

応用物理学会
多元系化合物・太陽電池研究会幹事会
話題提供

機能解明を目指す実環境下動的計測 の革新 ～次世代オペランド計測～

2021年3月11日

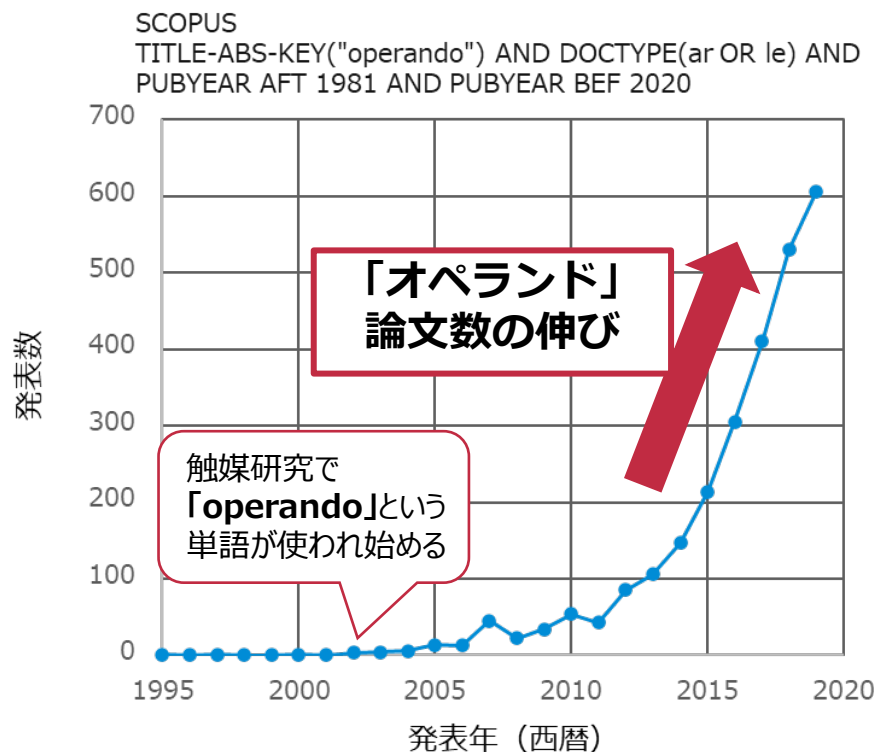
JST CRDS 特任フェロー
佐藤勝昭



国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター
Center for Research and Development Strategy Japan Science and Technology Agency

知っていますか：オペランド計測

「オペランド」をタイトルに含む論文数の推移



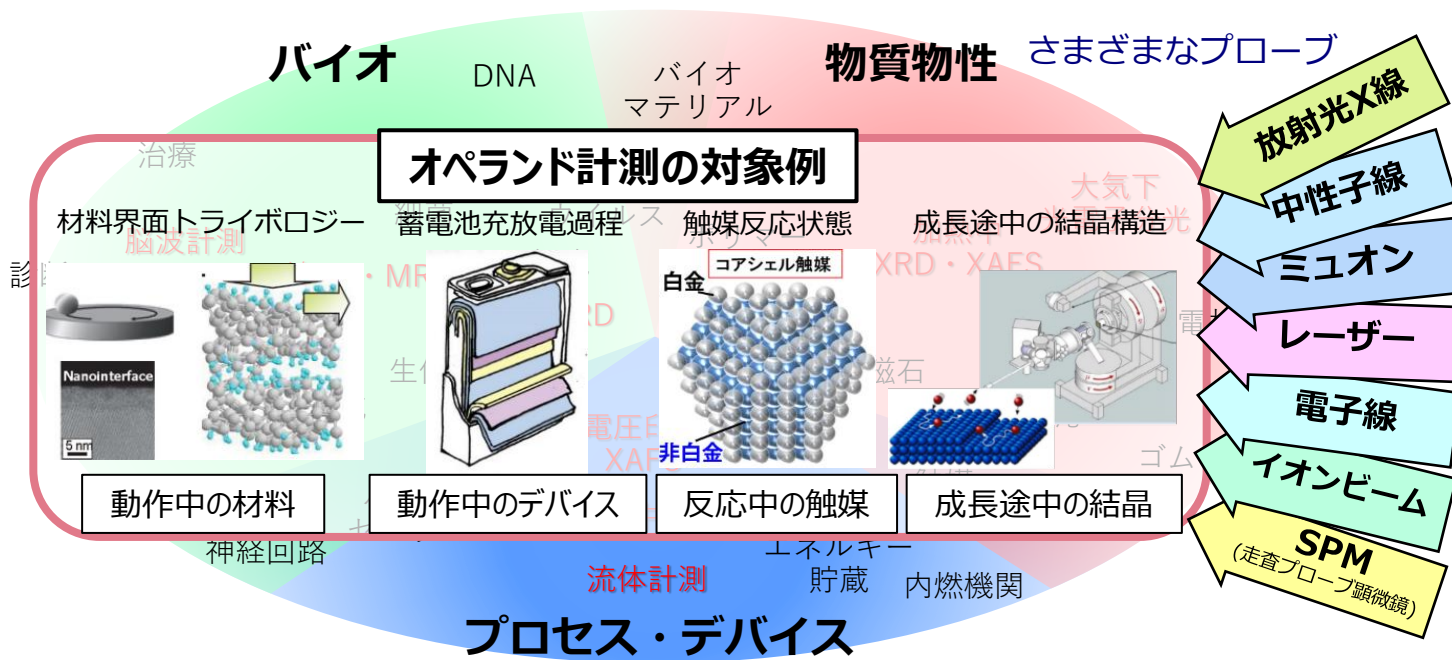
「オペランドOperando」という言葉はラテン語で“working”, “operating”という意味を持ち、2002年頃から触媒研究の分野で使われ始めた比較的新しい言葉です。

「オペランド計測」は、**真の動作条件下**で対象の**分光学的評価**と**機能の測定を同時に行う**手法と定義されています。(M.A. Bañares, Catalysis Today 100, 71 (2005).)

近年、エネルギー・環境問題の観点から、触媒材料や電池などエネルギーデバイスの新規開発や高度化が強く求められており、その中でも動作中の触媒やデバイスを直接観る「オペランド観測」が一大トレンドとなってきました。

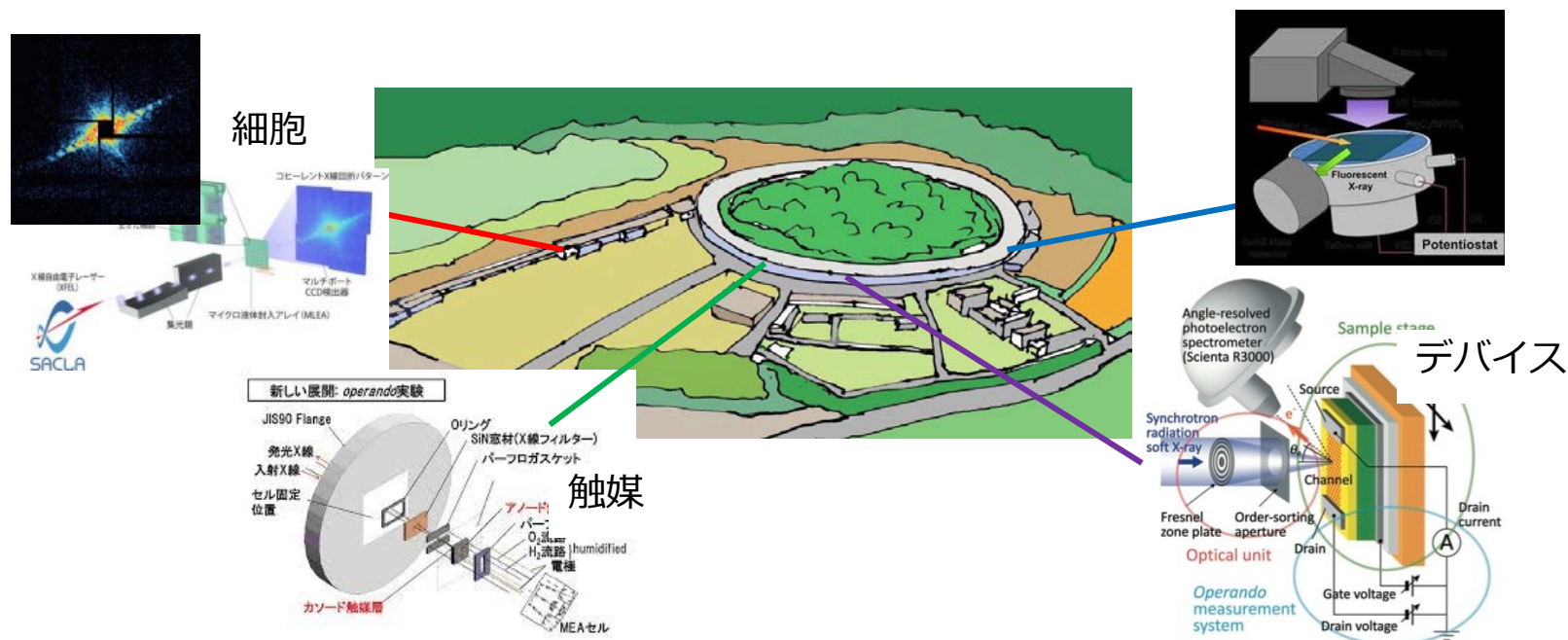
オペランド計測を可能にした計測の進化

- 計測の環境はこの数十年の間に非常に進化しました。
- 特に、X線自由電子レーザーを含む放射光施設でオペランド計測が急展開しました。
- さらに、オペランド計測は液中SPM、環境TEM、環境ラマンなど、放射光の外にも広がりつつあります。
- 物性科学から生物科学まで広範な分野において、光、電子顕微鏡、プローブ顕微鏡、放射光、中性子、陽電子、ミュオンなどを用いたオペランド計測の飛躍的進展を図るべき時期にきています。



放射光・X線

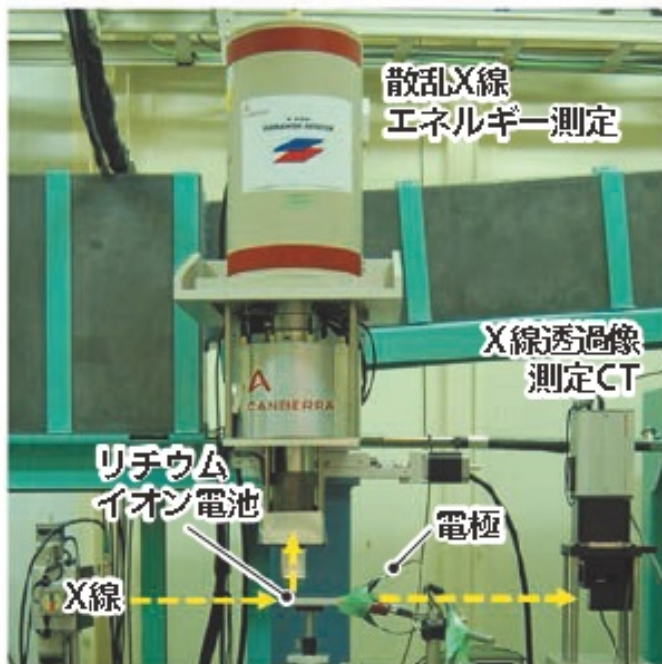
- 多くの場合、X線は観測対象とする動作状態に影響を及ぼさない点においてオペランド計測に適したプローブである。
- さらに、デバイスの機能を担う部位が表面に露出していることは稀であり、パッケージ内部の状態変化を捉える必要性からも、透過力の高いX線による解析が有効である。



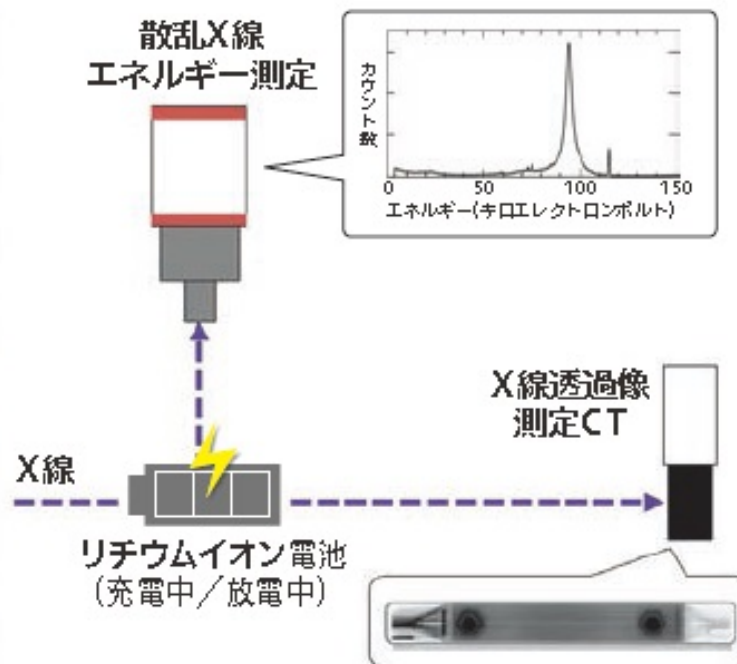
リチウム電池充放電時の放射光によるオペランド計測

リチウムイオン電池のオペランド計測の様子

- 電池に電極をつなぎ、放電中や充電中の電池内部の状態をリアルタイムで計測



図版提供: トヨタ自動車 山重寿夫氏



JST news June 2017,p12

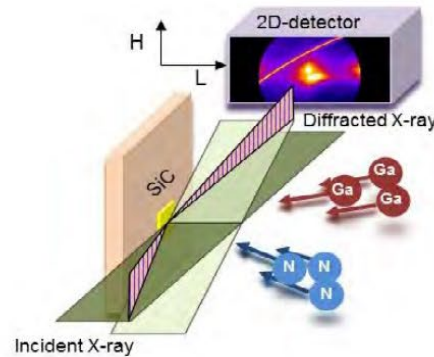
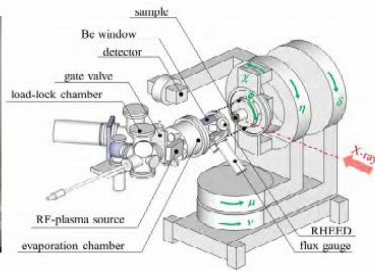
窒化物化合物半導体結晶成長中の格子変形の放射光オペランド計測



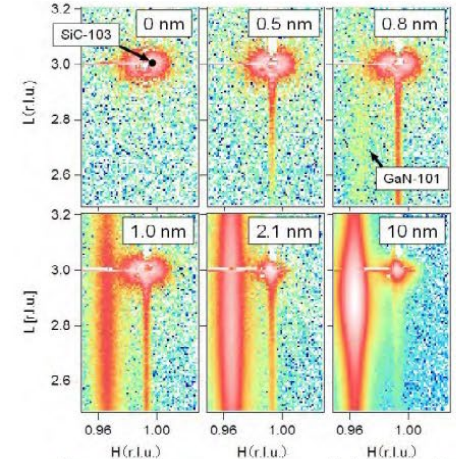
研究成果



使用可能原料 : Ga · In · Al · N (RF-plasma)
補助分析 : RHEED · SDD

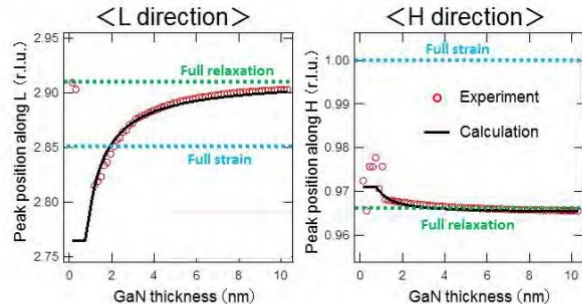


測定配置図 : その場放射光X線回折



実験結果 : X線回折の一例

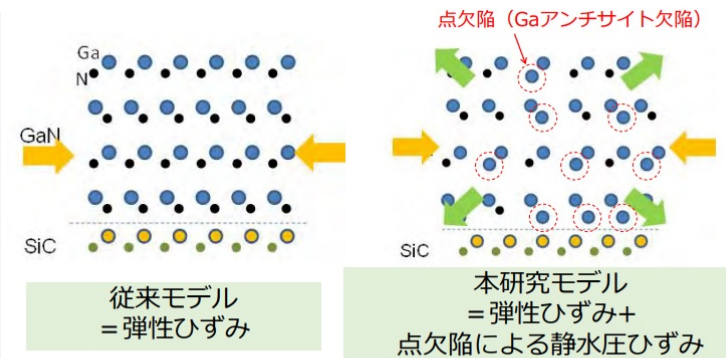
実験装置 : MBE/XRDシステム @SPring-8(BL11XU)



実験結果 : GaNの格子間隔を反映する回折ピーク位置のGaN膜厚依存性 (L方向 : 面内垂直方向、H方向 : 面内方向)

実験結果ではH方向はほとんど変化しないのに対して、L方向では著しく格子間隔が小さくなり、従来の弾性変形とは明らかに異なることを見いだしました。

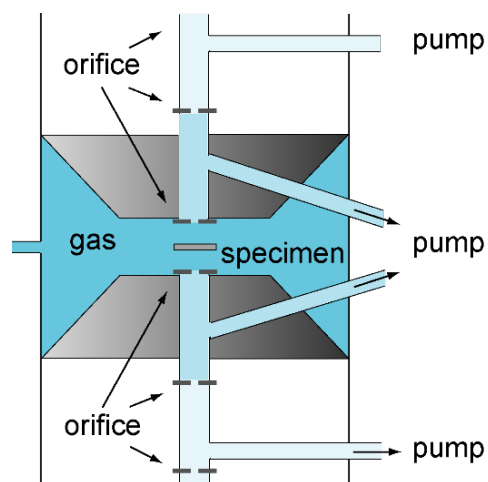
この現象を理解するため、GaN結晶中への点欠陥 (Gaアンチサイト欠陥) の取り込みによる単位格子の膨張を仮定することで、実験結果を良く再現できました (左図の計算結果)。



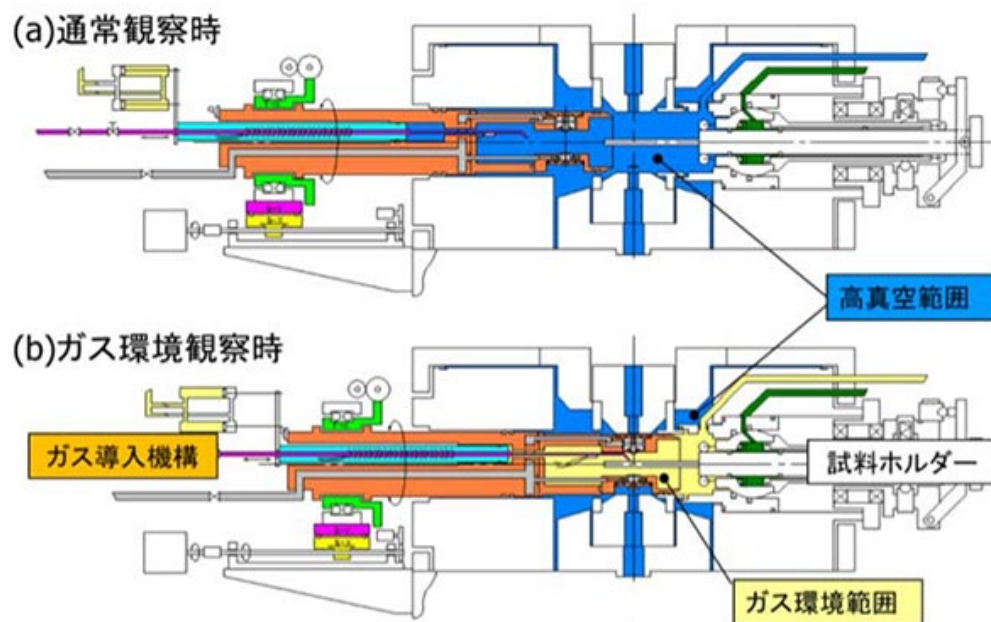
新モデルの提唱 : GaN薄膜の特異格子変形

電子顕微鏡

- TEMのオペランド計測は、完全な利用環境下での実働計測という意味合いが非常に強い。例えば、ガス環境を想定する場合には、大気圧という観点が重要となる。
- TEMにおいては、この完全な大気環境を実現し、種々の計測を行うための疑似的な技術はあるものの、その技術開発を大きく進展させていく必要があると考えられる。



差動排気により大気圧ガス雰囲気TEM観察
大阪大学のETEM



反応科学超高压電子顕微鏡試料室の構造（名大RS-HVSTEM）

自動車触媒ナノ粒子のオペランドTEM観察

田中 展望(トヨタ自動車), 樋口 哲夫(日本電子), 武藤 俊介/荒井 重勇(名大)



● 排ガス中のNOの浄化：実験条件・手順は以下の通り：

- (1) 使用触媒：担体ZrO₂粉末上に担持されたRh微粒子
- (2) 想定浄化反応式： $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
- (3) 実験装置配置と実験手順：図1（模式的に表示）

● 実験結果

- (1) 触媒温度 室温～200℃：触媒表面は厚いRh酸化物 (RhO_x) で覆われ、触媒活は無い (図2, 200℃の場合)。
- (2) 触媒温度 300～600℃：昇温と共にN₂の生成量が増加する (図3)。
- 同時に触媒表面は、サブ秒の時間スケールで、“RhO_x⇌Rh”の変化を繰り返す (図4, 500℃以上の場合)。
- フラットな結晶面上で酸化膜層の生成・消滅が繰り返し起こり、隣接する低次結晶面が接続する稜部分では激しい原子列の動きが観測される

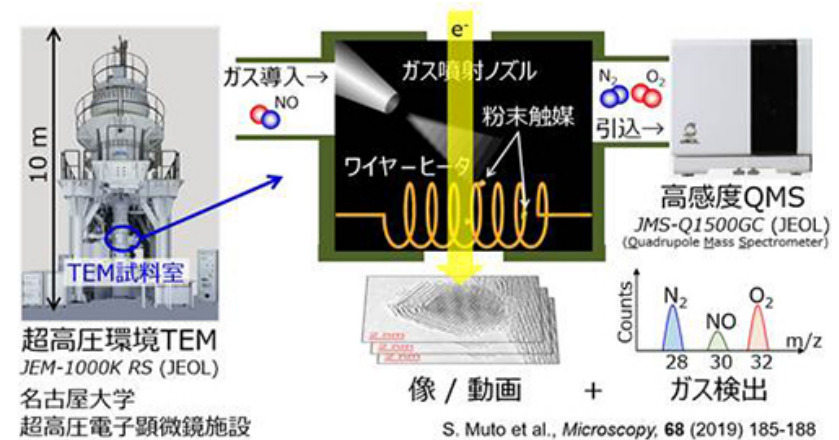


図1 自動車触媒ナノ粒子のオペランドTEM観察実験の構成

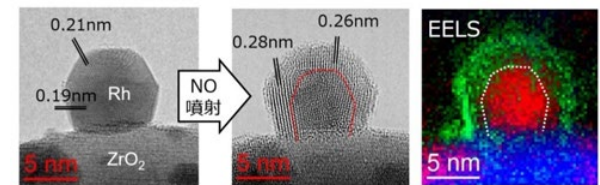


図2 低温 (200℃) における触媒の表面状態

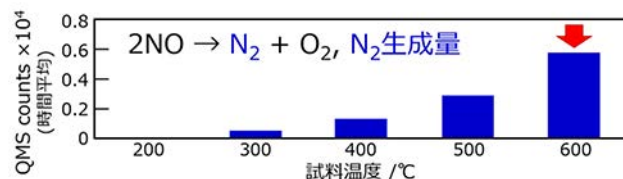


図3 試料温度200～600℃におけるN₂生成量

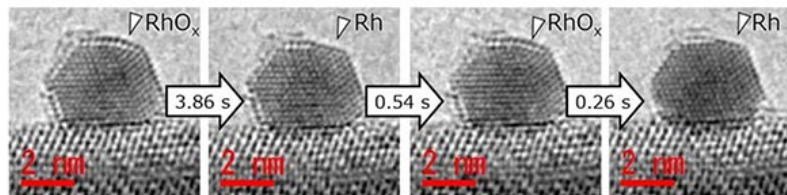
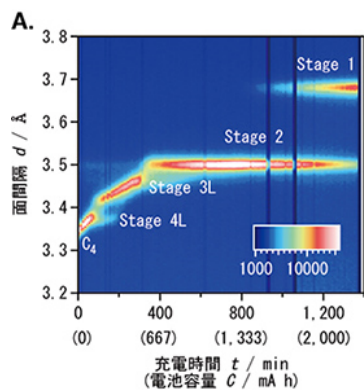


図4 500℃以上で見られた触媒の表面状態変化の例

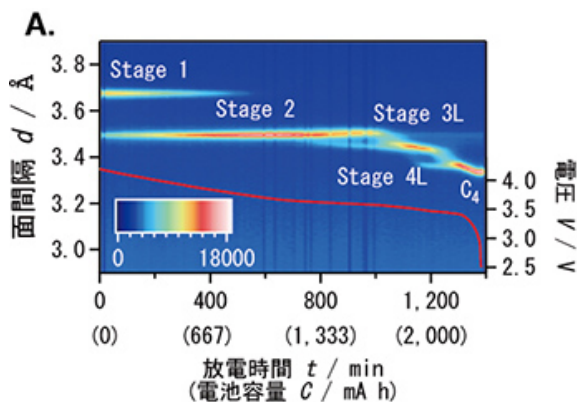
中性子線によるオペランド計測

非破壊かつリアルタイム観測

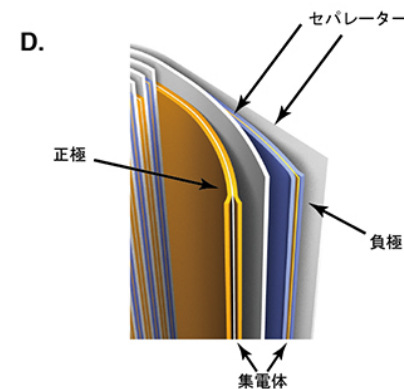
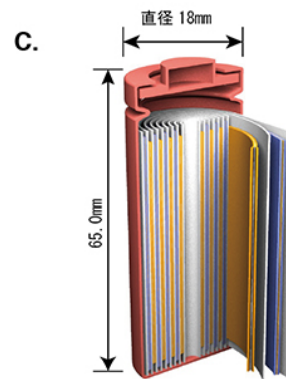
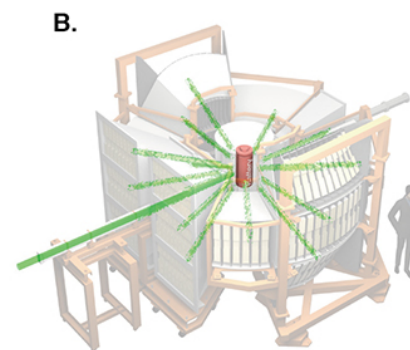
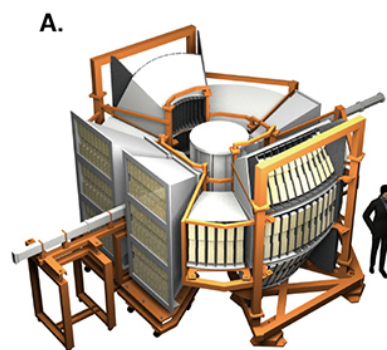
- 実電池の内部の材料の構造変化が、実際の充放電時にリアルタイムで観測できることが可能になった。
- 充放電サイクルに伴う劣化挙動、長期保存時の経時変化、高温や低温での使用時の劣化挙動など、蓄電池の信頼性や安全性に関する詳細な情報が、実際に使用する電池を直接観測することで容易に得られることを示している。



充電時



放電時



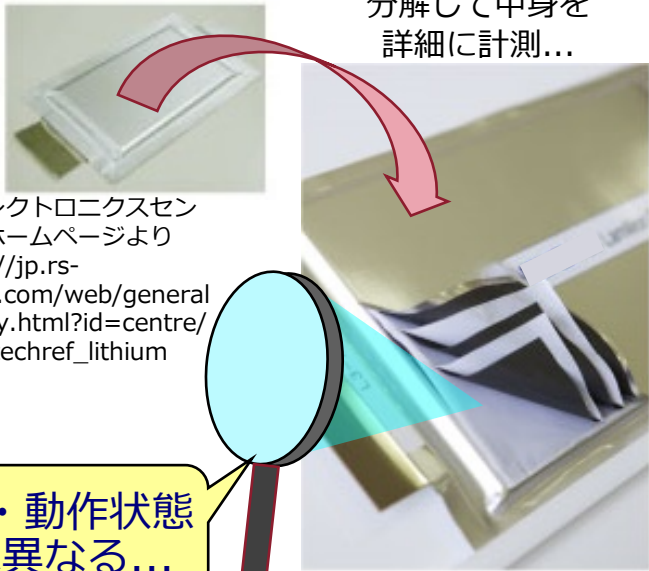
東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授 菅野了次

オペランド計測でわかること

非オペランド計測(例)

対象を知るために、
対象を分解して中身を計測

分解して中身を
詳細に計測...



RSエレクトロニクスセン
ター ホームページより
https://jp.rs-online.com/web/generalDisplay.html?id=centre/eem_techref_lithium

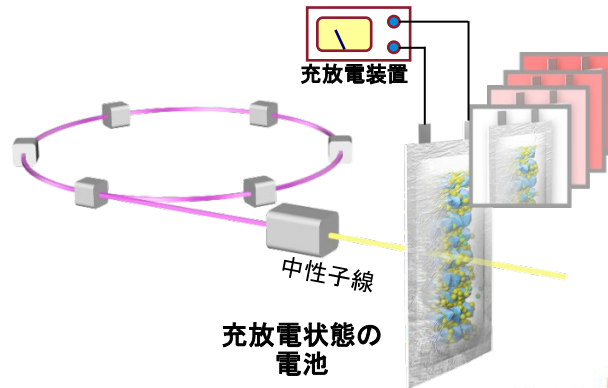
使用・動作状態
とは異なる...

電池の「機能」の理解に直接的にはつながらない

長寿命化につなげにくい

オペランド計測(例)

使用・動作中の対象をそのまま計測

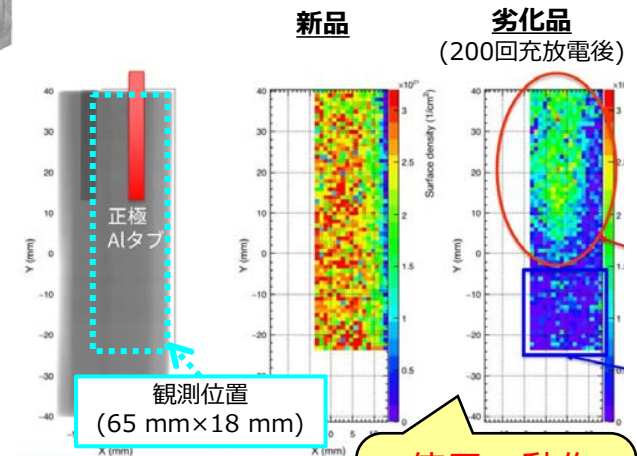


充放電中の二次電池を
そのまま計測する装置図

金谷利治先生 (京都大名誉教授、
元 KEK J-PARC MLF) ご提供資
料より (一部改変)

電池が劣化する様子を、
充電状態の電池の
リチウム化合物(LiC₆)分布から
明らかにした例

今井英人先生 (日産アーク) ご提
供資料より (一部改変)



電池の「機能」をより正しく理解

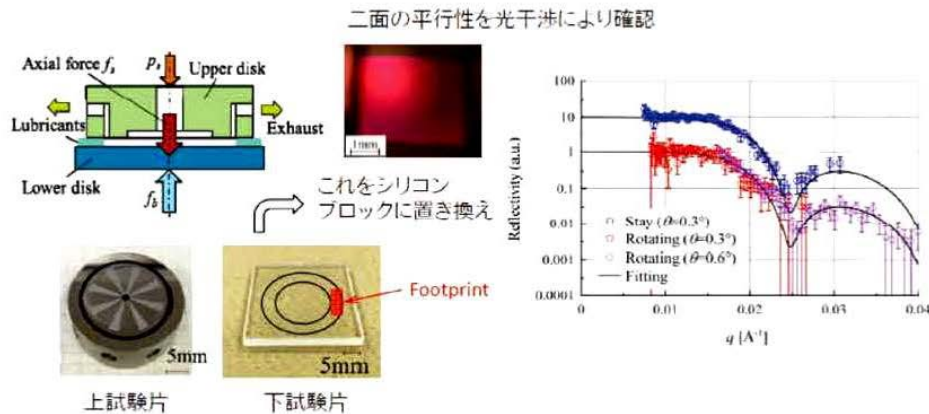
長寿命化につなげやすい

使用・動作
状態で
そのまま計測！

中性子反射率法による メカノオペランド計測

- 図に示すように、上試験片と下試験片を用意し、試験片間を1ミクロン程度の隙間を保ったままで上を回転させ、この潤滑油の入っているせん断場に中性子を当てる試みをしている。
- この実験系で、トライボロジー的な高せん断場において吸着層の成長の脱離が見られるかどうかを確認している。

NRによる高せん断場中での境界潤滑層の挙動分析へ(2)



潤滑剤なしの状態、回転中／非回転中のプロファイルが一致することを確認。
4月初旬に添加剤を混入した潤滑剤で試験予定。

14

図 3-2-6 NR による高せん断場中での境界潤滑層の挙動分析へ

ナノテクノロジー・材料分野
区分別分科会「共通基盤科学技術（計測分析）
－オペランド計測技術－」CRDS-FY2018-WR-01

次世代オペランドへの期待

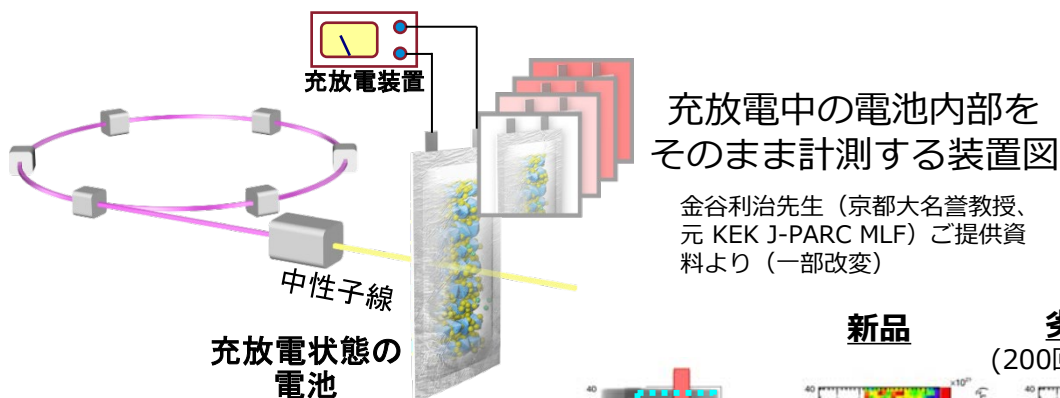
現状のオペランド計測の問題点

- 現状のオペランド計測は、必ずしも喫緊の社会課題に対する解決ニーズに十分に
応えられていない。
 - 例えば、ナノの計測が実用サイズの機能に結びついていない、
 - 計測結果が実環境での本質的な問題点を捉えきれていない、
 - 計測の空間・時間分解能が不十分、
 - 機能改善に必要な材料特性を得る計測・解析プロセスが難解、
- などである。これら期待と現状の間の「ギャップ」の存在によって、必ずしも
計測対象の機能解明に十分に踏み込めていなかった。
- さらには適用対象が非常に限定的であり、オペランド計測が本来持つ高いポテ
ンシャルを幅広い領域に適用できていなかった。
 - 本提言は、現状のオペランド計測が持つ上記の「ギャップ」を解消することで、
材料やデバイスの機能を解明するための情報を提供しうる、
 - さらには他の材料やデバイス、加えてバイオ・ライフサイエンス分野なども含
め、広範な領域にも展開しうる「次世代オペランド計測」の確立を目指すもの
である。

現状のオペランド計測と、「次世代」の方向性

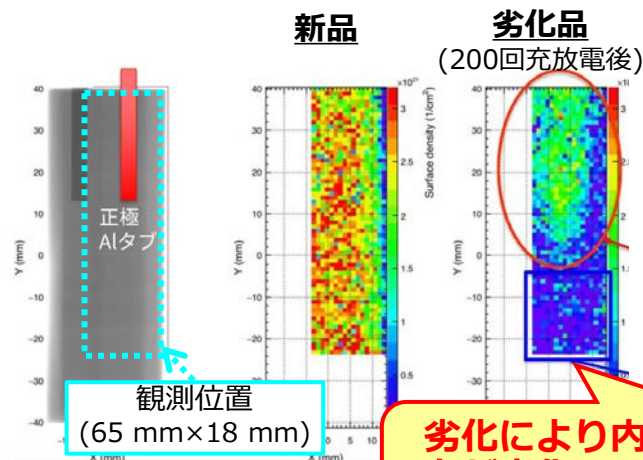
(マテリアル分野の例：リチウムイオン二次電池の長寿命化)

現状のオペランド計測(例)



充電状態 (4.2V) の電池内部を計測した例 (1mm分解能)

今井英人先生 (日産アーク) ご提供資料より (一部改変)



劣化により内部分布が変化しているのはわかった

分布変化の詳しい原因は不明...

「次世代」オペランド計測(例)

劣化の詳細な理解につながる

より詳しい情報が取得できる計測

(界面反応、イオン移動の様子など) 動作中電池の内部の動的な詳細情報

機能の核心に迫る

計測技術への期待

電池の機能 (寿命) 解明!

長寿命 (高機能) の電池の開発を加速!

「次世代」の方向性

アルツハイマー病、パーキンソン病、
筋萎縮性側索硬化症（ALS）...

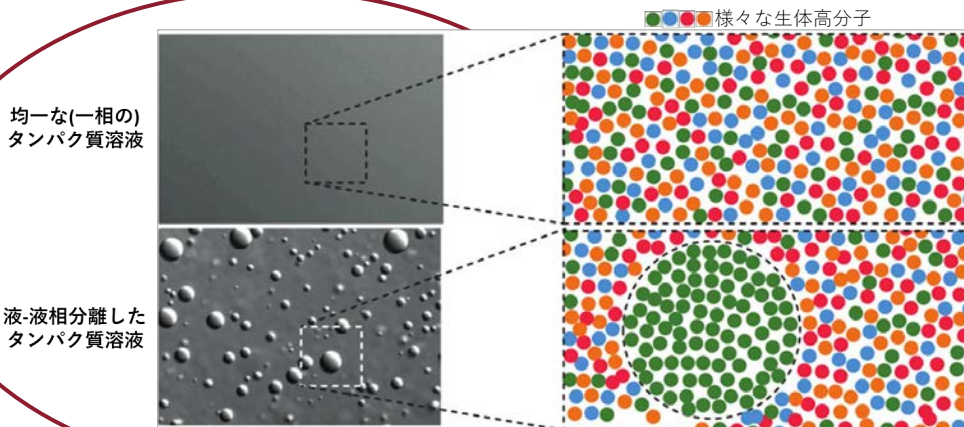
(バイオ分野の例：神経変性疾患の
発症機構の解明)

生体組織

- ・脆い
- ・多くの夾雑物

現状

細胞



Nature 539, 198-206 (2016)より
出典：野田展生（微化研）

機能の核心
に迫る
・
バイオ分野
への適用

「次世代」
オペランド計測(例)



細胞内分子レベルの
動的情報が
取得できる計測

生きたままの生体組織
(脆い、多くの夾雑物、
液中)での計測

計測技術
への期待

細胞、細胞内素子（オルガネラ、
超分子複合体）の機能解明！

平衡

均一相

液-液相分離(LLPS)

平衡の崩れ

タンパク質が凝集して脳内に蓄積 → 発症

液-液相分離の機構が不明...

既存のオペランド計測では不十分...

創薬・医療などへの
貢献も期待

「次世代」に向けて解決すべき問題点：

期待と現状とのギャップ (4タイプ)

期待

ギャップ

現状

ギャップの内容

①計測・分析はスケールごとに個別で、つながらない

- ・マイクロでの計測からマクロで発現する機能の予想は困難。
- ・マクロでの計測では、機能・物性の本質的理解は困難。

②計測対象が複雑、脆弱、不安定、特殊な環境下でのみ発現などのため、機能の本質に迫る計測が困難

- ・計測可能な条件では非破壊・非侵襲にならない。
- ・計測可能な条件では欲しい情報が得られない。

③既存の技術レベルでは機能の本質に迫れない

- ・取得する物理量（時間・空間・エネルギーなど）の計測分解能が不十分。

④研究開発者にとって利便性の悪い計測・解析技術

- ・研究開発者（ユーザー）にとって計測・解析技術が難解。
- ・ユーザーにとって計測装置の使い勝手が悪い（出向く必要性、マシンタイムが取れない、など）。

研究開発課題と推進方法

推進方法

ギャップ①～③と研究開発課題の相関

ギャップの内容

研究開発課題
(計測技術)

研究開発課題
(データ科学技術)

① 計測・分析は
スケールごとに個別で
つながらない

② 複合的計測システム
の構築と、スケール間
をつなぐ計測・データ
科学技術の開発

② 計測対象が複雑、脆弱、
不安定、特殊な環境下で
のみ発現などのため、機
能の本質に迫る計測が困難

① 研究開発ニーズに
合致した最適な
「モデル環境」の開発

③ 既存の技術レベル
では機能の本質に
迫れない

③ 高い計測分解能
(時間・空間・
エネルギーなど)の
計測装置・技術の開発

④ データ科学に立脚
した計測技術の開発

「次世代」実現による社会・経済的効果（例：電池市場）

- 現状でも、電池の世界市場規模は**拡大傾向**。
- 「**次世代オペランド計測**」の**実現**で、リチウムイオン電池や次世代二次電池（リチウム硫黄/リチウム空気電池など）の劣化機構の解明（**研究開発ニーズ**）ができれば、**高機能化**（劣化しにくい）の**実現**につながり、我が国企業のシェア拡大による**社会的インパクト大**

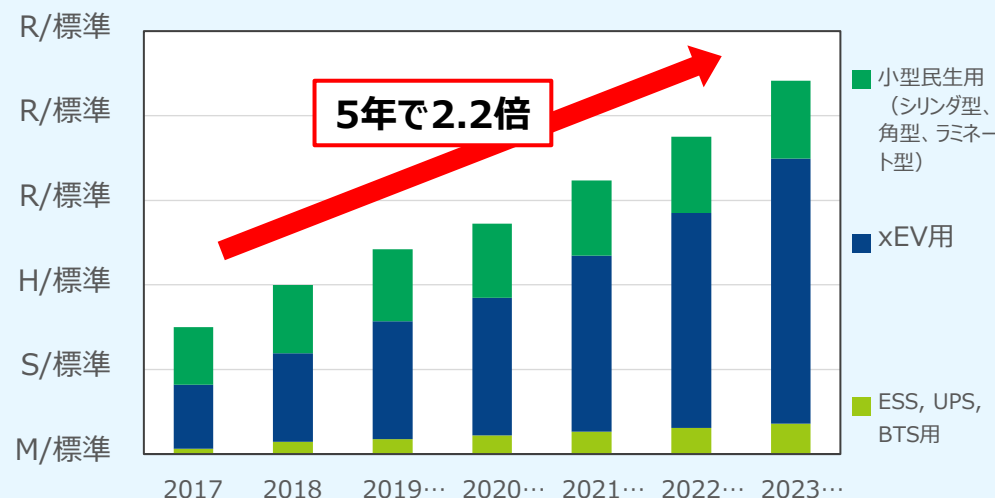
• （現状）電池の世界市場規模はリチウムイオン電池を中心として**拡大し続ける**、という予測

出所：
富士経済研究所「2019電池関連市場実態総調査＜電池セル市場編＞」（2019年11月）

電池全体（二次電池・一次電池）の
世界市場規模（現状の予測）

→ **今後5年で1.5倍**

（億円） **リチウムイオン電池の世界市場規模**（現状の予測）



- 「**次世代オペランド計測**」の**実現**によって、リチウムイオン電池や次世代二次電池（リチウム硫黄/リチウム空気電池など）の「**実環境下での劣化機構の解明**」（**研究開発ニーズ**）が満足された場合

大きな社会インパクト！

電池の高機能化の加速・信頼性の向上

「次世代」実現による科学技術上の効果

材料・デバイス・生体などの機能に
迫る科学的情報の取得を通じた

新しい科学分野の開拓

これまで
理解が進まなかった

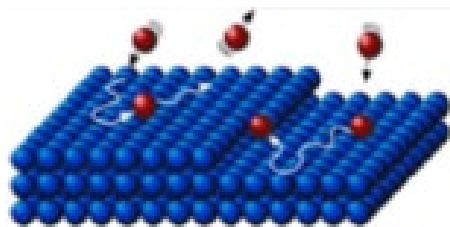
オペランド計測の主な計測対象

過渡的

不安定

不均質

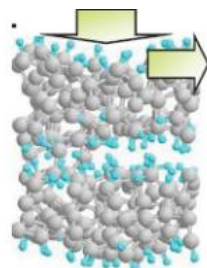
複雑系



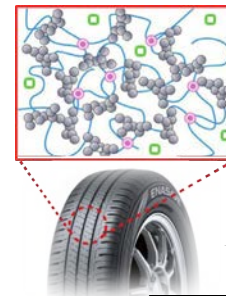
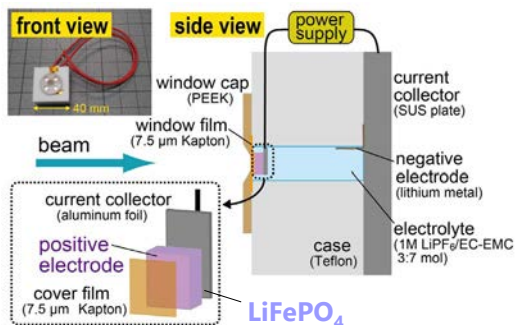
成長途中の結晶



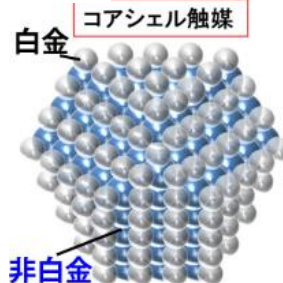
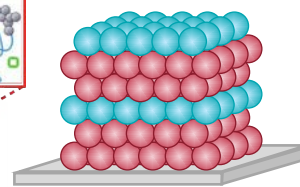
動作中の材料



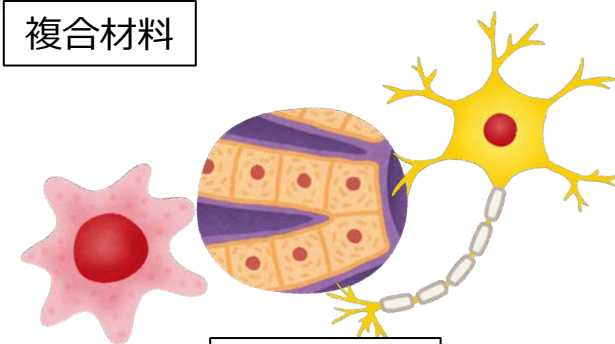
動作中のデバイス



複合材料



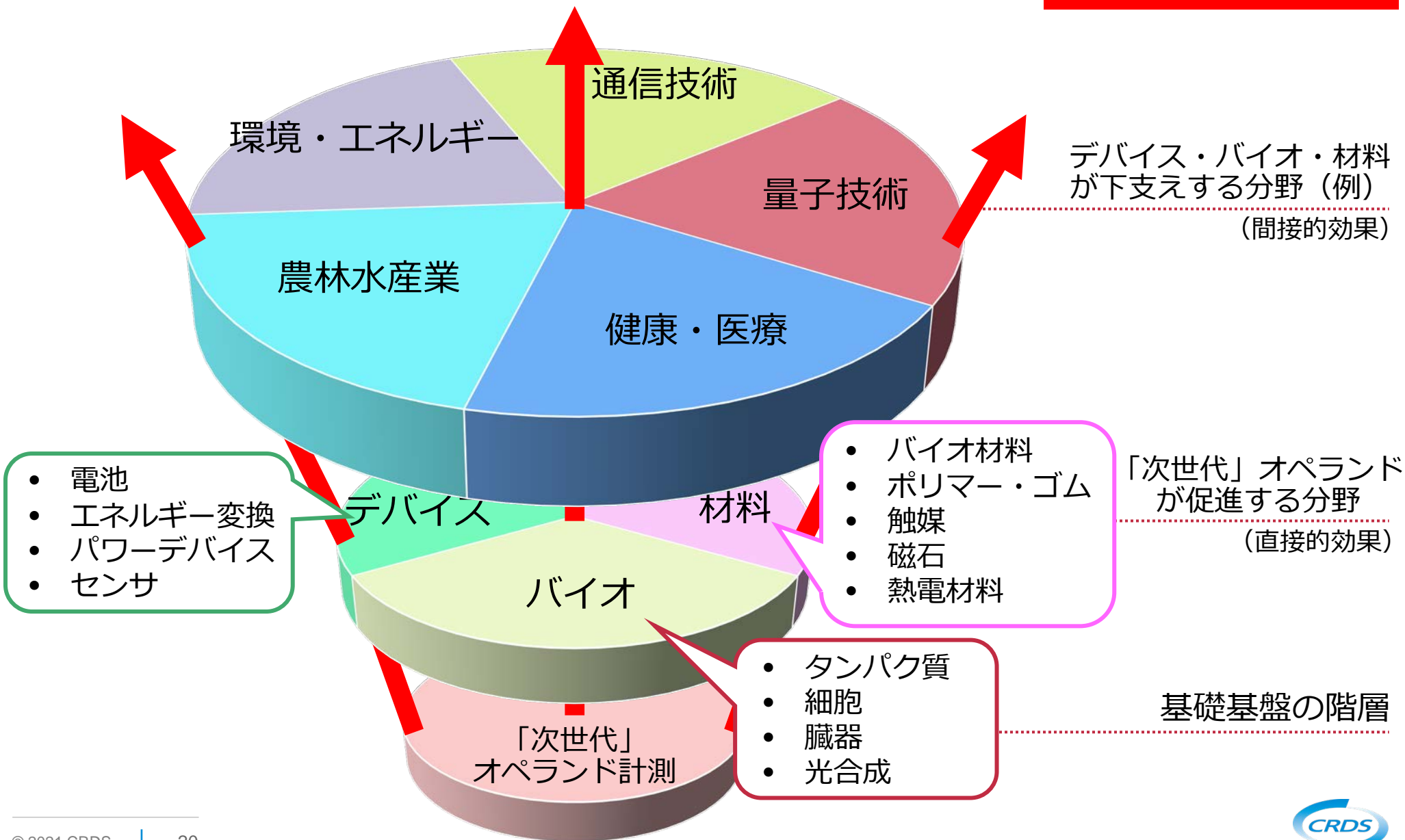
反応中の触媒



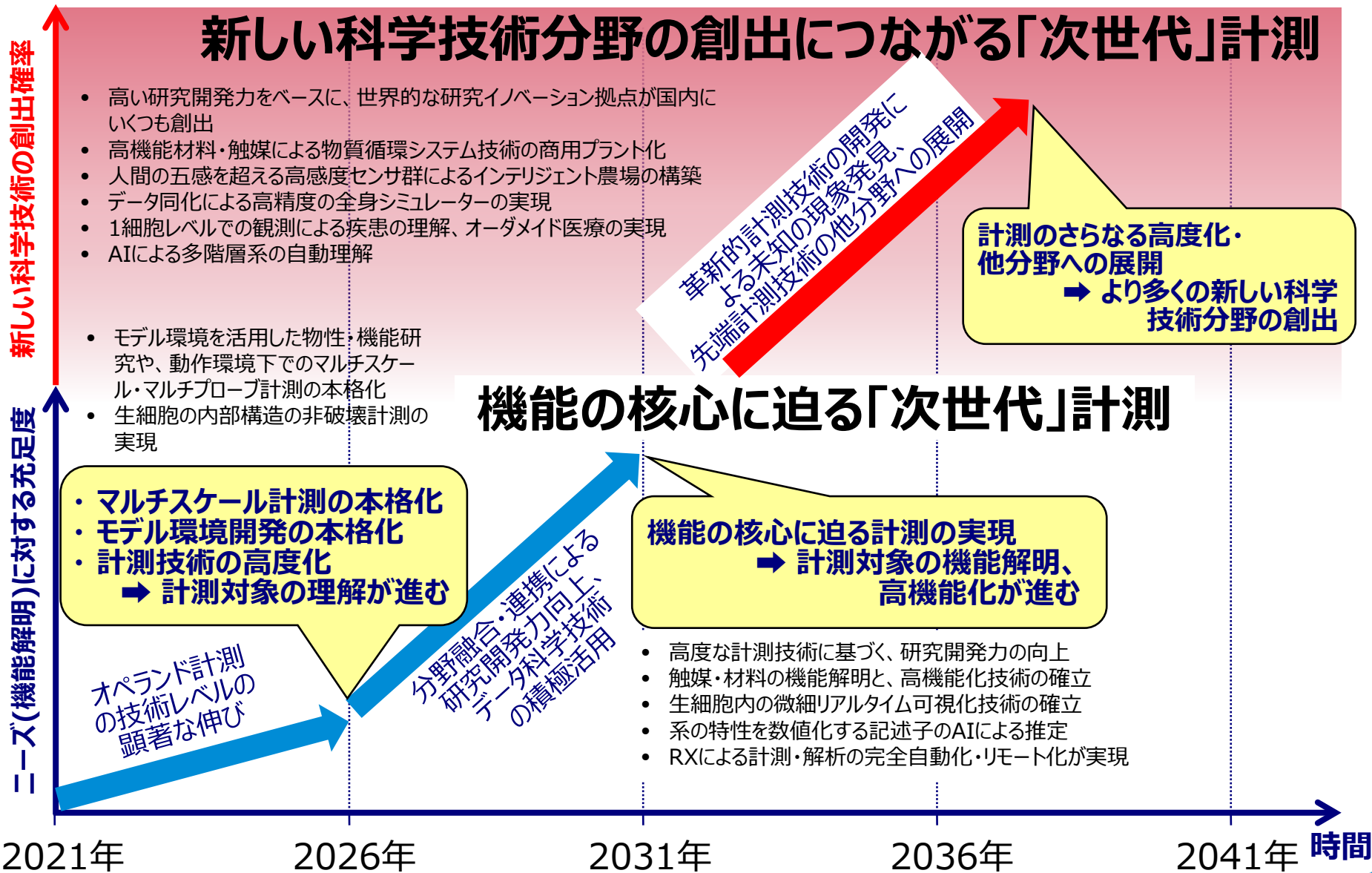
生きた細胞

「次世代」実現による科学技術上の効果

広範な分野への
貢献が期待できる



研究開発の時間軸



終わりに

- ▶ JST-CRDSでは2018年以来、「オペランド計測チーム」を構成して、深化した次世代のオペランド計測に向け、多数の有識者へのインタビュー、2回のワークショップを開催し検討を行ってきました。
- ▶ これらの検討結果を戦略プロポーザルとして、まとめる作業を行っています。
- ▶ 多元系化合物の結晶成長、物性科学、デバイス開発に、次世代のオペランド計測は、大きな貢献をすると信じています。
- ▶ 今後のアウトリーチ活動へのご理解とご支援を期待します。

インタビュー・セミナーにご協力いただいた有識者 (計24名、50音順、敬称略)

雨宮 慶幸	高輝度光科学研究センター 理事長 (X線計測)
安藤 敏夫	金沢大学ナノ生命科学研究所 特任教授・主任研究者 (AFM、タンパク質分子)
石川 哲也	理化学研究所放射光科学研究センター センター長 (放射光源開発)
上野 哲朗	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター 主任研究員 (計測インフォ)
大和田 謙二	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター グループリーダー (X線回折、結晶)
岡崎 宏之	量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所 任期付研究員 (電池、固体触媒)
小野 寛太	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 准教授 (計測インフォ)
片山 芳則	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター センター長 (放射光計測)
齋藤 寛之	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター 上席研究員 (X線回折、高温高压下)
佐々木 拓生	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター 主幹研究員 (X線回折、結晶成長)
瀬藤 光利	浜松医科大学 解剖学 教授 国際マスイメージングセンター センター長
田桑 弘之	量子科学技術研究開発機構放射線医学総合研究所 研究員
田中 敬二	九州大学大学院工学研究院 教授 (高分子物性、界面科学)
馬場 嘉信	名古屋大学大学院工学研究科生命分子工学専攻 教授 (ナノ・バイオ計測)
福間 剛士	金沢大学ナノ生命科学研究所 教授・主任研究者 (液中AFM、細胞)
松村 大樹	日本原子力研究開発機構原子力科学研究所 研究主幹 (XAFS、触媒)
三沢 和彦	東京農工大学大学院工学研究院工学研究院 院長・教授 (光利用研究全般)
藤田 大介	物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点 拠点長 (SPM全般)
綿貫 徹	量子科学技術研究開発機構放射光科学研究センター 次長 (X線磁気光学効果)

(セミナー開催)

今井 英人	株式会社日産アーク解析プラットフォーム開発部 部長 (材料分析全般)
金谷 利治	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 教授 (中性子・ミュオン、高分子材料)
柴田 直哉	東京大学先端ナノ計測センター 教授 (電子顕微鏡材料学)
高田 昌樹	東北大学多元物質科学研究所 教授 (軟X線顕微鏡)
鷺尾 隆	大阪大学産業科学研究所 教授 (計測インフォ)

参考資料

CRDS科学技術未来戦略WS「次世代オペランド計測」プログラム

日時：2020年11月25日（水）、12月2日（水）

形式：リアル（TKP市ヶ谷カンファレンスセンター 8B）とオンライン（zoomを予定）をミックスしたハイブリット形式で開催

1日目（11/25）午前（9:00~12:05）

セッション1 研究開発ニーズ（発表15分+討論10分）

- 「ライフ・ヘルスケア分野における研究開発ニーズと計測シーズ」
長我部 信行（日立製作所）
- 「タイヤゴム開発におけるオペランド計測と京コンピュータ活用、計測シーズ側への期待」
岸本 浩通（住友ゴム工業）
- 「化学製品製造におけるオペランド計測と計測シーズ側への期待」
松野 信也（旭化成）

セッション2 計測技術シーズ（発表15分+討論10分）

- 「研究開発をDX化へ導く、放射光オペランド計測の課題と展望」
高田 昌樹（東北大）
- 「レーザー光によるオペランド計測、およびニーズにどう応えるか」
三沢 和彦（東京農工大）
- 「SPMによるオペランドナノ計測の紹介、およびニーズにどう応えるか」
藤田 大介（NIMS）

2日目（12/2）午前（9:00~11:40）

セッション3 計測サービス企業（発表15分+討論10分）

- 「量子ビームオペランド計測のニーズとシーズをどうつなぐか」
今井 英人（日産アーク）
- 「X線計測機器メーカーの技術シーズと計測の進化への期待」
伊藤 和輝（リガク）
- 「電子顕微鏡における時間分解能観察とレーザー光導入」
沢田 英敬（日本電子）

セッション4 新しい計測技術シーズ①（発表10分+討論5分）

- 「X線、SEMなどによる電池のマルチスケールオペランド計測（+シミュレーション）と「次世代」の方向性」
井上 元（九州大）
- 「放射光による結晶成長のオペランド計測と「次世代」の方向性」
佐々木 拓生（QST）
- 「接着界面のオペランド計測と「次世代」の方向性」
田中 敬二（九州大）

2日目（12/2）午後（13:30~16:20）

セッション5 新しい計測技術シーズ②（発表10分+討論5分）

- 「透過型電子顕微鏡による触媒のオペランド計測と今後」
橋本 綾子（NIMS）
- 「液中AFMによる界面現象や生命現象のオペランド計測と「次世代」の方向性」
福岡 剛士（金沢大）
- 「中性子溶液散乱法によるタンパク質ダイナミクスへのオペランド計測と「新世代中性子構造生物学」の方向性」
井上倫太郎（京都大）

セッション6 総合討論

- ファシリテーター：佐藤勝昭（JST/CRDS）
- コメンテーター：雨宮 慶幸（JASRI）、桑田 耕太郎（東京都立大）、瀬藤 光利（浜松医大）、西島 和三（持田製薬）、鷺尾 隆（大阪大）、大友 季哉（J-PARC/KEK）