

# ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析

## — リチウムイオン電池正極材料、燃料電池電極、金触媒での展開 —

香山 正憲<sup>\*1</sup>、秋田 知樹<sup>1</sup>、田中 真悟<sup>1</sup>、前田 泰<sup>1</sup>、田中 孝治<sup>1</sup>、岡崎 一行<sup>2</sup>、吉川 純<sup>3</sup>

ユビキタスエネルギーデバイスの鍵を握る機能材料開発では、材料基礎解析（電子顕微鏡観察、表面科学手法、第一原理計算）を有効に組み合わせることが重要である。本格研究における材料基礎解析の役割を議論し、材料開発グループとの緊密な連携研究を成功させるため様々な取り組みを行ってきた。リチウムイオン電池、燃料電池、触媒系のための独自の電顕観察技術や第一原理計算技術を構築し、材料開発に重要な貢献をするとともに、各種受賞など学術的にも高いレベルの成果が得られた。

キーワード：エネルギー環境材料、材料基礎解析、電子顕微鏡観察、第一原理計算、リチウムイオン電池、燃料電池電極、金触媒

## Basic materials research for the development of ubiquitous-energy devices

– Applications to positive electrode materials of Li-ion batteries,  
electrode catalysts of proton-exchange fuel cells and gold catalysts –

Masanori Kohyama<sup>\*1</sup>, Tomoki Akita<sup>1</sup>, Shingo Tanaka<sup>1</sup>, Yasushi Maeda<sup>1</sup>,  
Koji Tanaka<sup>1</sup>, Kazuyuki Okazaki<sup>2</sup> and Jun Kikkawa<sup>3</sup>

For ubiquitous-energy devices, the development of well-performing functional materials is the key issue. Effective collaboration between development researchers and researchers carrying out basic materials analysis using electron microscopy observations, surface-science observations and theoretical calculations is of great importance. We have previously discussed the role of basic materials research in out discussion of *full research* and have made efforts to carry out a successful collaboration. To this end, we have attained valuable contributions to materials development as well as high-level scientific achievements as substantiated by numerous awards through the development of original observational and calculation techniques relating to the positive electrode material of Li-ion batteries, the electrode catalysts of proton-exchange fuel cells and gold/oxide catalysts.

**Keywords**: Materials for energy and environmental problems, basic materials research, electron microscope observation, first-principles calculation, lithium-ion battery, fuel-cell electrode, gold catalyst

### 1 はじめに

ユビキタス情報社会の進歩に伴い、携帯電話やモバイルPCのポータブル電源として、リチウムイオン電池や燃料電池が注目されている。軽量で高出力、大容量、高耐久性で環境適合型の移動型電源は、高度医療福祉社会のための各種医療機器や電動車イスなど小型移動機器、ロボット等の電源としても重要である。さらなる高出力化が達成できれば、電気自動車やハイブリッド車用電源への広範な展開も期待され、地球環境問題へのインパクトは極めて大きい。電源デバイスを支えるエネルギー貯蔵技術、水素ガス精製技術も重要である。このようなユビキタスエネルギーデバイス開発の要に位置するのが、電極材料、触媒材料、電解質や水素吸蔵材料など、優れた機能材料の開発である。対重量比の出力や安全性、環境適合性が高いハード

ルが課せられるため、機能材料開発の役割は極めて大きい。当研究部門では、機能材料開発をメインに研究開発を推進している<sup>[1][2]</sup>。筆者らは、その中で、電子顕微鏡観察や表面科学手法（走査プローブ顕微鏡）によるナノ構造解析と第一原理計算などの理論計算を組み合わせた材料基礎解析を用いた研究を展開している<sup>[3]-[5]</sup>。このような第1種基礎研究を、材料開発研究とうまく連携させれば、全体で大きな成果が期待できる。

しかし、材料開発と材料基礎解析の有効な連携は、一般にはそれほど容易でなく、様々な努力や試行錯誤を必要とする。これは、様々な分野の研究開発現場に共通する問題である。当グループでは、議論を重ね、各種の方策を行う中で、開発と基礎解析の連携で、いくつかの成果を得ることができた。本稿では、この間の経験や成果を紹介し、

1 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 〒563-8577 池田市緑ヶ丘1-8-31、2 大阪大学工学部 〒565-0871 吹田市山田丘2-1、3 大阪大学基礎工学部 〒560-8531 豊中市待兼山町1-3

1. Research Institute for Ubiquitous-Energy Devices, AIST Midorigaoka 1-8-31, Ikeda 563-8577, Japan \*E-mail: m-kohyama@aist.go.jp, 2. Department of Mechanical Engineering, Osaka University Yamadaoka 2-1, Suita 565-0871, Japan, 3. School of Engineering Science, Osaka University Machikaneyamacho 1-3, Toyonaka 560-8531, Japan

教訓を議論する。特に、材料開発における材料基礎解析（第1種基礎研究）の役割、意義について論じる。

## 2 エネルギー環境材料の基礎解析の重要性

燃料電池やリチウムイオン電池、水素吸蔵デバイスや水素製造・精製装置など、多くのユビキタスエネルギーデバイスは、電極での分子の反応やイオンの出入りに伴う電子のやり取りを利用したり、エネルギー媒体の様々な反応や吸収・放出を利用するものである。ナノ粒子やナノ構造、表面・界面の特異な性質や現象が機能を支配すると考えられるが、詳細なメカニズムは完全には解明されていない。

こうしたエネルギー環境材料の構造や機能、様々な現象を、電子顕微鏡観察や第一原理計算を用いることで、実験的、理論的に解明することは、材料開発の見地から極めて重要である<sup>[3]、[5]</sup>。例えば、優れた機能を有する材料が見つかった場合、なぜ優れた機能が発現するのかを理解しなければ、さらなる改良や発見、開発につながらない。特に、ナノ構造体の構造と機能の相関が解明されれば、ナノ構造の設計制御から飛躍的に優れた材料を開発できる可能性が広がる。また、機能材料は使用を重ねると、しばしば機能が劣化するが、微視的なレベルで何が起きているかを理解しなければ、劣化への対策や改良の方策が立てられない。経験や勘から闇雲に物質・材料を探索するよりも、物質・材料の結晶構造やナノ構造、電子構造を理解して進める方が、はるかに効率的である。もちろん、材料開発は、偶然（serendipity）が支配する場合も多い。しかし、効率的にserendipityを招く、或いはserendipityを見逃さない、という見地からも、微視的な解析を並行して進めることは不可欠である。

一方、エネルギー環境材料の基礎解析には独自の困難が存在する。機能の発現には、ガス雰囲気や電場下での吸着や反応、電子移動、酸化還元、価数変化など、複雑な反応過程や水素（プロトン）やLiイオンの物質移動が伴う。電子顕微鏡観察は、通常、超高真空下での観察であり、また、水素やLiといった軽元素の電顕観察は一般に容易ではない。現時点の第一原理計算では、大規模な反応系や物質移動・電子移動の扱いは容易ではない。エネルギー環境材料の基礎解析を進めるには、基礎解析手法自体の改良や革新も必要となる。このことが他の材料分野（例えば、半導体デバイス）に比べて基礎解析の適用が遅れている要因である。

## 3 材料開発と材料基礎解析の連携における問題点

ユビキタスエネルギーデバイスやそのための機能材料の研究開発現場では、基礎解析の適用により解明すべき課

題が山積している。しかし、具体的に、効率的で有意義な連携を実現するには、いくつかの問題点や困難が存在する。第1に、材料開発と基礎解析の取り組みのペース、位相が、必ずしも合わない。基礎解析の方は、解析手法の開発も関わるため、1つの課題を長期にわたって扱うことが多い。自然に別個に進める傾向が生じ、機動的な連携が阻害される。第2に、実際の材料や現象は、しばしば複雑すぎて、基礎解析の適用自体が容易でない。この点で、実材料ではなくモデル材料を扱うことも必要となり、材料開発の現場と基礎解析の間の緊密な議論が必要となる。第3に、材料開発と基礎解析の研究者の間に、目的や価値観、問題意識や知識のズレ、互いの研究内容の理解の不足がしばしば生じ、緊密な連携を阻害する傾向がある。

産総研（関西センター）ユビキタスエネルギー研究部門（2004年～）では、先行する生活環境系特別研究体開始時（2001年～）より、電子顕微鏡観察、走査プローブ顕微鏡や第一原理計算に携わる研究者でグループを編成し、材料基礎解析を本格研究の一翼として、如何に位置づけて、材料開発に貢献させるか、そのための方策を議論してきた。その理由は、第1に、前述のようにエネルギー環境材料では、ナノ構造が現象や機能の鍵を握ると考えられ、基礎的な解析を通じた設計や制御により、飛躍的な開発に繋がる可能性があること、第2に、基礎解析と開発との連携の取り組み自体に、研究方法論としての創造的な価値があることと考えることである。もちろん、第3に、研究資金を集め、大型装置を維持していくためにも、こうした連携の取り組みは有利である。

図1は、基礎解析の側からの連携の取り組みの概要を説明したものである。まず、ユニットの運営として、①開発研究と基礎解析との目的意識の共有化、②機動的な共同や緊密な議論のできる体制の構築、を進めてきた。ユニット全体のコロキウムやworking groupの開催、ユニット長やグループ間の議論を通じて推進され、誘導する予算措置もとられた。筆者ら基礎解析グループとして、これに応えつつ、本格研究の一翼としての基礎解析の役割を議論し、①死の谷を乗り越えるための解明・探索、②シーズの発見、普遍化・体系化、と定式化した。このことから、開発との具体的な連携の推進と、基礎解析グループとしての独自の継続的な体系化の活動、の両面が必要であると言える。後者の点では、ユビキタスエネルギーデバイスで機能の鍵を握る場合が多い「金属／無機ナノヘテロ界面」の学理の構築・体系化を目標に掲げた<sup>[3]</sup>。後述の金触媒に代表される金属／酸化物ヘテロ触媒や燃料電池のPt/C触媒では、界面のヘテロ効果や金属粒子のナノサイズ効果が大きく機能に関わると考えられているが、その詳細は不明であ

り、学理の構築・体系化により、普遍性のある設計理論や指針が構築できる可能性がある。①の観点から様々な課題に機動的に対応するとともに、②のスタンスから長期的に知見を蓄積・体系化していく。後者の知見は、材料開発グループを含めた全体で共有するべきものである。

基礎解析グループの独自の達成課題として、開発グループとの連携における課題の具体化・明確化を行うとともに、第1に、実際の材料やシステムの観察技術の確立を図った。これは、後述するような燃料電池やリチウムイオン電池用の独創的な電顕観察手法の開拓などである。第2に、複雑構造の第一原理計算技術の検討と確立を図った。また、理論計算と電顕観察・表面科学手法との連携解析技術の開拓にも取り組んだ。こうしたエネルギー環境材料のための基礎解析技術の開拓は、それ自体が容易な課題ではないが、材料の諸現象や機能の解明の課題を進める中で、並行して行わねばならない。

以上の取り組みにより、本章のはじめに記した3つの問題点が全て容易に解決できるとは限らない。しかし、各自が問題点を自覚し、上の取り組みを進める中で、問題点の緩和や克服が確かに進んだと言える。次章で具体的な研究成果、5章で取り組みの教訓を論じる。

#### 4 いくつかの顕著な成果の例

こうした取り組みを続ける中、いくつかの顕著な成果が生まれ、機能材料開発に活かされるとともに、各種受賞な

ど学術的にも高い評価を獲得した。いくつかの例を紹介する。リチウムイオン電池正極材料の例は新規材料開発に直結する成果、燃料電池のPt/C電極触媒と金/酸化触媒の例は、材料の開発・改良とともに金属/ナノヘテロ界面の学理の構築・体系化にも大きなインパクトを持つ成果である。また、いずれも基礎解析技術を大きく進展させている。

#### 4.1 リチウムイオン電池正極材料の大容量化メカニズム

リチウムイオン電池は、Liを含む遷移金属酸化物を正極に、炭素やLi金属、合金を負極に用いる蓄電池であり、重量比の容量や出力が従来の蓄電池よりも飛躍的に優れている。モバイル機器のみならず、自動車用への展開が期待されており、そのために更なる大容量化、高出力化、耐久性・安全性の向上が必要である。充電過程では、Liイオンが電解質を介して正極から負極に移動し、放電過程で逆に負極から正極に戻ってくる。Liイオンを高密度に何度も出し入れできる優れた正極材料の開発が最も重要である。現在、正極材料としてLiCoO<sub>2</sub>が主に使用されているが、希少金属Coを用いずに大容量、高出力を実現する材料が期待される。産総研の田淵らは、FeとMnを含む大容量の複合酸化物Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiFeO<sub>2</sub> (xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-(1-x)LiFeO<sub>2</sub>) (容量>200 mAh/g)を開発した<sup>[6]</sup>。この材料を構成するLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>とLiFeO<sub>2</sub>は、各々単独のバルク体ではLiイオンの出入りをしない不活性物質である。なぜ、複合化すると活性化し大容量化するのか、そのメカニズムが解明さ

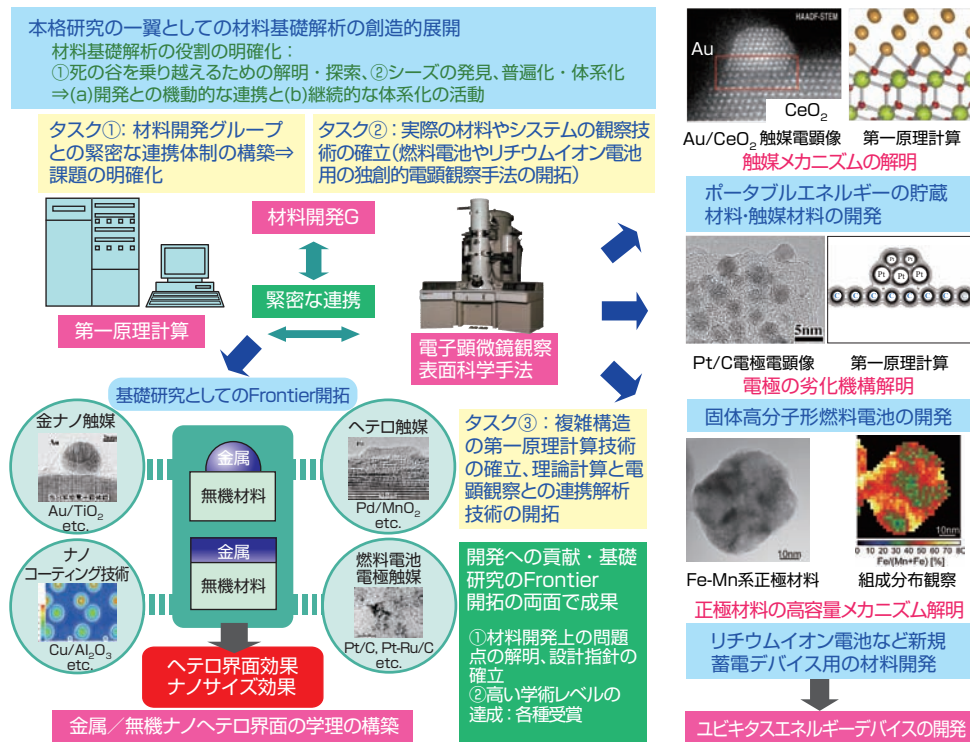


図1 ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析の取り組み。



れば、更に優れた材料の開発に繋がる。

そこで、本材料の開発グループとの緊密な共同の下、電顕観察による解明に取り組んだ。まず、STEM-EELS スペクトラム・イメージング法（電子ビームの scan 位置毎に、各元素固有の電子線エネルギー損失スペクトル（EELS）データを蓄積し、元素濃度分布を定量化し、画像化する手法<sup>[7]</sup>）とナノビーム回折法から、本材料の各粒子が、共通の酸素格子の元で Fe-rich ( $\text{LiFeO}_2$  的)、Mn-rich ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的) の化学ナノドメインを有する構造であることを発見した（図 2）<sup>[8][9]</sup>。明確な粒界・界面を有さないナノスケールのドメイン構造は他に例のない新発見である。二相間で格子定数差が小さく、界面近傍で原子レベルの混合があるためと考察される。従来の X 線観察等では、平均化された情報として  $\text{LiFeO}_2$  的な相と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的な相があることは推定されたが、化学ナノドメイン構造の形で存在することは予想を超えた結果である。

化学ナノドメイン構造が大容量を生むメカニズムを探るためには Li イオンの出入りの様子を充電・放電の各過程で探ることが必要である。そこで、Li イオンの実空間濃度分布を STEM-EELS スペクトラム・イメージング法で可視化する新技术を開発した。従来、Li の EELS データの解析は容易でなく、Li 濃度分析の定量解析は事実上不可能であった。試料厚さがある程度薄ければ EELS スペクトルの二次微分ピーク強度が濃度に比例すると見なせることから、データ解析法を工夫することで Li 濃度分布の定量的な可視化に成功した<sup>[10]</sup>。これは Li イオンの実空間分布を探る世界初の手法である。

図 3 のように、電池セルでの充電と放電の各過程の正極材料に新手法を適用することで、充電過程では Fe-rich 領域から先に Li が抜け、その後、続けて Mn-rich 領域からも抜けること、放電後では確かに Li が戻っていること、しかし、容量の低下に対応して局所的に回復濃度にムラがあること等が判明した<sup>[10]</sup>。図 4 に示すように、ナノドメイン構造になり、Li イオンの拡散に有利な層状構造の Mn-rich

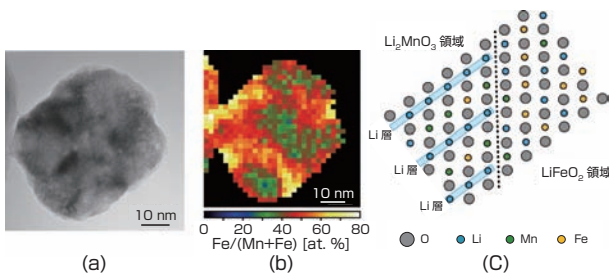


図 2 大容量のリチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiFeO}_2$  粒子の透過電子顕微鏡像 (a)、STEM-EELS スペクトラム・イメージング法による遷移金属元素濃度分布 (b)、化学ナノドメイン構造の概念図 (c)。

領域で囲まれることで、バルクでは不活性な Fe-rich 領域が活性化し、続いて、Fe-rich 領域で Li が枯渇すると引きずられて Mn-rich 領域からも Li イオンが抜けるようになることが、明確になった。4 価の Mn からなる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  領域での Li 引き抜きによる電荷補償は酸素が担うと考えられる。容量低下は、この電荷補償による中性酸素の離脱に起因すると考えられ、実際に酸素の濃度低下が STEM-EELS スペクトラム・イメージング法で観察された。

以上、電顕技術を駆使して、化学ナノドメイン構造を発見し、Li イオン濃度の定量的な分布可視化技術の開発に成功することで、化学ナノドメイン構造が各構成物質を活性化し、大容量化するメカニズムを明らかにすることができた。ナノ構造が具体的に正極材料の性能に深く関わるようになったことの意義は大きい。現在、こうした化学ナノドメイン構造の最適制御の観点からの材料性能の向上が図られている。以上の成果が得られた大きな要因は、

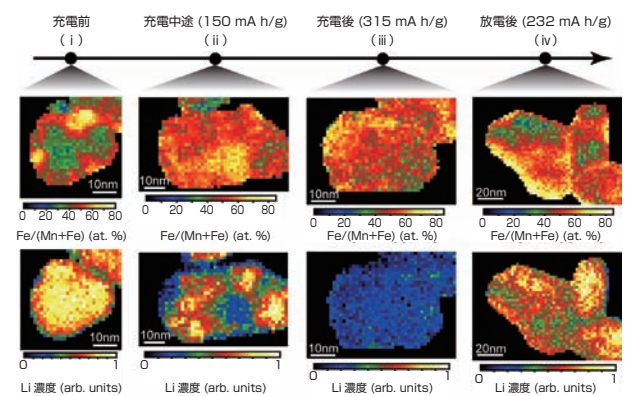


図 3 リチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiFeO}_2$  粒子の、充電・放電の各過程での、遷移金属元素濃度分布図（上図）とリチウム元素濃度分布図（下図）。(i) の充電前試料では、粒子は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ （緑・青）と  $\text{LiFeO}_2$ （黄）の化学ナノドメイン構造となっている（上図）。この段階ではリチウムイオンは、粒子全体に分布している（下図）。(ii) の 50 % 充電試料では、リチウム元素濃度分布の青の領域（下図）と遷移金属濃度分布の黄色の領域（上図）とが一致していて、充電初期にはリチウムイオンは  $\text{LiFeO}_2$  ドメインから優先的に脱離している。(iii) の 100 % 充電の試料では、粒子全体 ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiFeO}_2$  の全ドメイン) からリチウムイオンが脱離している（下図）。(iv) は放電後の試料の元素濃度分布であるが、粒子全体にリチウムイオンが戻っている（下図）。しかし、リチウムイオンの分布にムラがあり、リチウムが粒子全体に完全には戻っていない。

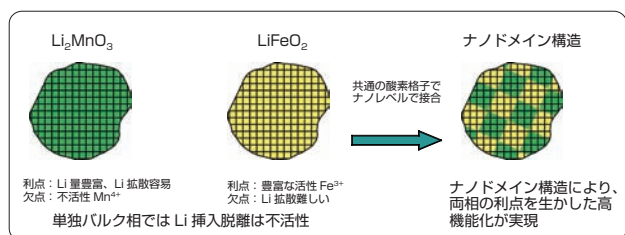


図 4 化学ナノドメイン構造による  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiFeO}_2$  系正極材料の高性能化の概念図。

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiFeO<sub>2</sub> の開発グループと緊密に連携し、問題点や課題、実験観察プランを日常的な議論の中で検討しながら進めていったことである。

#### 4.2 燃料電池電極触媒の微視的構造と劣化機構

固体高分子形燃料電池では、炭素材料に Pt 粒子を担持させた構造 (Pt/C 電極) を電極触媒として用い、負極の Pt 粒子上で燃料の水素ガスの解離・酸化 ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) により電子を取り出し、プロトン  $H^+$  は高分子電解質を通じて正極へ移動する。正極では、同様に Pt 粒子上でプロトンと酸素の反応で水が生成する ( $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ )。このとき炭素と導線を通して負極からの電子が使用される。水素ガス中には、しばしば CO が混入しており、それが負極の Pt 粒子の触媒活性を阻害する (CO 被毒) ため、Pt-Ru 合金粒子などが用いられる。Pt 粒子や Pt 合金粒子のサイズや分散、電極組織を制御し、希少金属 Pt の量を減らしながら反応効率を上げることが重要である。

Pt/C 電極は使用による劣化が問題であり、その機構を明らかにすることが求められている。電極触媒の開発と劣化試験を行っているグループと緊密な連携の下、電顕観察による解明を試みた<sup>[11]-[13]</sup>。燃料電池の電極触媒の電顕

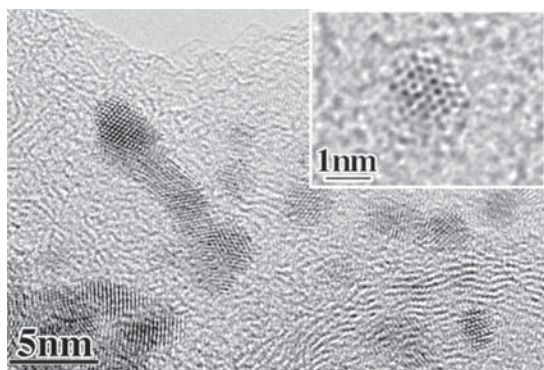


図5 PtRu/C 電極触媒の高分解能 TEM 像。

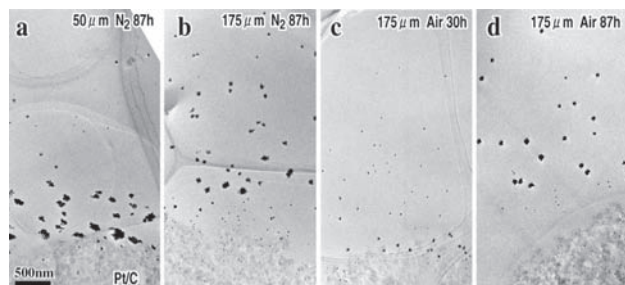


図6 Pt/C 電極 (正極) と電解質膜界面付近に析出した粒子の TEM 像。

(a) 50 μm 厚さの電解質膜を用い、Pt/C 電極に窒素を供給し 87 時間電位印加、(b) 175 μm 厚さの電解質膜、窒素を供給し 87 時間電位印加、(c) 175 μm 厚の電解質膜、空気を供給し 30 時間電位印加、(d) 175 μm 厚の電解質膜、空気を供給し 87 時間電位印加。電解質膜厚みと供給ガス、時間に応じて、析出 Pt 粒子の様子が変化している。

観察例は極めて稀である。電解質膜-電極触媒接合体をウルトラマイクロームにより薄片化して TEM 用試料を作成し、試行錯誤により最適な観察条件を探索した。図5は PtRu/C 電極触媒の典型的な高分解能透過電顕 (TEM) 像である。触媒微粒子の格子像が明瞭に得られており、良好な高分解能観察が可能であることを示している。

様々な条件で燃料電池を作動させ、劣化試験を行うと、触媒金属粒子の粒子径が大きくなること、PtRu 粒子から Ru が溶出すること、また試験条件に依存して、電解質膜中に触媒金属の粒子が析出すること等が、電顕で観察された (図6)。析出粒子は負極、正極に供給するガスの種類や電解質膜の厚みを変えることで、粒子径分布や粒子の空間分布が変化する。こうした触媒金属粒子の溶出・析出挙動が、炭素材料の酸化とともに劣化現象の一つの要因であることが初めて明らかにされた。燃料電池電極触媒の微視的構造や劣化の様子の電顕観察は、国内外に先駆けて行ったものである (各種受賞、表1)。

一方、Pt/C 電極の機能やナノ構造を理解するためには第一原理計算が重要である。様々な形態の Pt 金属や Pt クラスタと炭素 (graphene シート) との基本的な界面相互作用の第一原理計算をすすめている (図7)<sup>[14]</sup>。graphene シートの  $\pi$  結合面は反応性が小さく、Pt-C 間の相互作用 (結合) エネルギーは、Pt 原子当りでは単原子で最大、クラスターで配位数やサイズが増えるほど減り、結晶面で最小になる。こうした計算データを用いて Pt/C 電極のメズスケール組織のシミュレーションが可能である。電顕観察像と対照できる結果が得られており、金属/無機ナノヘテロ界面の学理としても重要である<sup>[15]</sup>。

以上の成果は、具体的に燃料電池電極触媒を作成し劣化試験を行っているグループとの日常的な連携や議論により初めて可能となったものである。

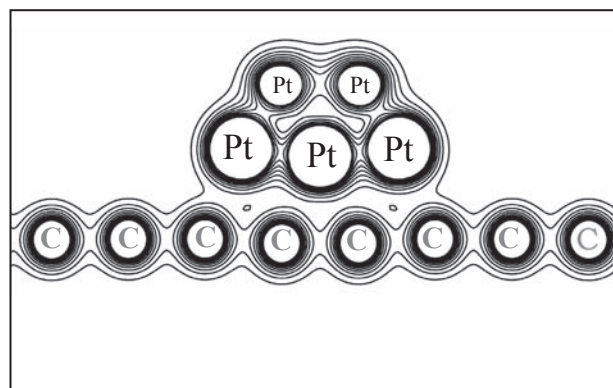


図7 Pt<sub>10</sub> クラスタ/ graphene 系の第一原理計算結果。緩和構造と価電子密度分布。界面での電子移動、軌道混成は少ない。



### 4.3 金／酸化物ナノヘテロ触媒のメカニズム

金は一般に不活性であるが、ナノ粒子で TiO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> の酸化物表面に担持すれば、CO 低温酸化や水性ガスシフト反応（水素ガスから CO を取り除くための反応、CO+H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>）など特異な触媒活性を示す<sup>[16]</sup>。不活性な金を活性化させるメカニズムが解明されれば、金属／無機ナノヘテロ触媒の設計の可能性が大きく広がる。これまで、触媒開発グループと緊密な連携の下、電顕観察、表面科学、第一原理計算を組み合わせた基礎解析を進めてきた。

Au/TiO<sub>2</sub> 系について、電顕観察から界面に優先方位関係が存在し、Au-TiO<sub>2</sub> 間の強い相互作用が推定される。走査プローブ顕微鏡観察など表面科学実験から、TiO<sub>2</sub> 表面が通常の stoichiometric 表面（化学量論比的表面、アニオンとカチオンが等量の表面）の場合に比べて、酸素欠損を持つ還元表面（Ti-rich 表面）で Au-TiO<sub>2</sub> 間相互作用が強いことが判明した。一方、第一原理計算から、界面が Ti-rich か O-rich のように、stoichiometric（化学量論比）からずれている場合に結合が強く、Au-TiO<sub>2</sub> 間の軌道混成や電子移動が顕著で、触媒活性に影響を与えることが示唆された<sup>[17][18]</sup>。そこで、より掘り下げて、HAADF-STEM 法（絞った電子ビームを走査させ、原子からの高角散乱波で原子列の像を得る方法）による界面原子配列の詳細観察を行い、原子列の位置が同定できる詳細観察に初めて成功した。一方、こうした観察モデルに基づく界面の原子・電子構造の第一原理計算から、Ti-rich 界面や O-rich 界面の各々が雰囲気に応じて安定化しうること、Ti-rich 界面や O-rich 界面が特異な電子状態を持つことが明確となった。

一方、Au/CeO<sub>2</sub> 系について、(i) 電顕観察中に CeO<sub>2</sub> に担持した Au クラスタが層毎に順に消失し（界面 Au 第 1 層のみ残留）、(ii) 電子線を停めチャンバー内に放置しておくと同じ場所に Au クラスタが復活する、という現象が発見された<sup>[19][20]</sup>。こうした雰囲気依存構造変化は触媒特性と関係し、メカニズムの解明が重要である。高温で

表 1 研究グループからの最近の主な受賞。

2004 年度	日本金属学会 2004 年秋期大会 優秀ポスター賞（電顕）市川 聡 MRS 2004 Fall Meeting Poster 賞（電顕）秋田 知樹 MRS 2004 Fall Meeting Poster 賞（電顕）市川 聡 日本 MRS 2004 シンポジウム 奨励賞（計算）田中 真悟
2005 年度	触媒討論会 優秀ポスター賞（電顕）秋田 知樹 日本 MRS 2005 シンポジウム 奨励賞（計算）田中 真悟
2006 年度	国際顕微鏡学会 ICM-16 ポスター賞（電顕）秋田 知樹 IUMRS-ICA 2006 Best Paper Award（電顕）秋田 知樹 日本金属学会金属組織写真賞 B 部門入賞（電顕）田中 孝治
2007 年度	日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会優秀ポスター賞（電顕）吉川 純
2008 年度	第 14 回リチウム電池国際会議 Most Excellent Poster Paper 賞（電顕）吉川 純 ICC 14 Pre-Symposium Best Poster Presentation 賞（電顕）秋田 知樹

の CeO<sub>2</sub> 上 Au 粒子成長が H<sub>2</sub> 雰囲気下で抑制されることから、CeO<sub>2</sub> の表面酸素欠陥の効果が大きいことが推定される。そこで、HAADF-STEM 法を適用し、初めて詳細な界面原子配列像を得ることに成功した（図 8）<sup>[21]</sup>。急峻な界面が存在し、Au-Ce 原子層間隔が計測できる。この観察を第一原理計算と比較することで、Ce 終端界面が形成されていることが結論できる。雰囲気依存の化学ポテンシャルを含めた理論解析から、CeO<sub>2</sub> 表面やバルクの酸素 vacancy への Au のトラップと Ce 終端界面の強い結合から、一連の現象が説明できた。

現時点では、Au/TiO<sub>2</sub> 系や Au/CeO<sub>2</sub> 系の触媒反応のメカニズムそのものは、完全には解明できていないが、金属／酸化物ヘテロ触媒の界面構造をこれだけの解像度で明らかにした例はない（国際会議での各種受賞、表 1）。この観察に基づく第一原理計算から、界面の stoichiometry（化学量論比）と雰囲気によるその制御が機能の鍵をにぎることが強く示唆された。次のステップとして、ガスの存在する雰囲気での電顕観察、現実的な界面モデルや周縁部モデルの分子吸着・反応パスの第一原理計算が進行中である。

以上の成果は、ユニット内外の触媒作成グループとの継続的な連携、緊密な情報交換により、課題や計画を有効に策定することで可能となったものである。

### 4.4 最近の各種受賞

以上のような研究活動に対して多くの賞が与えられている。表 1 に最近の一覧を示す。材料開発と緊密に連携した材料基礎解析の研究成果は多くの注目を集め、基礎科学的にも高い評価を得ていると言える。受賞理由は、①新

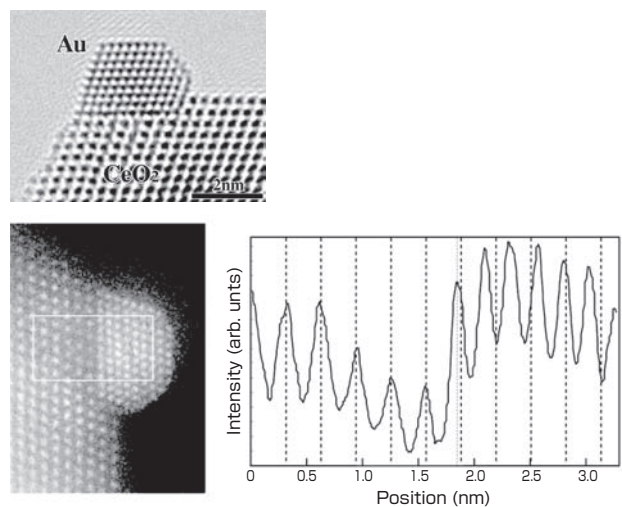


図 8 Au/CeO<sub>2</sub> 触媒の電子顕微鏡観察。上側の高分解能 TEM 像は、CeO<sub>2</sub> 上に接合した Au ナノ粒子。下側の像は、同じ構造を HAADF-STEM 観察したもの。界面に平行な各原子層に沿って原子像の強度を積分することで、原子層間隔が分析できる（下右図）。

規手法や高いレベルの基礎解析技術を築いたこと、②従来解明されていないエネルギー環境材料や金属/無機ナノヘテロ界面系の解明でフロンティアを拓いたこと、③基礎解析結果が材料開発や改良に活かされている、あるいはそれが大いに期待できること、などであろう。もちろん、純然たる基礎研究そのものではなく、開発に近いサイドでの成果や期待からの受賞と言える。

## 5 Discussionとまとめ

より一般的に、新材料開発という活動自体に未だに確固とした方法論や方策（王道）はないという事実があり、このことは、たいへん重いとと言える。デバイス開発の見地（第2種基礎研究）からは、様々な知見（第1種基礎研究の成果や第2種基礎研究での経験）を探り、試行錯誤で材料の開発や探索を進めざるを得ない。しかし、その過程（材料を様々に作ってみる過程）自体が、自然（物質）を相手にするため、往々にして誰も経験していない現象や謎にぶつかる。新規性の高い材料を目指す以上、これは当然のことである。その時に外部の誰かが（第1種基礎研究で）解明してくれるのを待つ、というわけにはいかない。開発者や開発者のグループで、現象を探りながら進めることが必要になる。従って、少なくとも、同じ研究組織で第1種基礎研究を併用する、そういう研究者と緊密に連携する、という方策をとるべきであり、これこそが、本格研究としての材料開発のあり方である。一方、第1種基礎研究に携わる研究者は、こうした連携活動を有効に行うためにも、解析手法自体を切磋琢磨し、新手法を開拓し、磨くと言う使命がある。飛躍的な材料開発を行うには、開発（第2種基礎研究）と解析（第1種基礎研究）の「分業」と「連携」を如何にバランスよく、有効に進めるか、ということである。

筆者らの経験は限られたものであり、問題点が全て解決されたわけではない。個人の才能に依存した面もある。現時点での教訓、意義は以下のようにまとめられる。第1に、開発グループと基礎解析グループが同じフロアや近い距離で日常的に情報交換しながら連携する組織体制、運営方針の重要性である。第2に、開発現場での最重要課題は、基礎科学的にも価値が高い新奇現象や学際的な現象に関するものが多い。開発現場と連携した基礎研究は基礎研究のレベルをむしろ上げる。もちろん、新しい解析技術の確立など、研究者側の一層の努力を必要とする。こうした展開は、新しい学問領域の創成（例えば、原子・電子レベルの電気化学、触媒化学）につながると言える。第3に、開発と基礎の共同は、開発サイドに新しい視点での材料設計や開発の方策、アイデアを提供する。もちろん、それが真に飛躍的な開発に活かされるには、引き続き様々な努力

も必要である。第4に、こうした材料開発と基礎解析の連携における継続的な経験と知識の蓄積・体系化、それを担う人材の育成は、研究機関として継承・発展されるべき「コア・コンピタンス」ではないか、と考えられる。

## 謝辞

本稿で紹介した研究例は、材料開発サイドの研究者と共同で行ったものである。特に、リチウムイオン電池について田淵光春氏、鹿野昌弘氏、辰巳国昭氏、燃料電池について安田和明氏（以上、産総研ユビキタスエネルギー研究部門）、金触媒について春田正毅教授（元産総研環境調和技術研究部門、現首都大学東京）、藤谷忠博氏（産総研環境化学技術研究部門）に感謝します。なお、リチウムイオン電池正極材料と燃料電池電極の研究についてはNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）、燃料電池電極の計算についてはJST（科学技術振興機構）、金触媒の研究については、科学研究費補助金およびJSTの支援を受けました。関係者、関係部局に感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] 境哲男, 小林哲彦 (監修) : ユビキタスエネルギーの最新技術, シーエムシー出版 (2006).
- [2] 小黒啓介: ユビキタスエネルギー技術の研究戦略, マテリアルインテグレーション, 21(2), 1 (2008).
- [3] M. Kohyama, S. Tanaka, K. Okazaki-Maeda and T. Akita: Theoretical studies of the atomic and electronic structure of nano-hetero metal/inorganic material interfaces in collaboration with electron microscopy observations, *Mater. Trans.*, 48, 675-683 (2007).
- [4] 香山正憲, 田中真悟, 前田一行, 秋田知樹, 田中孝治: 材料界面の原子配列と電子構造の第一原理計算: 電顕観察との連携によるアプローチ, *顕微鏡*, 41(3), 178-184 (2006).
- [5] 秋田知樹, 吉川純, 香山正憲: ユビキタスエネルギー材料の分析電子顕微鏡による構造解析, *マテリアルインテグレーション*, 21(2), 45-51 (2008).
- [6] M. Tabuchi, Y. Nabeshima, M. Shikano, K. Ado, H. Kageyama and K. Tatsumi: Optimizing chemical composition and preparation conditions for Fe-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  positive electrode material, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A638-648 (2007).
- [7] C. Colliex: New trends in STEM-based nano-EELS analysis, *J. Electron Microsc.*, 45, 44-50 (1996).
- [8] J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Fe-rich and Mn-rich nanodomains in  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 054103 (2007).
- [9] J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Coexistence of layered and cubic rocksalt structures with a common oxygen sub-lattice in  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  particles: A transmission electron microscopy study, *J. Appl. Phys.*, 103, 104911 (2008).
- [10] J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Real-space observation of Li extraction/insertion in  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  positive electrode material for Li-ion batteries, *Electrochem.*



- Solid-State Lett.*, 11, A183-A186 (2008).
- [11] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda and Y. Miyazaki: Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, *J. Power Sources*, 130, 42-49 (2004).
- [12] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Z. Siroma: Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 746-752 (2006).
- [13] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama and K. Yasuda: Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly, *J. Power Sources*, 159, 461-467 (2006).
- [14] K. Okazaki, S. Yamakawa, R. Morikawa, T. Akita, S. Tanaka and M. Kohyama: Simulation of growth process of Pt-particle - first-principles calculations, *J. Physics: Conference Series*, 100, 72044 (2008).
- [15] S. Yamakawa, K. Okazaki, M. Kohyama and S. Hyodo: Phase-field model for deposition of platinum nanoparticle on graphite, *J. Physics: Conference Series*, 100, 72042 (2008).
- [16] M. Haruta: Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today*, 36, 153-166 (1997).
- [17] K. Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta and M. Kohyama: Electronic structures of Au supported on TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. A*, 291, 45-54 (2005).
- [18] T. Okazawa, M. Fujiwara, T. Nishimura, T. Akita, M. Kohyama and Y. Kido: Growth mode and electronic structure of Au nano-clusters on NiO(001) and TiO<sub>2</sub>(110), *Surf. Sci.*, 600, 1331-1338 (2006).
- [19] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama and M. Haruta: Analytical TEM observation of Au nanoparticles on cerium oxide, *Catal. Today*, 117, 62-68 (2006).
- [20] T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama and M. Haruta: Analytical TEM study on structural changes of Au particles on cerium oxide using a heating holder, *Catal. Today*, 122, 233-238 (2007).
- [21] T. Akita, K. Tanaka and M. Kohyama: TEM and HAADF-STEM study of the structure of Au nanoparticles on CeO<sub>2</sub>, *J. Mater. Sci.*, 43, 3917-3922 (2008).

## 執筆者略歴

香山 正憲 (こうやま まさのり)

1985年東京大学大学院工学系研究科金属材料学専攻博士課程中退。同年工業技術院大阪工業技術試験所(現産業技術総合研究所)入所。1992年工学博士(東京大学)。2001年産総研生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ長、2004年産総研ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ長、上席研究員。2001年日本金属学会功績賞、2004年英国物理学会 Fellow。金属/無機界面の第一原理計算や第一原理計算プログラムの開発、電顕観察との連携技術の研究に従事。本論文では全体の研究方向の議論や研究計画・結果の議論を先導した。

秋田 知樹 (あきた ともしき)

1998年大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了(博士(工学))。同年大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)特別研究員、1999年大阪工業技術研究所入所。2001年産総研生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ、2004年ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ主任研究員。分析電子顕微鏡法による機能材料(金属/無機ヘテロ触媒、燃料電池、リチウムイオン電池等)の構造解析に関する研究に従事。

本論文では主に電顕観察を担当した。

田中 真悟 (たなか しんご)

1998年大阪府立大学大学院理学系研究科物質科学専攻博士課程修了(博士(理学))。同年大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)入所。2001年産総研生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ、2004年ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ研究員。専門は、第一原理計算など計算材料科学。主として金属/無機ヘテロ界面(金属/セラミックス界面、ヘテロ触媒等)の第一原理計算、第一原理計算プログラムの開発等に従事。本論文では金/酸化物界面の第一原理計算を担当した。

前田 泰 (まえだ やすし)

2000年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了(博士(理学))。同年大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)入所。2001年産総研生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ、2007年ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ研究員。主として走査プローブ顕微鏡によるナノヘテロ触媒や機能材料の表面構造、電子状態の解析に従事。本論文では金/無機系の走査プローブ顕微鏡観察を担当した。

田中 孝治 (たなか こうじ)

1991年東京大学大学院工学系研究科金属材料学専攻博士課程修了(工学博士)。同年日本学術振興会海外特別研究員。1994年大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)入所。2001年産総研生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ、2004年ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ主任研究員。主として、電子顕微鏡による構造解析、材料評価に従事。材料組織と材料物性の相関を明らかにし、材料設計理論を構築することに力点を置いている。本論文では電顕観察の各種サポートを担当した。

岡崎 一行 (おかざき かずゆき)

2000年大阪府立大学大学院理学系研究科物質科学専攻博士課程修了(博士(理学))。同年JST重点研究支援協力員として大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)に赴任。2005年より、JST-CREST研究員として産総研ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループに所属。2008年より、大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻特任講師。この間、第一原理計算による貴金属/無機化合物系(金触媒や燃料電池電極触媒)の表面・界面の原子・電子構造と反応特性の研究に従事。本論文では金/酸化物界面や白金/炭素界面の第一原理計算を担当した。

吉川 純 (きかわ じゅん)

2006年大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了(博士(理学))。同年産総研特別研究員として、ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループに所属。2008年10月より、大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻助教。分析電子顕微鏡によるリチウムイオン電池材料やナノ構造体の研究に従事。本論文ではリチウムイオン電池正極材料の電顕観察を担当した。

## 査読者との議論

### 議論1 マネージメントへの期待について

質問・コメント(五十嵐 一男)

本論文では、同じ研究ユニット内に開発(第2種基礎研究)と解析(第1種基礎研究)に関わるグループ(人材)を配置し、それらの中で「分業」と「連携」をバランスよく、有効に進めることによって飛躍的な材料開発を行うことが可能と述べられていますが、1つの考え方として賛意を表します。これに関連して1つご意見を伺います。本論文の場合、ユニットの総意の下でなされたことと理解していますが、総意を形成するため組織を統括している長の役割も重要であると考えます。そ



ここで、総意を形成するにあたり一般的に組織の長にどのようなマネージメントを期待しますか。

回答（香山 正憲）

我々のユニットでは、当初より、「開発」と「基礎解析」を有効に連携させ、飛躍的な研究の進展を図ること、そのための方法論を確立することを目標の1つに掲げています。これは、ユニット長の意向でもあり、ユニット設計に当たって多くのメンバーで議論し、挑戦的で意義のある課題と捕らえてきました。第3章のはじめに議論しているように、「開発」と「解析」の連携には、①両者の研究のベースや位相がしばしば合わない、②実際の複雑な材料の解析は必ずしも容易ではなく、粘り強い努力が必要となる、③両者の研究者の価値観、問題意識にずれがあるなど、阻害要因があります。そうした事情を組織の長が理解し、研究者の困難や悩みに耳を傾け、辛抱強く支援すること、連携を成功させることの意義を鼓舞すること、などが望ましいと考えます。

## 議論2 新材料を開発するための理想的な組織・体制について

質問・コメント（村山 宣光）

材料探索からモジュール化までを視野に入れたときの、理想的な組織・体制について、ご意見をいただけないでしょうか。論文では、評価・解析グループと材料開発グループが同じ場所で研究を進めることの有効性を指摘されていますが、一方で、インターネット等を活用した距離を感じさせない研究も可能になっています。例えば、著者が所属されている産総研内の組織・体制、さらには大学、産総研のような研究独法、企業の連携において、理想的な組織・体制についてご意見をお聞かせください。

回答（香山 正憲）

一般的には、必ずしも同じ研究場所で共同研究をしなくても、様々な手段を通じて、有効な連携を実現させることは可能と考えます。また、研究課題の性質といますか、長期的に掘り下げた研究の場合には、開発と基礎が別々の場所で研究を進め、適宜共同の討議を進める、という形でよいと考えます。実際、我々もその種の共同も進めてい

ます。ただ、より緊急の集中した問題解決の取り組みや、研究組織として、本格研究を有効に遂行するという見地からは、当ユニットのような開発と解析の両者が日常的に連携できる組織の利点は大きいと考えます。例えば、上記の連携の阻害要因は、同じユニットでの日常的な議論を通じて、より緩和しやすくなります。また、特に基礎解析側にいえることですが、従来の狭い枠に安住しないで、開発側の技術的、社会的な要請に応じて、新しい課題やより困難な課題に挑戦しようとする意欲は、同じ研究組織で目的を共有し、「本格研究の一翼を担う」という高い使命感があってこそ、生まれてくるものです。

## 議論3 計測産業との連携について

質問・コメント（村山 宣光）

評価・解析の研究は材料開発に大きく貢献するという点は、本論文でよく理解できました。さらに、評価・解析の研究は、新しい計測技術や計測装置の開発を促し、計測産業の発展に貢献すると思います。この点について、ご意見をお聞かせください。

回答（香山 正憲）

計測技術や計測装置の開発は、材料開発の現場と結びつくことで、より促進されるといえます。今回紹介したリチウムイオン電池の正極材料の研究では、我々はリチウムイオン濃度の実空間観察技術を独自に開発しました。また、様々な触媒研究では、ガスを導入した触媒反応の「実環境下その場観察」技術開発の現場とも関わっています。もちろん、計測装置の開発自体を我々がメインで行うことはできませんが、他の研究グループや企業との共同の形で、計測装置開発への展開も考えています。

計測技術や装置を開発している企業も、実際に装置を使用する技術者や研究者が現場で扱っている物質・材料の複雑な現象を熟知しないと、優れた開発は行えません。特に原子・電子レベルの計測・評価など、高度化するほど、この傾向は強くなります。この点で、当産総研においても、材料開発やエネルギー環境技術開発の現場と、基礎解析や計測評価の研究グループとの間の研究交流や人材交流は、極めて有益と考えます。