送付先： 北海道教育庁記者クラブ，文部科学記者会，科学記者会，
広島大学関係報道機関，山梨県政記者クラブ

PRESS RELEASE 2021/5/10

北海道大学 HOKKAIDO UNIVERSITY
広島大学
TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY 東京都立大学
山梨大学 UNIVERSITY OF YAMANASHI 地域の中核 世界の人材

セラミックス合成過程の直接観測と計算モデル

～機能性セラミックス材料の論理的合成設計をめざして～

ポイント

・混合粉末の加熱による $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ の固相合成反応過程を X 線回折と電子顕微鏡で直接観測。
・出発原料の様々な組合せの反応エネルギーを計算することで，反応過程の駆動力を理解。
・機能性セラミックス合成の論理的な設計指針。

概要

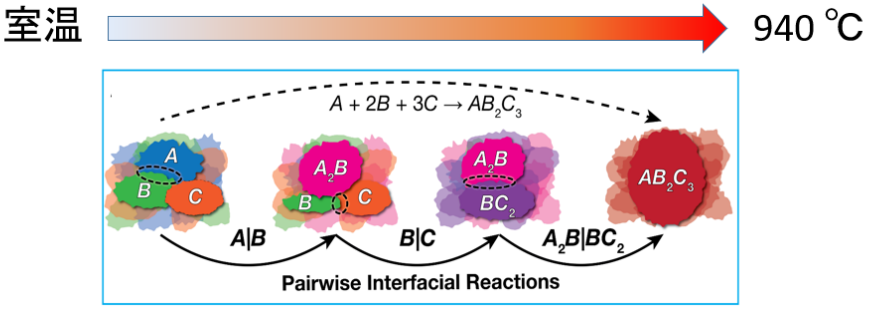
北海道大学大学院工学研究院の三浦　章准教授，ローレンツバークレー研究所のクリストファー・バーテル博士，東京都立大学理学部の後藤陽介助教，広島大学大学院先進理工系科学研究科の黒岩芳弘教授，株式会社日立ハイテクの白井　学博士，山梨大学大学院総合研究部の長尾雅則准教授，カリフォルニア大学バークレー校材料科学工学部のガーバード・セダー教授，ミシガン大学材料科学工学部のウェンハオ・スン助教らのグループは，複数の出発試料の混合粉末を加熱することによるセラミックス材料の生成過程を可視化し，固相合成*1反応を理解するための計算モデルを構築しました。

様々な機能性材料やエネルギー材料に用いられているセラミックス材料は，複雑な組成を持つものが多く，その合成過程は明らかになっていません。この過程を調べるため，1987 年に発見された高温超伝導体*2$YBa_2Cu_3O_{6+x}$（通称 YBCO）を採用し，放射光 X 線回折*3，電子顕微鏡と第一原理計算*4によって直接観測しました。出発原料の様々な組合せの反応エネルギーを計算することで，反応過程の駆動力を理解する計算モデルを提案しました。

YBCO は，酸化イットリウム(Y_2O_3)，過酸化バリウム(BaO_2)，酸化銅(CuO)の粉末混合物を 800-1000 度に加熱することで合成されます。YBCO の反応過程を上記の計算モデルで直接観測することによって，反応初期では，反応エネルギーが最も大きい過酸化バリウムと酸化銅が反応することで中間生成物が形成されること，反応後期では，中間生成物が溶融し，酸化イットリウムと反応することで YBCO が生成されるというメカニズムが明らかになりました。

固相合成過程を論理的に理解することで，複雑な組成をもつ様々な新規機能性材料の合成反応を効率的に設計することが期待できます。

本研究成果は，　2021 年 5 月 5 日（水）公開の Advanced Materials 誌に掲載されました。



YBCO = $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ の固相合成反応の調査

【背景】

多くのセラミックス材料は，複数の固体粉末を 500 °C以上の高温で加熱する固相合成により作られています。未知のセラミックス材料を作る場合，その反応の予測は，ギブスが提案した熱力学に基づく平衡状態図を用いて設計することが一般的です。今日では，計算科学による平衡状態図構築や，熱力学安定相・準安定相の網羅的な探索も可能になってきています。

しかし，これらの平衡状態図や熱力学的安定性の調査は，目的とした材料合成が可能であることを保証し，合成条件を提示するものではありません。実際の固相合成は試行錯誤で探索的に行われており，合成の過程はほとんど調査されていません。その結果，固相合成に基づく新規材料の創出は，時間がかかり，不確実性があります。さらに，構成元素が多くなるほど出発原料選択などの合成条件の自由度が高くなり，合成条件の最適化はより困難になります。そのため，固相合成における反応経路の論理的な理解が強く望まれています。

【研究手法】

3 種類以上の前駆体粉末の混合物を数百度に加熱することで進行する固相合成反応過程で相変化を，放射光 X 線回折，電子顕微鏡と計算科学を用いて調査しました。

例えば，A，B，C という 3 種類の粉末を加熱した際に反応が進行し得る 2 種類の粉末の組み合わせは，A と B，A と C，B と C という 3 種類です。どの組み合わせから反応が進行し，どのような中間生成物が形成するかを理解することは，反応を理解し予測するうえで欠かすことができません。

そこで本研究では，2 種類の粉末の組み合わせで起こる反応が逐次的に進行する高温での固相反応過程を実験的に可視化し，第一原理計算を用いて出発原料の様々な組合せの反応エネルギーを計算することで，反応の駆動力を理解しました。

【研究成果】

本研究では固相合成を理解するモデルとして，1987 年に発見された高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$（通称ＹＢＣＯ（ワイビーシーオー））を選択しました。$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ は，酸化イットリウム(Y_2O_3)，炭酸バリウム($BaCO_3$)，酸化銅(CuO)の粉末混合物を 800-1000 度に加熱することで合成されます。炭酸バリウムを用いた合成反応では，YBCO の合成に十時間以上の長時間の加熱が必要です。第一原理計算は炭酸バリウムと他の化合物の反応エネルギーは小さいことを示し，放射光 X 線回折でも短時間では反応が進行しないことが確かめられました。

一方，炭酸バリウム($BaCO_3$)の代わりに過酸化バリウム(BaO_2)に置き換えると，30 分以内に YBCO が生成します。過酸化バリウムを用いた反応における最初の反応は，熱力学的駆動力が最も大きい粉末の組み合わせから反応が進行します。実際に，過酸化バリウムと酸化銅の組み合わせで反応が進行することが，その場 X 線回折と電子顕微鏡観察で明らかになりました（図 1）。高温での YBCO が生成する反応では反応エネルギーが小さく，物質拡散が重要になります。バリウム，銅と酸素と構成される中間生成物が溶融して酸化イットリウムと反応することで，YBCO が短時間で生成することが明らかになりました（図 2）。

このように複雑なセラミックスを合成する反応を，2 相間の逐次的な反応に分けて考えることで，固相反応全体を理解することができます。

【今後への期待】

様々な機能性材料やエネルギー材料として欠かすことのできないセラミックス材料は複雑な組成を

持つものが多く，その固相合成のほとんどは試行錯誤によって行われてきました。組成が増えるにつれ出発試料の組み合わせや割合は指数関数的に増加するため，固相合成条件を調査することは材料開発におけるボトルネックです。

本研究では，複雑な組成のセラミックス材料の合成過程においても二相間での反応が逐次的に進むと考えることで，固相合成反応の中間生成物や駆動力を理解できることがわかりました。反応エネルギーが大きい，適切な出発試料を選択することで，中間生成物を速度論的に有利な反応に誘導することが可能になります。合成反応全体を論理的に設計することで，複雑な組成をもつ様々な機能性材料のより効率的な開発が期待できます。

【謝辞】

本研究は科研費（JP16K21724, JP19H04682, JP20KK0124），文部科学省 先端研究基盤共用促進事業(新たな共用システム導入支援プログラム)，北海道大学大学院工学研究院マテリアル分析・構造解析共用ユニット（MASAOU)の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	Observing and modeling the sequential pairwise reactions that drive solid-state ceramic synthesis（固相セラミックス合成を駆動する二相間逐次的反応の観察とモデル化）
著者名	三浦　章 [1]，Christopher J. Bartel [2]，後藤陽介 [3]，水口佳一 [3]，森吉千佳子 [4]，黒岩芳弘 [4]，Yongming Wang[5]，矢口紀恵 [6]，白井　学 [6]，長尾雅則 [7]，Nataly Carolina Rosero-Navarro [1]，忠永清治 [1]，Gerbrand Ceder [2, 8]，Wenhao Sun [9]（[1] 北海道大学大学院工学研究院，[2] ローレンツバークレー研究所，[3] 東京都立大学理学部，[4] 広島大学大学院先進理工系科学研究科，[5] 北海道大学大学院工学研究院，[6] 株式会社日立ハイテク，[7] 山梨大学大学院総合研究部，[8] カリフォルニア大学バークレー校材料科学工学部，[9] ミシガン大学材料科学工学部）
雑誌名	Advanced Materials（材料科学の一般紙）
ＤＯＩ	10.1002/adma.202100312
公表日	2021 年 5 月 5 日（水）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院　准教授　三浦　章（みうらあきら）

ＴＥＬ　011-706-7116　メール　amiura@eng.hokudai.ac.jp

配信元

北海道大学総務企画部広報課（〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目）

ＴＥＬ　011-706-2610　ＦＡＸ　011-706-2092　メール　jp-press@general.hokudai.ac.jp

東京都立大学管理部企画広報課（〒192-0397　東京都八王子市南大沢 1-1）

ＴＥＬ　042-677-1806　メール　info@jmj.tmu.ac.jp

広島大学財務・総務室広報部（〒739-8511 東広島市鏡山一丁目 3 番 2 号）

ＴＥＬ　082-424-3749　FAX　082-424-6040　メール　koho@office.hiroshima-u.ac.jp

山梨大学総務部総務課広報企画室（〒400-8510 山梨県甲府市武田 4 丁目 4 番 37 号）

ＴＥＬ　055-220-8006　FAX　055-220-8799　メール　koho@yamanashi.ac.jp

【参考図】

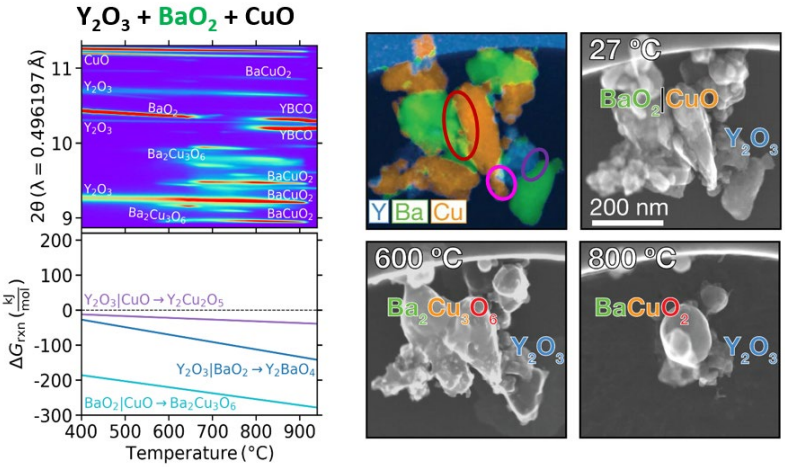


図 1　YBCO 反応初期で進行する過酸化バリウムと酸化銅との反応。左下の熱力学的駆動力が最も大きい過酸化バリウムと酸化銅の界面から進行する。

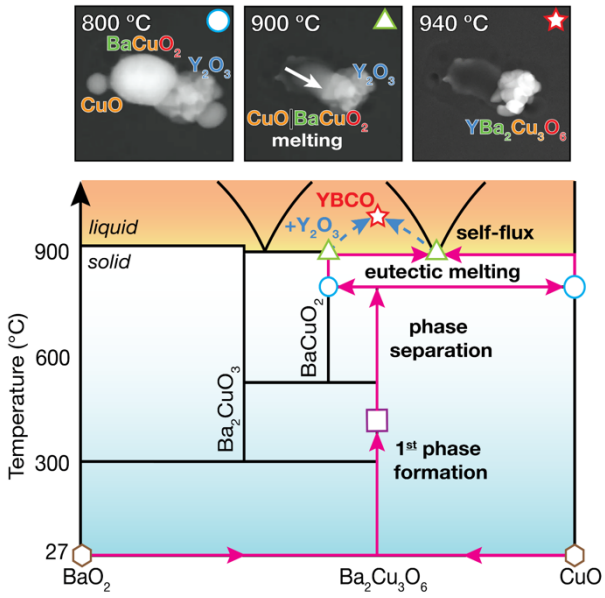


図 2　酸化イットリウムとバリウムと銅の中間生成物の融解によって生成する。

【用語解説】

＊1 固相合成 … 固体と固体を混ぜて物質を合成する手法のこと。セラミックス材料合成においては，加熱した粉末を 600 度以上の高温に加熱することで反応が進行する。

＊2 高温超伝導体 … 絶対温度約 25 K 以上の転移温度を持つ超伝導体のこと。転移温度以下で電気抵抗が急激にゼロになる。

＊3 放射光 X 線回折 … 高エネルギーの X 線回折によって結晶相を決定する手法のこと。本研究では大型放射光施設である SPring-8 を使用した放射光 X 線回折によって，高温で相変化を秒単位で観測した。

＊4 第一原理計算 … 量子力学に基づいて電子分布を決め，物質の物性やエネルギーを計算すること。

【関係機関】

ローレンス・バークレー
国立研究所
第一原理計算データベース
“Materials Project”

理化学研究所
大型放射光施設
“SPring-8”
***In situ* XRD (BL02B2)**

日立ハイテク
電子顕微鏡 “HF-5000”