

NEWS LETTER

Laboratory for Materials & Structures

CONTENTS

フロンティア研・ナウ：

鉄はレアメタルより強し

新しいアンモニア製造・CO₂フリーエネルギーへのブレークスルー……………2

研究の展望：

電磁信号源を用いた精密火山モニタリング……………3

学術賞：

多元系セラミックス材料の高速合成法の開発とその理論説明……………4

高効率有機分子変換を可能とする金 - 他元素協働作用型固体触媒の開発……………4

既存 RC 構造物の耐震補強における組み合わせ応力を受ける

接合部の力学挙動……………5

研究の周辺：

住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点の発足……………6

高速酸素脱離反応の可視化……………6

トピックス、受賞、国際会議・セミナー等、人事異動……………7

共同利用・共同研究拠点
先端無機材料共同研究拠点

東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所

No. 16
October 2023

鉄はレアメタルより強し

新しいアンモニア製造・CO₂フリーエネルギーへのブレークスルー

教授 原 亨和

触媒を介して水素(H₂)と空気中の窒素(N₂)から合成されるアンモニア(NH₃)は人類が最も多く製造する化学物質であり、その需要は年間1億7千万トン達する。現在、アンモニアの大部分は肥料として消費されており、人口の70%の生命を支えているが、将来、その需要は飛躍的に高まることが予想されている。それは水素エネルギーキャリアとして大規模なアンモニアの製造・輸送・燃焼発電が計画されているためである。実際、我が国だけでも2030年には年間300万トン、2050年には年間3千万トンのアンモニア導入を決定している。ここで鍵となるのがアンモニア製造である。

現在のアンモニアは100年以上も前に確立された鉄を触媒とするハーバー・ボッシュ法で製造されている。一世紀を越える研鑽を経てこのプロセスは高い完成度に至っているが、400℃を越える高い反応温度、10MPaを上回る高圧、それにもかかわらず30%程度の低いアンモニア収率は100年以上解決できない課題である。これは、アンモニア製造のエネルギー消費、キャピタルコスト、ランニングコストを高止まりさせている。これらの問題は200℃以下の低温で水素と窒素からアンモニアを合成する触媒を開発できれば解決できる。

このような背景の下、我々は鉄の粉末に水素化バリウム（BaH₂）の微粒子を載せることで、鉄のN₂分子をN原子に分解する能力を飛躍的に高めた触媒を開発し、鉄に潜在する低温アンモニア合成能を引き出すことに成功した(図1)。この触媒は赤錆にバリウムを溶かした水溶液を混ぜ、乾燥・還元ただけで簡単に得られる。この触媒では水素化バリウムが鉄に強く電子供与することによって鉄のN₂

分子をN原子に分解する能力をブーストしている。図2触媒の性能を示す。開発触媒は100℃でアンモニアを生成しており、その速度は温度の上昇と共に高くなる。この200℃以下でのアンモニア合成能は開発触媒を使うアンモニア製造で大幅なエネルギー消費の削減が可能であることを示している。一方、既存の商用鉄触媒、ルテニウム、コバルト、ニッケル触媒は低温でアンモニアを全く合成できない。低い反応温度で開発鉄触媒と既存触媒を比較することができないため、高い反応温度でこれらの性能を比較した。図3は遷移金属1個が1秒間に合成するアンモニア分子数を示している。開発鉄触媒は300℃で12個のアンモニア分子を合成できるが、ルテニウム触媒とコバルト触媒が1秒間に合成できる分子数はそれぞれ、0.013個、0.009個に過ぎない。400℃でニッケル触媒は0.17個のアンモニア分子を合成できるが、開発鉄触媒は同じ温度で100個以上のアンモニア分子を合成できる。すなわち、開発鉄触媒は既存貴金属・レアメタル触媒の数百倍～千倍以上の効率でアンモニアを合成できる。これは、鉄がN原子を吸着する十分なスペースをもつ例外的な遷移金属であることに由来している。

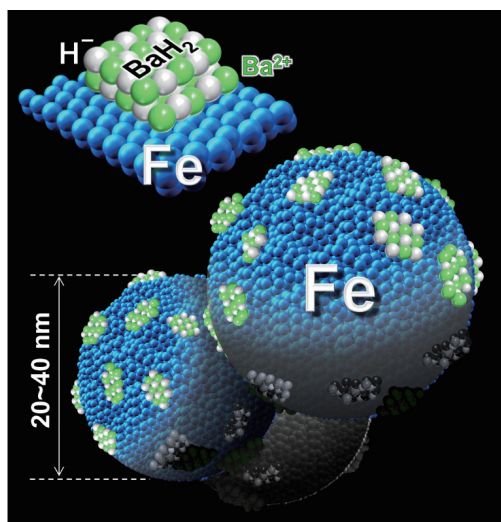


図1 開発鉄触媒

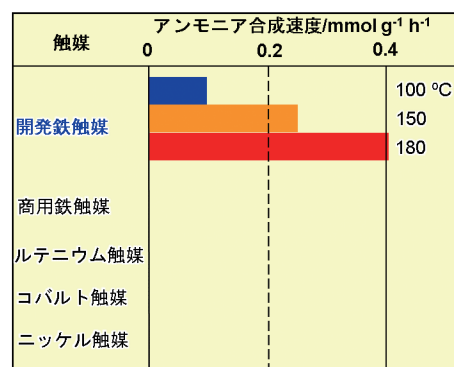


図2 開発鉄触媒の低温性能

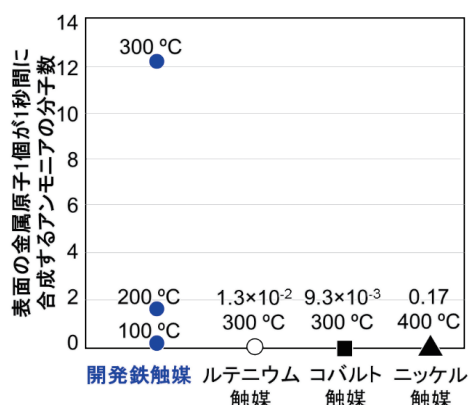


図3 開発鉄触媒の反応効率

電磁信号源を用いた精密火山モニタリング

多元レジリエンス研究センター 教授 小川 康雄

(1) これまでの火山体構造研究の成果

火山噴火予知研究では、マグマや熱水系の存在をイメージし、その時間的な変動を監視観測する事が重要である。比抵抗はマグマや熱水の空間的な分布に敏感な物理量であり、自然電磁場を用いた電磁探査によって火山3次元構造がイメージできるようになった(図1)。

(2) 精密に制御された人工信号源を用いた電磁探査・モニタリングシステムの構築

火山の熱水分布をモニターすることは、水蒸気噴火の過程をモニターすることに通ずる。これまで、自然電磁場を用いる既存の電磁探査を繰り返して観測することによって、火山活動に伴う比抵抗変動を捉える研究が行われているが、自然信号を使うために信号強度の変動があり、人為的ノイズの影響も受けやすく、高いS/N比の信号を定常的に確保することが難しい。これらの現状の問題点を克服し、安定して火山体の流体やマグマの4次元撮像をするためには、人工信号源を用いる高精度な3次元比抵抗構造モニタリングシステムの構築が必要である。

(3) ニュージーランドにおける観測研究

本研究では、高精度に制御された周波数コムからなる電磁信号を用いて、地下熱水系の構造を4次元的にイメージングすることを目標としている。日本国内では、水蒸

気噴火で知られる草津白根火山を対象として、観測システムの整備を図っている。このシステムを用いて、比抵抗構造の時間変化が短期間に期待されるニュージーランドのフィールドにて観測研究を並行して進め、熱水系の時間変動に関するシステムの検知能力を確認する研究を進めている。

観測対象は、ニュージーランド国北島のワイマング地熱地域の中にあるインフェルノ火口湖である(図2)。約40日周期で10mに及ぶ湖面水位の変動があり、それと同期した40℃から80℃の水温変動があるため、熱水系の時間変動観測に適している。

本研究では、火口湖の1km遠方に、直交する2方向の送信電流アンテナを設置し、精密に制御された2系統の周波数コム信号を送信する。送信波形は離散的な周波数からなるサイン波の合成から成り、10秒繰り返して連続的に送信し続ける。5月上旬より、9月下旬現在に至るまで、5ヶ月にわたって連続的に送信し続けている。送信火口湖周辺には電場観測点を10点配置し、各観測点の電場ベクトル成分から、微弱な送信信号成分をスタッキングによって高精度に取り出すことができる。電場と送信電流ダイポールとの変換関数を求め、それを逆問題として解くことによって、火口湖の地下の比抵抗変動を4次元的にイメージすることができる。この技術が、火山モニタリングの新たなツールとなることを期待している。

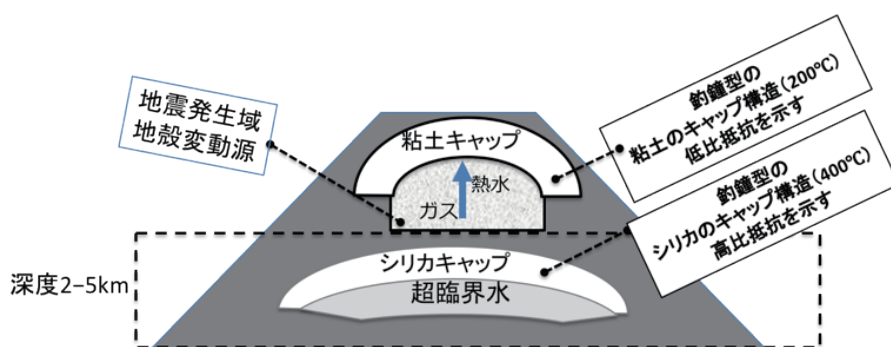


図1 ガス・熱水をトラップする粘土キャップ構造(200℃)と超臨界水をトラップするシリカキャップ構造(400℃)のモデル



図2 ニュージーランド国 インフェルノ火口湖

研究奨励部門：

多元系セラミックス材料の高速合成法の開発とその理論説明

北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授 三浦 章

一般にセラミックス合成における反応では、元素の拡散が律速になることが多く、高温長時間の加熱が必要と考えられてきている。ごく短時間での燃焼合成なども報告されているが、その多くは単純な組成を持つ化合物に限られており、多元系化合物の合成は発展途上である。短時間で多様な組成を持つセラミックス材料を合成することは、新規材料の効率的な探索や、省エネルギーの合成法として重要さをますます増している。

一例として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の高速固相合成の合成経路を示す。出発試料から目的物までの相生成の進行を、一連の対になった界面領域での反応 (Sequential Pairwise Reactions) へと分解することで、各反応ステップの熱力学と速度論を個別に分析することを提案した。2つの前駆体が反応して中間生成相を形成すると仮定すると、目的物が生成するためには中間相とほかの前駆体 (またはほかの中間生成物) との反応が逐次的に進行する。この

反応をその場 XRD と TEM および第一原理計算を用いることで論理化した。

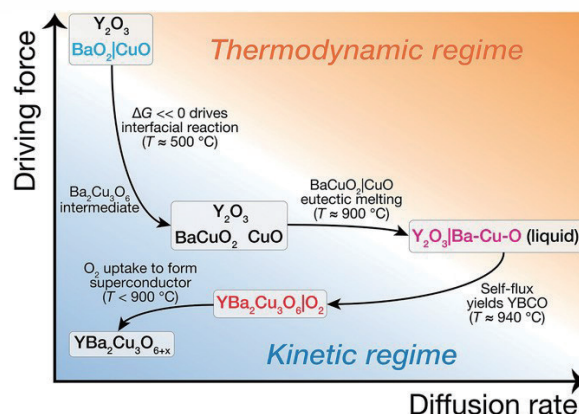


図 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の高速固相反応を介した合成経路図。複雑な合成も二相間の界面反応が逐次的に起こると考えることで、熱力学的駆動力と速度論的駆動力で反応経路が理解できる。

研究奨励部門：

高効率有機分子変換を可能とする金-他元素協働作用型固体触媒の開発

東京都立大学 都市環境科学研究科 環境応用化学域 准教授 三浦 大樹

二種以上の触媒種が協働的に作用することで、一種類の触媒を用いた場合には進行しない反応が実現できる。担持金属ナノ粒子触媒は、触媒の再利用などが容易であるだけでなく、酸化還元特性やルイス酸性を示す金属ナノ粒子に加えて、担体である金属酸化物上に酸塩基点を豊富に有する非常に魅力的な材料である。そこで一電子酸化還元能やルイス酸性など他の金属種には見られない触媒特性を示す金ナノ粒子に着目し、高効率な有機分子変換反応を可能にする金-他元素協働作用型固体触媒を開発した。例えば、PdAu 合金ナノ粒子は、その表面で

隣接する Pd と Au がそれぞれ酸化還元サイトおよびルイス酸サイトとして協働的に機能することで C-C 結合形成や C-Si 結合形成を効率的に進行させる。また担持金ナノ粒子触媒の場合、金ナノ粒子の一電子酸化還元能やルイス酸性と、担体である金属酸化物の表面にある酸点や塩基点が協働することで、 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のポリル化やシリル化などが効率的に進行する。このように、金ナノ粒子と異種元素が高度に協働する触媒を設計・開発することにより、固体表面上で効率的な有機分子変換が可能になることを実証した。

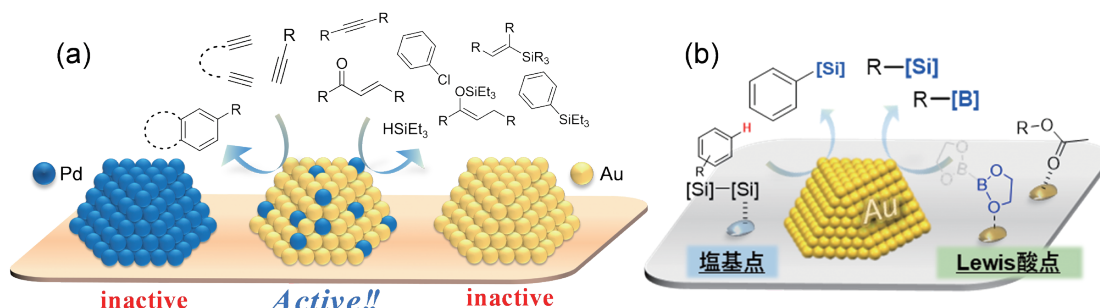


図 (a) PdAu 合金ナノ粒子による有機分子変換 (b) 担持 Au ナノ粒子触媒による有機分子変換

研究奨励部門：

既存RC建造物の耐震補強における組み合わせ応力を受ける接合部の力学挙動

室蘭工業大学 大学院工学研究科 准教授 高瀬 裕也

SDGs やカーボンニュートラルなどの社会的問題を踏まえ、建設分野ではコンクリート建造物を長期的に利用することが望まれる。この一つとして、既存建造物を耐震補強する際に、コンクリート目荒らしとあと施工アンカーによって、新設部材が既存部材に取り付けられる。地震時に新設部材が有効に耐震性能を発揮するには、剛に接合される必要がある。また、地震時にはせん断応力と軸応力（圧縮または引張）の組み合わせ応力が作用する。

そこで本研究では、まず接合部に組み合わせ応力を与えた加力実験を実施した。主な実験パラメータは、アンカー筋の種類、目荒らし面積比、アンカー筋径、軸応力である。続いて、様々なアンカー筋のせん断抵抗機構（ダウエル効果）を再現するため、定着部の付着特性をカタナリー効果に組み込んだダウエルモデルを構築した。次に、目荒らし面のせん断抵抗を表現するため、目荒らし面の凹凸を円錐形状でモデル化したせん断強度式を提案し、さらにコンクリートの一軸圧縮構成則を応用して、目

荒らし面の力学挙動をモデル化した。その結果、実験結果を精度良く再現することができた。本研究成果によって、接合部の合理的な設計に寄与できるものと期待している。

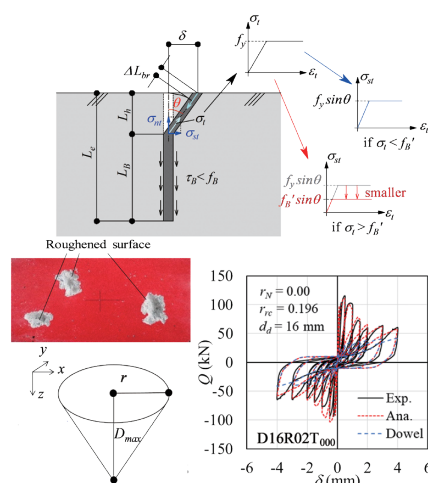
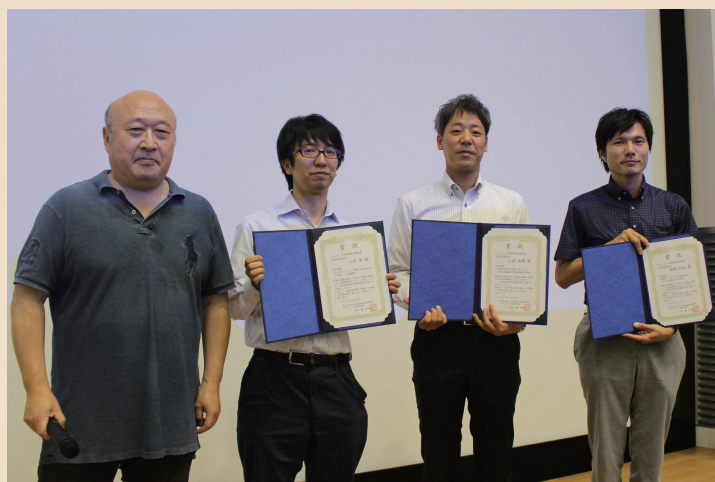
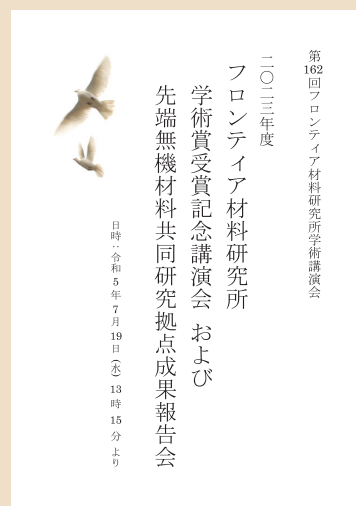


図 モデル化のイメージと実験値とモデルの比較例



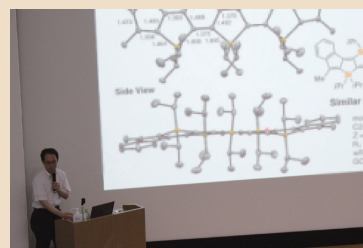
2023 年度学術賞授賞式 (2023.7.19)



講演会の様子 (2023.7.19)



講演会の様子 (2023.7.19)



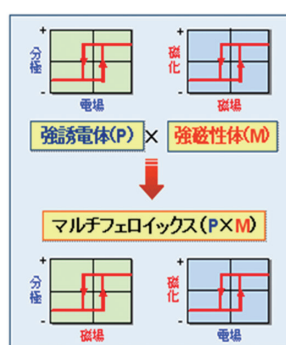
講演会の様子 (2023.7.19)

住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点の発足

教授 曾根 正人

本年4月より、東京工業大学と住友化学株式会社（以下「住友化学」）は、環境に配慮したデバイスの社会実装に向けて、次世代量子デバイスの重要材料の1つとして期待される「強相関電子材料」の実用化促進を目的とした「住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点」（拠点長：曾根正人教授、副拠点長：岡本敏特任教授）をフロンティア材料研究所に設置しました。電子同士が強く相互作用しあう物質群は「強相関電子材料」と呼ばれ、物質内で数多くの電子同士が、電荷、スピン、軌道などを通じて相互作用し合う結果、その多くの自由度を生かし、複雑かつ興味深い物性を示すことが数々の研究により示されています。本研究拠点の最初の取り組みとして、強相関電子の原理により磁氣的性質と電氣的性質が交差相関応答を示す「マルチフェロイックス材料」に着目し、共同研究を通じて材料・プロセス開発、信頼性評価ならびにデバイス実証に取り組むことにしました。その特徴を生かした産業利用への期待として、超低消費電力で駆動可能な磁気メモリなどの次世代メモリへの応用が挙げられます。東工大が神奈川県立産業技術総合研究所（以下「KISTEC」）と既に共同で研究を進めてきた成果にも基づき、KISTEC も含めた三者で共同研究を推進します。

“マルチフェロイックス（住友化学協働研究拠点）”



環境配慮材料・デバイスへ応用



東工大
角嶋先生

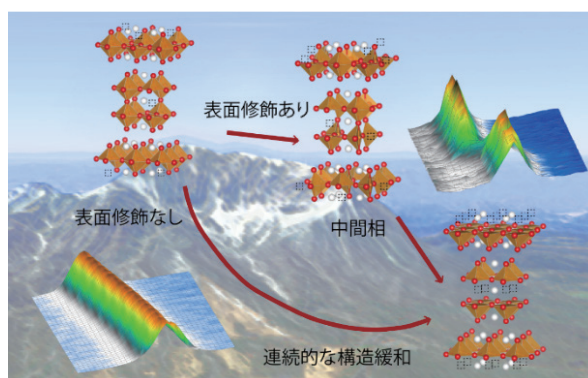


東工大
Chang先生

高速酸素脱離反応の可視化

准教授 山本 隆文

化学反応は材料合成から化学物質の検出、ガスや溶液の浄化まで、工業的なあらゆる場面に登場する。従って、それぞれの化学反応の機構を理解することは、材料合成や機能の最適化にとって非常に重要である。最近私たちのグループでは、放射光を用いた高速時分割 X 線回折測定によって固相ガス反応の反応経路の可視化を行っている。自動車の排ガス浄化などに利用される酸素貯蔵材料として有望な層状ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$ は、ガス雰囲気の変化によって高速かつ大量に酸素を吸蔵放出する。この物質の酸素脱離反応の反応経路を高速時分割 X 線回折測定（100ms 間隔での連続測定）で可視化したところ、表面修飾の有無によって反応経路が変化することが明らかになった（*Adv. Sci.*, 2023, 10, 2301876）。具体的には、通常の試料では構造が還元に伴って連続的に緩和していくのに対し、表面にパラジウムを担持した試料では、反応が高速化するとともに、酸素欠陥が無秩序に分布する動的な中間状態が現れることが明らかになった。このことは、今後の酸素貯蔵材料の設計指針構築に役立つとともに、反応経路の制御という点で新規物質探索においても重要な意味を持つ。今後、このような測定技術を、様々な反応開発や新規物質合成に役立てていくつもりである。



トピックス、受賞、国際会議・セミナー等、人事異動

トピックス

「2023 年度先端無機材料共同研究拠点成果報告会」

2023 年 7 月 19 日（水）、2023 年度「先端無機材料共同研究拠点成果報告会」が行われ、3 名の研究代表者により共同利用研究における成果が発表されました。

先端無機材料共同研究拠点成果報告会	
「カチオン二量体が生み出す物性と機能」	東北大学 多元物質科学研究所 助教 山本 孟
「縫合反応による新規 π 共役分子の合成と単分子有機素子としての利用」	大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授 新谷 亮
「建築鋼構造における欧州での国際共同研究：楽しさと難しさ」	名古屋工業大学 工学研究科社会工学専攻 教授 佐藤 篤司

受賞

受賞者	受賞	受賞内容	受賞日
東 正樹 教授	令和 5 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 「科学技術賞（研究部門）」	新しい機能性遷移金属酸化物材料の創出と発現機構 解明の研究	2023 年 4 月 7 日
田原 正樹 准教授	公益財団法人本多記念会 「第 44 回本多記念研究奨励賞」	チタン合金の内部組織と形状記憶特性に関する研究	2023 年 5 月 26 日

国際会議・セミナー等

開催日	開催名	開催場所	主催・共催
2023 年 6 月 23 日	MATLANTIS 紹介講演会	オンライン開催	主催：データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト東工大拠点 (D ² MatE) 協賛：東京工業大学 物質・情報卓越教育院 フロンティア材料研究所
2023 年 7 月 7 日	2023 China-Japan-Korea Tall Building Forum	大岡山キャンパス / オンライン	主催：CTBUH Japan Structures Committee / Japanese Society of Steel Construction Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology 共催：CHEE-ASC (Committee of High-rise Habitat Environment- The Architectural Society of China) Korean Council on Tall Buildings and Urban Habitat
2023 年 7 月 24 日	東工大 物質・情報卓越教育院「第 4 回最先端研究セミナー」 物質と情報で切り拓くサステナブルな未来	オンライン開催	主催：東京工業大学 物質・情報卓越教育院 共催：フロンティア材料研究所 元素戦略 MDX 研究センター
2023 年 7 月 28 日	チュートリアル：どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか	オンライン開催	主催：「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト」智慧とデータが拓くエレクトロニクス新材料開発拠点 D ² matE 共催：東京工業大学 元素戦略 MDX 研究センター フロンティア材料研究所 物質・情報卓越教育院
2023 年 08 月 25-26 日	The 7th Joint Workshop on Building / Civil Engineering between Tongji and Tokyo Tech	すずかけ台キャンパス	主催：東京工業大学 環境・社会理工学院 建築学系 共催：多元レジリエンス研究センター フロンティア材料研究所 未来産業技術研究所
2023 年 8 月 26 日	第 18 回四大学連合文化講演会	東京医科歯科大学	主催：四大学連合（東京医科歯科大学・東京外国語大学 東京工業大学・一橋大学）
2023 年 9 月 23 日	第 153 回工学地震学・地震工学談話会	すずかけ台キャンパス	主催：東京工業大学 地震工学研究グループ 共催：フロンティア材料研究所

人事異動（2023 年 5 月～）

異動日	氏名	異動内容	新所属	旧所属
2023 年 7 月 1 日	SHEGAY Aleksey Vadimovich	退職	オークランド大学 講師	構造機能設計領域 助教

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.16

発 行 日

令和 5 年 10 月 1 日

編集・発行

東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所
共同利用・研究支援室

お問い合わせ

〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-27
TEL.045-924-5968 FAX.045-924-5978
電子メール kenkyushien@msl.titech.ac.jp
ホームページ <https://www.msl.titech.ac.jp>