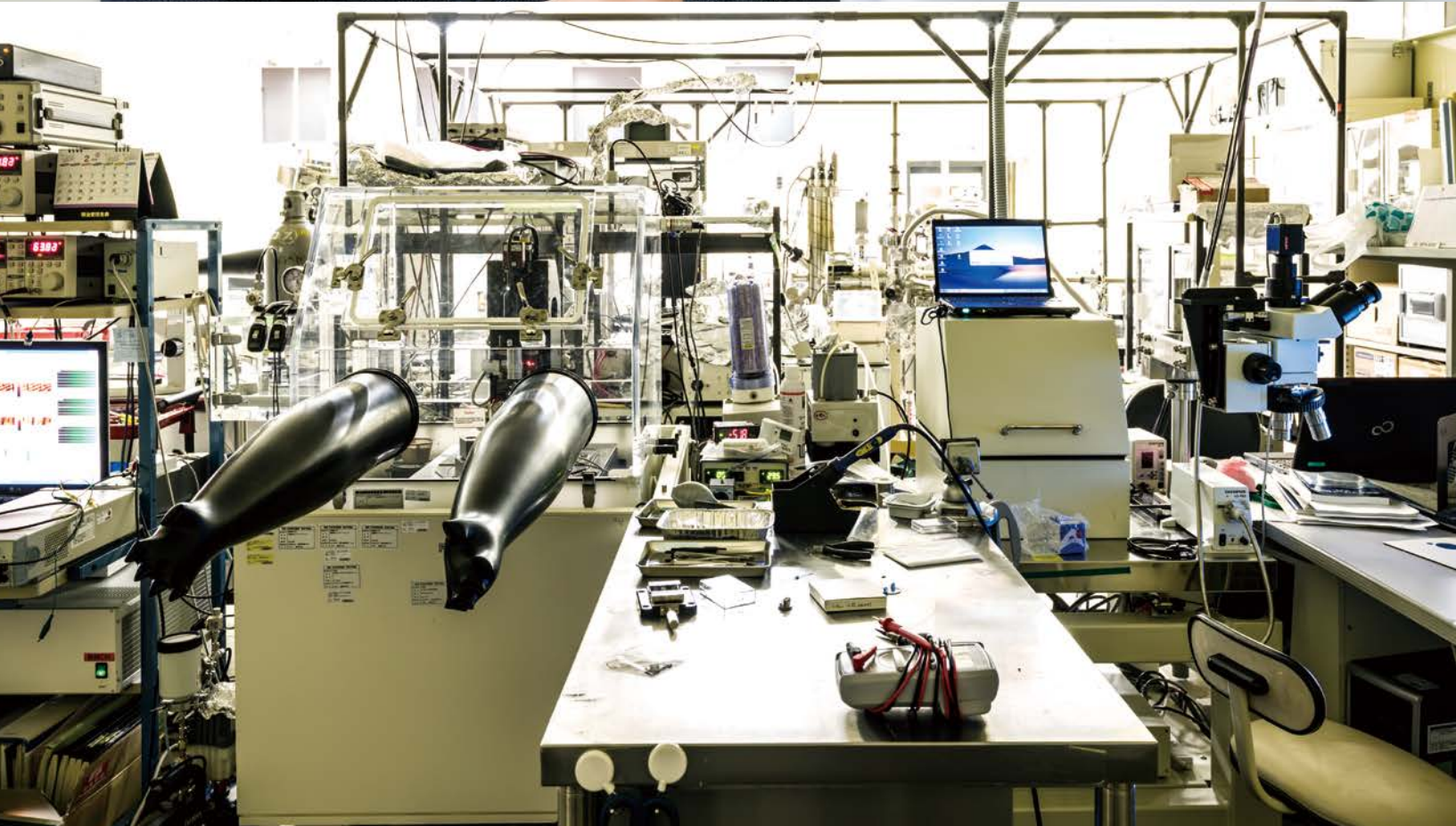




実働環境下で材料を観る
「オペラランド計測」

真の現場に 迫る

先端材料解析研究拠点



先端材料解析研究拠点

真の現場に

実働環境下で材料を観る「オペランド計測」

NIMS NOW

02

2018 No.3

電池性能を保持させたまま部分的に切り出した「ペロブスカイト太陽電池」に電極を取り付け、光を照射しながら電池動作中の電位分布を計測している様子（詳細はp10参照）

迫れ

原子1つ1つまで子細に観ることを追い求め、
超高真空、極低温、試料の薄膜化など理想的な観察条件を突きつめていくことで
これまで、電子顕微鏡などを使った高分解能の計測解析技術が生み出されてきた。

しかし、実際に材料が活躍する環境はどうだろう。
大気などのガス中、あるいは液中かもしれない。
低温や高温、高磁場など、置かれる環境はさまざまだ。
そうした環境下だからこそ起こる化学反応や、
デバイスとして電流を流してはじめて見えてくる現象がある。

私たちは今、そういった現実的な現象そのものを観て、解明すべき局面にいる。
省エネルギー社会に向け、蓄電池の高出力化を阻む課題の克服や、
物質の能力を最大限に生かした材料をいち早く開発するには、
材料の“本当の実力”を見極めなければならないからだ。

だからこそ、実際に動作中の材料を計測する「オペランド(実働環境)計測」が脚光を浴びている。
NIMS 先端材料解析研究拠点では、計測装置や試料作製プロセスに独自の工夫を凝らし、
充放電中の電池内部の状態や、触媒反応中の原子の動きを明らかにする取り組みが進行中だ。
進化しつづける「オペランド計測」に迫る。

今、何をみるべきか。

実働環境下で、物質・材料を原子・分子レベルで観察しようという「オペランド計測」。この新たな計測技術の開発に取り組んでいるNIMS 先端材料解析研究拠点の藤田大介拠点長と、2017年に世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の研究拠点に採択され、細胞の観察を通して、生命現象の解明に取り組んでいる金沢大学 ナノ生命科学研究所(NanoLSI)の福間剛士所長が、ニーズが高まるオペランド計測の重要性について語り合った。

顕微鏡による 高い計測技術で 世界のトップを走ってきた NIMS

藤田 革新的な物質・材料の開発には、今や構造をナノメートル (nm) レベルで制御する必要があります。それには、構造をナノレベルで計測 (観察) できる高性能な計測装置が不可欠です。透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型プローブ顕微鏡 (SPM)。そうした装置の分解能と感度を高め、最先端の計測装置の開発に取り組んできました。

福間 TEM や SPM はこの十数年で性能が急速に向上し、物質・材料開発には欠かせない存在になっていますね。特に藤田さんは、長年、SPM に関する計測技術の開発に取り組んでこられました。

藤田 NIMS の前身である金属材料技術研究所時代からですから、もう 20 年以上になります。金属材料技術研究所では、SPM の一種である走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM)

福間剛士

金沢大学
ナノ生命科学研究所 (NanoLSI) 所長



未踏に踏みこむ計測解析技術

に関する計測技術の研究開発を始めました。そんな中、2001年頃に、米国でナノテクノロジーブームが起り、ナノレベルで物質・材料の構造を制御して新たな機能を発現させようという研究が活発

化しました。このような動きを追い風に、NIMSでも計測技術に特化した拠点を作ろうということになり、2005年に「ナノ計測センター」を創設し、現在の「先端材料解析研究拠点」に至っているとい

うわけです。本拠点では、NIMS内の計測装置だけでなく、J-PARCなど大型実験施設の計測技術と相互補完しながら、物質・材料の研究開発を推進してきました。

福間 私は、AFMに関する計測技術の研究を2000年頃にスタートしましたが、藤田さんをはじめとした方々が日本の計測技術の素地を着実に築いてこられた中、ナノテクノロジーブームを迎え、そこに一気にスポットライトが当たったような印象を受けたことを覚えています。

NIMSの大きな研究成果の1つには、2007年に発表された、結晶中の原子の列（原子コラム）を元素別に可視化するという世界初の技術がありますよね。

藤田 これは、走査透過型電子顕微鏡（STEM）と電子エネルギー損失分光法（EELS）を組み合わせた技術で、「STEM-EELS」と呼んでいます。英国科学雑誌『Nature』に掲載され、世界中から注目を浴びました。ほかにも、世界最高の分解能で磁気構造を可視化する技術の開発など、さまざまな成果を上げてきました。

実働環境下での
物質・材料の働きや
生命現象を観察したい

藤田 しかし、計測技術が発展を遂げ

藤田 大介

物質・材料研究機構（NIMS）
先端材料解析研究拠点 拠点長／
技術開発・共用部門
微細構造解析プラットフォーム推進室 運営責任者



るにつれて、装置の分解能を高めて原子や分子が見えれば十分なのかということ、そうではないということが分かってきました。さらに最近では、物質・材料の性能を正しく評価するために、材料が実際に機能している状態での計測が求められています。そうした計測手法を「オペランド計測」と呼ぶわけですが、私たちの拠点は現在、そうした新たな計測技術の開発に注力しています。

福間 既存の TEM や SPM を利用した原子分解能計測技術の多くは、“超高真空”という理想的な環境での動作を前提としており、これでは、実働環境下での性能は評価できませんからね。

藤田 おっしゃる通りです。私自身は、長年にわたり、極低温や強磁場など極限環境下での物質・材料がもつ特性を、計測技術を使って明らかにするという研究が中心でした。✓

るニーズの高まりは、現在、福間さんが尽力されている生命科学の分野においても、同様ではないでしょうか。

福間 おっしゃる通りです。生命科学の分野では、2003年に「ヒトゲノム計画」が完了しましたが、ヒトのゲノムがすべて解読されたからといって、生命現象の仕組みが完全に理解できるわけではないということが分かり、「ポストゲノム」の時代に突入しました。それに伴い、タンパク質などの生体分子の働きをナノレベルで液中計測したいというニーズが一気に高まってきました。

オペランド計測という言葉は元々、材料・デバイスの✓

扱われましたね。金沢大学には、STM や AFM の研究者が数多くいらっしゃいます。

私は計測技術に関する先端的な研究拠点が WPI に選ばれたことを非常にうれしく思っています。これは日本の将来にとって大変明るいニュースではないでしょうか。欧米では、「計測技術がイノベーションを加速する」という認識が✓



手探りで製品を開発する時代は 終わりを迎つつある。

—— 福間剛士

しかし近年、次世代蓄電池や太陽電池、燃料電池など、超スマート社会を実現するための革新的な物質・材料の開発が求められる中、詳細なメカニズムに迫るためにオペランド計測は極めて重要です。

福間 これまで多くの製品が、「こうなっているに違いない」という仮説の下で開発されてきましたが、手探りで製品を開発する時代は終わりを迎つつあるというわけですね。

藤田 はい。例えば、リチウムイオン電池の場合、電極材料の劣化の原因がよく分かっておらず、劣化しない電極材料を開発するには、既存の材料の劣化のメカニズムを解明する必要があります。また、燃料電池などに使われる白金触媒に関しても、より安価な触媒に置き換えるには、触媒反応を詳細に観察する必要があります。そのためには、オペランド計測が不可欠です。

このような実環境下での計測に対す

分野の用語ですが、生命科学分野では、生体や細胞の中で直接計測するという意味の「in-vivo 計測」が最もそれに近い概念ですね。

私自身は元々、藤田さん同様、AFM などを使った計測技術が専門で、生命科学の研究者ではありません。しかし、2005年に、試料を液中で高分解能で計測できる「液中 AFM」を開発していたことから、徐々に生命科学の分野の方からお声がかかるようになった、というわけです。

藤田 2017年10月には、福間先生が所長を務める、金沢大学の「ナノ生命科学研究所 (NanoLSI)」が世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) に採

強く、国家レベルで巨額の投資が行われています。日本にも同様の認識が根付いてほしいと切に思います。

オペランド計測の役割は フローチャートの “矢印”の中身の解明

藤田 生命科学において、実働環境下

での計測の役割に関しては、どのようにとらえられていますか。

福間 例えば、ガン細胞の場合、どの遺伝子がどのような症状を引き起こしているのかなど、原因と結果に関しては研究が結構進んでいます。コンピューターのプログラミングでいうところのフローチャートを書くことはできるわけです。ところが、フローチャートの“矢印”の

藤田 物質・材料分野でもそうですが、「百聞は一見にしかず」と言われるように、見ることで、一瞬にして理解できることもありますし、長年の定説が覆ることもよくあることですよね。

福間 おっしゃる通りです。例えば、ナノ生命科学研究所の安藤敏夫先生は、世界に先駆けて液中でも計測できる高速 AFM を開発された方で、安藤先生が研究している「モータータンパク」の動き方には諸説あったのですが、実際に液中 AFM を使って観察したことで、すべての議論が解決しました。

藤田 材料科学の分野でも、オペラント計測によって

技術に関する「国際標準化」も、強く押し進めていかなければなりません。

福間 藤田さんは、長年にわたって計測技術に関する国際標準化に尽力されてきましたよね。

藤田 はい。計測技術の研究開発を本格的に開始した 1985 年頃から、国際標準化にも携わってきました。現在は、国際標準化機構 (ISO) の表面化学分析に関する専門委員会 TC201 で国内審議団体の委員長を務めています。

福間 国際標準を最初に押さえたところが、より多くの市場シェアを獲得しますから、国際標準化は極めて重要です。

日本は国際標準化に関する戦略が苦手で、これまで、国際標準を抑えた海外の企業に市場を奪われてしまい、恩恵に預かることができないという痛い経験を数多くしてきました。日本で多額の研究費を投じて、結果的に日本の利益に



「百聞は一見にしかず」と言うように、 見ることで、 長年の定説が覆ることもある。

——藤田大介

さまざまな知見が得られています。NIMS においては、現在、TEM の試料ホルダーを改良することで、酸素雰囲気中の燃料電池の白金触媒の様子を捉えたり (p8 参照)、電池材料を切り出して充放電しながら電位の情報を調べたりと (p10

つながらないという現状を残念に思っています。WPI では国際標準化に関する戦略をしっかりと練り、勝ち取っていきたいと思っています。

藤田 日本が国際標準化を押し進めるには、あらゆる機関の力を結集しなければなりません。NIMS はそのハブになりたいと思っています。特に、文部科学省が推進している「ナノテクノロジープラットフォーム」事業では、NIMS は全国の主たる研究機関や大学と連携して、最先端の計測技術を提供していますので、ぜひ活用していただければうれしいです。

福間 ありがとうございます。ナノ生命科学研究所は、バイオに特化した AFM、すなわち「バイオ AFM」という極めてニッチな分野が専門ですが、ここで培った技術は生命科学だけでなく、物質・材料の計測・評価にも応用可能です。NIMS とも何らかの形で協力し合っていきたいと思っています。

(文・山田久美)

部分で、実際に何が起きているのかについては誰も知らない。だから、矢印の向きを変更したくても変更することができないのです。ガン細胞の増殖を抑えたり、薬剤耐性の獲得を防止したりするには、矢印の部分で何が起きているかを知る必要があります。そのためには、液中 AFM を使った実働環境下での計測が不可欠です。

参照)、あらゆることが原子レベルで明らかになりつつあります。

日本発の計測技術を 国際標準にしたい

藤田 計測技術を高めていく一方で、その評価法を統一したり、世界規模で互換性を担保したりするためには、計測

透過型電子顕微鏡で 燃料電池での触媒の働きを捉える

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、物質・材料の構造を原子・分子レベルで計測することができる。通常、空間分解能が低下しないよう真空環境下で計測を行うが、橋本綾子主任研究員は、大気中や高温環境中など材料の実働環境でオペランド計測する手法を開発。燃料電池の触媒反応メカニズムの解明に取り組んでいる。



橋本綾子

先端材料解析研究拠点
実働環境計測技術開発グループ 主任研究員

真空中から、大気中へ

現在、原子・分子レベルで物質・材料の構造を計測できる電子顕微鏡として多用されている透過型電子顕微鏡 (TEM)。TEM は試料に電子線を照射して、透過してきた電子線を基に内部構造を計測している。そのため、酸素や窒素など大気中の分子によって電子線が散乱して空間分解能が低下しないように、これまでは、試料を高真空中に置いて計測してきた。しかし、物質・材料の性能を正しく評価するには、実働環境下で実際に起こっている現象を計測することが重要だ。

そこで橋本は、TEM を使って試料をオペランド計測できる手法の研究開発を手掛けている。

2つの計測方法をいっとこ取り

実は TEM を使って大気中の試料を計測する方法はすでに開発され、実用化もされている。それには、TEM 本体を改良する方法と、試料ホルダーと呼ばれる容器を使う方法の 2 通りがある。「しかし、それぞれの方法には一長一短があります。そこで、それぞれの“いっとこ取り”をした新たなやりかたの開発に取り組むことにしたのです」。橋本はこう振り返る。

TEM 本体を改良する方法としては、「差動排気法」がある。差動排気法では、試料の上下に小さな穴の開いたプレートを設置し、試料周りに空間を作る。そして、その空間内部に空気などのガスを導入すると、ガスは穴を通過して外部のポンプで排気されるが、試料周りの空間は外部よ

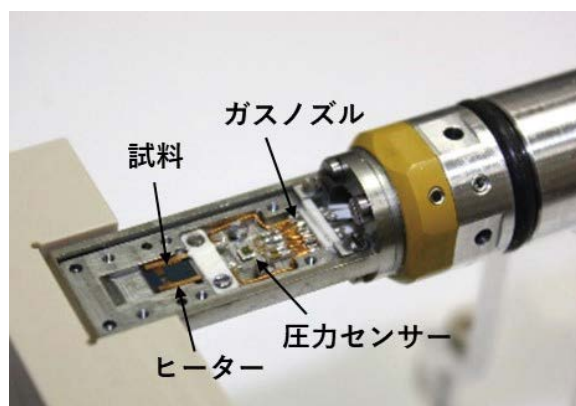
りも圧力を高く保つことができる。また、電子線もこの穴を通過する。

一方、試料ホルダーを使う方法では、電子線は通すが、ガスは通さない薄い膜を利用した「隔膜法」がよく用いられている。試料の上下に、この隔膜を取り付けて空間を作り、その内部をガスで充填し、真空状態の試料室に設置。通常通り、電子線を使って計測する。

「『差動排気法』は、TEM 本体に穴の開いたプレートや排気ポンプを追加するなど大幅な改良が必要なため、非常に高額になってしまうのが難点です。それに対し、試料ホルダーを使えばコストが低く抑えられます。しかし、試料ホルダーを使う『隔膜法』の場合、電子線は試料と隔膜の両方を透過しなければならず、その分、分解能が低下してしまうという弱



透過型電子顕微鏡 (TEM)
観察中のシステム全体と開発した試料ホルダー (左下)



試料ホルダー
開発した試料ホルダーの先端部分

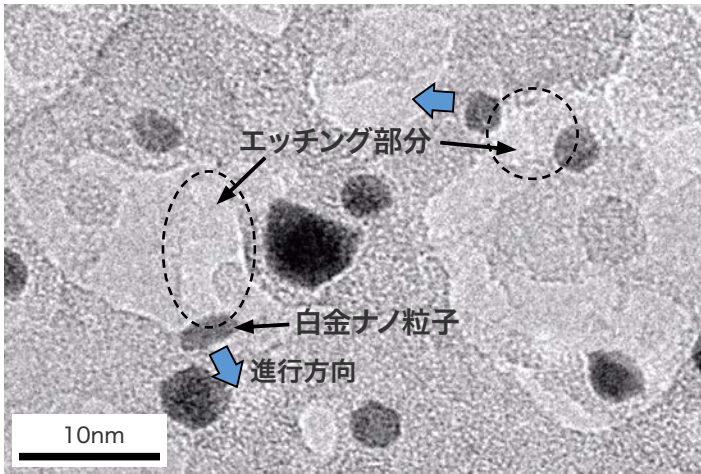


図1 600 °C、0.5 Pa空気雰囲気下でのグラファイトフレークのエッチングの様子。エッチング部はグラフェンが薄くなり、コントラストも明るくなっている。

点がありました」

そこで、橋本が取り組んだのは、試料ホルダーを使いつつ、差動排気法を採用した新たなシステムの開発だ。橋本は次のように説明する。

「試料ホルダーにおいて、試料を極小の穴の開いたプレートで挟み込み、差動排気効果により試料の周りの圧力を高くします。また、試料の近くには非常に小さなガス圧力センサーを配置し、ガス圧の変化に合わせて、導入するガス量を調整できる仕組みをつくりました」

橋本が工夫した点は、それだけではない。常温だけでなく高温環境下でも計測可能なように、ヒーターも装備したのだ。こうして、さまざまなガス雰囲気をつくり出し、加熱しながら、試料を高分解能でオペランド計測できる環境が整った。

「最も苦勞した点は、試料ホルダーのサイズです。レンズとレンズの間、わずか3mmの隙間に挿入するため、厚みを3mm未満に抑える必要がありました。この中にガスノズルやヒーター、配線を搭載するため、MEMSと呼ばれる微細加工技術を駆使しました。構想から完成までに3年ほどかかりましたが、実際にきれいな像が取れたときは、本当にうれしかったですね」。橋本は振り返る。

空气中で加熱することで触媒反応が見えた！

橋本が、この『ガス雰囲気加熱試料ホルダーシステム』によるオペランド計測でとらえた現象の1つに、燃料電池電極の

白金触媒反応がある。

炭素材料の1つであるグラファイトの上に白金ナノ粒子を乗せた試料を、空气中で加熱しながら計測してみたところ、炭素表面が白金によって削り取られていく(エッチングされていく)様子をとらえることに成功した(図1)。

「この計測では、白金が触媒となって炭素分子を酸化させ、気体として吹き飛ばしていく様子が観察できました。さらに、温度を上げていくと反応が促進され、エッチングが早く進むことも確認できました。今後は、温度やガス種、圧力などの影響を探っていく、白金触媒の反応メカニズム、グラファイトの分解メカニズムの解明に役立てていく計画です。そうすることで、燃料電池触媒の最適化や、白金に代わる革新的な触媒の探索に貢献していきたいと思っています」と橋本。

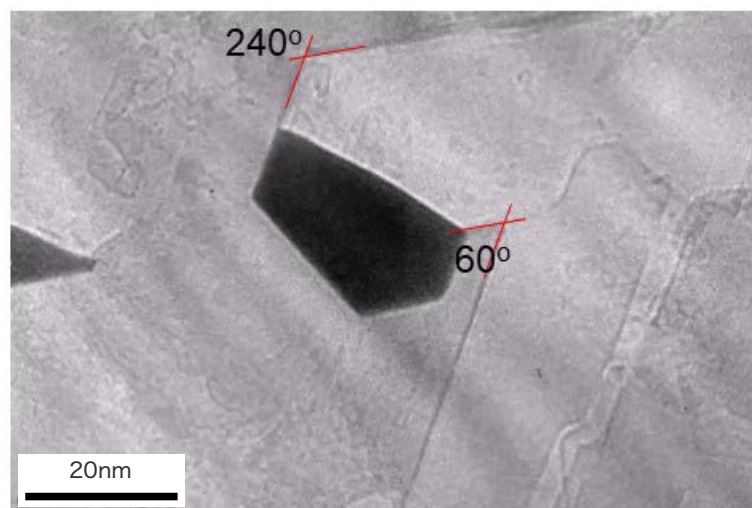


図2 700 °C、0.3 Pa酸素雰囲気下でのCVDグラフェンのエッチングの様子。撮影：秋元 創(筑波大学)

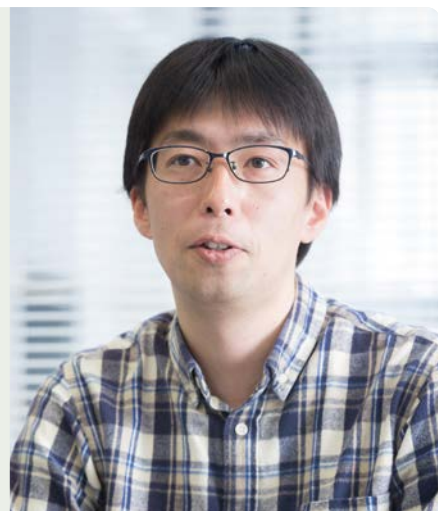
また、この計測の成果は、「グラフェンナリボン」の製造技術の開発につながる可能性を持っているという。グラフェンナリボンとは、炭素分子の一種で、非常に導電性の高いグラフェンが、細長いリボン状になったものことだ。エッジ部分の構造の違いによって、金属の性質を示すものと、半導体の性質を示すものとに分かれることが知られている。その製造方法が確立すれば電子デバイスとして活用が見込まれることから、近年、注目度が高まっている。

「当初は、試料表面がアモルファスの炭素成分に覆われ、エッチングとグラフェン結晶性との関係をとらえることはできませんでした。そこで、現在は、化学気相成長(CVD)法と呼ばれる方法で合成したきれいなグラフェンとスパッタリング法によって分散したナノ粒子を使ったオペランド計測に取り組んでいるところです。その結果、白金触媒がグラフェンの結晶に沿ってエッチングしていることがわかってきました(図2)」

さらに、2017年には、科学技術振興機構(JST)のさきがけ「革新的触媒の科学と創製」領域への参画が決まり、ここで開発したホルダーのノウハウを生かし、メタンからメタノールを合成する際の触媒の反応プロセスのオペランド計測にも挑戦するなど、活躍の場をますます広げ続けている。「今後もTEMによるオペランド計測を通して、革新的な触媒の創製を支援していきたいと思っています」(文・山田久美)

走査型プローブ顕微鏡で 動作中の電池内部の変化を追う

さまざまな次世代蓄電池や太陽電池の研究開発が進められている中、さらなる性能の向上を図るには、実働環境でデバイスの挙動を評価し、動作原理を深く理解することが不可欠だ。そこで、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を使い、全固体リチウムイオン二次電池やペロブスカイト太陽電池のオペランド計測手法開発に取り組んでいるのが、石田暢之主任研究員だ。



石田暢之

先端材料解析研究拠点
表面物性計測グループ 主任研究員

全固体電池が抱える 課題の根源を求めて

現在、世界中で研究開発が進められている次世代蓄電池。その中で、実用化に最も近いとされるのが、「全固体リチウムイオン二次電池 (全固体電池)」だ。NIMS でも長年にわたり、研究開発が進められてきた。

現在広く使われているリチウムイオン二次電池が、電解質に燃えやすい液体を用いているのに対し、全固体電池では固体を用いているため、安全性の向上が見込める。しかし、その反面、固体であるがゆえに、正極と電解質との界面でリチウムイオンが流れにくく、高い出力密度が出せないという大きな課題を抱えている。「リチウムイオンが流れにくい、つまり、伝導抵抗が高い最大の理由は、正極と

電解質との界面に、リチウムイオンがほとんど存在しない『空間電荷層』が発生するからだと考えられています。この説を立証するには、充放電中に空間電荷層が発生する様子や、空間電荷層の中での、リチウムイオン濃度の変化の様子を計測し、伝導抵抗との相関を調べることが有効です」と石田は解説する。そのためには、まず、電池が実際に動作している最中に計測する手法を確立しなければならぬ。

電池性能を保ったまま 電位分布計測が可能に

そこで石田は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一種、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を使った手法の開発に取り組んだ。KPFM は、プローブ (探

針) で試料の表面をなぞることで、試料表面の電位情報を得られるのが特徴だ。現在、数十ナノメートル (nm) の空間分解能、数十ミリボルト (mV) の電位分解能で、電位分布を計測できる。

電位分布を計測することにより、物質・材料中の電子やイオンの状態が分かることから、特に、電池材料の評価に有用だ。実際にこれまで、リチウムイオン二次電池の研究に活用されてきた。しかし、あくまで電極材料表面の計測などに留まっていた。

「これまで、電池性能を保った状態で内部電位を評価する手法は確立されていませんでした。そこで、まず試料作製法から検討をはじめの必要がありました」

全固体電池は、正極、電解質、負極の膜が積み重なった多層構造をしている。正極と電解質との界面の電位を計測

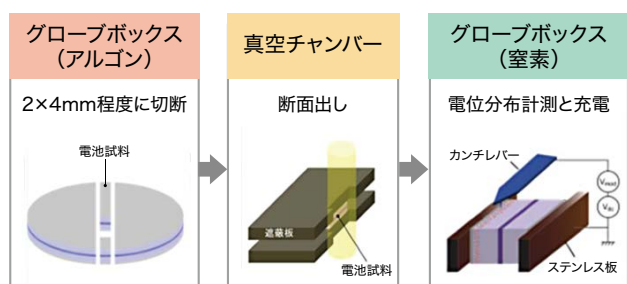
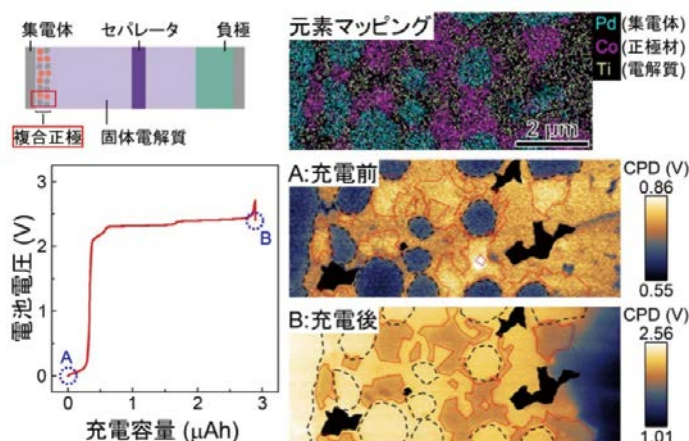


図1 正極、固体電解質、負極膜が積み重なった多層構造をしている全固体リチウムイオン二次電池。その切断から断面出し、KPFMによる電位計測までを全て、不活性ガス中や真空ガス中で行う。右は実際に、全固体電池の複合正極(リチウムイオンの移動度を高めるため、固体電解質と集電体が含まれる)について、充電前後の電位分布を計測した結果。CPDは探針と試料との仕事関数の差(接触電位差)を示す。これにより、充電前に比べて充電後の方が、リチウムイオン濃度が減少している領域が広がっていることや、充電状態が場所によって不均一であることが明らかとなった。



するには、この多層膜を切断して断面を露出する必要がある。しかし、大気中で試料を切り出したのでは、酸素や水と反応して、肝心の電池性能を失ってしまう。

そこで石田は、電池材料の切断からKPFMによる電位計測までをすべて、不活性ガス中や真空中で行うなど、試料の作製プロセスを工夫した。

そして2016年12月、電池性能を保った状態で、充電による正極材料と電解質界面近傍の電位分布の変化を、50nm以下の高い空間分解能で計測し、可視化することに成功した。その結果、正極材料中に存在する電解質では、充電によってリチウムイオン濃度が減少している領域が広がっていることや、充電状態が場所によって不均一であることが明らかになったのだ(図1)。

「今回は充電前と充電後に電位分布を計測し、その変化を可視化するに留まりましたが、今後さらにKPFMによる計測技術を発展させ、時間分解能を上げていくのが目標です。それにより、充放電中の電位分布変化をリアルタイムで計測し、性能向上のカギを握る『空間電荷層』が形成される様子を直接観察することにも挑戦したいと思っています。伝導抵抗の高さの起源が解明されればうれしいですね」

ペロブスカイト太陽電池の動作原理の謎に迫る

石田は、次世代太陽電池として研究開発が加速している「ペロブスカイト太陽電池」のKPFMによるオペランド計測にも取り組んでいる。

ペロブスカイト太陽電池は、従来の無機系太陽電池に比べて製造コストが低く、軽量でフレキシブルなデバイスができるかと期待されている。しかし、動作原理には未解明の部分がある。発電効率をさらに向上させるには、動作原理の解明が不可欠だ。

ペロブスカイト太陽電池は、光を吸収して正孔と電子を発生させるペロブスカイト層、正孔と電子をそれぞれ陽極と陰極に分別し、輸送するための正孔輸送層、電子輸送層によって構成されている。

正孔輸送層が p 型半導体、電子輸送

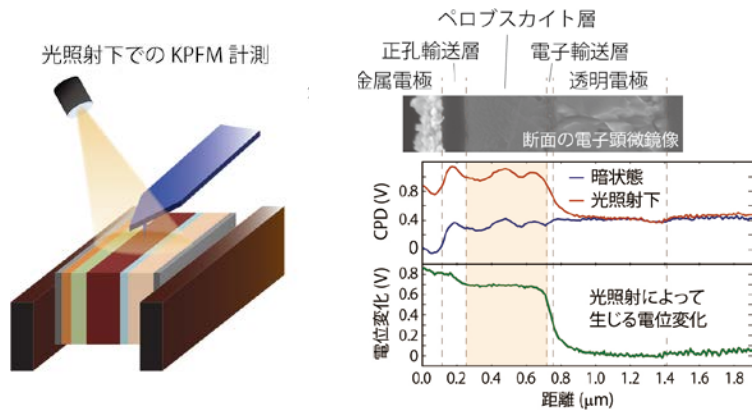


図2 ペロブスカイト太陽電池に光を照射しながらKPFM計測を行うことにより、太陽電池動作中のp-i-n接合の電位分布を計測した。その結果、光照射によってペロブスカイト層と電荷輸送層の界面で大きく電位が変化することが分かった。この結果は、太陽電池がp-i-n接合型ではなく、p-n接合型デバイスとして動作している可能性を示唆している。

層が n 型半導体の役割を果たしており、その間のペロブスカイト層 (i 層: 真性半導体) を挟んだ p-i-n 接合型と呼ばれる構造をしている。

「しかし、p-i-n 接合のどこで正孔と電子が分離 (電荷分離) しているのかなど、デバイスの動作原理を理解する上で重要なことがよく分かっていませんでした。そこで、太陽電池を切り出し、光を照射しながら試料内部の電位分布の変化を計測しようと考え、KPFM を使ったオペランド計測に取り組みました」

その結果、2017年6月に石田は、電荷分離が生じる場所が構造や材料の組成によって大きく変化することを明らかにした。また、ペロブスカイト層で電荷分離が生じる p-i-n 接合型ではなく、ペ

ロブスカイト層と電荷輸送層界面で電荷分離が強く生じる p-n 接合型太陽電池としてデバイスが動作している可能性を示した。

これにより、ペロブスカイト太陽電池のさらなる最適化や発電効率の向上が期待できる。

「KPFMの研究開発が始まったのは1990年代と歴史が浅く、実は最大でどれくらいの空間分解能と電位分解能を発揮できるかなど、まだきちんと検証されていないことが多くあります。そのため現在は、KPFM自体の性能評価と技術向上にも努めています。今後もKPFMを通して、物質・材料の研究開発を支援していきます」

(文・山田久美)



窒素ガスを充填すると共に、電池の電極取り付け作業や光の照射などを行うことが可能なKPFM計測装置をつくり上げた。(グローブボックス内部の様子はp2参照)

発想の転換が生んだ 中性子測定法

電子がもつ電荷の性質を利用してさまざまな機能が生み出されてきたが、最近、電子がもつもう1つの性質であるスピンの特殊な配列によって新奇な機能を発現する例が次々と報告されている。間宮広明主席研究員は、透過中性子によって物質のスピン配列を観測することに世界で初めて成功。極限環境や実働環境でも観測が可能のため、スピンを利用した新機能探索や材料開発が進むと期待されている。



間宮広明

先端材料解析研究拠点
中性子散乱グループ 主席研究員

磁性材料の常識が変わる

「電子のもつスピンの特殊な配列を利用して、これまでにない全く新しい機能をもつ材料やデバイスを実現しようという研究開発が、最近注目されています」と間宮は話し始めた。

スピンとは? 「分かりやすく言うと、電子などがもつ磁石としての性質」と間宮。スピンは、N極が上向きになる場合と、下向きになる場合がある。物質中のスピンのすべてが上向き、あるいはすべて下向きに揃っていれば、物質は全体として磁石として振る舞う。磁石は、古代から羅針盤に、産業革命以降は発電機やモーターに、近年では情報を記録するハードディスクなどに使われてきた。

一方で最近、上向きと下向きが交互に並ぶなどスピンの特殊なパターンで配列すると、新奇な機能を発現することが分かってきた。例えば、大幅な高密度化・

高速化が可能な磁気メモリや、従来の気体冷凍より大きな熱量を吸収可能な磁気冷凍素子などが報告されている。

「これまでは、磁石のスピンの向きがどのように並んでいるかを調べる必要はありませんでした。すべて同じ方向に揃っていることが分かっていますから。しかし、スピンの特殊な配列を利用した新機能をもつ材料やデバイスが注目されるようになり、スピン配列を調べる必要が出てきたのです」と間宮は解説する。

「スピン配列を調べる従来の方法にはいくつかの課題がありました。そこで私たちは、これまで誰もやっていない方法を試してみることにしました」

回折中性子を使わず スピン配列を見るには……

電子のスピン配列を調べるために使うのは、中性子だ。中性子は陽子と共に

原子核を構成し、原子核の周りを電子が回っている。電子はマイナス、陽子はプラスの電気を帯びている。一方、中性子は電気的に中性だが、磁石としての性質、スピンを持っている。そのため透過性に優れ、また中性子の波としての性質を使うと物質の電子スピンの配列を調べることができるのだ。

中性子ビームを試料に入射すると、中性子はスピン配列に応じて回折する。通常、回折してきた中性子を検出器で捉えてその強度を測定し、スピン配列についての情報を引き出す。しかし間宮は、「スピン配列によって回折角度が変わるので、取りこぼしのないように、試料の周りに検出器をいくつも設置する必要があります。一方で、新奇の機能を発現するスピン配列は、高圧や高温、低温、高磁場などで最初に見つかることも多いため、そうした極限環境で測定したい。それには、高圧セルや超伝

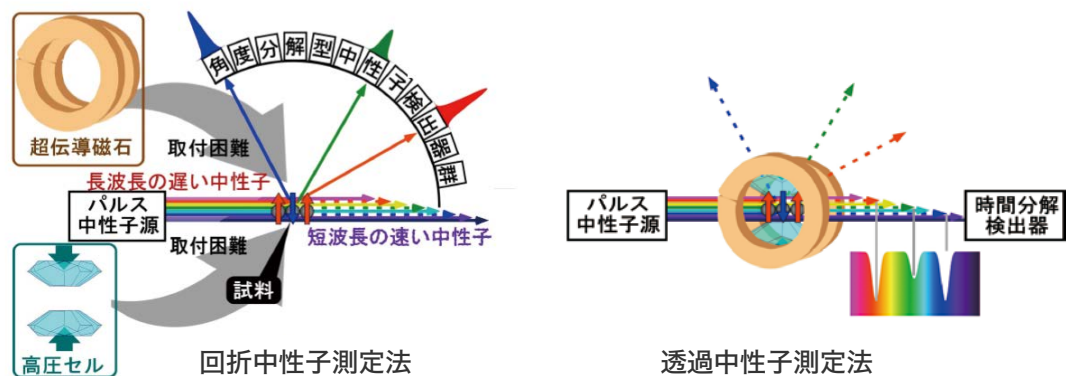


図1 左は、従来から行われている、スピン配列によって回折した中性子をたくさん検出器で測定する手法。回折中性子の進路に当たらないように周辺機器を配置することは難しい。右は、今回世界で初めて行った、試料を透過した中性子を測定する手法。周辺機器を配置する場所の自由度が高い。

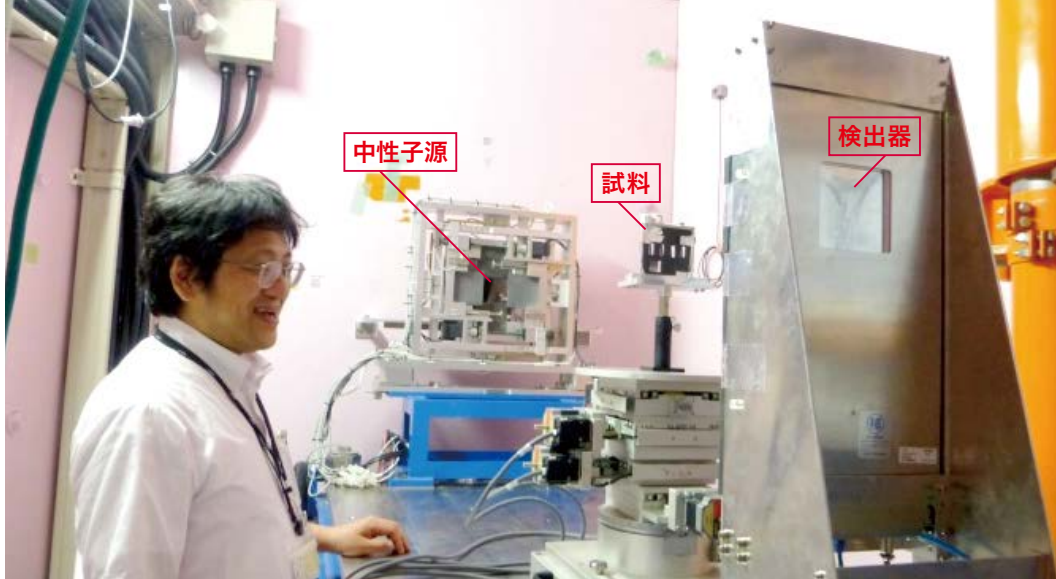
導磁石、高温炉や冷凍機などが必要ですが、そうした装置を中性子の進路を妨げない位置に配置することが難しいという問題がありました」と指摘する。「そこで私たちは、回折した中性子を観測するのをやめて、試料を透過してきた中性子だけをビーム源と試料とを結ぶ直線上に置いた一台の検出器で捉えることにしたのです」。それならば、中性子の進路の確保は針の孔一本分でよく、極限環境をつくる装置を試料の周りに自由に配置できる。

世界初！「目からうるこ」の スピン配列観測法

間宮は、大強度陽子加速器施設 J-PARC において、日本原子力研究開発機構の大場洋次郎研究員、及川健一研究主幹らと実験を行った。具体的には、パルス状の中性子ビームをニッケル酸化物に入射し、透過してきた中性子の強度と波長の関係を調べた。すると、特定の波長で中性子の透過強度が大きく減少していた。実験に用いたニッケル酸化物はあらかじめスピン配列が分かっているため、測定結果を検証できる。その結果、特定の波長における透過強度の減少はスピン配列によって回折されたためであり、透過中性子からスピン配列を推定できることが明らかになった。透過中性子の測定がスピン配列の観測に有効であることを示した画期的な成果である。

この成果を発表したところ、間宮はある研究者から「目からうるこだ」と言われた。

「試料に中性子ビームを当てると、回折した中性子の分量だけ透過中性子の強度が減少します。その情報からスピン配列が分かるのではないか、というのは単純な原理で、誰でも考えそうなことですよね。実際、何かを物質に当てて透過したもののスペクトルを調べるのは回折・散乱・反射したものを調べるのと同じくらい一般的な分析手法です。でも、私が調べた限りでは、スピン配列の観測に透過中性子を使ったという報告はありませんでした。世界初であり、この手法は中性子の利用を広める起爆



J-PARCにおける透過中性子の測定実験の様子。中性子ビームは奥から手前に向かって照射され、試料を透過してきた中性子を手前の検出器で捉える。

剤となる可能性をもっていると、私は思っています」

実働環境下での観測も可能に

中性子は、スピン配列を観察できるだけでなく、金属やコンクリート内部の状態を非破壊で検査できる、水素やリチウムなどの軽元素に対する感度が高い、といった特長があり、物質科学や生命科学の研究者、そして産業界からも注目されている。しかし現在、中性子を用いた実験を行うには J-PARC にあるような巨大な加速器が必要であり、利用機会が非常に限られている。そこで、国内の研究機関や大学で小型中性子源の開発が進められている。小型中性子源と、間宮らが開発した、たった1台の検出器を使う透過中性子の測定法を組み合わせることで、実験室に置けるコンパクトな装置が実現し、飛躍的に増えた実験機会によってスピンが生み出す新機能の研究が進展すると期待されている。

「透過中性子の測定には、極限環境をつ

くる装置を設置しやすいことやコンパクト化しやすいこと以外に、もう1つ大きな利点があります」と間宮は言う。例えば、新しい磁気デバイスの開発過程では、磁性体単体ではなくデバイスに組み込んで実際に動作している環境でスピン配列の状態をレントゲン写真のように写してみたいというオペランド計測の要請が出てくる。しかし従来の回折中性子を測定する方法では、隣から回折してきた中性子と進路が交差するので、たとえ中性子が透過力に優れていても計測は難しい。一方、透過中性子の測定の場合、進路が交差しないので、動作中のスピン配列のレントゲン撮影も夢ではない。

今回測定に用いた試料は、単結晶であり、スピン配列が観察しやすいパターンをもつことが知られているものだ。今後、透過中性子によって多様な物質や磁気デバイスをさまざまな環境・条件で測定し、この方法の可能性を明らかにしていく計画だ。

(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)

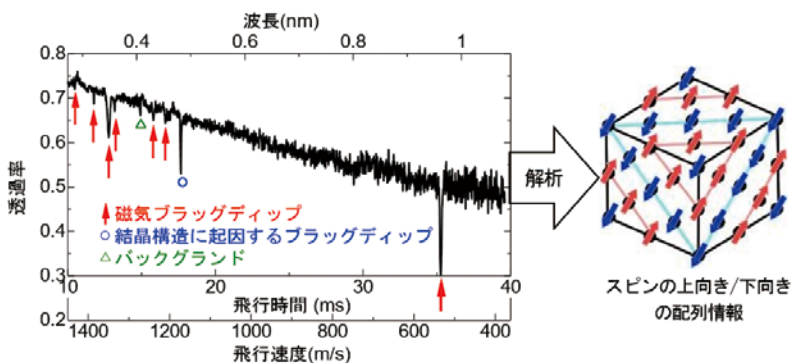


図2 ニッケル酸化物単結晶で計測した透過中性子。試料を透過してきた中性子の飛行時間、飛行速度、波長を計測する。特定の波長で中性子の透過率(強度)がくぼみ(ディップ)状に低下している(矢印)。この「磁気ブラッグディップ」を解析することで、スピンの配列を推定できる(右)。

水素透過型測定顕微鏡で 水素の道すじを明らかに

金属材料がもろく壊れやすくなる原因の1つに、材料中に水素が入り込むことで生じる「水素脆化」がある。しかし、その原理が分からないため、有効な対策が取れずにいた。そうした中、板倉明子グループリーダーらが開発した水素透過型測定顕微鏡が、水素脆化の原理解明の切り札として大きな注目を集めている。



板倉明子

先端材料解析研究拠点
表面物理計測グループ グループリーダー

水素は材料をもろくする

「水素の分布を見たかったのです」と板倉。金属材料が壊れる主な原因は腐食と水素脆化だと言われる。腐食は、酸素がついた跡である錆という変化が目に見え、その原理解明や対策も進んでいる。一方、水素脆化は目に見える変化がなく、研究も遅れ気味だ。しかし近い将来に到来すると考えられている水素エネルギー社会では、水素を貯蔵し輸送するためのタンクや配管が欠かせない。安全に水素を貯蔵し輸送するために、水素脆化の原理解明と水素脆化に強い材料の開発が差し迫った課題となっている。その解決には、水素が材料のどこから入り、どこを通りやすいかなど、まずは水素の分布を理解する必要があるのだ。

水素の分布を観察する手法は、いくつか開発されている。その1つが「銀デコ

レーション法」である。試料をシアン化銀カリウムの水溶液に浸けると、銀イオンが試料表面の水素原子と反応して銀原子として析出することから、試料表面の水素の分布が分かる。電子顕微鏡で観察しながら試料を上から削っていくことで試料内部の水素を検出可能な「エッチング法」もある。

従来の手法について板倉は、「どちらも、ある時点の水素分布しか分かりません。そこに水素が存在しないのは、たまたま移動した直後だったからかもしれないのです。また、銀粒子が析出したり試料を削ったりしてしまうため、試料は一度しか使えません」と指摘する。

「私は、同じ試料を繰り返し測定できるように非破壊で、かつ水素の通り道を網羅的に知るために時間を追って水素の分布を観察したいのです。それができる装置がなかったので、つくってしまいました」

軽い水素はすぐいなくなる。 ならば供給しながら見よう

板倉らは2016年、水素透過型測定顕微鏡装置の開発に成功した。ベースになっているのは、走査型電子顕微鏡(SEM)だ。電子線を試料表面に照射すると、二次電子が飛び出してくる。電子線で試料表面を走査しながら二次電子を検出することで、試料表面の状態が分かるSEM像が得られる。このとき試料表面に水素があると、電子線の照射によってイオン化されて飛び出してくる。電子や光を照射して分子や原子をその場から脱離させることを、電子遷移誘起脱離法(DIET法)という。SEMにイオン検出器を追加すれば、飛び出してきた水素イオンを捉え、水素の分布を画像化した「水素マップ」が得られる。SEM像と組み合わせれば、結晶粒や粒界と

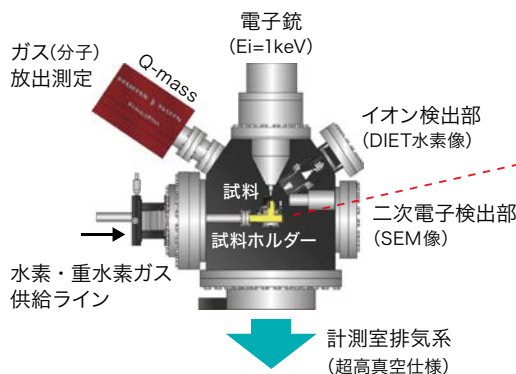


図1 水素透過型測定顕微鏡装置の模式図
水素を試料の下側から供給しながら、SEM像とDIET法による水素イオン像を撮る。

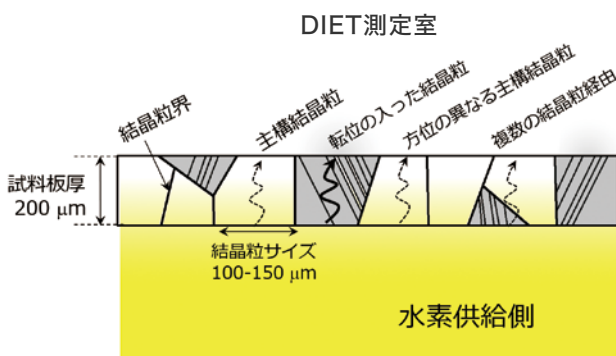


図2 薄板試料の構造と水素透過の模式図

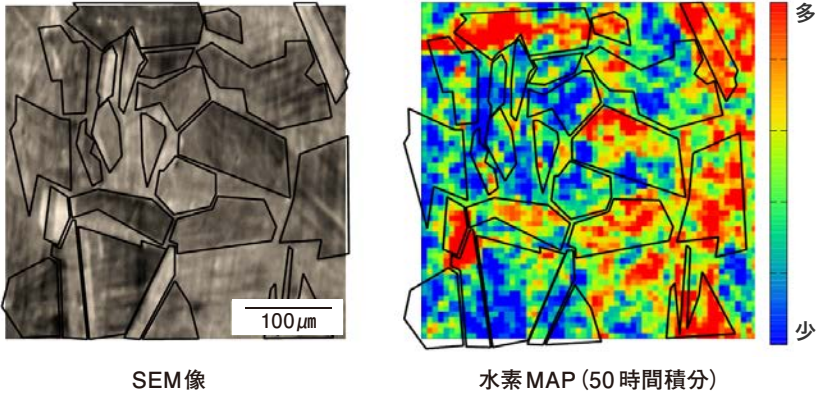


図3 ステンレス鋼薄板の測定例。左はSEM像、右は水素透過型測定顕微鏡装置で測定した水素分布。SEMで暗く見えるマルテンサイト(BCC)転位のある粒からの水素放出が多い。

の関係も解析可能だ。

実は、材料内にあらかじめ高温・高圧力で水素を注入しておき、表面に出てきた水素をDIET法で観察するという手法は、20年ほど前に開発されている。しかし、大きな問題があった。元素番号1番の水素は軽くて小さい。水素を高圧で注入しておいても、あっという間になくなってしまいうため、水素の抜けやすい材料や、入りにくい材料の測定はできなかったのだ。

そこで板倉は考えた。「水素がいなくなってしまうのならば、試料の下から水素を供給し続けられればいい」。そこで、SEMにイオン検出器を追加し、水素を供給する管を試料ステージまで挿入した。また、東邦大学の宮内直弥研究員(当時)らの協力で測定プログラムに大幅な改造を加えて完成したのが、水素透過型測定顕微鏡装置である(図1)。

水素の通り道が見えた

「水素透過型測定顕微鏡装置を用いると、水素が金属材料中のどういう結晶粒や粒界を透過しやすいかを特定できます」と板倉は解説する。金属材料は、結晶粒で構成されている。結晶粒には、結晶方位が異なるもの、転位と呼ばれる欠陥があるものなどがある。隣り合った結晶粒の組み合わせで、粒界の性質も異なる。その結果、結晶粒の種類や粒界の性質によって水素の透過しやすさは変わってくる(図2)。しかし、その差はわずかなため、水素をあらかじめ試料中に注入しておく従来の手法では違いを判別できなかった。

「私たちが開発した装置では、水素を試料の下側から供給し続け計測ができるので、透過量を積算することができます。また、透過の速度も正確に知ることができます。そのため、結晶粒や粒界によって水素が通りやすいところと通りにくいところの差がはっきり見えてきます」

板倉は、マルテンサイト(BCC)という転位を入れたステンレス鋼の薄板を用意し、測定してみた。SEM像ではBCC転位のある結晶粒は暗く見える。水素イオンの分布を見ると、BCC転位のある結晶粒からの水素放出が多いことが分かる(図3)。この結果は、BCC転位のある結晶粒は水素を透過しやすいことを意味する。また、水素はまず粒界を通過して少しずつ表面に出てくること、しばらくすると結晶粒を透過してくる水素が増えることも分かった。水素を供給しながら測定する手法でなければ、得られない結果だ。



作業性・汎用性が高くなるよう開発を進める。上の写真は、新たに開発した試料ホルダー。試料を置く箇所に二重にしたOリング(環状パッキン)を配し、Oリングの間を差動排気することで、試料交換の簡便さと超高真空保持を両立させた。右は共同研究中の筑波大学大学院1年岩澤智也さん。

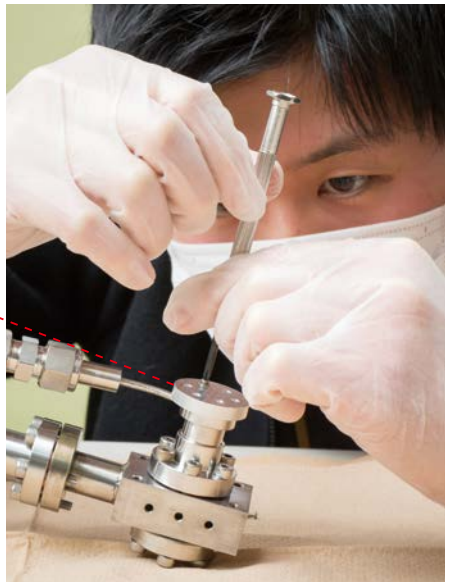
水素エネルギー社会を支える材料開発に貢献

板倉が、水素透過型測定顕微鏡装置について学会などで発表すると、次々と質問の手が挙がり、発表後にもたくさんの人に声を掛けられた。その多くが企業の研究者であり、業種はさまざまだ。「水素脆化で困っている人がこんなにあんなだ、と驚きました」と板倉は言う。水素エネルギー社会の到来を控え、これまで見ることが難しかった水素の分布を可視化できる水素透過型測定顕微鏡装置は、水素脆化の原理解明の切り札として期待されている。

さまざまな温度や圧力の条件下で測定できることも大きな特徴だ。それは、板倉が開発の際、強くこだわった点でもある。「私の専門は物理学です。物理学では、条件を系統的に変えて実験し、その変化から新しい法則を見つけることが重要です。それが可能な装置にしたかったのです」。温度や圧力、あるいは混合ガス、時間応答性など、測定条件を自在に変えるオペランド計測を行い、実際に材料が使用される環境条件で水素の分布を測定する。それは実用材料の開発において不可欠だ。

板倉は「結晶方位を同時に測定できる装置も追加し、水素脆化につながる現象をより詳細に解明していきたい」と意気込む。

(文・鈴木志乃/フォトンクリエイト)



きみが思っているより
科学はもっとおもしろい



CRISPR(クリスパー) ～世界が注目するゲノム編集技術～

文・えとりあきお
イラスト・岡田 文 (vision track)

ノーベル賞の利根川進先生から、「生物学上の最大の功績は何だと思う?」と聞かれて、とっさに私は「DNAの発見ではありませんか」と答えました。すると先生はこう言いました。「いや違うな。それはダーウィンの進化論だよ。人間が原始的な動物から進化してきたという考え方は、生物学にとって地球がひっくりかえるほど画期的なものだったからね」。

たしかに進化論は、生きものに対する考え方を根底からくつがえし、生物学という学問の礎を築き上げました。一方、DNAの発見が偉大な功績の1つであることもまた疑う余地がなく、それによって生物の基本的なしくみが明らかになってきました。すべての生物はDNA(遺伝子)を持っていて、それはRNAに伝えられてタンパク質をつくる。つまり、からだのすべてを形づくっていくというセントラル・ドグマが確立し、その先に、遺伝子操作やクローン動物の誕生など、生きものの世界を大きくくり動かす手段がつつぎに実現してきたのです。

こうしたできごとに勝るとも劣らぬ科学上の成果が、いま世界中の話題になっています。それは、CRISPR-Cas9(クリスパー・キャスナイン)という技術です。この技術は、遺伝子を思いのままに置きかえることができ

るもので、私たち人類を含むありとあらゆる生物の設計図であるゲノムを自由自在に書きかえることができるという特徴をもっています。

“CRISPR”とは、Clustered Regularly Interspaced Short Palindromic Repeatsの略で、「規則的な間隔をおいた短い回文のくり返し」という意味です。

遺伝子はDNA(デオキシリボ核酸)の二重らせんの上に、A、G、C、Tという4つの塩基が並んでいますが、実は、これらが短い回文構造になっていることを、当時大阪大学・微生物病研究所に在籍していた石野良純氏・中田篤男氏を中心とする研究チームが発見しました。1986年のことです。そして2002年、この特殊な塩基配列をオランダの研究チームが“CRISPR”と命名したのです。

このクリスパーの研究をすすめて、遺伝子編集を簡単に行えるような技術を高めようとしたのが、ジェニファー・ダウドナ教授とエマニュエル・シャルパンティエ博士です。

2人は2012年、クリスパーとその近くにあるキャス遺伝子群を使って遺伝子を自由に切断・編集する技術をあみだしました。短い回文のくり返しのあいだにはスペーサーとよばれる別の塩基配列があらわれます。このリピートとスペーサーからなるクリスパーを、

キャス遺伝子群が切断していくのです。

それまでにも、遺伝子の編集技術としてはZFN、TALENと呼ばれる方法が考えられていたのですが、CRISPR-Cas9は前者に比べて圧倒的に操作精度が高く、汎用性もあり、使いやすい技術といえます。

この技術を使って、すでに、角の生えない乳牛、メスしか生まない鶏、受粉しなくても実がなるトマト、肉量を増やしたマダイなどが実現しています。

この編集技術を人間に対して用いれば、私たちの背を高くしたり、顔や体を美しくしたり、知能や運動能力を高めたりすることもできるかもしれません。つまり、人間が人間自身を含めて動物や植物を思いのままにつくり変えることまでできるということです。核エネルギーが使い次第であるように、ともすれば悪意の技術にもなり得るのです。

人間が恣意的に、生まれてくる子供たちの姿かたち、さらには能力までも自由に設計できるとしたら……。また、特定の人や国が自分たちの利益のためにとんでもない生きものを創作するようになったとしたら……。ヒトが生命を操る技術は、どこまで許されるのか。私たちは重い問いの前に立たされています。

えとりあきお：1934年生まれ。科学ジャーナリスト。東京大学教養学部卒業後、日本教育テレビ(現テレビ朝日)、テレビ東京でプロデューサー・ディレクターとして主に科学番組の制作に携わったのち、『日経サイエンス』編集長に。日経サイエンス取締役、三田出版株式会社専務取締役、東京大学先端科学技術研究センター客員教授、日本科学技術振興財団理事等を歴任。



NIMS NOW vol.18 No.3 通巻170号 平成30年5月発行
国立研究開発法人 物質・材料研究機構



古紙配合率70%再生紙を使用しています



植物油インキを使用し印刷しています