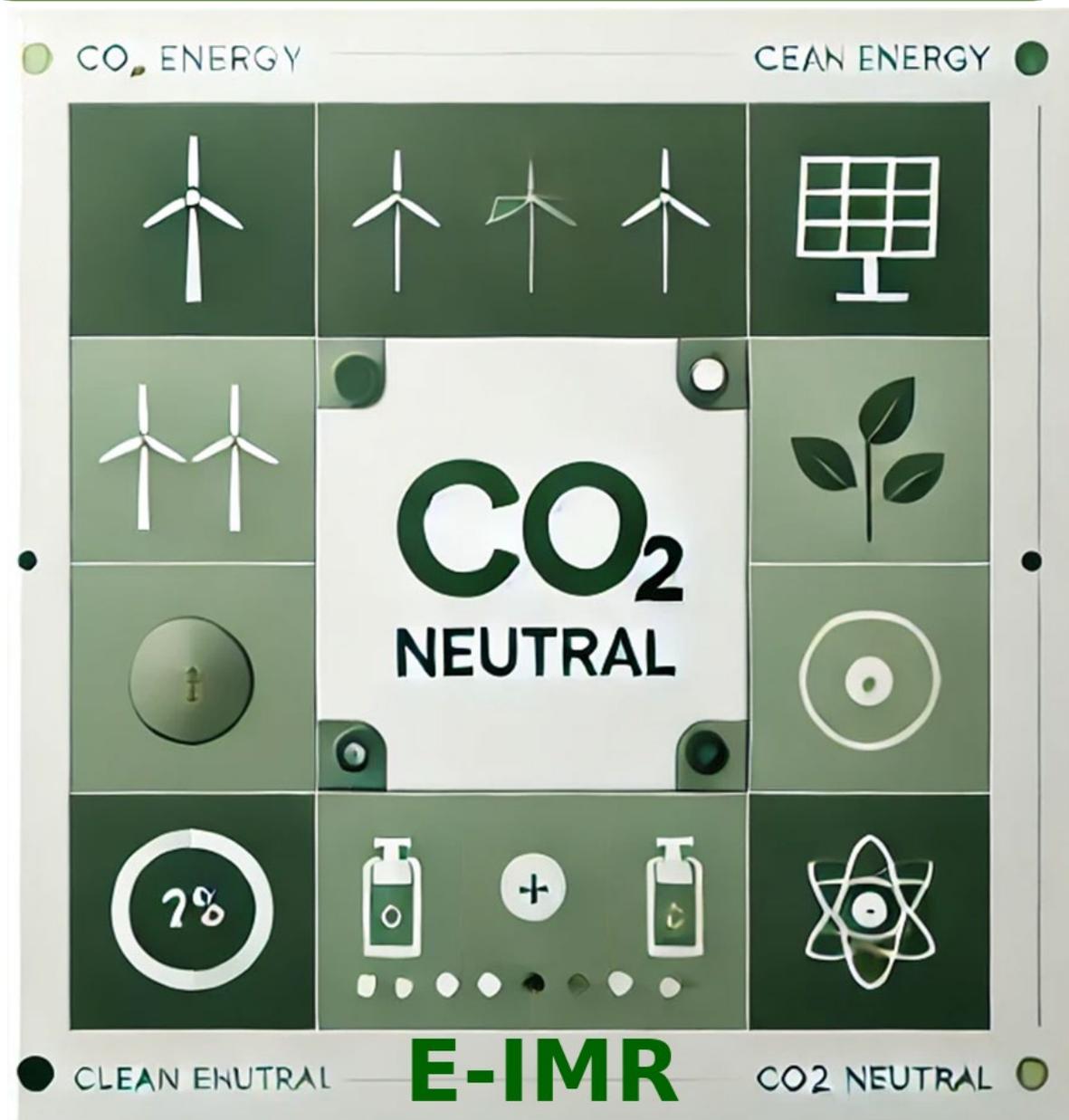


目次

組織とメンバー:2024年度	2
先端エネルギー材料研究紹介	
・金属溶湯脱成分を利用した相分離系異種金属接合技術の開発	3
・	4
・岩塩型酸化物およびアモルファス酸化物正極材料を利用したマグネシウム蓄電池の研究	5
イベント	
E-IMR International Workshop 2024	6
お知らせ	
若手研究者のための革新的エネルギー材料・複合モジュール創製研究助成	6



組織とメンバー:2024年度

体制図 (2024)

理学系研究部門出身

工学系研究部門出身



金属溶湯脱成分を利用した相分離系 異種金属接合技術の開発

加藤 秀実 教授

複合モジュール・社会実装研究ユニット

金属材料研究所非平衡物質工学研究部門

本研究部門は、異種金属間相互作用を利用して、金属溶湯中で前駆合金から特定の元素のみを溶出させて、残留成分によるオープンセル型ナノポーラス材料を自己組織化させる「金属溶湯脱成分法」を、2010年に世界に先駆けて考案しました。このポーラス材料を触媒、電極活物質や担持体等のエネルギーデバイスに応用する研究で数々の成果を挙げています。一方、この脱成分法は、相分離して合金化できない二相の共連続ナノ複合組織を自己組織化することから、マグネシウム合金やチタン合金と、鉄鋼材料など、主成分同士が相分する異種金属間接合するマルチマテリアル化によってもカーボンニュートラル社会の実現に貢献できると考えられます。

私たちは、過去の研究において、Fe-Ni前駆合金+Mg浴、またTi-Cu前駆合金+Mg浴を用いた2つの系で金属溶湯脱成分を起こし、それぞれNiとCuがMg浴へと溶出し、自己組織化したFeおよびTiと、その隙間に入り込んだMgが共連続に絡み合った複合組織を形成することを明らかにしました。Fe-Mg、Ti-Mgはいずれも相分離する組み合わせであるため、これまで強固な接合は困難と言われてきましたが、金属溶湯脱成分により、接合界面にこれら異種金属同士がミクロスケールで3次元的に絡んだ構造を形成

することで、合金化に頼らずとも、強固な機械接合を達成できる新たな接合技術の確立を目指しています。まずは単純モデル実験として、 $Fe_{100-x}Ni_x$ 中間層を用いて、純鉄-純マグネシウム間において初めて金属溶湯脱成分による接合を実行しました(図1)。中間層に含まれるNi量が $30 < x < 50$ at. % Niとなる時、接合界面において α -Feと(Mg+Mg₂Ni)が共連続に絡み合った複合組織が形成したことで、Mg母材の強度を越える強固な継手を得ることができました。同様の手法により、Ti-Mg純金属間でも $Ti_{100-x}Cu_x$ 中間層を用いて、金属溶湯脱成分により接合を行いました(図2)。 $Fe_{100-x}Ni_x$ 中間層とは異なり、 $Ti_{100-x}Cu_x$ 中間層は脆性であるため、接合界面に未反応部が残存しないように全てMgと反応させる必要があります。そこでCu-Mgの共晶反応を利用することで、Mg母材を溶かさず、接合界面のみを液相化させ、金属溶湯脱成分を促進させることができました。その結果、脆性な中間層は残らず、強固に絡んだTi-Mg複合組織によって、こちらもMg母材強度を上回る継手が達成できました。

今後は、純Feや純Tiと、純Mgとの強固な機械接合に基づき、商用マグネシウム合金やチタン合金と鉄鋼材料との異材接合技術の完成を目指します。

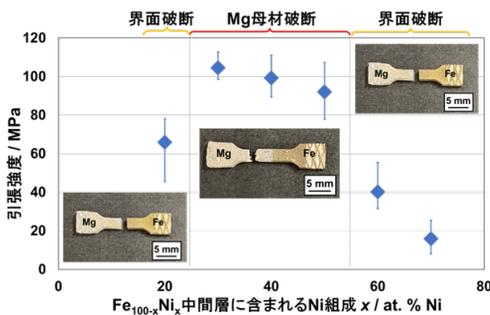


図1 金属溶湯脱成分を利用したFe-Mg継手の強度 Kurabayashi et al., Scr Mat 230 (2023)115404.

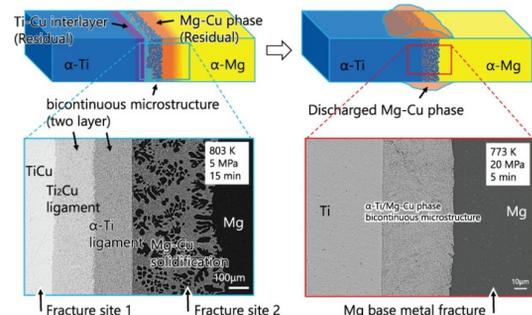


図2 金属溶湯脱成分を利用したTi-Mg接合界面マイクロ組織 Ohashi et al., Mat & Des 244(2024)113095.

<参考> 加藤教授の研究詳細はホームページをご覧ください。
<https://www.nem2.imr.tohoku.ac.jp/>

非強誘電体の双晶形成を利用したバルク周期分極反転構造の作製

前田 健作助教

太陽エネルギー変換材料研究ユニット
結晶物理学研究部門

フォトソグラフィやレーザー加工の精度を高めるために、レーザー光源の短波長化が求められています。固体レーザー光を波長変換素子を用いて短波長化できれば、気体レーザーよりも安定でコンパクトな全固体光源になります。この波長変換素子は、変換光の位相を整合させるために周期的に分極反転させた構造を持つ必要があり、強誘電体結晶の分極反転操作により生産されています。しかし、既存の強誘電体結晶は深紫外光(波長350nm以下)を透過しないため、全固体深紫外レーザー光源の開発は困難でした。強誘電体結晶を分極反転させる際に外部電界を印加する必要があります。素子の厚さを増やすと反転周期が不安定になるため、厚みを大きくできず、その結果、レーザー光源のパワーも制限されます。

四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)は赤外から真空紫外領域(波長180nm以上)まで透過する非線形光学結晶です。結晶成長中にc軸方位が反転した双晶を形成しますが、強誘電性が無いので凝固後に電界印加しても反転操作することはできません。一般的に双晶は単結晶育成中に偶発的に形成され結晶方位を変化させるので、双晶形成は抑制した方が良いと考えられています。本研究では、この双晶を積極的に利用することで周期反転構造を実現するという方法の着想を得ました。このために、双晶

がどのように形成されるのか調べ、この特性を活かした周期構造の作製方法を考案しました。

四ホウ酸リチウムは正方晶系に属しますが、[100]成長する場合の双晶界面は(010)、[010]成長する場合の双晶界面は(100)であることがわかりました。つまり、成長方向(固液界面の面方位)を変化することで形成される双晶界面の面方位を操作することができます。この特徴を利用して図1に示す周期双晶を作製することができました。強誘電体を加熱すると自発的な分極は消失しますが、四ホウ酸リチウムの周期双晶構造は融解するまで消失しません。図1に示す様な周期双晶を種子結晶として結晶成長させることで同じ周期の反転構造を複製することができます。強誘電体の周期反転構造を形成するには、単結晶を育成した後に素子毎に電極形成と電界印加による反転操作といった工程が必要です。本研究の方法は、周期構造を持つ結晶を融液から直接育成するので生産性に優れており、ハイパワーレーザー用に素子を厚くすることも可能です。

図1に示す結晶にNd:YAGレーザー(波長1064nm)を入射すると、図2の様に緑色レーザー(波長532nm)を得ることができました。今後の課題として、図1の反転間隔は $60\mu\text{m}$ ですが、 $20\mu\text{m}$ 程度に微細化して、深紫外光への変換を可能にすることです。

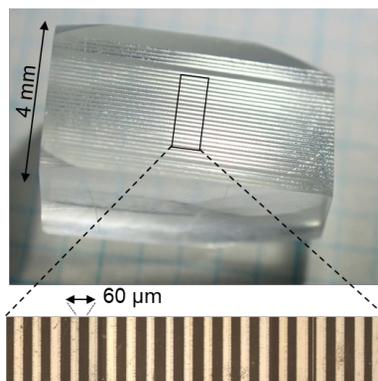


図1 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 周期双晶(ppLB4)

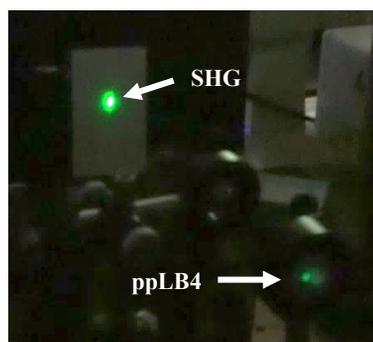


図2 SHG測定

〈参考〉 前田助教の研究詳細はホームページをご覧ください。
<https://www.xtalphys.imr.tohoku.ac.jp/>

岩塩型酸化物およびアモルファス酸化物正極材料を利用したマグネシウム蓄電池の研究

河口 智也助教

材料評価・解析研究ユニット
構造制御機能材料研究部門

再生可能エネルギーの利用拡大に伴い、蓄電技術のさらなる発展が求められています。特に、リチウムイオン電池 (LIB) に代わる次世代電池として注目されるマグネシウム蓄電池 (RMB) は、資源として豊富に存在するマグネシウムを利用することで、持続可能で高エネルギー密度を有する蓄電デバイスが実現できる可能性があります。RMBの課題は主に、Mgの挿入・脱離が容易かつ可逆的にできる正極材料の開発です。本研究では、高電位が期待できる酸化物正極材料に焦点を当て、岩塩型酸化物およびアモルファス酸化物の利用の可能性を検討しました。

高エントロピー岩塩型酸化物正極

従来、岩塩型構造は、その密に詰まったカチオン配置がMg拡散を妨害するため、正極材料として適さないと考えられてきました。実際、これまでは「いかに岩塩相の生成を避けるか」という観点で材料設計を行っていました。一方本研究では発想を転換し、あえて岩塩型構造を利用できる条件を明らかにする試みを行いました。7種のカチオンを含む高エントロピー無秩序岩塩型酸化物 (M7O) を新たに設計し、初回Li脱離で生成されるカチオン空孔がMgの拡散経路を確保し、エネルギー障壁を大幅に低減することを明らかにしました。これにより、従来のスピネル酸化物が150 °Cで動作するのに対し、90 °Cという低温での可逆的なMg挿入・脱離が可能となりました。本研究は、岩塩型構造が持つ可能性を再評価し、正極材料設計における新しい戦略を示すものです。

アモルファス酸化物正極

本研究では、より多くのLi脱離によるカチオン空孔導入が期待できる $\text{Li}_2\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_3$ を対象に正極としての評価を行いました。その結果、この材料ではLi脱離により層状

岩塩構造がアモルファス相へと相変態することを発見しました。Li脱離で生じたカチオン空孔が、アモルファス相に相変態した後も「自由体積」として残存することで、Mgの可逆的な挿入・脱離が可能であることが明らかとなりました。また、このアモルファス酸化物では、より室温に近い60 °Cで可逆的なMgの挿入・脱離を可能にし、最大で約160 mAh g⁻¹の容量を示しました。これにより、アモルファス材料が正極材料設計における新たな可能性を持つことが示されました。

これらの成果は、岩塩型構造およびアモルファス酸化物の活用がRMB正極開発における突破口となることを示唆しており、次世代蓄電技術の発展に寄与することが期待されます。

参考文献

- [1] T. Kawaguchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 12, 9088 (2024).
- [2] T. Kawaguchi *et al.*, *Chem. Mater.* 36, 4877 (2024)

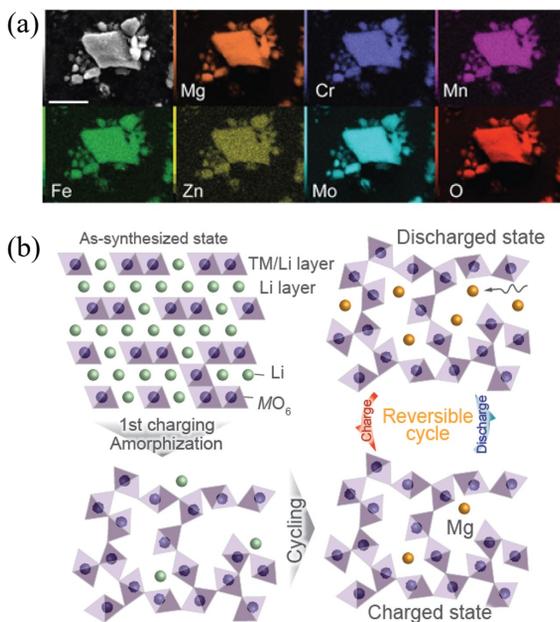


図. (a) M7OのSEM-EDS像 [1]。スケールバーは10 μm。 (b) アモルファス酸化物正極における充放電メカニズムの模式図 [2]。

イベント

E-IMR International Workshop 2024

開催日：2024年11月26日（火）12:55ー17:30

開催場所：東北大学金属材料研究所 講堂、オンラインとのハイブリッド開催

2024年11月26日（火）に金属材料研究所講堂において国際ワークショップを開催しました。Zoom Webinarによるオンライン配信と東北大学関係者の会場参加によるハイブリッド方式で行いました。Francesco Cordero主任研究員(CNR-ISM) Di Chen准教授(清華大学) Dazhi Hou教授(中国科学技術大学) Wanjun Jiang教授(清華大学) Deren Yang教授(浙江大學) Michael De Volder教授(ケンブリッジ大学) 幅広い分野でご活躍されている先生方をお招きしてご講演をいただきました。また、

E-IMRのBauer Gerritt E.W 教授、高村仁教授、高橋幸生教授、岡本範彦准教授、佐藤豊人准教授、李弘毅特任助教、各先生方それぞれの最新の研究発表をいただき、活発な質疑応答を通じて2050年のカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現に向けた今後のエネルギー材料研究の方向性や、所内間・学内間・大学間、産業界、自治体等との連携に関する論を深めることができました。



市坪 哲 教授



Bauer Gerritt E.W 教授



Wanjun Jiang 教授



高村 仁 教授



Di Chen 准教授



Francesco Cordero 主任研究員



高橋 幸生 教授



岡本範彦 准教授



佐藤 豊人 准教授



李 弘毅 特任助教



Deren Yang 教授



Dazhi Hou 教授



Michael De Volder 教授

お知らせ

令和7(2025)年度

「若手研究者のための革新的エネルギー材料・複合モジュール創製研究助成」

先端エネルギー材料理工共創研究センターでは、「令和7(2025)年度若手研究者のための革新的エネルギー材料・複合モジュール創製研究助成」の実施を予定しています。

近日中に募集要項を先端エネルギー材料理工共創研究センターのホームページ(<http://www.e-imr.imr.tohoku.ac.jp/>)にて、ご案内する予定です。応募への検討をお願いいたします。