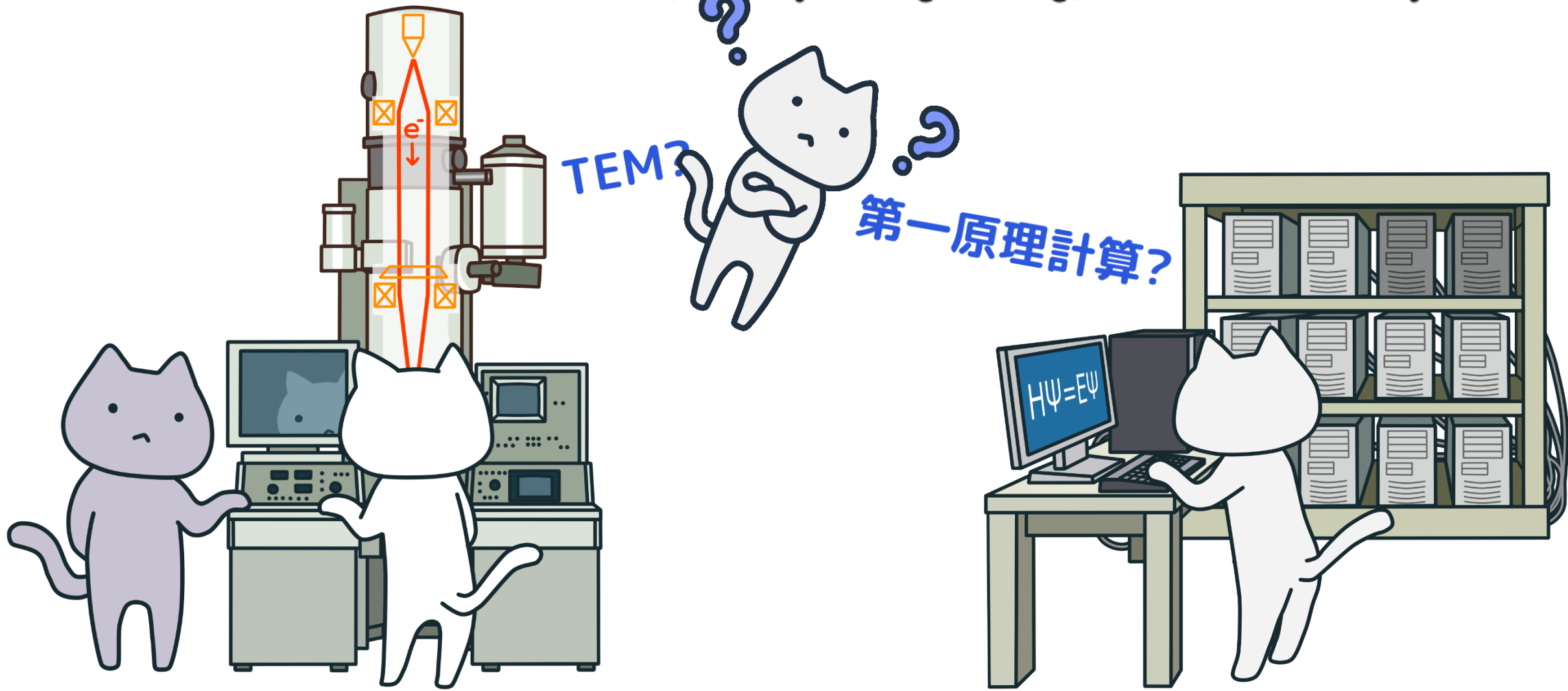




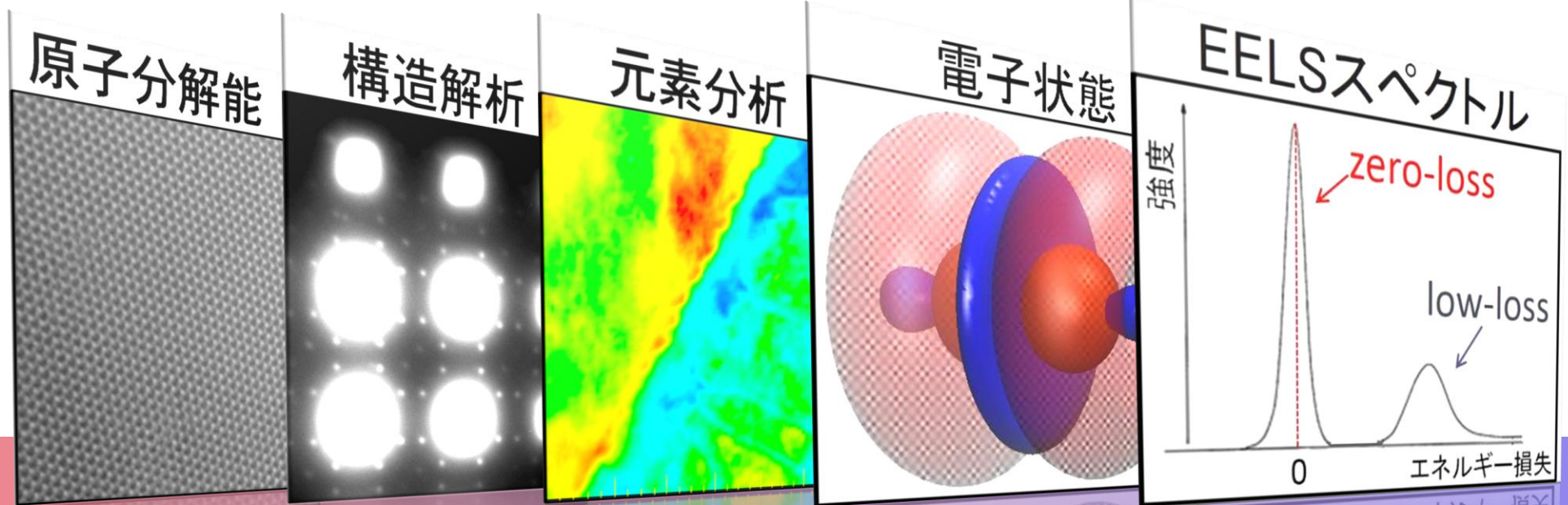
北海道大学大学院工学研究院
附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

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分析



研究員：小針 笑美子
谷 道子
山田 剛司
M2：中野 航輔
宮竹 敬広
Alavya Tiwari
M1：玉川 和貴
宮坂 郁之祐
B4：石塚 基
太田 敏哉
山田 望実

主に実験



准教授 坂口 紀史

主にシミュレーション

M2：北山 莉菜
M1：佐藤 和磨
黄 泳哲
B4：向井 馨
矢ヶ崎 優大

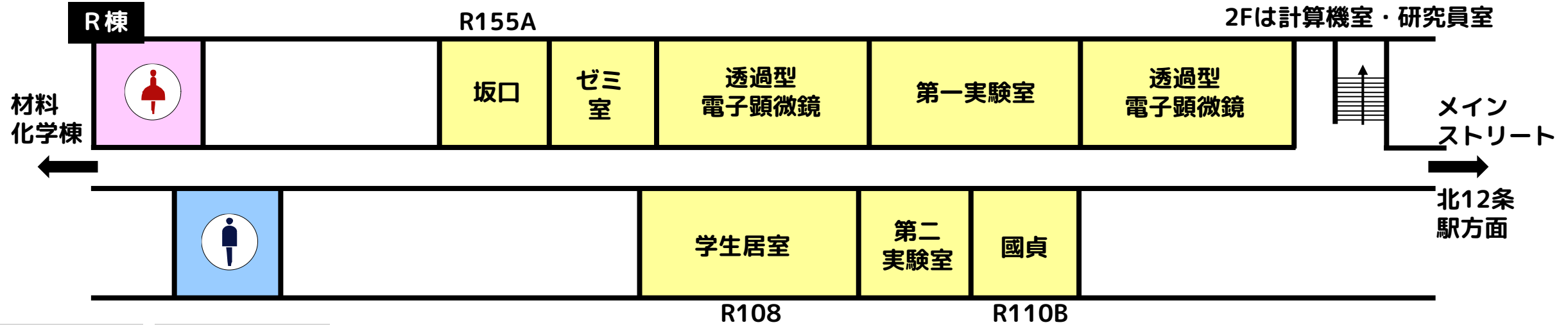


准教授 國貞 雄治

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



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

トイレ
温水洗浄
便座完備

一人一台
PC

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

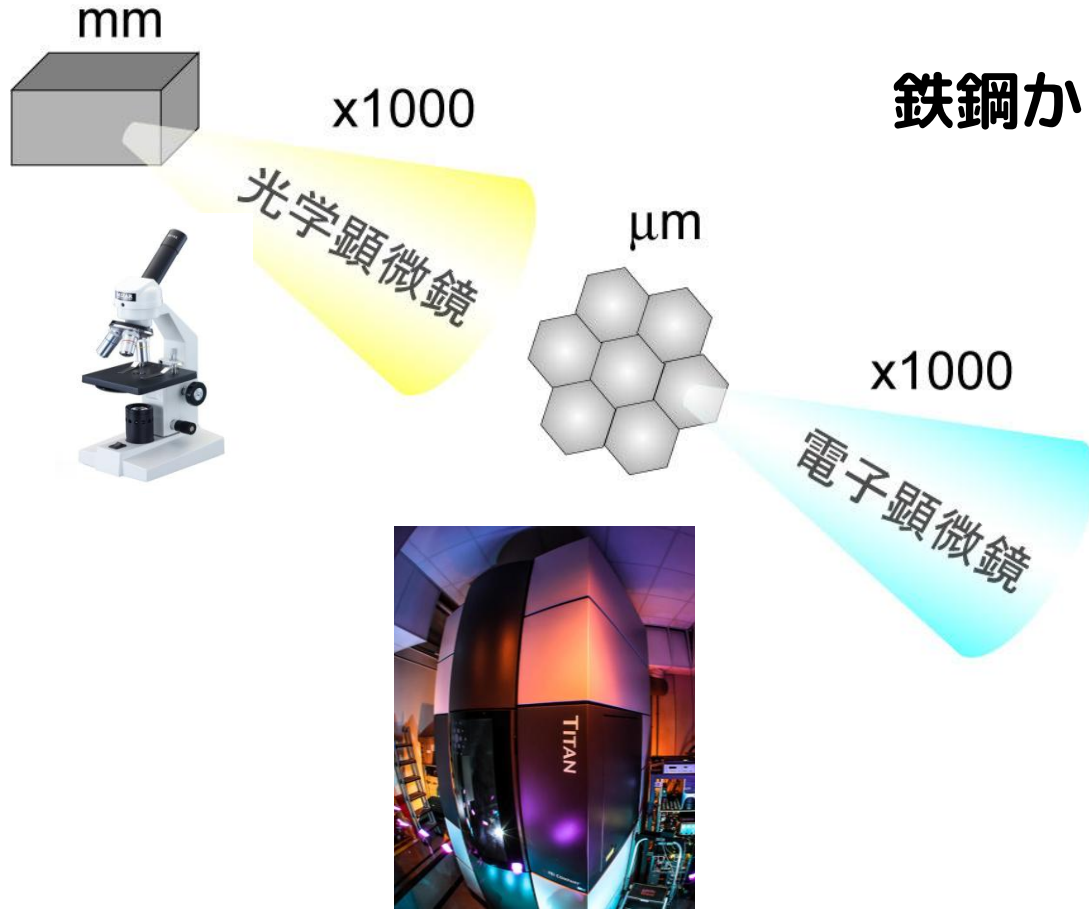
nm

μm

mm

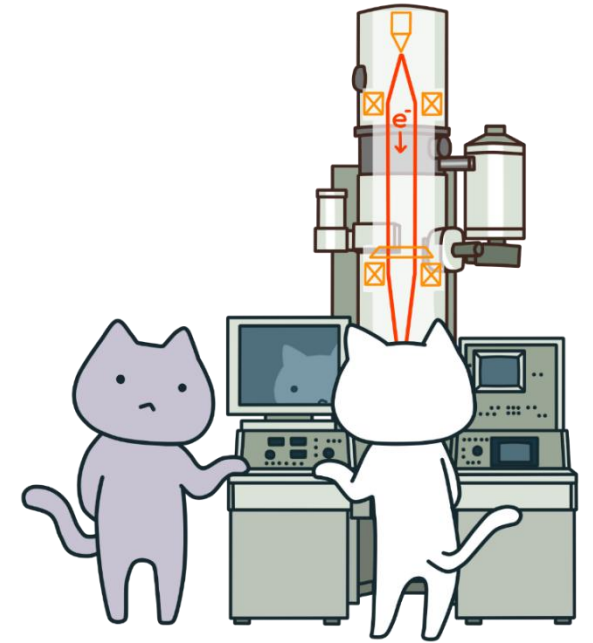
ナノ・原子スケールからの研究

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

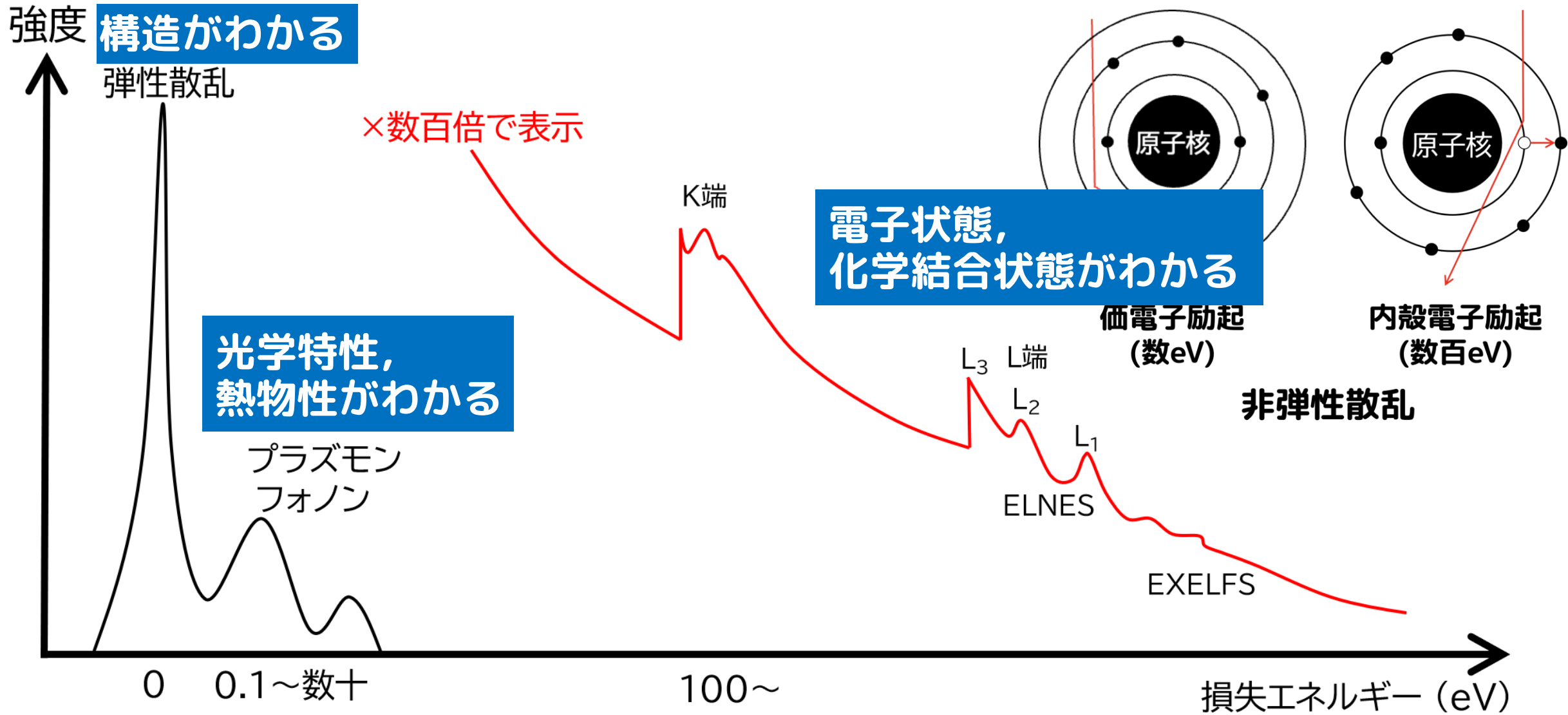


鉄鋼から半導体，触媒までの様々な材料特性を
原子レベルの構造・電子状態解析から紐解く

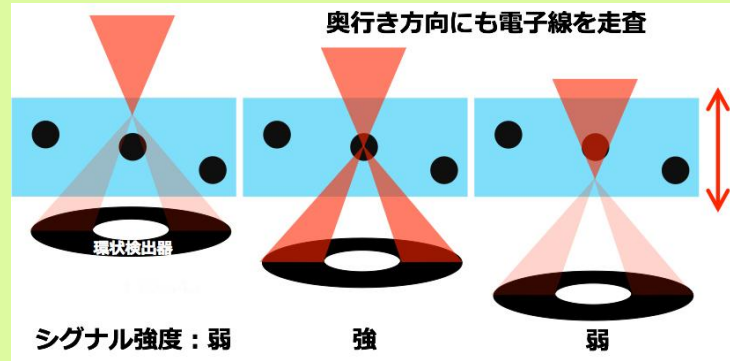
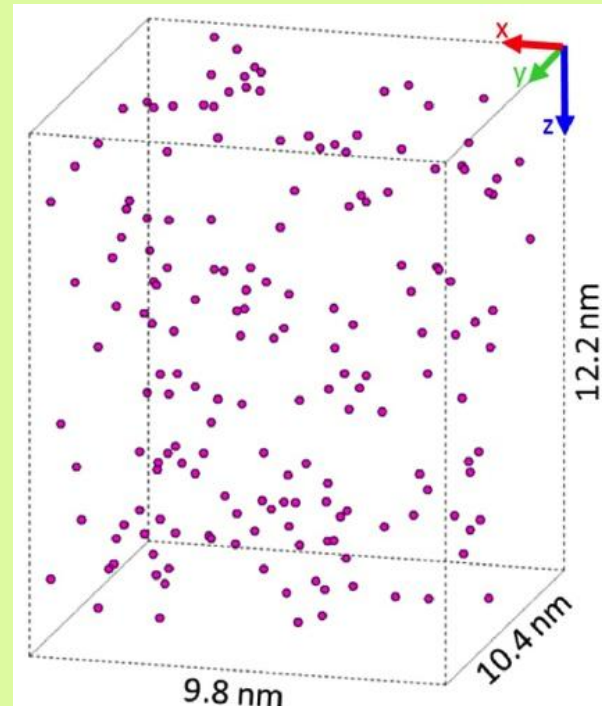
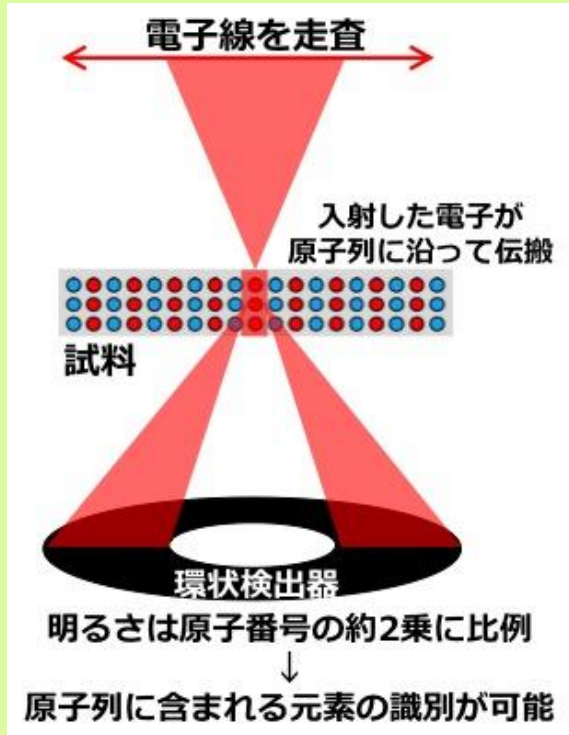
原子レベルでの
構造解析



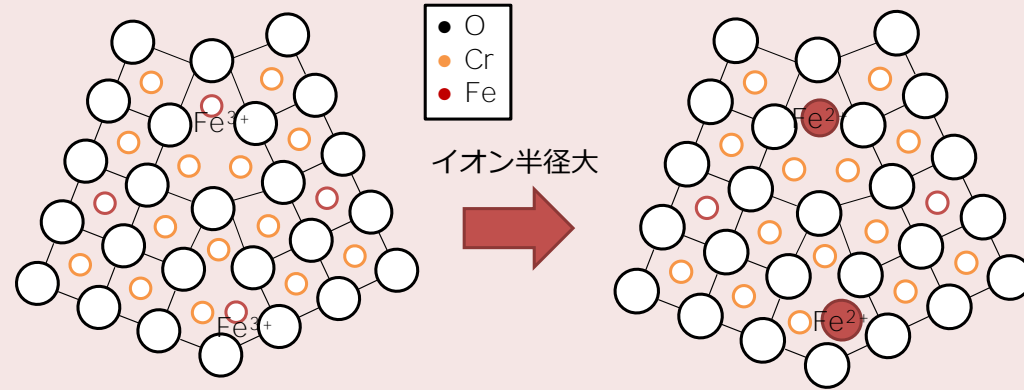
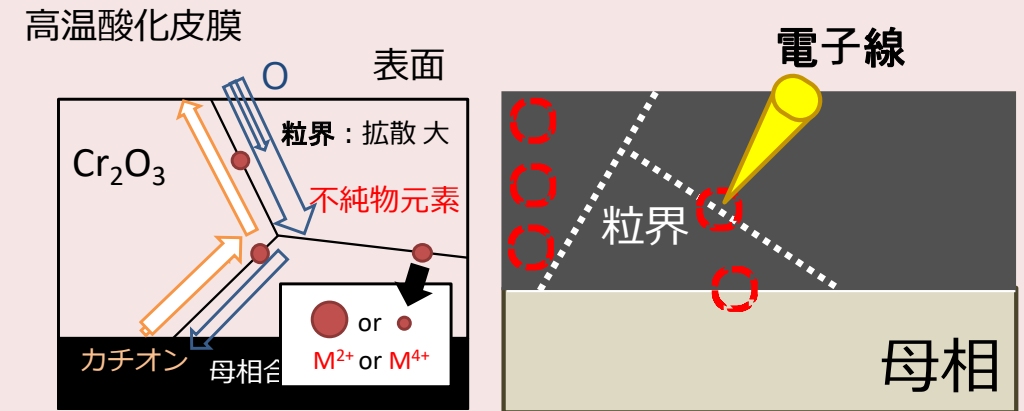
電子エネルギー損失分光法(EELS)



色々な透過型電子顕微鏡の活用法



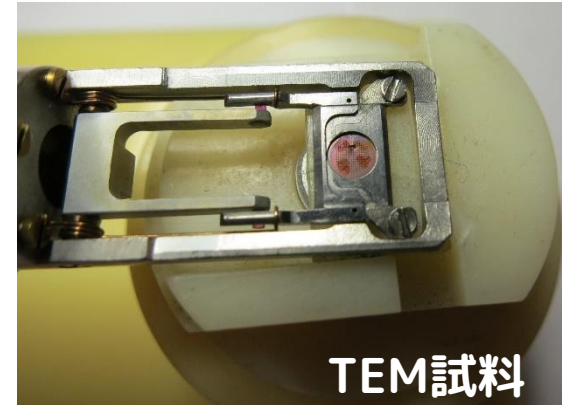
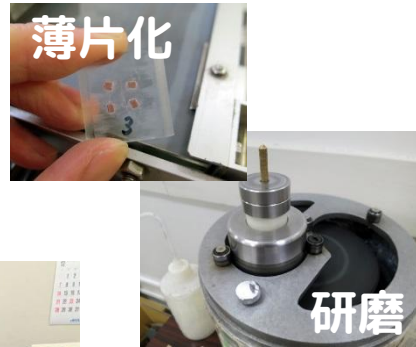
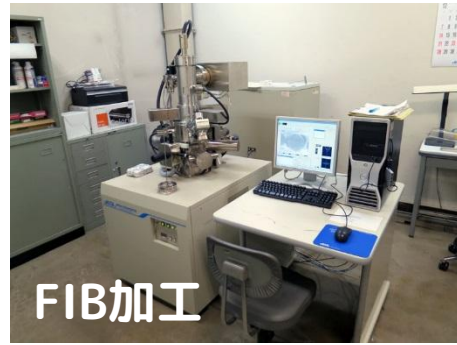
応用例：黄蛍光体
Ca- α -SiAlON:Eu
 発光特性を支配している
 Euの空間分布がわかる!!



応用例：ステンレス鋼の保護皮膜
Cr₂O₃皮膜中のFe
 粒界拡散に影響するFeの価数がわかる!!

実験班の流れ

材料合成 → 顕微鏡観察試料の作製 → 顕微鏡観察・その他分析 → 結果の解析

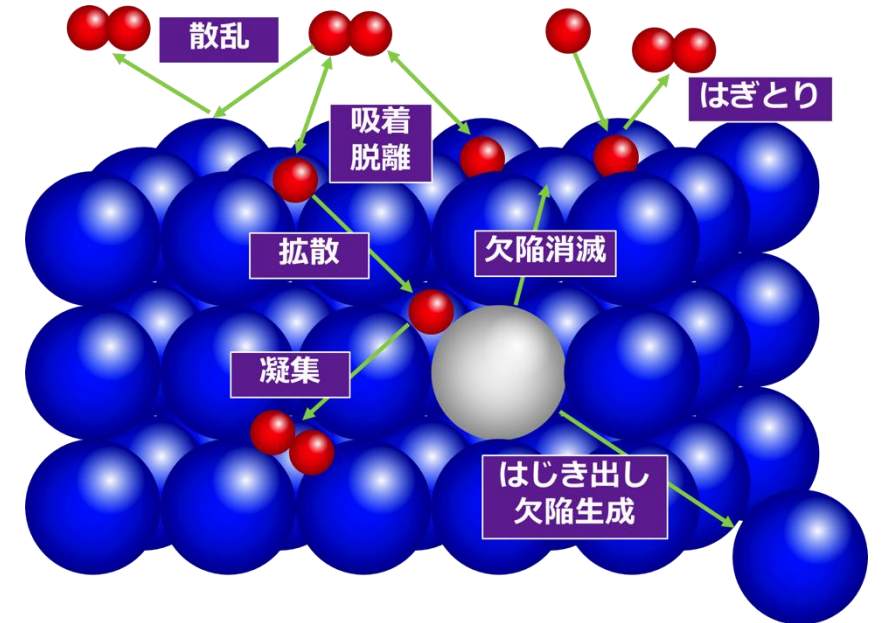
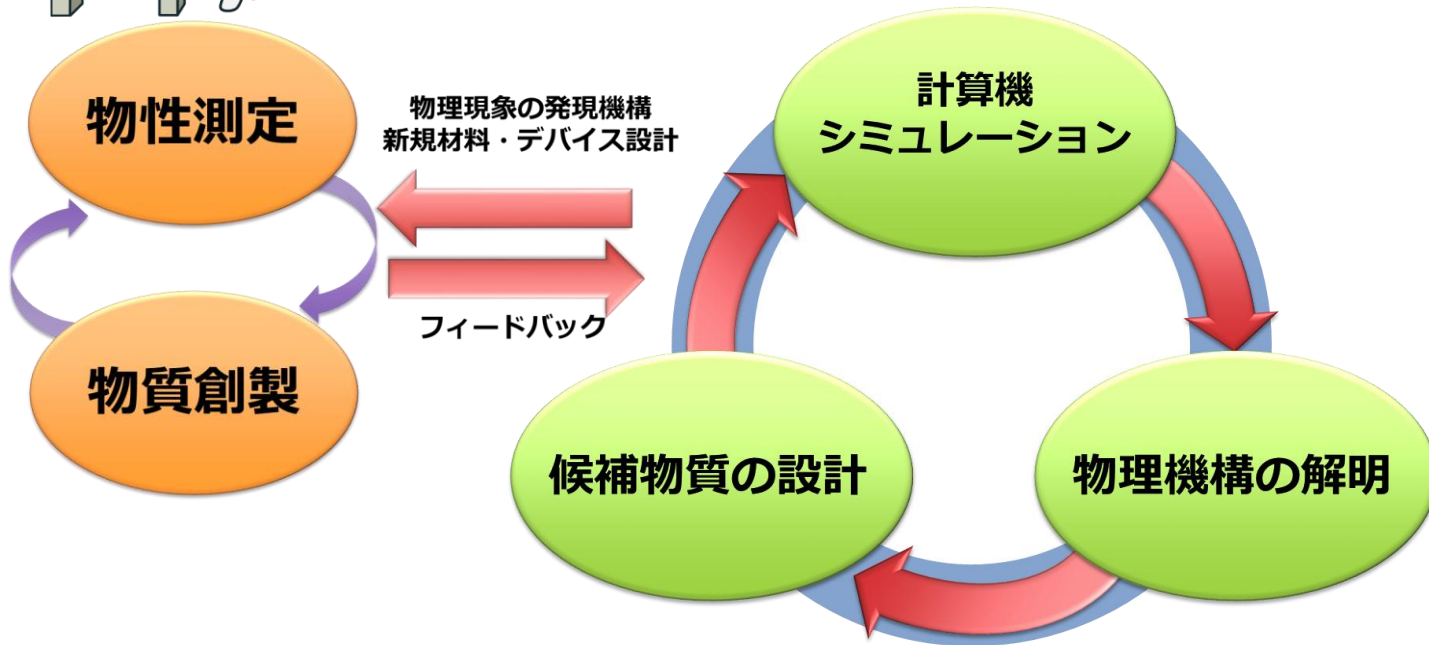
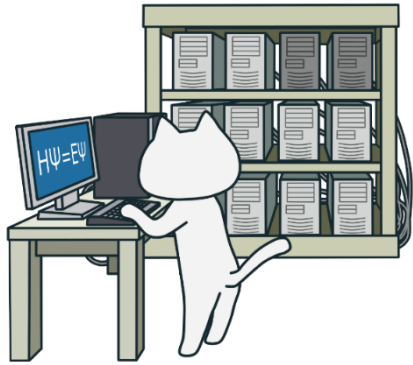


顕微鏡観察よりも試料の準備やデータの解析に時間がかかります。
シミュレーションと実験結果を比較して、解析を進めます。

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



触媒反応・腐食・電気伝導等の着目する現象を素過程から解析し、
省貴金属・高機能材料設計の指針を得る

研究イメージ (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 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	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 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	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 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	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 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	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	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

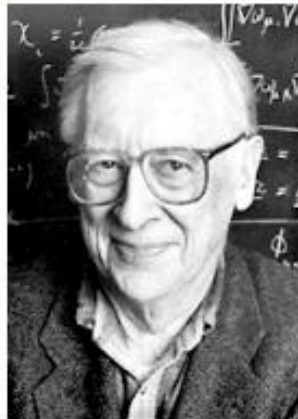
研究イメージ(シミュレーション)

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/

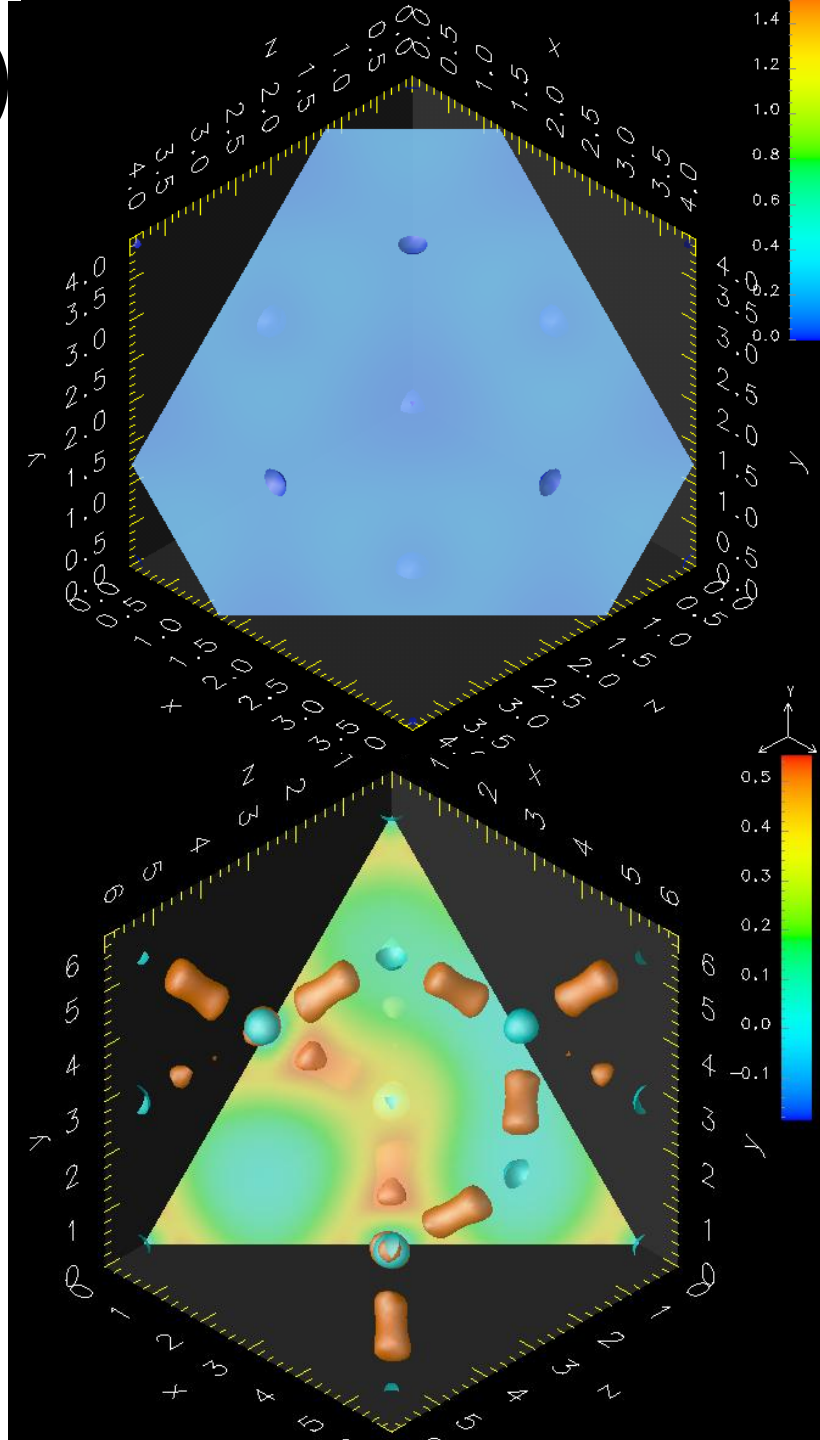
実験値を用いず
原子番号のみで物性を計算

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)

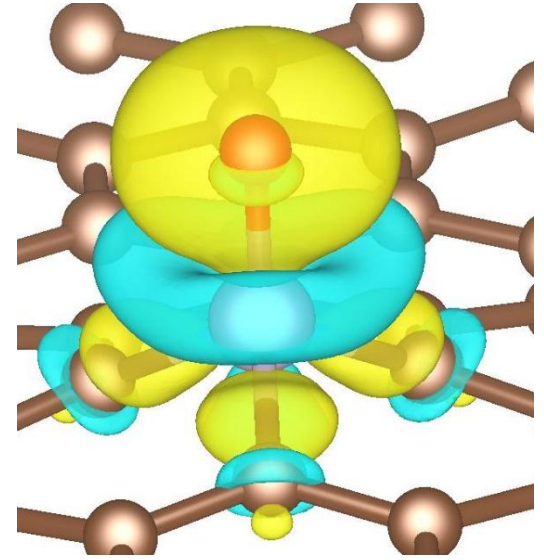
共有結合
原子間に局在化し、
両原子に共有された電子



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  
chgsum.pl POTCAR run.csh vdw_kernel.bindat  
[terasaki@rauwolfia ~]$ mkdir CH202  
[terasaki@rauwolfia ~]$ ls  
bader chgsum.pl POTCAR run.csh vdw_kernel.bindat  
CH202 makedosLORBIT.pl Ptgra test  
[terasaki@rauwolfia ~]$ cd CH202  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cp ../POTCAR/potpaw_  
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cp ../POTCAR/potpaw_PBE/C/P  
POTCAR PSCTR  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cp ../POTCAR/potpaw_PBE/C/POTCAR .  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ ls  
POSCAR CH202.siz POTCAR  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cat ../POTCAR/potpaw_  
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cat ../POTCAR/potpaw_  
potpaw_GGA/ potpaw_LDA/ potpaw_PBE/  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cat ../POTCAR/potpaw_PBE/H/POTCAR >> ../POTCAR  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cat ../POTCAR/potpaw_PBE/O/POTCAR >> ../POTCAR  
[terasaki@rauwolfia CH202]$ cd  
[terasaki@rauwolfia ~]$ ls  
bader chgsum.pl POTCAR run.csh vdw_kernel.bindat  
CH202 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)  
GGA =MK  
ISPIN = 2  
MAGMOM=+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。

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
先端材料分析による原子・電子スケールでの解析

データマイニングによるメカニズム解明
新規高機能材料の設計や合成プロセスの最適化

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

金属3Dプリンター
造形材の組織解析

鉄鋼材料の
結晶粒径制御

光学特性測定

原子力材料

酸化メカニズム

ナノ構造体
プラズモン

蛍光体材料

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・透過膜

研究テーマ例 (鉄鋼材料の熱処理の簡略化)

鉄鋼材料の熱処理の簡略化による省エネルギー化

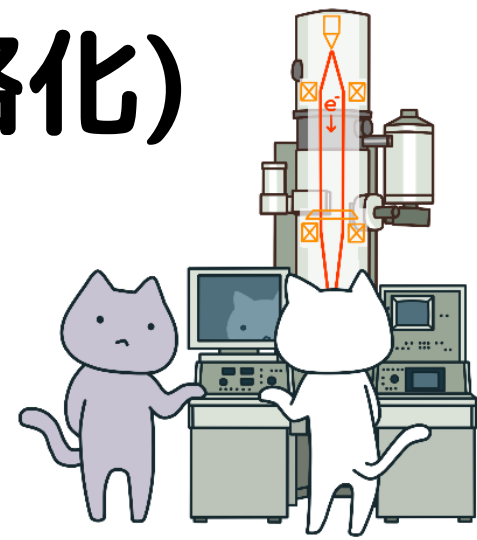
Keyword : 圧縮加工、SEM、結晶粒、添加元素

旧 γ 粒の微細化による鉄鋼材料の靱性向上の実現

⇒旧 γ 粒を微細化できる実験手順や添加元素は何か??



2023年度
あらがね賞

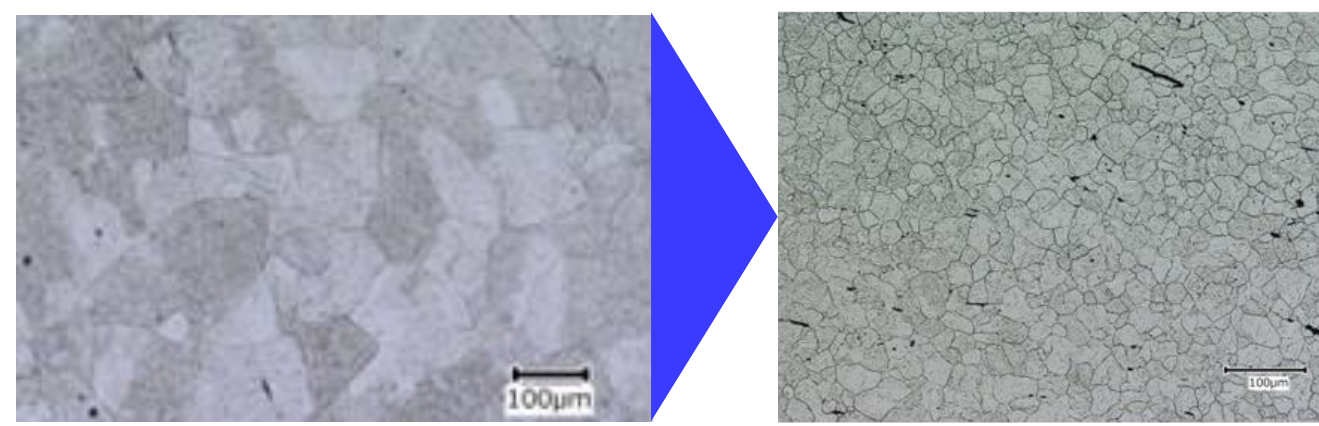


どうやって鉄鋼材料の靱性を上げるの?



鉄鋼材料の熱処理の消費エネルギーを削減
→旧 γ 粒が大きいいため靱性が低下

鍛造開始温度, 圧縮加工条件,
添加元素濃度などを適切に制御
→動的再結晶やピン止め効果などで
結晶粒を微細化!!



研究テーマ例 (金属3Dプリンター造形材の金属組織)

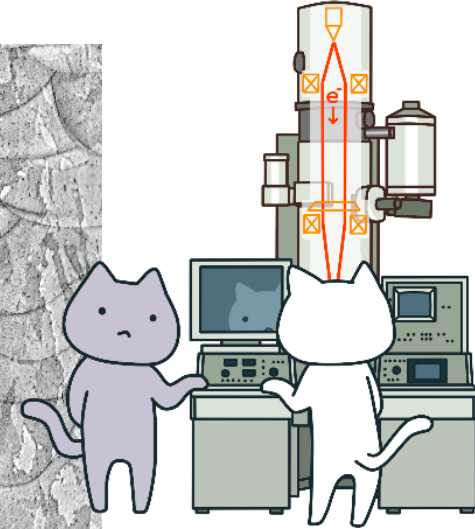
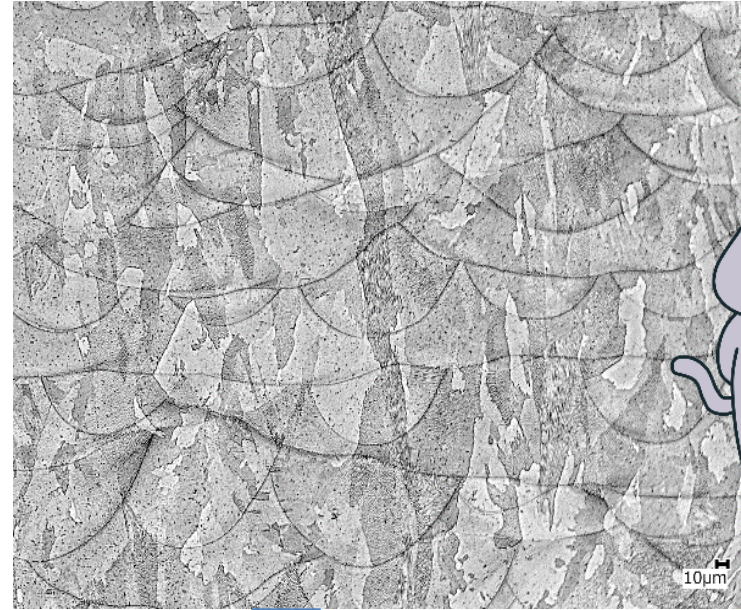
金属3Dプリンターによる構造物作製コストの削減
Keyword : 3Dプリンター、SEM、デンドライト

金属3Dプリンター造形材特有の機械特性の異方性
→ 積層造形材の金属組織とは??

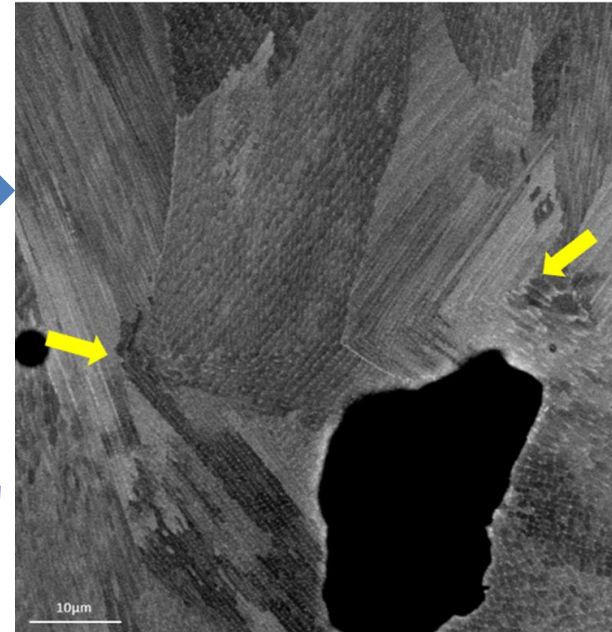
レーザー走査

溶融と凝固を繰り返した金属組織は?

金属粉末にレーザー照射を行い溶融と凝固を繰り返して構造物を作製
→ このときとは異なる金属組織と機械特性



積層造形材の
マイクロ組織を
直接観察!!



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

表面

どうやって粒界中の
価数を調べるの?

粒界：拡散大

不純物元素

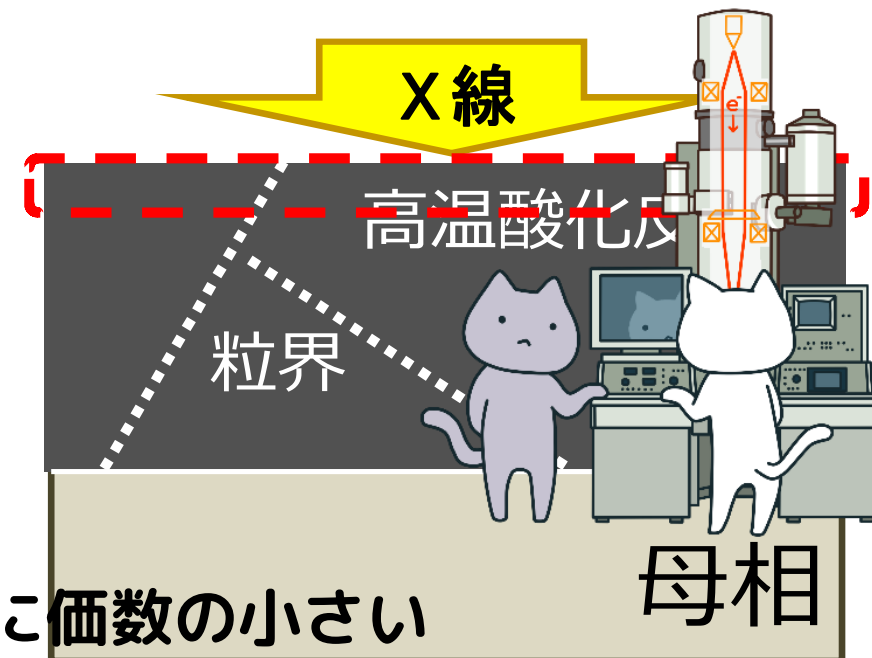
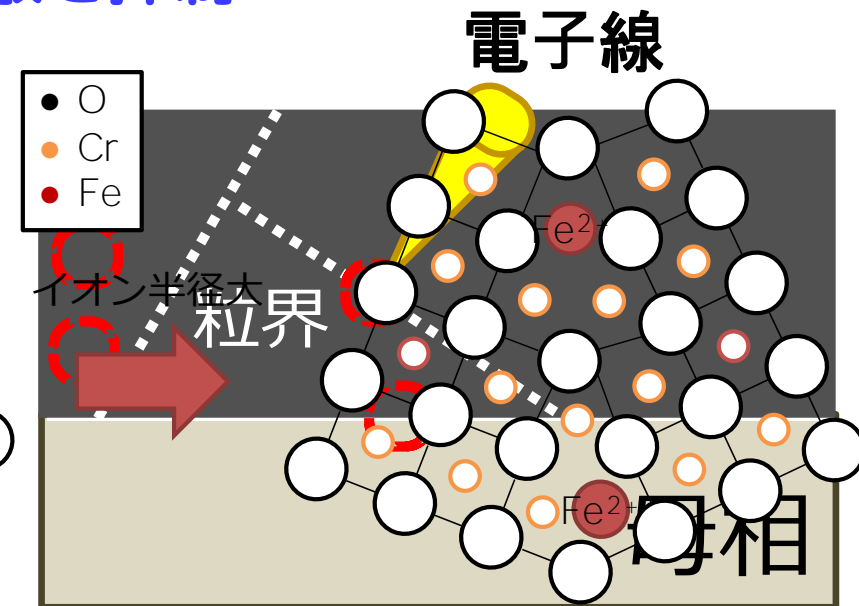
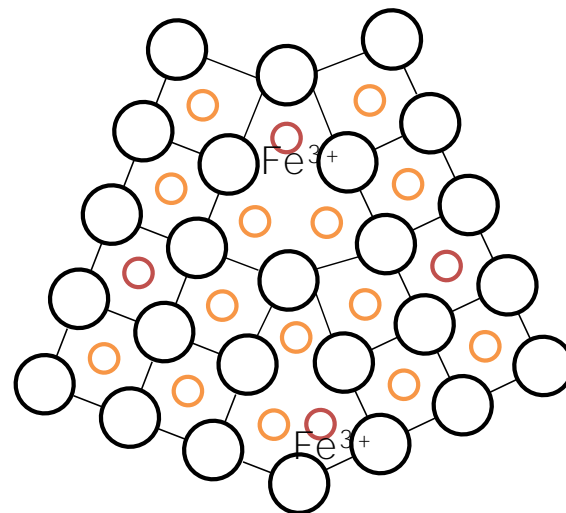
● or ●
 M^{2+} or M^{4+}

母相

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

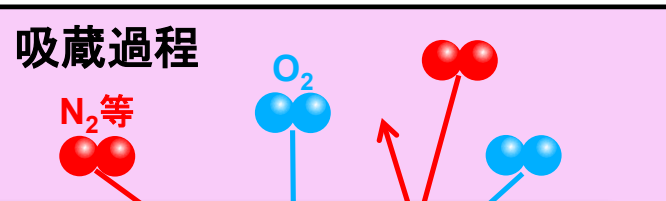
→粒界での原子拡散を抑制!!



研究テーマ例 (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

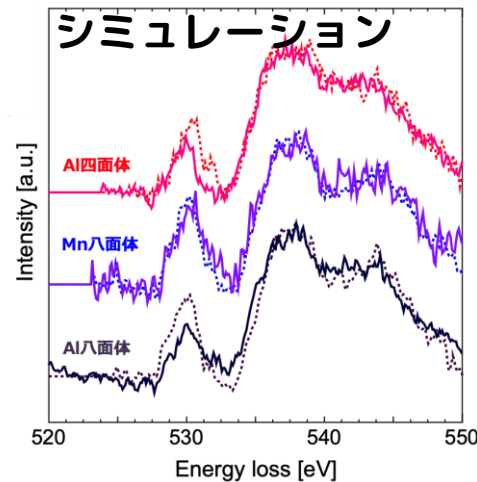
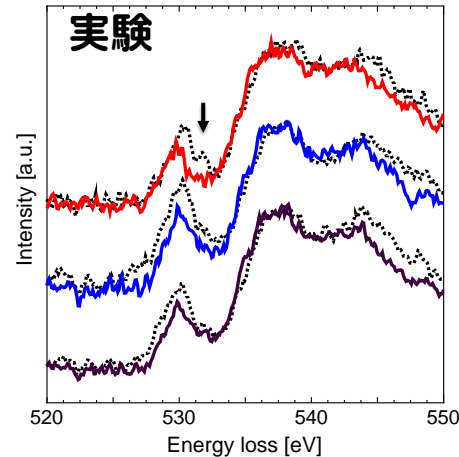
酸素吸蔵材料の酸素吸蔵前後の構造・電子状態解析
⇒ 酸素吸放出特性を向上させるための要因は何か??



どうやって原子構造や
化学結合を調べるの?

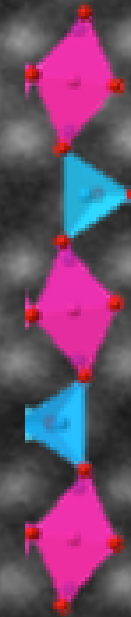
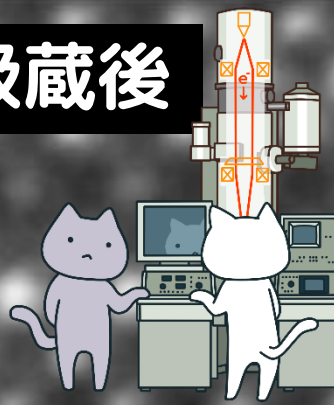


省工... ーな
酸素の製造!!



吸蔵前

吸蔵後



0.5 nm

0.5 nm

研究テーマ例 (蛍光体材料)

希土類元素ドープセラミックス

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-Si-Al-O-Eu

Euの存在して
発光が変化!!



原子番号の比較

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

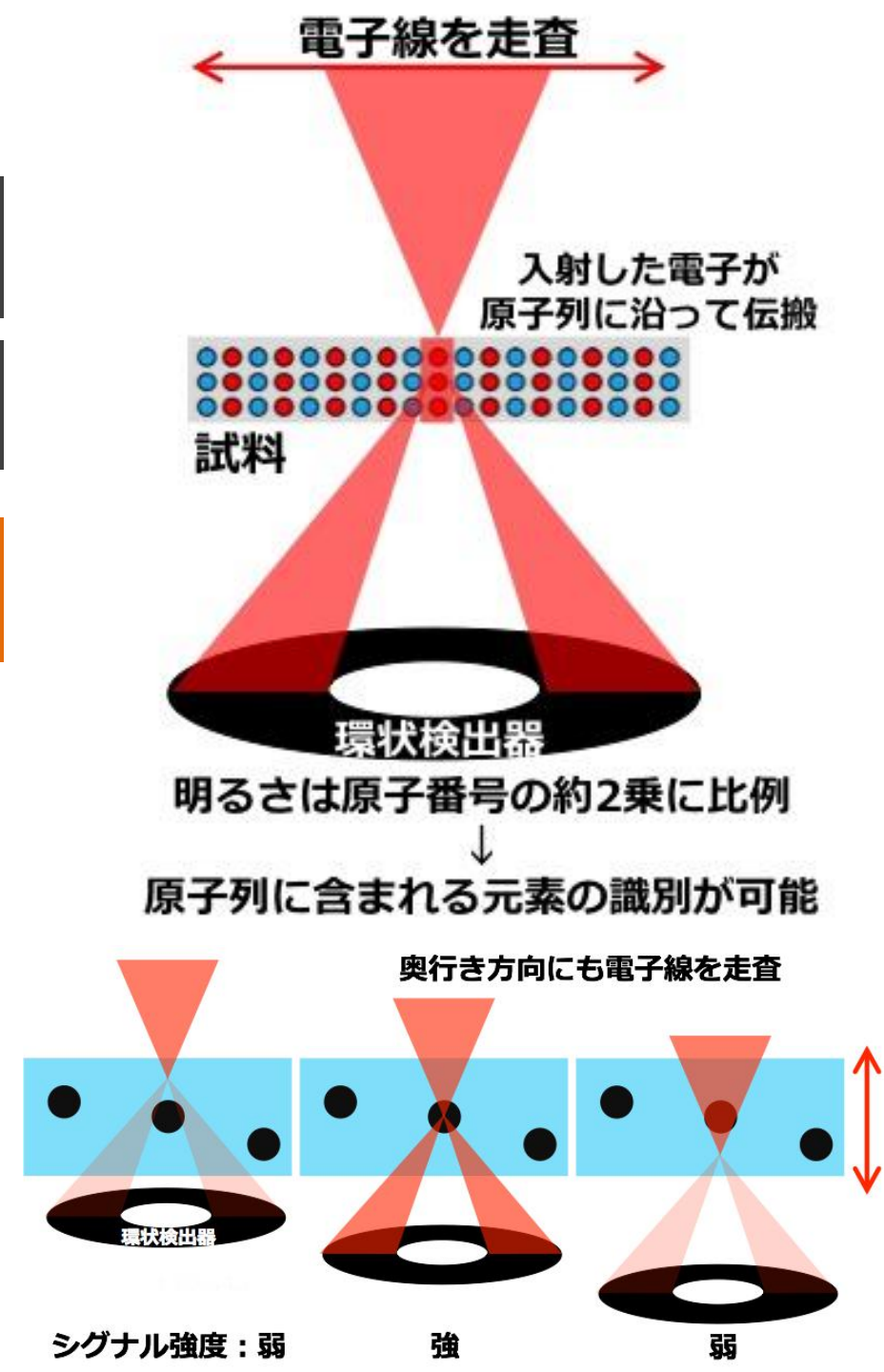
HAADF-STEM像では, 原子番号の
約2乗に比例したコントラストが得
られます。

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!

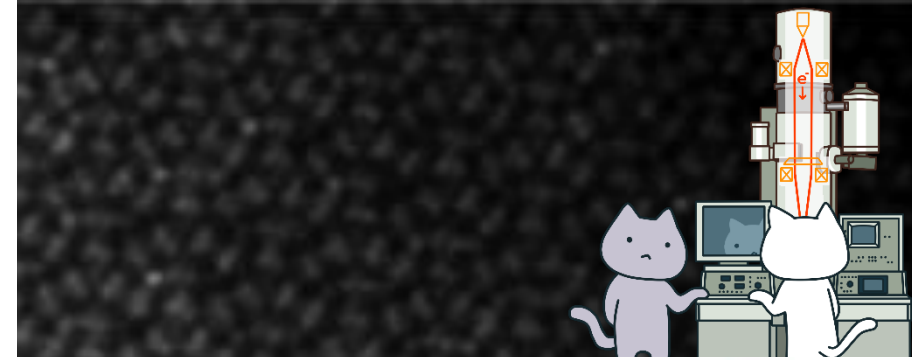


研究テーマ例 (蛍光体材料)

希土類元素ドープセラミックス

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-Si-Al-O-Eu

Euの存在して
発光が変化!!



原子番号の比較

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

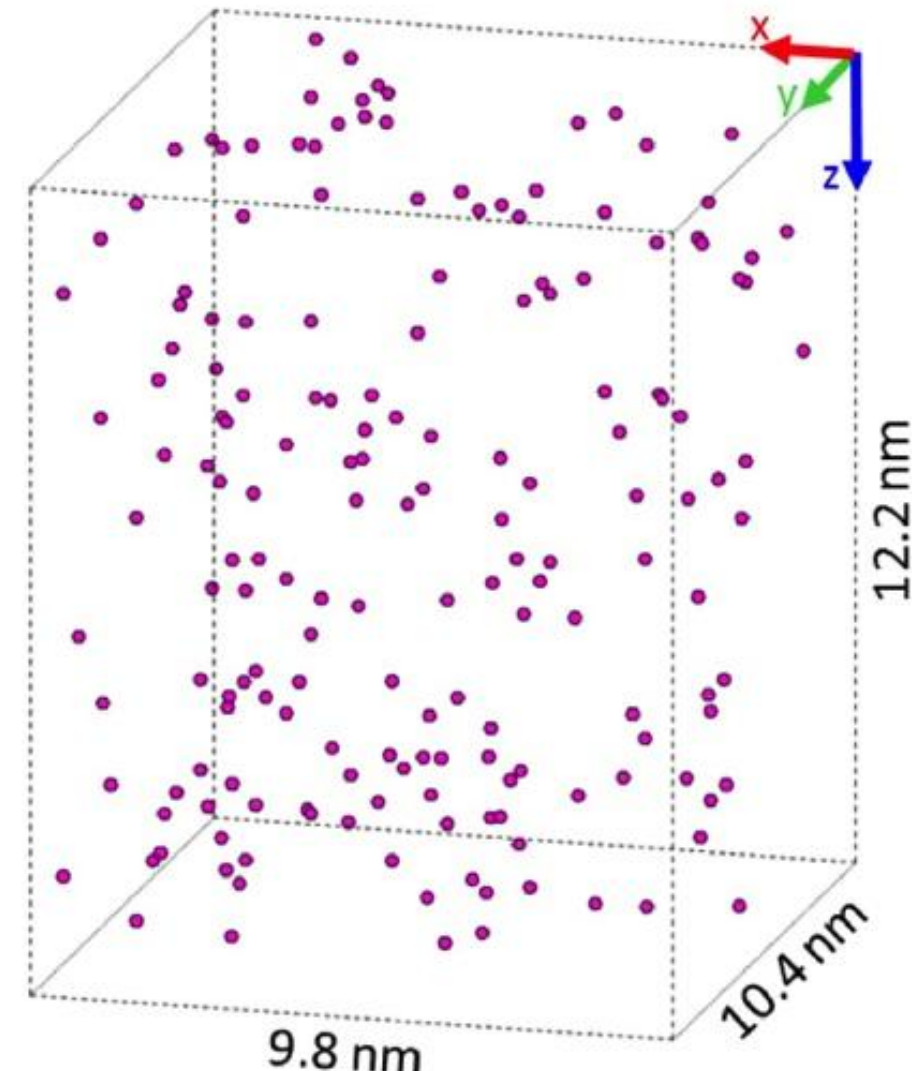
HAADF-STEM像では, 原子番号の
約2乗に比例したコントラストが得
られます.

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!

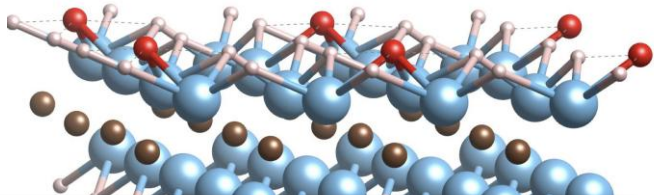
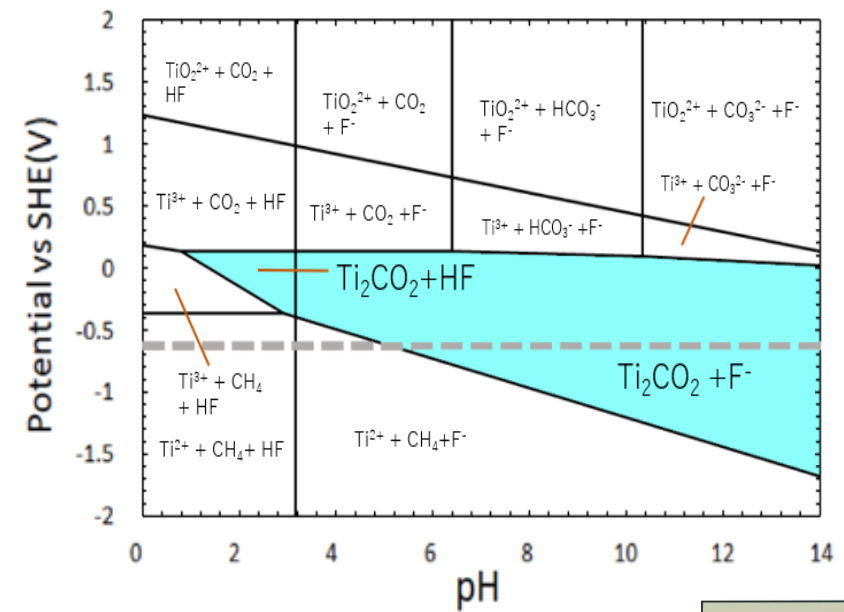


研究テーマ例 (二次元材料合成)

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??

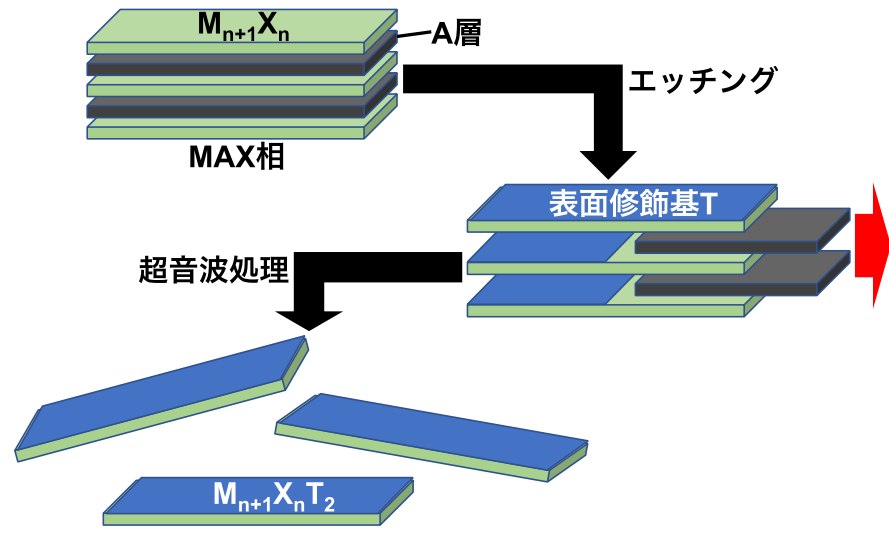


どうやってエッチング条件を最適化するの?

幅広い組成を選択するとき、特性を発揮する?



組成を保存して特性が悪化する



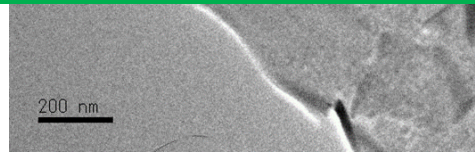
前駆体であるMAX相セラミックスからフッ酸などを用いてA層(Alなど)を選択的にエッチング

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

例: Cr₂AlCへFeをドーピング
Cr, Al, Cから合成するよりも、Cr₇C₃, Al, Cから合成する方がよい

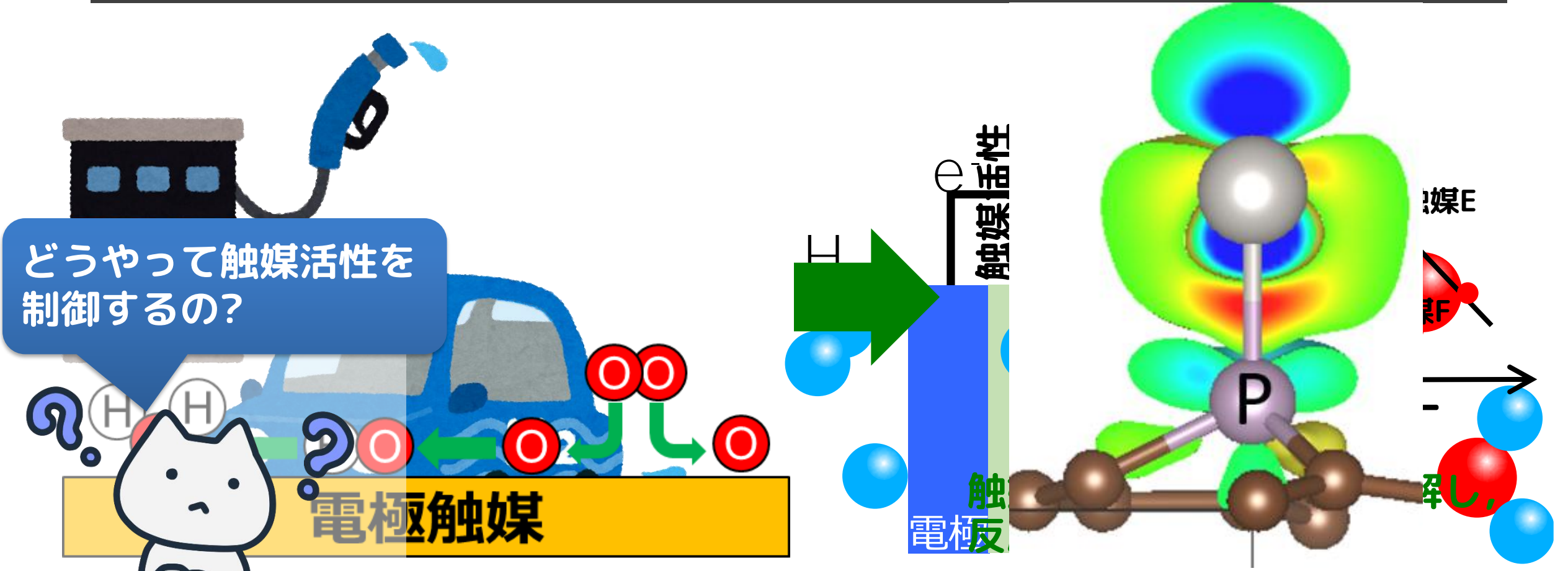


研究テーマ例 (水素関連触媒)

炭素系燃料電池電極触媒, ギ酸分解触媒

Keyword : 水素, 燃料電池, 省貴金属

触媒反応のメカニズムを解析⇒安価で高効率な触媒の開発⇒水素エネルギー社会の実現へ



どうやって触媒活性を制御するの?

電極触媒

触媒活性

電極反応

触媒E

触媒F

触媒P

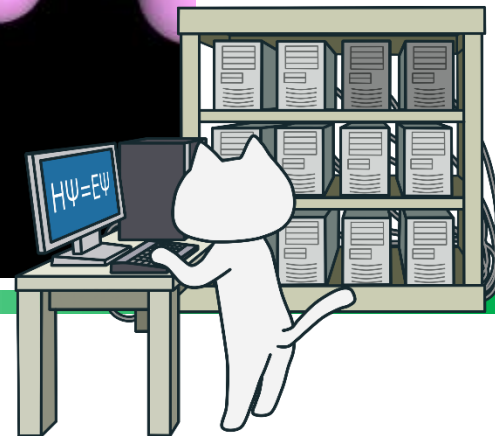
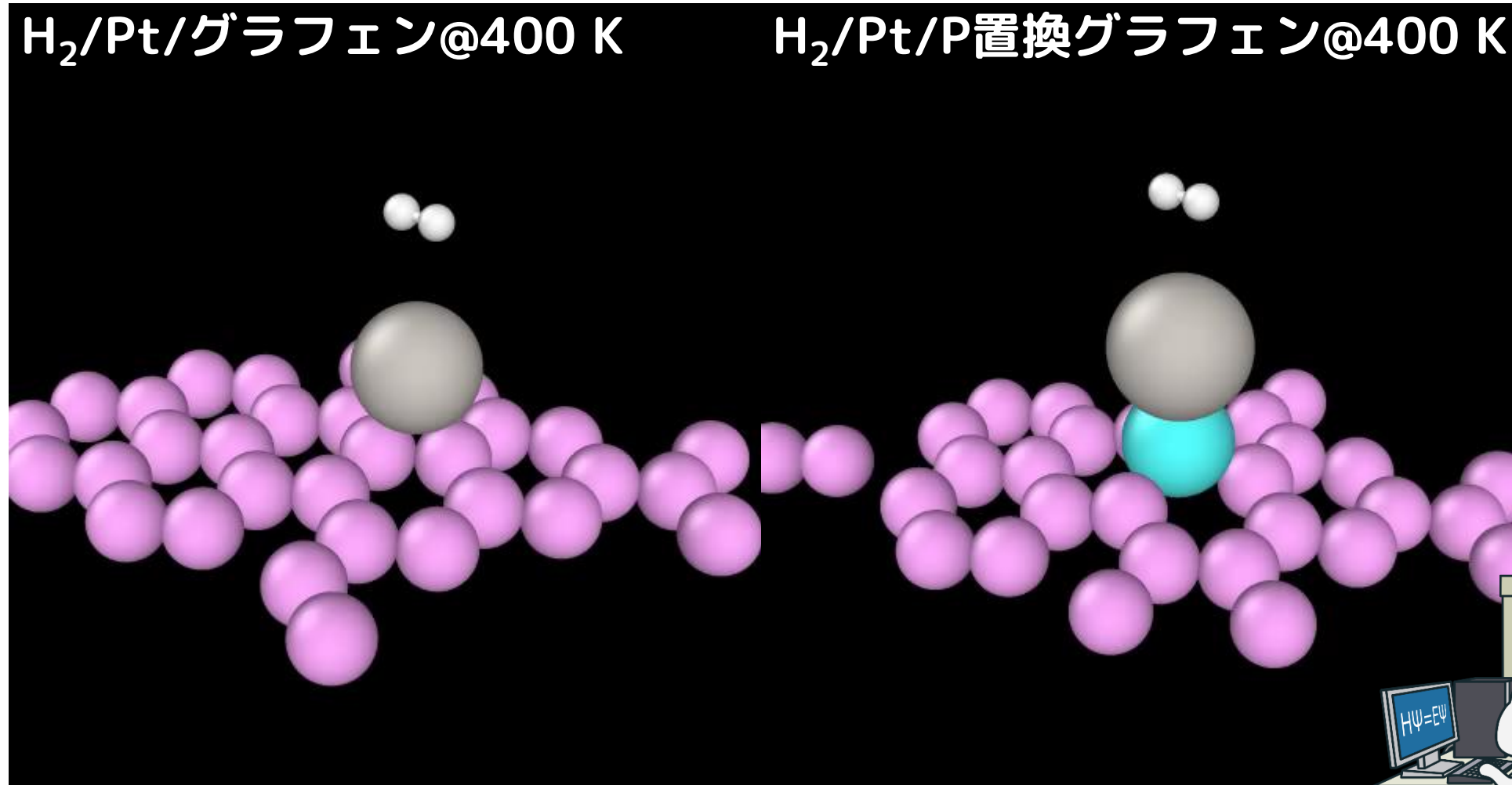
研究テーマ例 (触媒活性)

炭素系燃料電池電極触媒, ギ酸分解触媒

Keyword : 水素, 燃料電池, 省貴金属

$H_2/Pt/$ グラフェン@400 K

$H_2/Pt/P$ 置換グラフェン@400 K

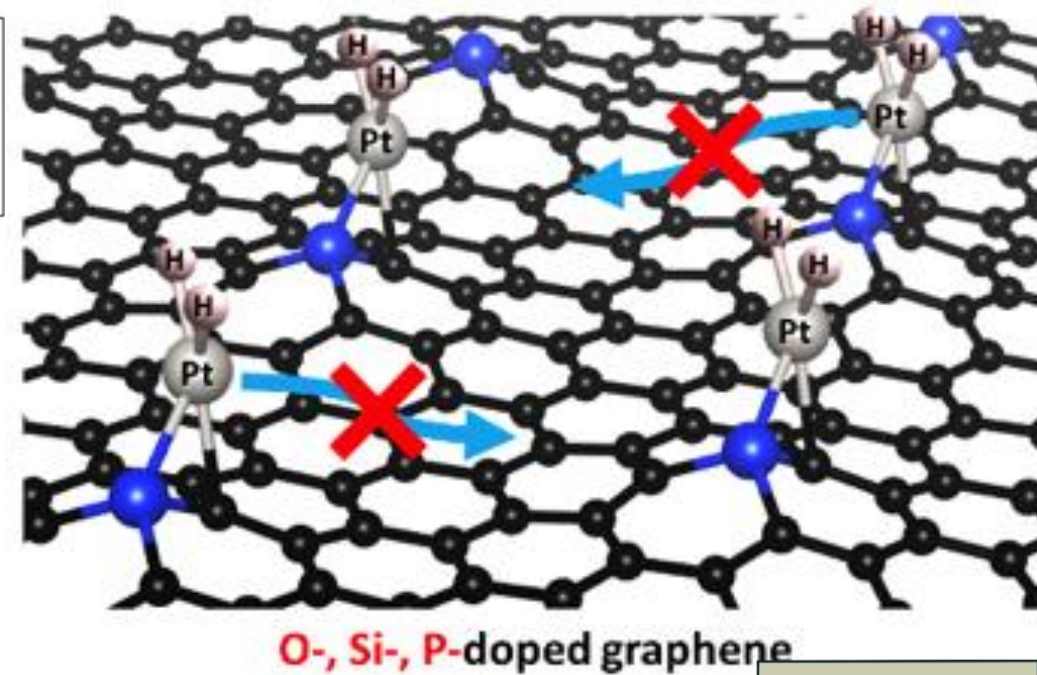
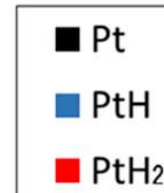
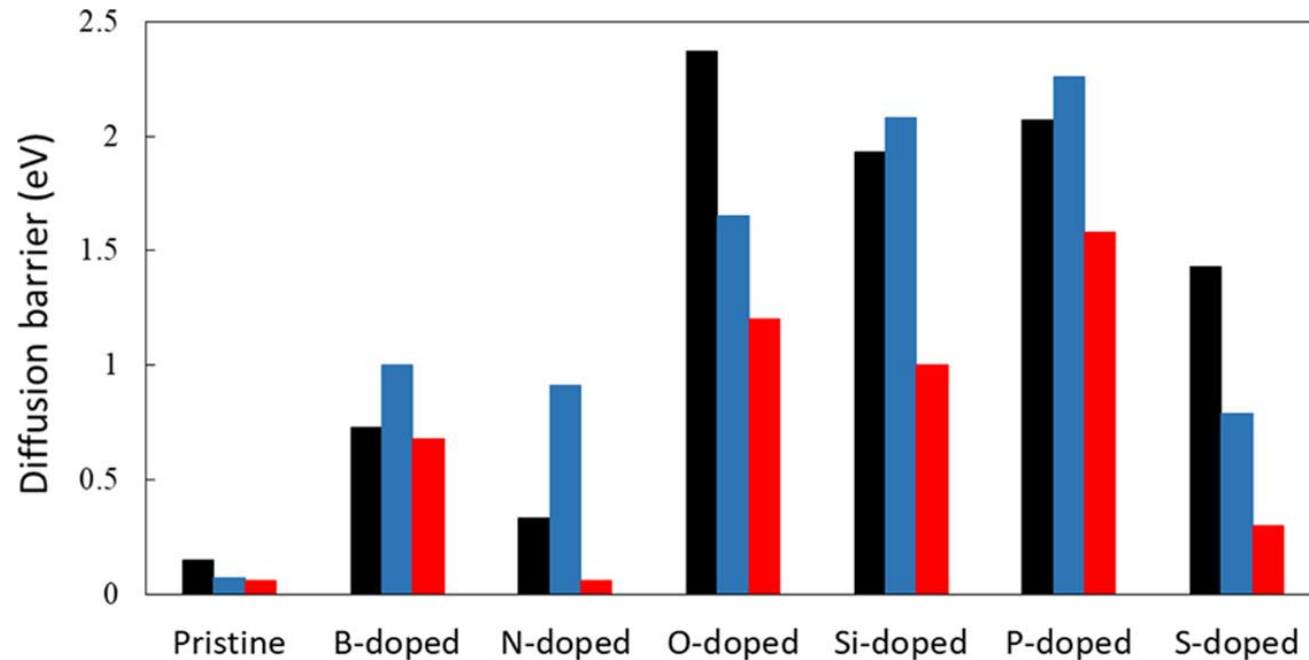


研究テーマ例 (触媒の長寿命化)

炭素系燃料電池電極触媒, ギ酸分解触媒

Keyword: 水素, 燃料電池, 省貴金属

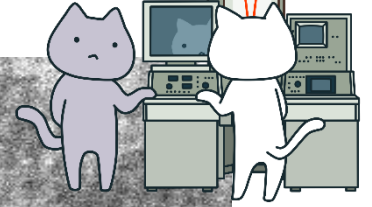
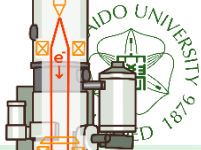
触媒反応のメカニズムを解析 ⇒ 安価で高効率な触媒の開発 ⇒ 水素エネルギー社会の実現へ



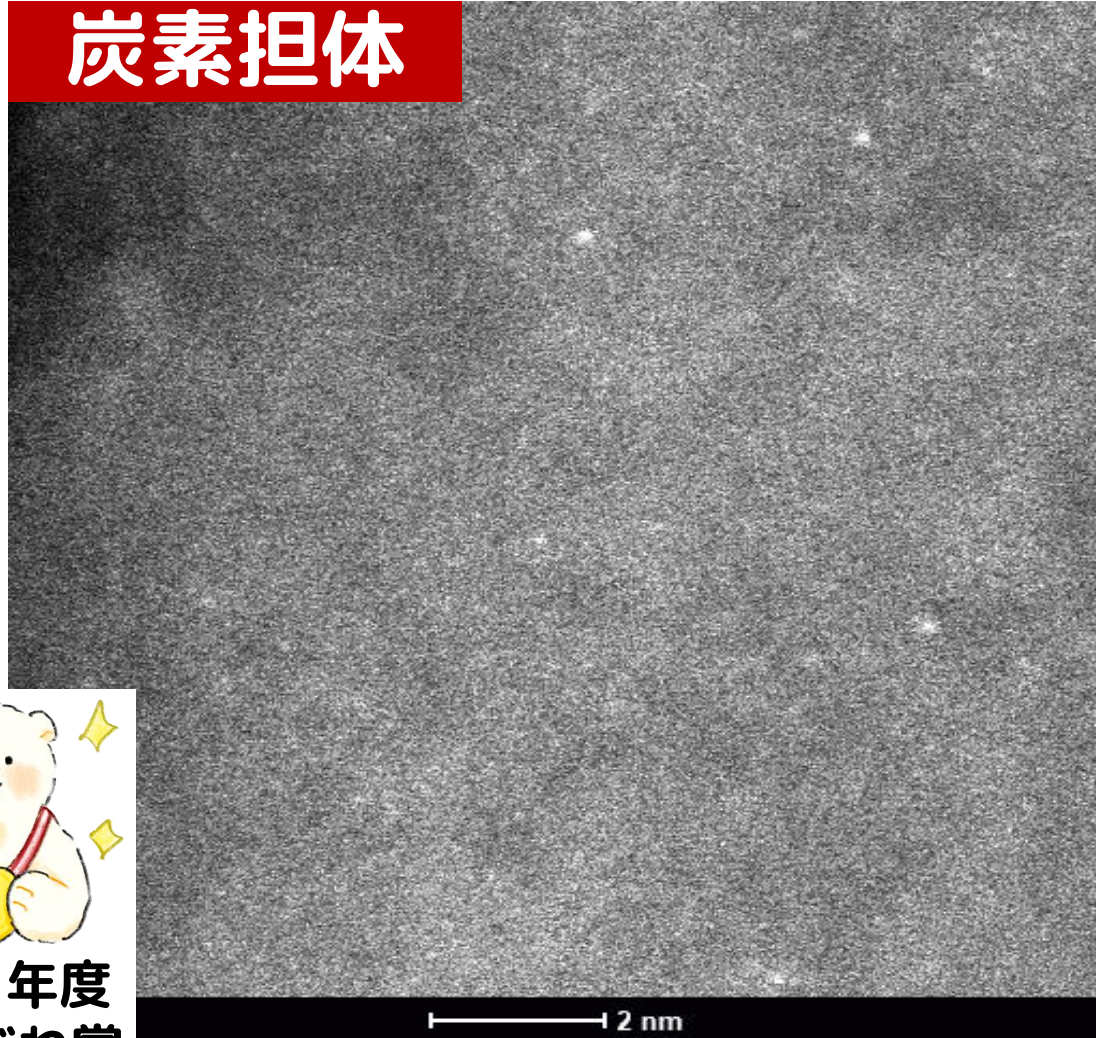
- 触媒反応中に存在する原子・分子の吸着は触媒の劣化を促進する
- 触媒担体にドーパントを導入することで触媒の長寿命化を実現!!



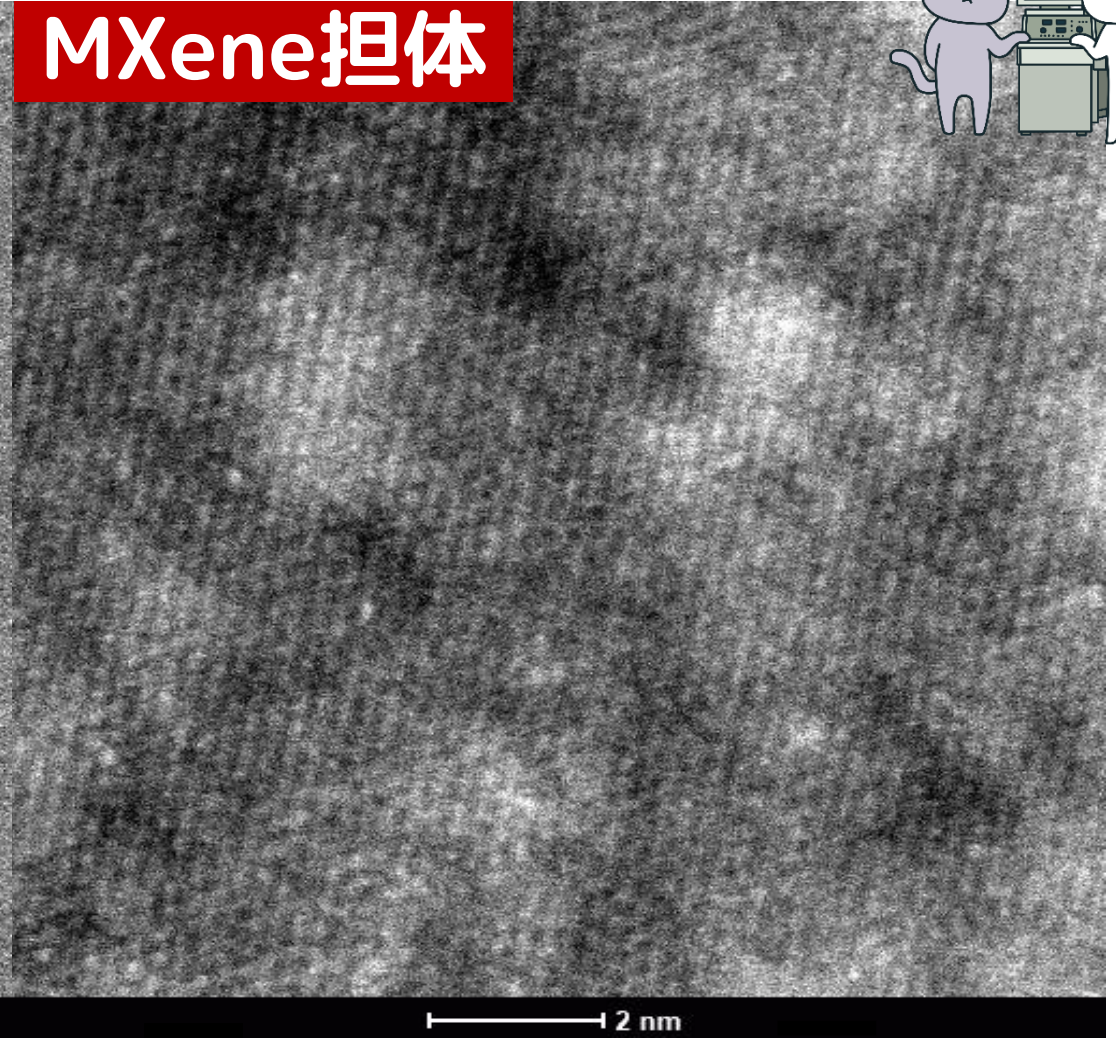
研究テーマ例 (触媒ダイナミクス)



炭素担体

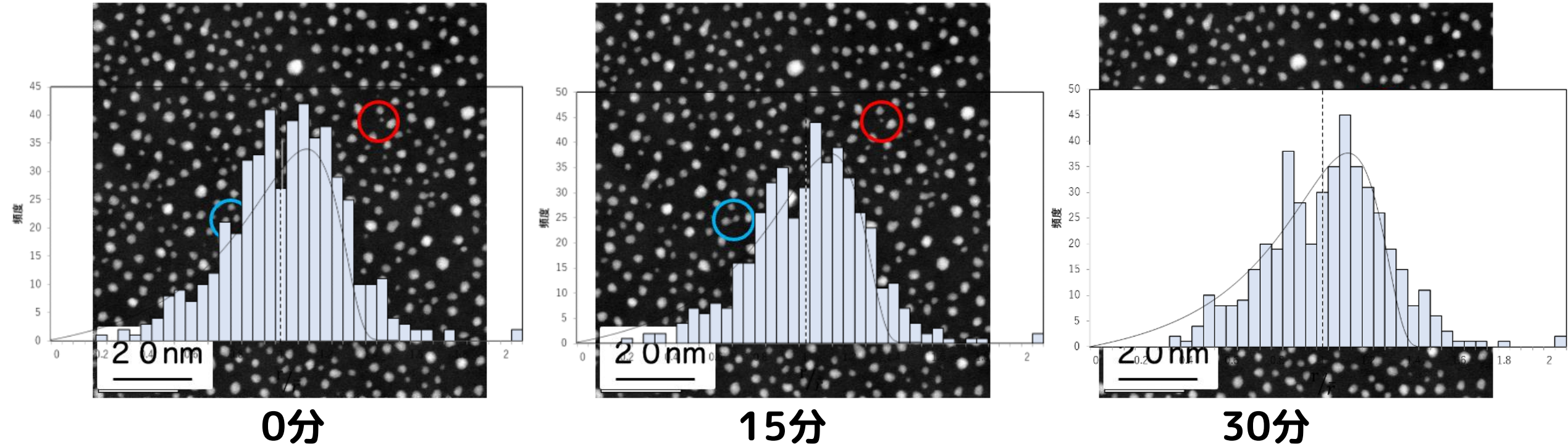


MXene担体



2021年度
あらがね賞

研究テーマ例 (触媒ダイナミクス)



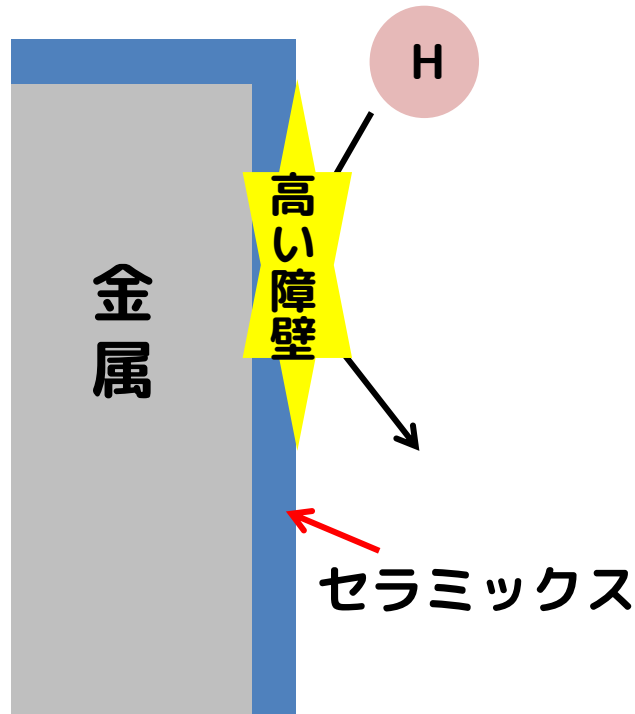
700°Cに保持したAuナノ粒子

従来提唱されていたオストワルド成長以外の
メカニズムによっても触媒が粗大化=劣化する!!

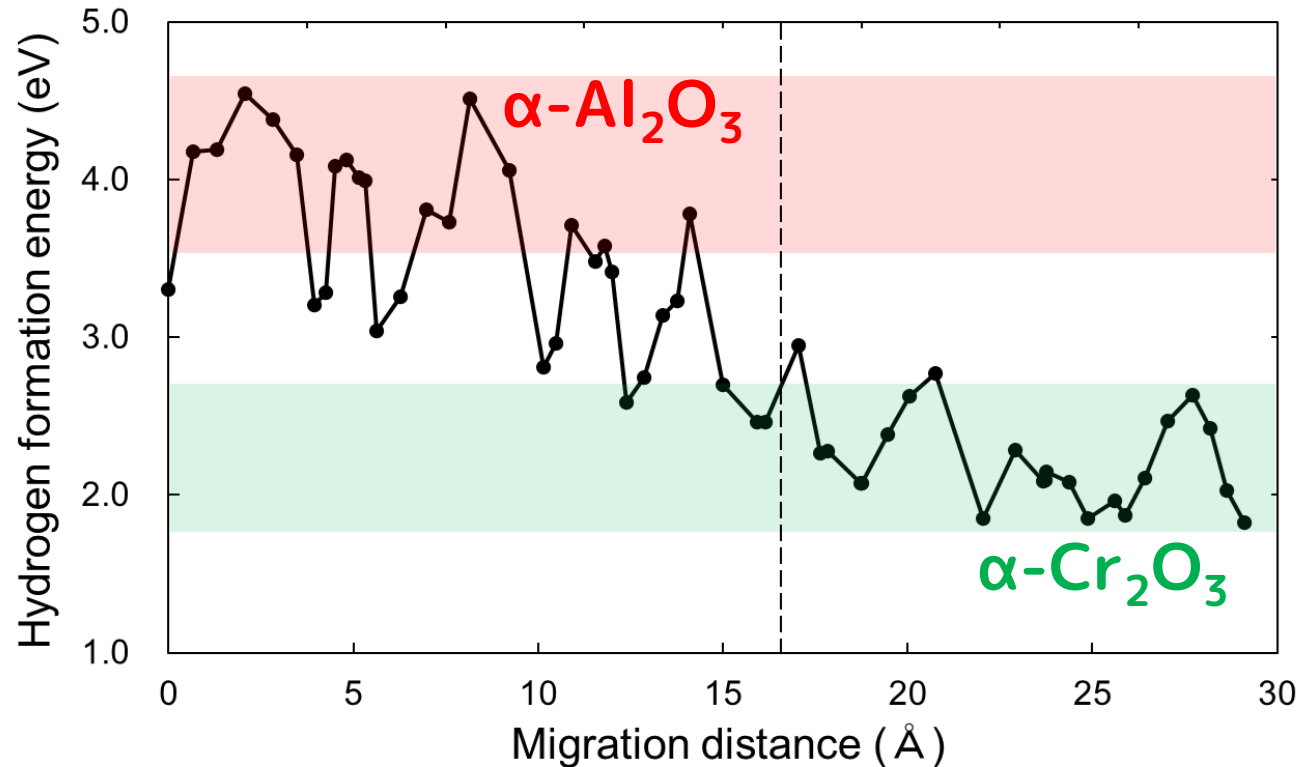
研究テーマ例 (水素遮蔽膜)

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

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



セラミックス被覆膜により
構造材料中への水素の侵入を抑制



被覆膜の複層化で水素遮蔽特性が向上!!

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…

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, ポーリング大会, 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

細かい部分は質問してください

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(希望者には資料を準備します)
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

住友電気工業, JASM, 安川電機, 富士電機, ソニーセミコンダクタソリューションズ, 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, 住友重機械工業
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
等...