

新規二次元材料合成

酸素吸蔵材料

シミュレーション

水素貯蔵関連触媒

燃料電池電極触媒

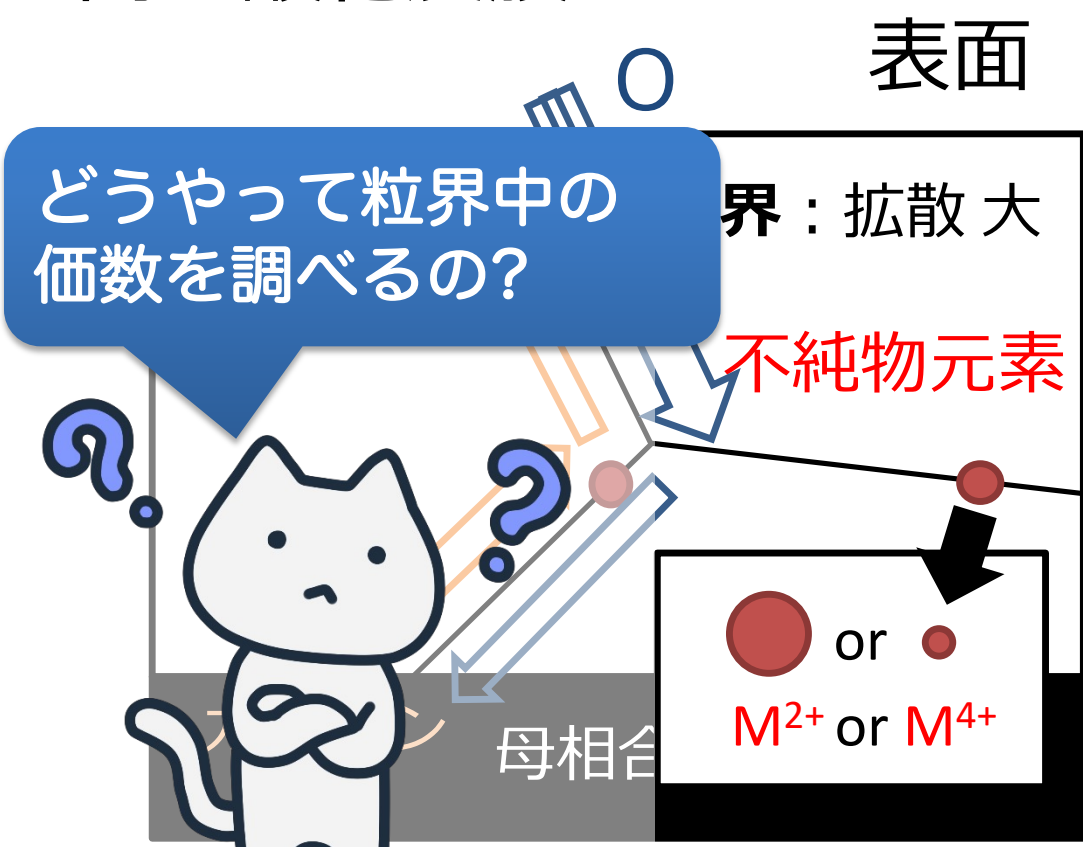
水素遮蔽膜

研究テーマ例（高温酸化皮膜）

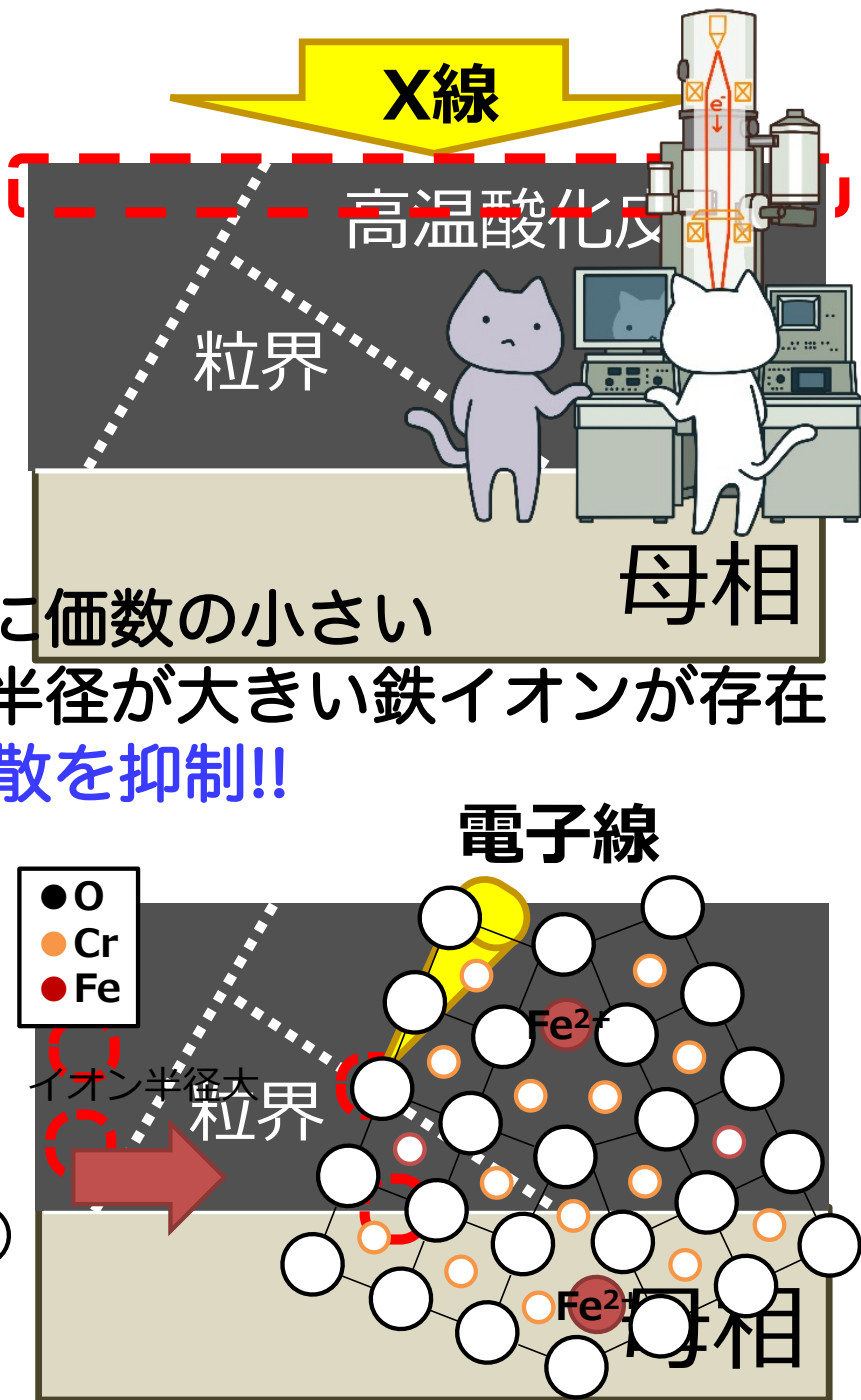
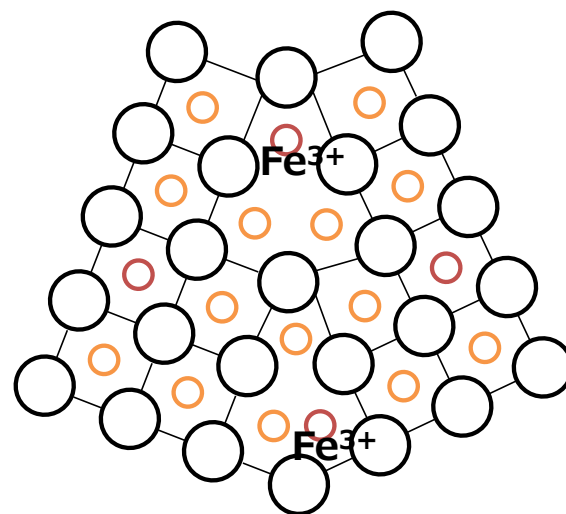
高温酸化皮膜の粒界における原子の拡散特性
Keyword：HAADF-STEM、EELS、価数

高温酸化皮膜中の金属元素酸化状態の解析
⇒高温酸化皮膜の粒界での拡散特性の決定要因は何か??

高温酸化皮膜



Cr_2O_3 皮膜の粒界に価数の小さい
=イオン半径が大きい鉄イオンが存在
→粒界での原子拡散を抑制!!



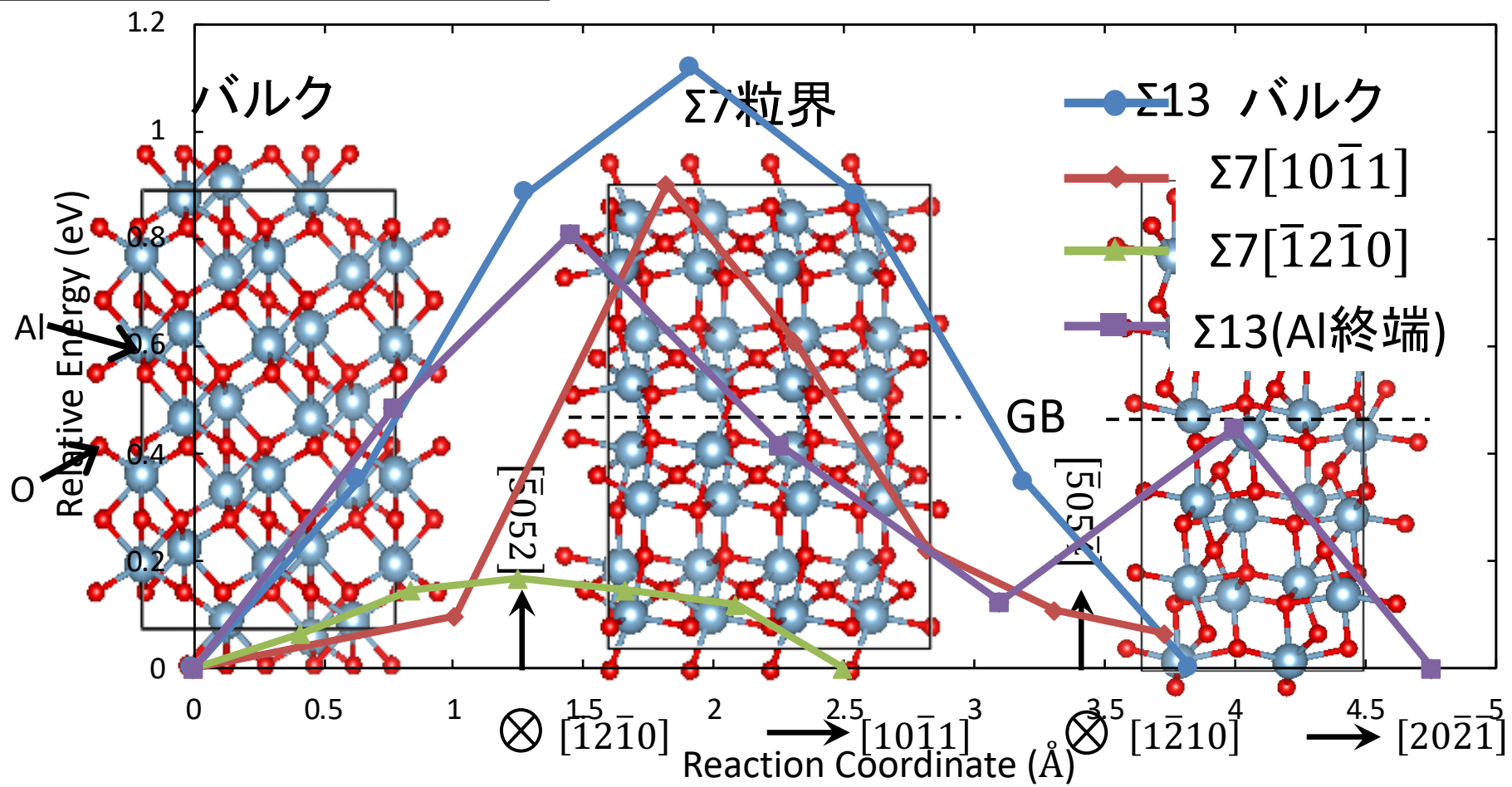
研究テーマ例（高温酸化皮膜）

高温酸化皮膜の粒界における原子の拡散特性
Keyword : HAADF-STEM、EELS、価数

高温酸化皮膜中の金属元素酸化状態の解析
⇒高温酸化皮膜の粒界での拡散特性の決定要因は何か??



水素の拡散障壁



どうやって粒界中の
拡散特性を調べるの?



研究テーマ例（蛍光体材料）

希土類元素ドーパセラミックス

Keyword：HAADF-STEM，構造精密化，定量評価

セラミックス中の希土類元素の分布や侵入位置の解明
⇒望ましい特性を得るためのドーパント分布は??

疑似白色光

どうやって原子分布を
観察するの？

高温でも安定な黄蛍光体
Ca-Al-Si-Al₂O₃:Eu

Euの発光に依存して
発光色が変化!!

原子番号の比較

Si:14, N:7, Ca:20, Eu:63

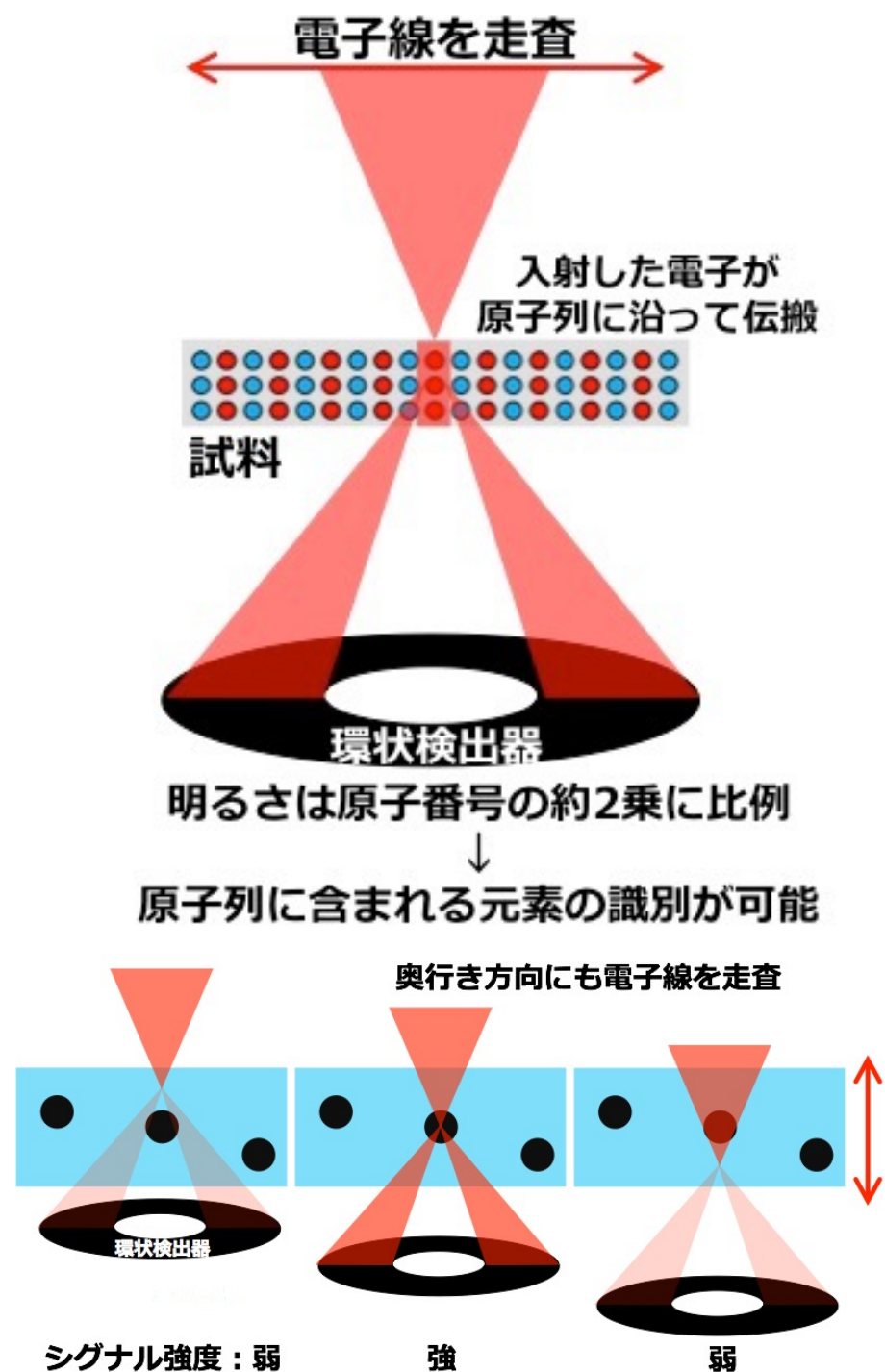
HAADF-STEM像では、原子番号
の約2乗に比例したコントラスト
が得られます。

Euは、他より原子番号が大きい
ため、より明るく見えます。

⇒ 原子の区別が可能！

電子線の焦点位置を変えること
により奥行き方向の情報を得る。

⇒ 原子の深さ測定が可能！



研究テーマ例（蛍光体材料）

希土類元素ドーパセラミックス

Keyword：HAADF-STEM，構造精密化，定量評価

セラミックス中の希土類元素の分布や侵入位置の解明
⇒望ましい特性を得るためのドーパント分布は??

疑似白色光

どうやって原子分布を
観察するの？

高温でも安定な黄蛍光体
Ca-Al-Si-Al₂O₃:Eu

Euの発光が依存して
発光色の変化!!

原子番号の比較

Si:14, N:7, Ca:20, Eu:63

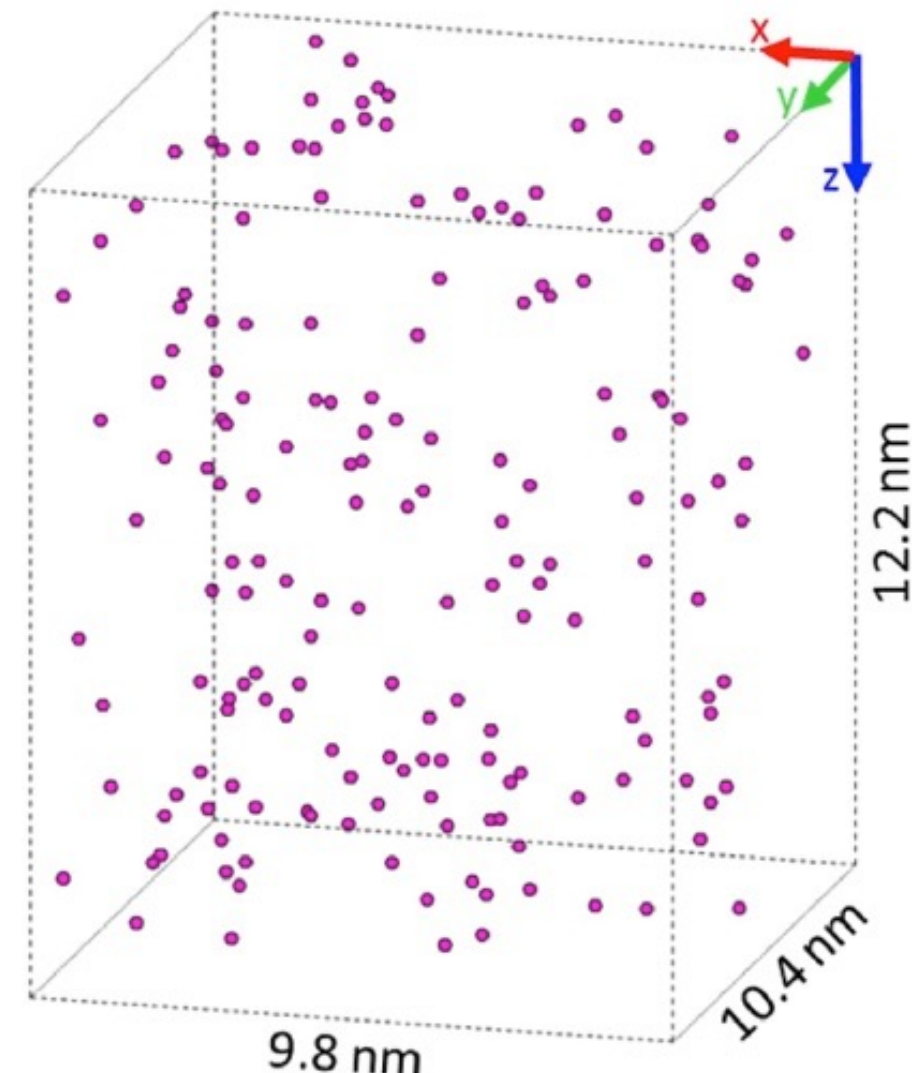
HAADF-STEM像では、原子番号
の約2乗に比例したコントラスト
が得られます。

Euは、他より原子番号が大きい
ため、より明るく見えます。

⇒ 原子の区別が可能！

電子線の焦点位置を変えること
により奥行き方向の情報を得る。

⇒ 原子の深さ測定が可能！

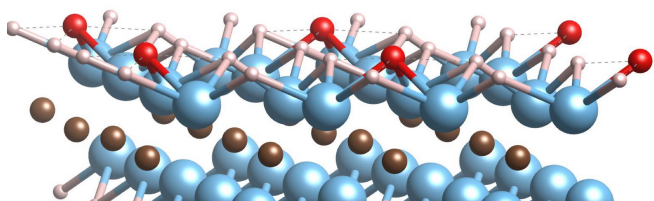


研究テーマ例（二次元材料合成）

二次元セラミックス材料MXene

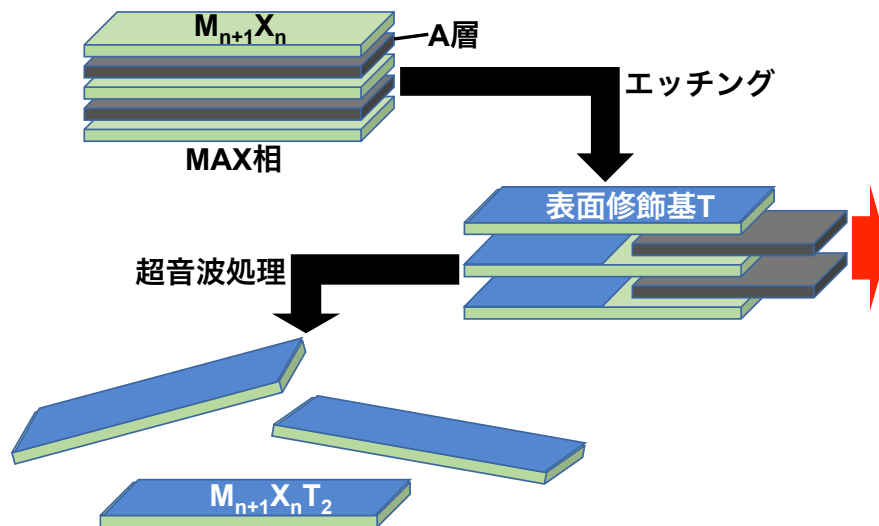
Keyword：電位-pH図，エッチング，粉末合成，状態図

高い収率や異元素ドーピングを実現するために最適な合成方法の解明
⇒合成方法をどのように改善していくか??



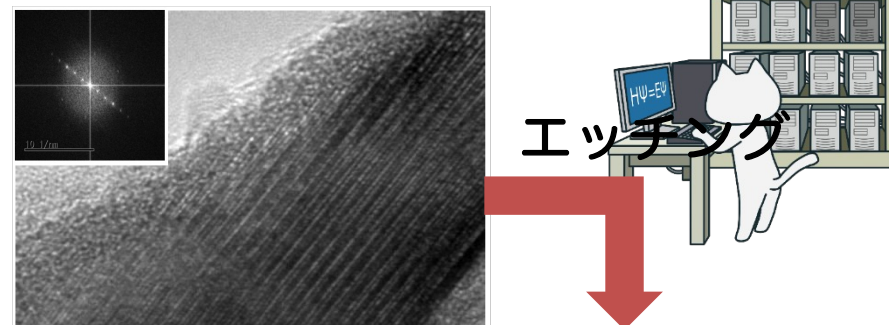
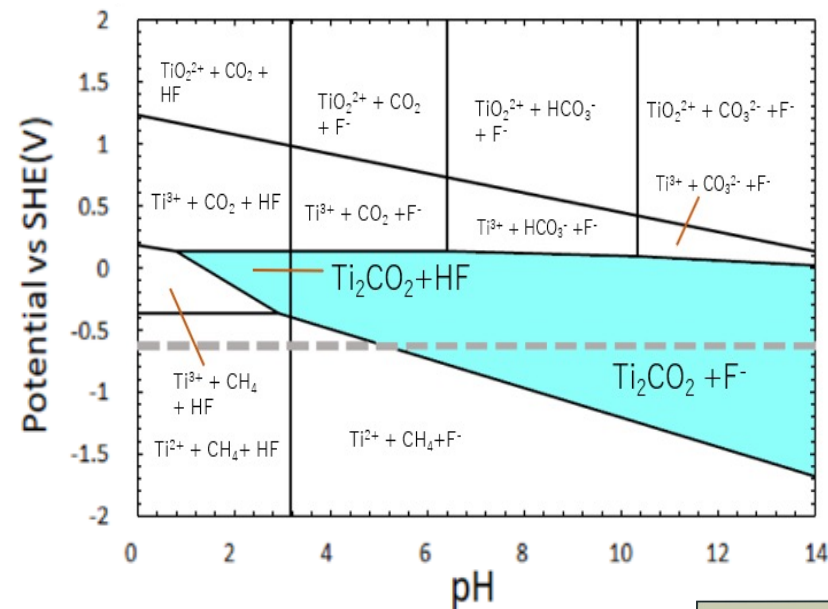
どうやってエッチング
条件を最適化するの？

幅広い組成を選択で
き、特性を発
揮する

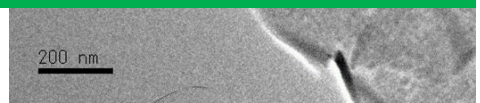
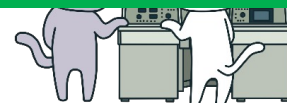


前駆体であるMAX相セラミックス
からフッ酸などを用いてA層(Alな
ど)を選択的にエッチング

望ましい条件をシミュレーション
から電位-pH図を作製して解明



熱力学計算や各温度域での
生成物の詳細な解析を行い、
MAX相への異元素ドーピングを実現
する合成プロセスを確立する

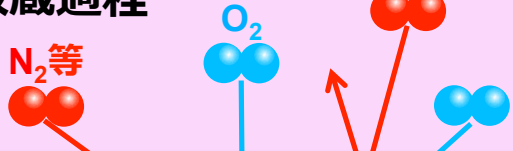


研究テーマ例（酸素吸蔵材料）

安価な元素で構成される酸素吸蔵材料
Keyword：HAADF-STEM、EELS、化学結合

酸素吸蔵材料の酸素吸蔵前後の構造・電子状態解析
⇒酸素吸放出特性を向上させるための要因は何か??

吸蔵過程



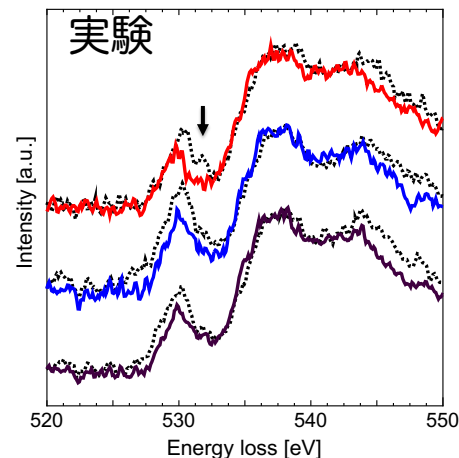
どうやって原子構造や
化学結合を調べるの?

脱蔵

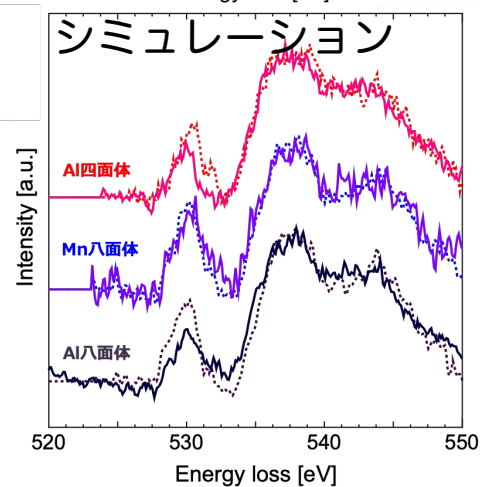
材料

省エネルギーな
酸素の製造!!

実験

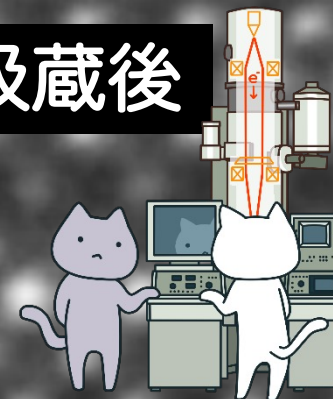


シミュレーション



吸蔵前

吸蔵後



0.5 nm



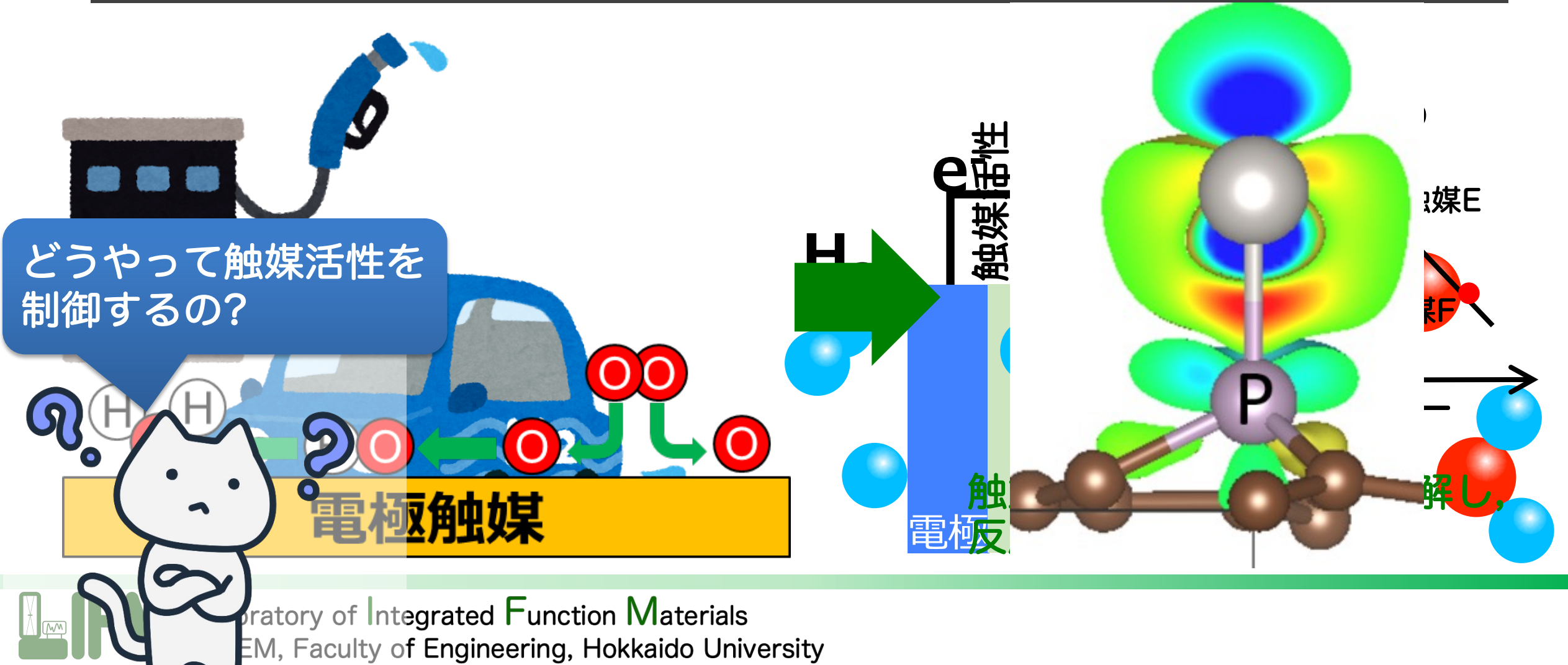
0.5 nm

研究テーマ例 (燃料電池)

炭素系燃料電池電極触媒

Keyword : 水素, 燃料電池, 省貴金属

燃料電池反応のメカニズムを解析⇒安価で高効率な燃料電池触媒の開発⇒水素エネルギー社会の実現

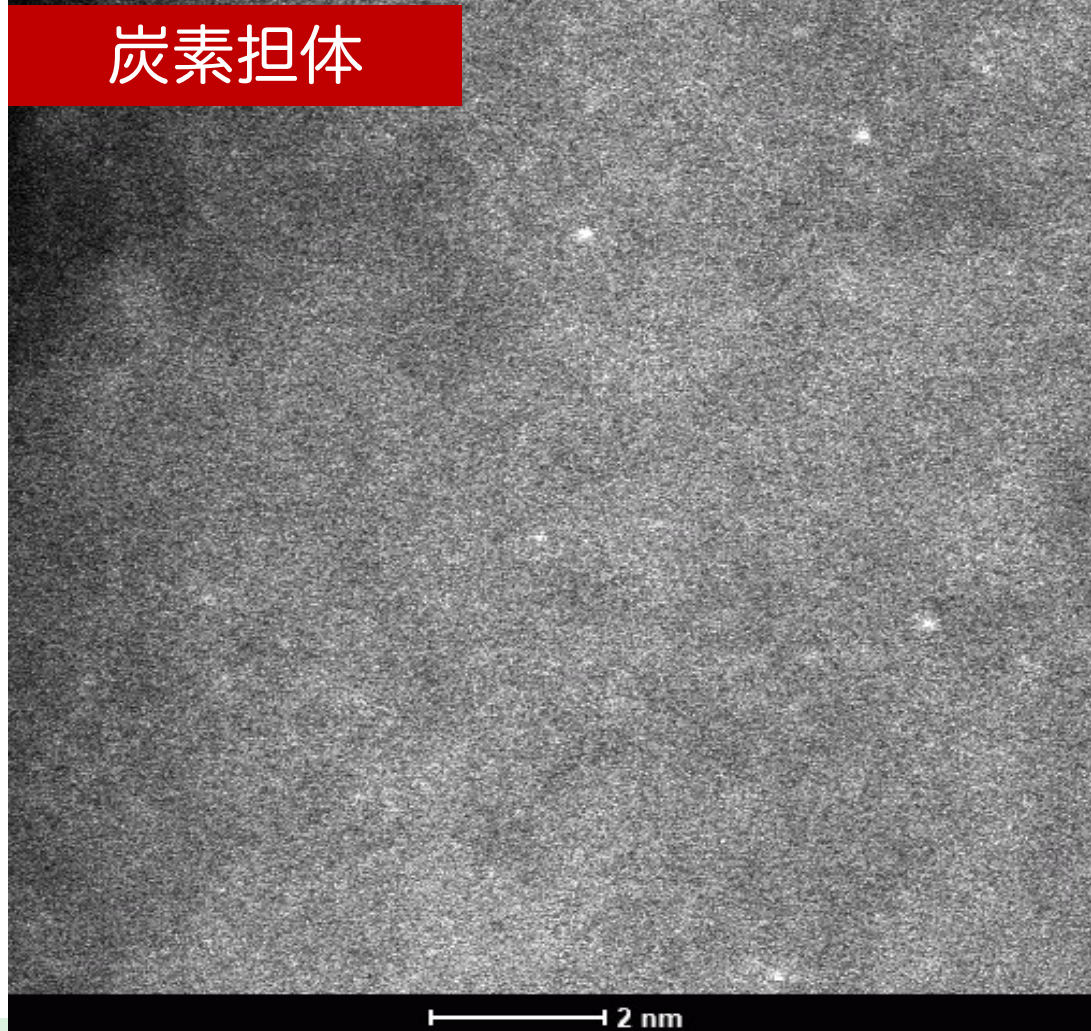


研究テーマ例 (燃料電池)

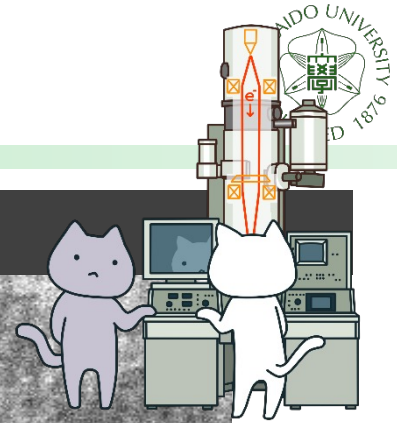
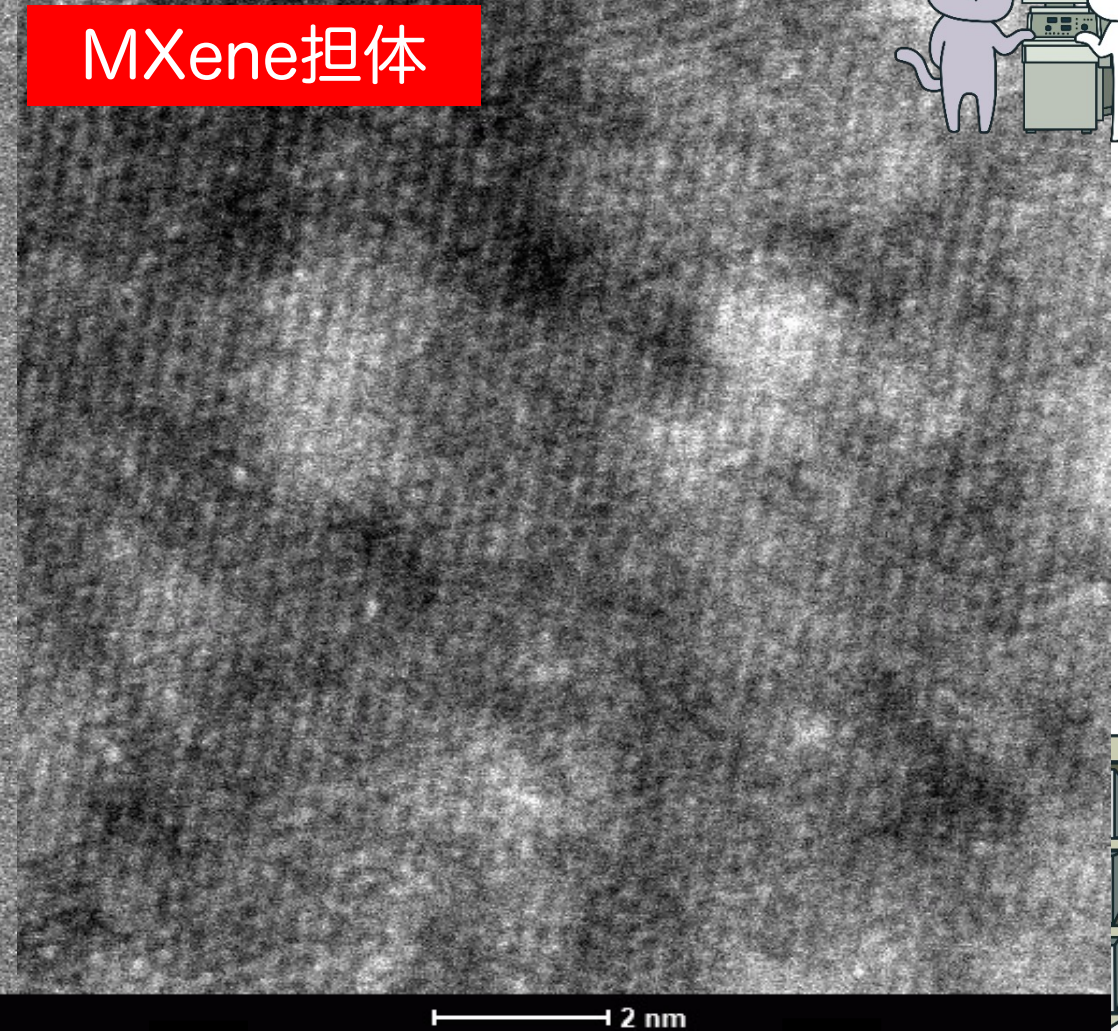
炭素系燃料電池電極触媒

Keyword : 水素, 燃料電池, 省貴金属

炭素担体



MXene担体

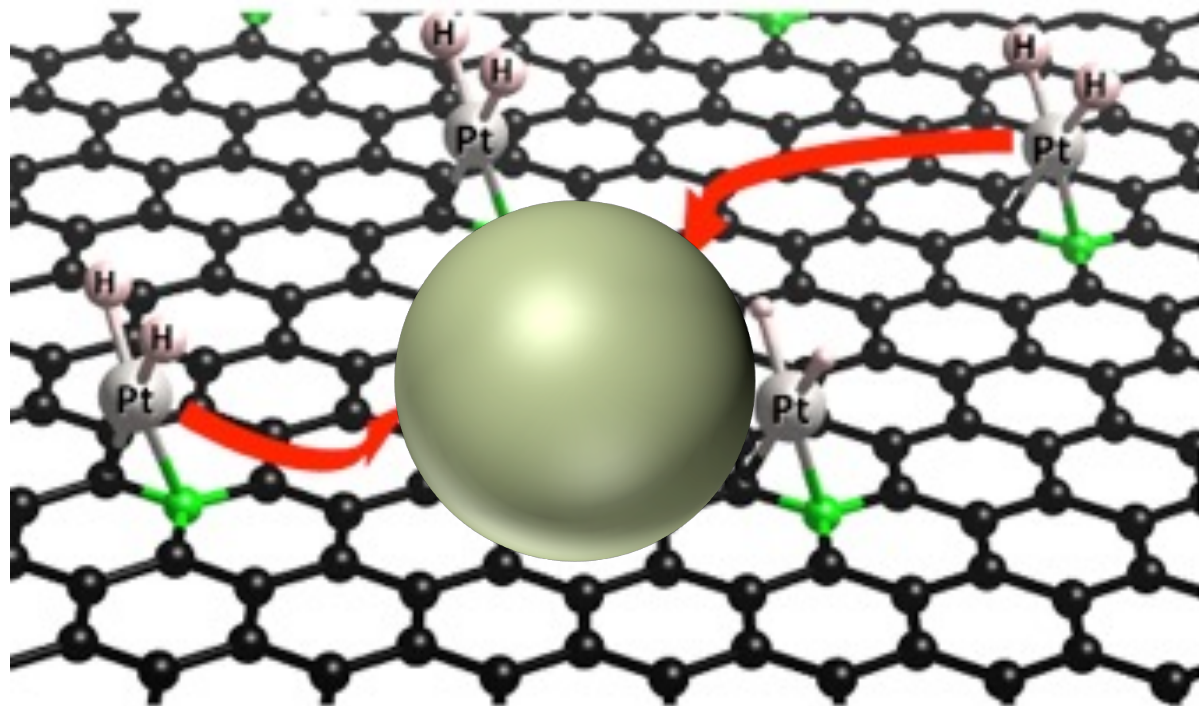


研究テーマ例 (燃料電池)

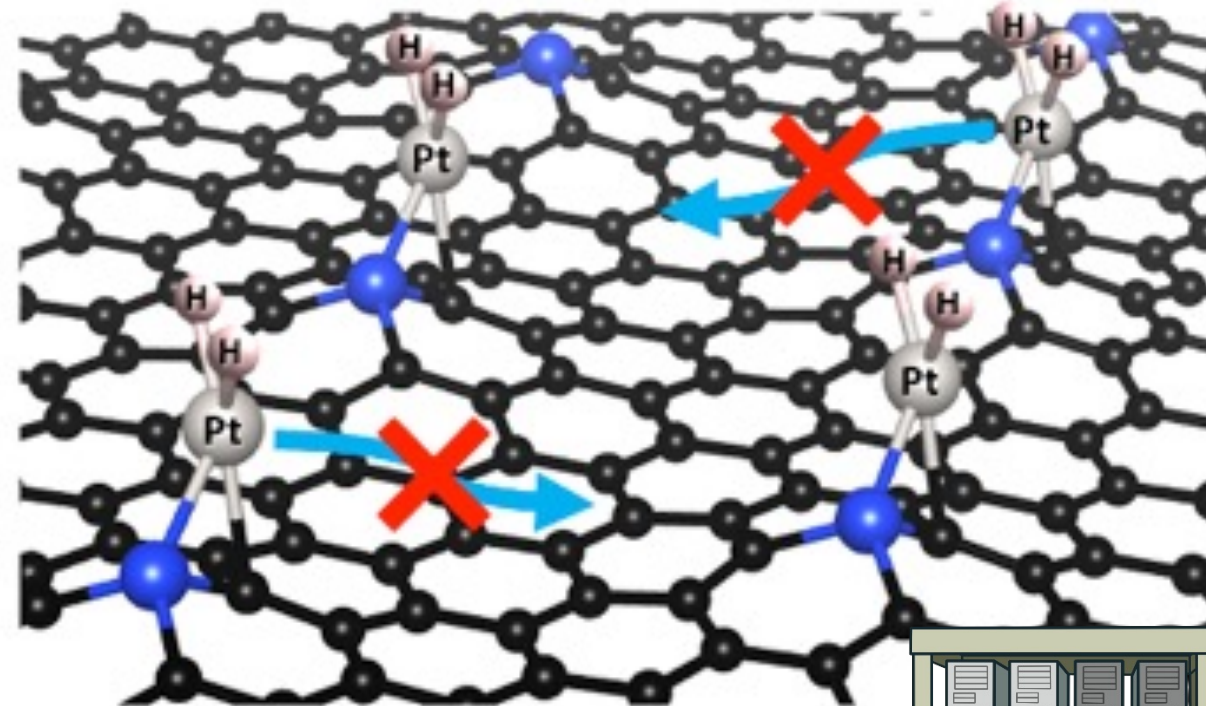
炭素系燃料電池電極触媒

Keyword : 水素, 燃料電池, 省貴金属

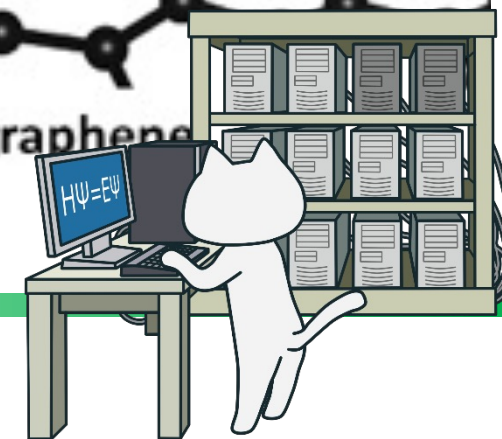
燃料電池反応のメカニズムを解析⇒安価で高効率な燃料電池触媒の開発⇒水素エネルギー社会の実現



Pristine, B-, N-, S-doped graphene



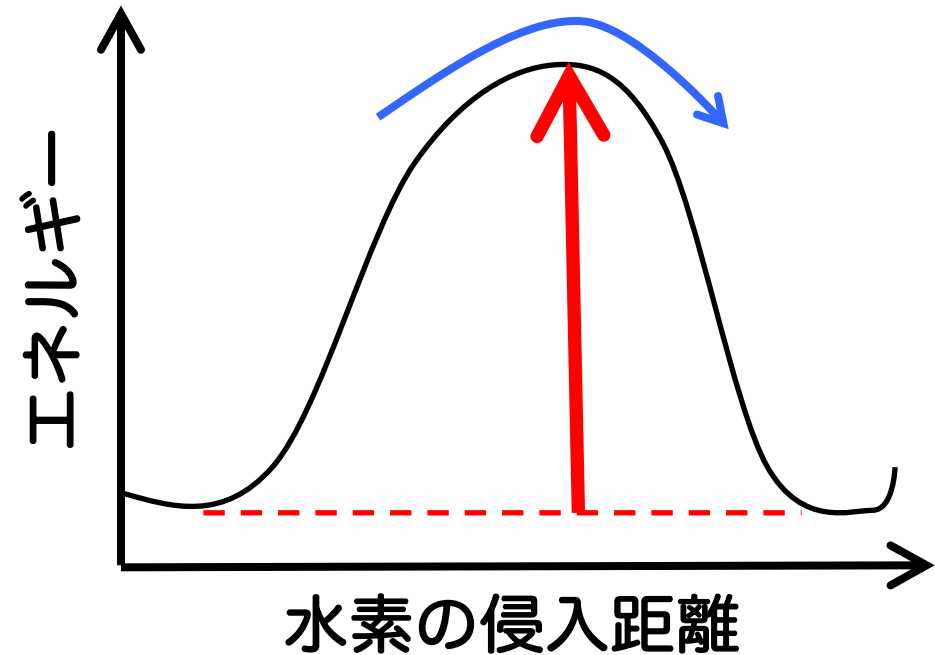
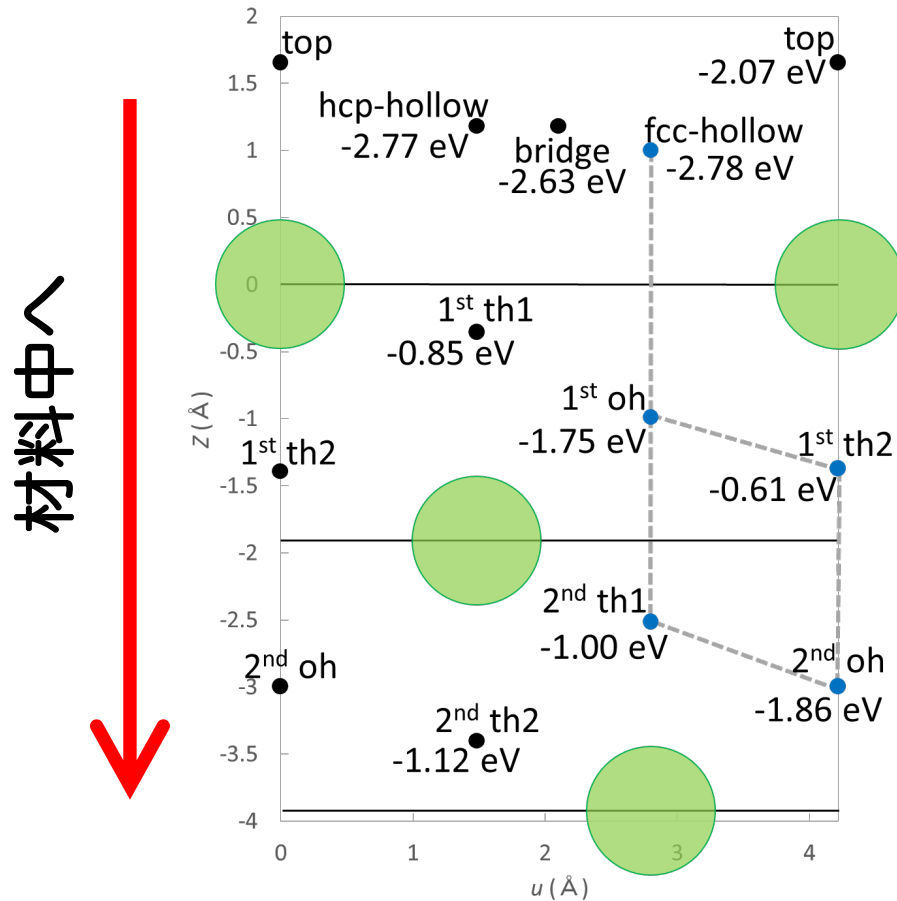
O-, Si-, P-doped graphene



研究テーマ例 (水素脆化に強い=水素を通さない材料)

鉄鋼材料, セラミックス材料 Keyword : 水素, 燃料電池, 水素脆化

材料中への水素侵入メカニズムを解析⇒耐水素脆化性に優れた材料の開発⇒各種材料の長寿命化へ



水素の拡散障壁を明らかにし,
侵入特性を解明する

研究室での生活

- ・進捗報告(週1回)+簡単な掃除
→発表は2週間に一度
2週間分の研究の進捗を報告
- ・雑誌会(週1回)
→興味のある論文を半期に1回紹介
- ・教科書の輪講(週1回程度)
→教科書の担当部分を講義する
- ・月1回の液体窒素当番
- ・その他発表練習など…

細かい部分は質問してください

年間スケジュール

1学期	プレゼンテーション(4年必修科目)
6月	フットサル大会, 北工会運動会
7月	金属学会・鉄鋼協会北海道支部 サマーセッション
8月	大学院入学試験, 野球大会
9月	学会シーズン
12月	日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, ボーリング大会, 大掃除
1月	金属学会・鉄鋼協会北海道支部 冬季講演大会
2月	卒業論文・修士論文・博士論文, 修士中間発表会
3月	学会シーズン

研究テーマの決め方

- 何かやりたいテーマがあればそれに合わせて準備します
- 無ければ4月に6個くらい用意した中から選んでもらいます

研究室生活序盤

1. 春休みは自主勉強(資料は準備しています)
2. プレゼン講義用の論文を読む(コアタイムは設定していません)
3. 並行して勉強や研究の準備(本格的に始めても良い)
4. 院試の準備

就活情報

Webサイトに書いてます

最近の卒業生の主な進路

博士後期課程進学

古河電気工業，図研，TDK，デンソー北海道，アルプスアルパイン，大同特殊鋼，神戸製鋼所，パナソニック，新日鐵住金，北海道ガス，日野自動車，東芝ナノアナリシス，トヨタ自動車，日立製作所，スタンレー電気，三菱日立パワーシステムズ，ダイナックス，三菱重工業，日本製鋼所

NECソリューションイノベータ，野村総合研究所，キーエンス，ニトリ，札幌市役所，サッポロビール，三菱商事，丸紅，メタルワン