

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所

金属資源プロセス研究センター

令和4年度報告書

目 次

令和4年度 金属資源プロセス研究センター 報告書発刊にあたって	1
金属資源プロセス研究センターの組織と教員一覧(令和5年1月1日現在)	2
金属資源プロセス研究センター 各研究分野の研究活動概要	
高温材料物理化学 研究分野	3
基盤素材プロセッシング 研究分野	7
機能性粉体プロセス 研究分野	13
エネルギー資源プロセス 研究分野	16
エネルギーデバイス化学 研究分野	26
金属資源循環システム 研究分野	45
原子空間制御プロセス 研究分野	51
シンポジウム・研究会報告	60

令和4年度金属資源プロセス研究センター報告書発刊にあたって

東北大学多元物質科学研究所(多元研)は(旧)選鉱製錬研究所を一つの起源として、産業社会に必要な素材を多元的な学術的見地とアプローチとから研究してきました。多元研では先端材料研究や新学術領域の開拓を推進する一方で、新たに金属資源プロセスに関する学理を総合的に再結集し、未来の担い手の育成と金属産業の継続的発展を目指して平成30年4月に新しい研究組織として金属資源プロセス研究センターを立ち上げました。本研究センターでは、金属の選鉱・製精錬プロセスをはじめとして、廃棄物資源化プロセス、核燃料プロセス、資源循環・処理プロセス、都市鉱山プロセスなどに対して、社会基盤を支える金属の選鉱・製精錬の英智を再創造し、新しい金属資源プロセスの未来を追求します。これらの研究課題をミッションとした金属資源プロセス研究センターは「選鉱および金属製精錬分野の国内有数の教育研究拠点」として東北大学の材料科学研究推進に貢献します。

新センターの設立目的は、当該分野の技術者・社会人教育、東北地域の関連大学等機関の中核となる研究拠点の形成さらに産官学連携研究を推進することです。新センターでは、選鉱および金属製精錬分野での重要課題である廃棄物資源化プロセス、核燃料プロセス、資源循環・処理、都市鉱山などの戦略的研究ミッションを効率的に遂行できる研究組織を編成し、今後の我が国に重要な鉱物資源問題に対応いたします。

令和5年3月31日

東北大学多元物質科学研究所

金属資源プロセス研究センター長

本間 格



ロゴマークについて

金属をイメージしたキューブと、循環を連想させる矢印を組み合わせたロゴマークは金属キューブからの分離と融合が地球(円)の中で抽出・製精錬・分離などの金属資源循環の様子を表したものです。さらに小さなキューブはこれからの時代を担う人材をイメージしており、これを下から支える矢印は力強いものにしました。

金属資源プロセス研究センターの組織と教員一覧（令和5年1月1日現在）

研究分野	教授	准教授	助教
高温材料物理化学	福山 博之	大塚 誠 安達 正芳*	
基盤素材プロセッシング	植田 滋		
機能性粉体プロセス	加納 純也		石原 真吾 久志本 築
エネルギー資源プロセス	桐島 陽		秋山 大輔
エネルギーデバイス化学	本間 格	小林 弘明*	岩瀬 和至
金属資源循環システム	柴田 悦郎	飯塚 淳	安達 謙
原子空間制御プロセス	小俣 孝久		鈴木 一誓

*講師

金属資源プロセス研究センター
各研究分野の研究活動概要

【研究活動報告】 高温材料物理化学研究分野 (2022. 1~2022. 12)

教授：福山博之
准教授：大塚 誠
講師：安達正芳
特任研究員：朴 珉秀
技術補佐員：東 英生、佐々木美和
大学院生：李 森、宮田麟太郎、得地悠希、永作太一、正岡諒也
 飴井千晃、新井佑梨、小笠原 遼
学部学生：新野田剛、長草生真、南里駿也

本研究分野では、高温の材料物理化学を学理とし、材料創製プロセス開発に関する研究、および高温融体の熱物性測定に関する研究について、研究活動を行っている。2022 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. Si-Ge 融体の垂直分光放射率測定

SiGe 単結晶は、次世代の高速・低消費電力電子デバイスの基板材料として期待されている。Si-Ge は全率固溶型合金であり、特に応用が期待される Si-50 mol%Ge の組成において液相線温度と固相線温度に 160 K 以上の差が存在するため、均一な単結晶育成が難しい。近年、Traveling Liquidus Zone 法により 0.1 mm/h の速度で 2 インチ径の単結晶が育成されているが、結晶の大型化および高速成長化のためには、数値シミュレーションによる結晶成長場の解析が不可欠となる。しかしながら、融体内の熱輸送を支配する Si-Ge 融体の熱伝導率の報告はこれまでになく、純 Si と Ge の熱伝導率から予測しているのが現状である[2]。そこで当研究室では、静磁場印加電磁浮遊法を用いた Si-Ge 融体の熱伝導率測定を目的とした研究を行っている。浮遊法を用いた熱伝導率測定では、レーザー周期加熱カロリメトリー法を用いるため、まず、融体の熱容量を測定する必要がある。本研究では、熱容量測定に必要なレーザー吸収率を得るため、Si-50 mol%Ge 融体の垂直分光放射率 ϵ の測定を行った。

2. Ti-Nb 系合金融体の垂直分光放射率測定

金属 3D プリント技術は特に人工骨のように個人で要求される形状が異なる製品の作製において有効な製造プロセスであり、生体材料分野での応用が期待されている。この金属 3D プリント技術の向上のためには、使用する材料の溶融・結晶成長プロセスを理解することが重要である。金属 3D プリント技術ではレーザーや電子線による局所的な加熱を利用しているため結晶成長速度は極めて速く、また大きな温度勾配とともに、局所的な高温部や深い過冷却部が溶融プール内に形成される。そのため、使用する材料の熱物性値およびその温度依存性が過冷却領域を含む広い温度範囲に対して不可欠である。そこで、当研究室では、静磁場印加電磁浮遊法を用い、広い温度領域で 3D プリントに使用する材料の熱物性値を測定することを目的とした研究を行っている。本研究では、Ti-Nb 系合金の垂直分光放射率の測定を行った。

3. 黒体放射型超高温熱分析法による B₄C 含有 SUS316L の溶融挙動

ナトリウム冷却高速炉の炉心損傷事故時には、制御棒材 (B₄C) と原子炉構造材 (ステンレス鋼: SUS316L

(SS))との共晶反応による複雑な炉心損傷の様相を呈する。この共晶反応メカニズムを分析するためには B₄C-SS 系の熔融挙動や凝固過程の解明が必要であるが、高濃度 B₄C を含有する SS は液相線温度が高く、既存の測定装置での熱分析は困難である。当研究室では、高融点材料の熱分析に向けた黒体放射型超高温熱分析法を開発している。本研究では、高濃度 B₄C-SS 材料への同熱分析法の適用性を検討するため、9-11mass%B₄C 含有 SS の熔融挙動の熱分析を行った。

4. 電磁浮遊法によるその場観察と急冷法を組み合わせた B₄C 含有 SUS316L の凝固過程の解明

ナトリウム冷却高速炉の炉心損傷事故時には、制御棒材 (B₄C) と原子炉構造材 (ステンレス鋼: SUS316L (SS)) との共晶反応による複雑な炉心損傷の様相を呈する。この共晶反応挙動を模擬するためには、熔融した B₄C-SS 系融体の熱物性値が必要であるため、当研究室では、昨年度まで、電磁浮遊法と静磁場を組み合わせる超高温熱物性計測システムを用いて、B₄C-SS 系融体の高温液体物性データを取得してきた。本年度は、SS-B₄C 系の共晶反応メカニズムを詳細に分析するため、電磁浮遊法によるその場観察と急冷法を用いて 9-11 mass%B₄C 含有 SS 溶融物の凝固挙動の解明を行った。

5. Fe-10 at.%Ga および Fe-20 at.%Ga 融液の熱物性測定

Fe-Ga 系合金は、磁歪合金の中でも特に大きな磁歪を示すため、振動発電デバイス用の材料として期待されている。これまで、福田結晶技術研究所と東北大学のグループでは、チョクラスキー法による Fe-Ga 基合金の単結晶製造技術を開発しており、また、作製された単結晶が振動発電デバイス材料として求められる特性を満足することを明らかにしている。近年、この単結晶製造技術において、融液内の過冷却現象が高性能単結晶成長に関係していることが示されているが、その結晶成長メカニズムについては明らかになっていない。当研究室では、熔融金属の熱物性値の高精度測定を目的として静磁場印加電磁浮遊装置を開発し、研究を行ってきた。本研究では、Fe-Ga の結晶成長のメカニズムの解明に資するデータを取得することを目的とし、静磁場印加電磁浮遊法を用いて Fe-10 at.%Ga および Fe-20 at.%Ga 融液の密度、垂直分光放射率および表面張力の測定を行った。

6. ガスジェット浮遊法を用いた Cu₂S-FeS 融体の表面張力測定

銅の乾式製錬における熔錬工程において、銅精鉱は Cu₂S-FeS 系マット融体と FeO-SiO₂ 系スラグ融体に沈降分離される。この工程において、微細なマット融体がスラグ中に懸垂し、残留することで生じるマットの収率低下がいわゆる銅ロスとして長年の課題となっている。熔錬工程で発生する SO₂ ガスの気泡が懸垂するマット融体に付着する場合、スラグ中に懸垂するマットの形態は、マット融体とスラグ融体の表面張力および界面張力に支配される。また、ガスと付着していないマット融体の液滴の沈降速度は Stokes の式で表され、マット融体の液滴径だけでなくその密度、スラグ融体の密度および粘性に支配される。このように、マット融体の沈降現象はマット融体およびスラグ融体の熱物性値に支配されており、マット融体の沈降現象の理解や予測のためには、それら融体の正確な熱物性値が不可欠である。しかしながら、既報のマット融体の熱物性値には、不確かさが大きく、信頼性の高いマットの沈降現象の予測には至っていない。そこで、当研究室では、非接触法を用いたマット融体およびスラグ融体の熱物性値の高精度測定を目指しており、まず、ガスジェット浮遊法を用いた Cu₂S-FeS 融体の表面張力測定を行った。

研究活動報告

外部資金等

採択者	制度	交付機関	課題名	役割
福山博之	科研費 挑戦的研究(萌芽)	(独)日本学術振興会	種結晶からエピ成長まで一気通貫のバルク結晶技術の実現に向けた AlN ロッドの開発	研究 代表者
福山博之	科研費 基盤研究(A)	(独)日本学術振興会	自由度拡張がもたらす未踏反応場を利用した窒化物半導体結晶成長の学理構築	研究 代表者
福山博之	研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) 産学共同(育成型)	(国研)科学技術振興機構	新たな指導原理に基づく窒化アルミニウム単結晶の液相成長法の技術展開	研究 代表者
福山博之	受託研究(経産省再委託)	(国研)日本原子力研究開発機構	シビアアクシデント時の熔融ステンレス鋼-B4C の液体熱物性に関する研究	実施 責任者
福山博之	科学技術試験研究委託事業	文部科学省	極限環境対応構造材料研究拠点 (RISME)	実施担 当
福山博之	研究助成	(一社)日本鉄鋼協会	鉄鋼関連材料の非破壊・オンサイト分析法	研究者
安達正芳	科研費 基盤研究(B)	(独)日本学術振興会	Ni-Al 合金融液を用いた新規 AlN バルク単結晶作製技術の開発	代表
安達正芳	科研費 学術変革領域研究(A)	(独)日本学術振興会	非接触浮遊法を用いた広温度範囲での高精度融液熱物性測定	代表
安達正芳	科研費 挑戦的研究(萌芽)	(独)日本学術振興会	計算計測融合アプローチに基づく高温高反応性溶融体の熱物性測定の新展開	分担

その他、国内外共同研究

実施者	共同研究者	共同研究機関	研究テーマ	概要
福山博之	鈴木 茂	東北大学	Fe-Ga 合金融体の熱物性測定	物質・デバイス領域共同研究拠点
福山博之 安達正芳	Roger H French	Case Western Reserve Univ.	Ni-Al 融体表面に成長した AlN 結晶の評価	

受賞

- ① 安達正芳
若手科学者賞
「窒化アルミニウム単結晶の新規液相成長法の開発に関する研究」

国際会議オーガナイザー、政府委員会委員等

- ① 福山博之、Walter de Gruyter “High Temperature Materials and Processes” Editor in Chief
- ② 福山博之、Thermophysical Properties Conferences, International Organizing Committee(IOC) member
- ③ 福山博之、日本熱物性学会、ATPC2022(国際学会) 実行委員長

【研究成果】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2022. 4～2023. 3)

教 授：植田 滋
 特任研究員：岩間崇之
 学術研究員：佐々木康, 井上亮
 技術補佐員：小原 恵
 客員研究員：谷文鳳(重慶大学)(1～)
 大 学 院 生：〈博士課程〉Deng Junyi, 篠田泰成(東工大から研修)(5～6)
 〈修士課程〉加藤瑞喜, 三田祐作, 三吉野治, 熊地亮人(長坂研),
 星加拓海, 菅野辰哉, 水谷晴紀, 梅田龍太郎

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、人類社会の発展を支える基盤素材として、その立場はゆるぎないものがあるが、環境調和社会、ゼロカーボン社会に向けて新たな技術変革の時にある。本研究分野では、このベースメタルプロセッシング技術の新展開を支える基盤技術に関する研究活動を行っている。本年度は、博士課程大学院生 Deng Junyi 君および修士課程大学院生, 星加拓海君, 菅野辰哉君, 水谷晴紀君, 梅田龍太郎君が配属され、博士課程 1 名、修士課程 8 名体制となった。また、客員研究員として谷文鳳君(重慶大学)が来日した。また、工学研究科の禹華芳特任助教と引き続き研究協力を行っている。2022 年度の研究活動は以下のように概括される。

1. 高濃度に P₂O₅ を含むスラグからのリンの浸出回収 (岩間崇之, 井上亮)

リン資源を持たない日本では製鋼スラグ中のリンが代替資源として注目されており、製鋼スラグから純粋なリン酸資源を分離・回収するために、多くのプロセスが提案されている。その中で、高リン溶銑を酸化脱リンすることにより、スラグにリンを濃化する方法がある。通常の製鋼スラグからのリンの分離には高い選択性によってリンを分離できる酸浸出法が検討されているが、リン濃縮スラグと製鋼スラグは組成や構成鉱物相が大きく異なるため、リンの溶出挙動が異なる可能性がある。本研究ではリン濃縮スラグの溶出挙動に及ぼす冷却速度、酸化処理、スラグ組成、クエン酸濃度、浸出温度、スラグ/浸出液比の影響を調べた。(図 1)

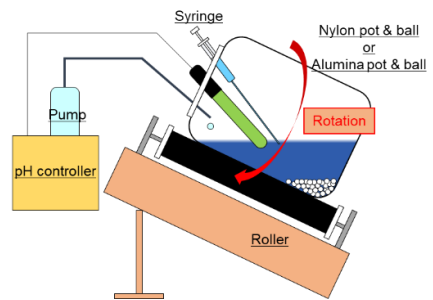


図1 ポットミルを用いた粉碎と酸浸出を同時に行う浸出装置

高温で生成されたリン濃縮スラグを急冷し次いで酸化焙焼することで、リンの溶出率が上昇することが分かった。また、クエン酸濃度は高いほど、スラグ/浸出液比は低いほどリンの溶出率は上昇する一方で、浸出温度の影響は小さかった。さらにスラグの mass%CaO/mass%P₂O₅ 比率は 1.18 以上とすることリンの溶出を促進できることが分かった。リンの溶出挙動はリン濃縮相である 3CaO·P₂O₅ 相中の SiO₂ と FeO の固溶濃度が影響すると考えられる。

2. 固体表面の液滴移動に対する界面反応と形状の影響 (植田滋)

充填層内の反応を伴う高温金属製錬プロセスでは、充填層内の気液流れを円滑にする必要がある。本研究では製鉄に用いる高炉内のコークス充填層内の熔融酸化物および溶銑の滴下を促進するために、溶銑の転落角に対するコークス液相間の反応およびコークスの表面形状の影響を実験により調査した。Fe-C合金および実溶銑試料をコークスおよびグラファイト上で熔融し、炭材基板を傾け、転落角を定量した。グラファイト上の0.3g試料はどの組成においても、浸炭反応等により基板に張り付き、傾斜による転落は発生しなかった。コークス上では転落角は小さく、炭素濃度および硫黄の含有の有無により転落角が変化した。飽和炭素に近い炭素濃度4%程度の試料の転落角が、2%程度の溶銑試料に大きくなり、平衡状態からの組成の差と動的濡れ性の関係は酸化物と異なる結果となった。

3. Mg-Cr-O 相系鉱物相における Cr(VI) から Cr(III) への変化 (三吉野治、水谷晴紀)

製鋼スラグは主に路盤材や土木材料に用いられるが、Cr(III)酸化物が含まれる場合にはCr(III)が酸化されて有害なCr(VI)になる可能性がある。この製鋼スラグが雨水や地下水と接触することによりCr(VI)が溶出することから、Cr(VI)の生成と溶出の両者を抑制する技術の開発は重要である。本研究では含Cr製鋼スラグの長期安定性を確保して、新たな利用先を見出すために、スラグ中の含Cr鉱物相である $MgCr_2O_4$ 中にCr(VI)が存在する温度範囲を実験的に求めた。TG-DTAを用いて温度と $MgCrO_4(s)$ の重量変化率の関係を図に示す。実験終了後の試料をXRDによって同定したところ、 $MgCr_2O_4$ と MgO が認められ、加熱中600°C前後でCr(VI)→Cr(III)が進行する。

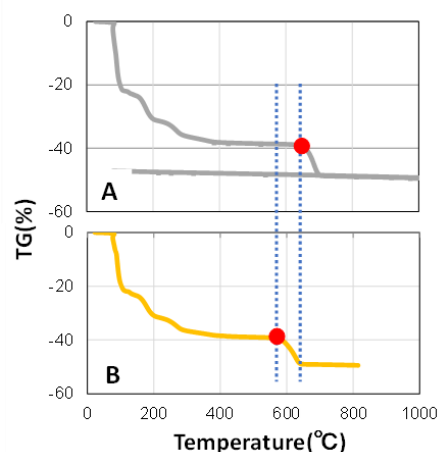


図2 TGによる $MgCrO_4(s)$ の温度変化による重量変化率測定結果

4. Cu-スラグ間のPbの分配平衡 (加藤瑞喜)

高温プロセスを用いた非鉄金属リサイクルにおいて、リサイクル原料に含まれる多種の有価金属は $FeOx-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系スラグとCuを主成分としたメタルに分配される。有価金属の一つであるPbはスラグ中 PbO の還元を強化することでメタル相に多く含ませることができるが、その際に $FeOx$ も還元され不純物であるFeがCu中に入り込む可能性があるため、 PbO のみを還元する操業条件を知る必要がある。

図3に示すように、1300°CにおいてCO-CO₂混合ガスを吹き付けながら、Fe坩堝内で $FeOx-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系スラグ融体と熔融Pbを平衡させ、スラグ中Pb濃度から PbO 活量係数および $FeOx$ 活量係数の導出を行った。また、 PbO の還元反応速度の解析を進めている。

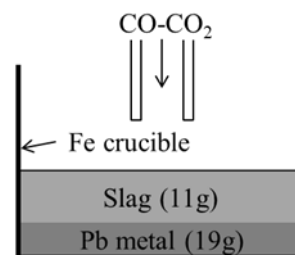


図3 実験試料の概略図

5. 気液共存流体中の固体粒子の沈降挙動（三田祐作）

転炉操業における溶銑の脱炭反応で発生した CO によりスラグは発泡し、フォーミングスラグを形成する。スラグに巻き込まれた粒鉄はフォーミングスラグ中で沈降・分散を繰り返すが、脱炭終了後にスラグ内の粒鉄が沈降分離しなかった場合には、鉄の歩留まり低下につながる。本研究では、転炉スラグ内部の粒鉄の沈降現象の解明を目的として、落球法による室温における気液共存流体中での固体粒子の沈降挙動の観察と気液共存流体見かけ粘度の導出を行う。落球法をフォーミングスラグに対して用いた場合回転法と異なる見掛け粘度となることが知られている。回転子や落球等の動体速度の気液混相流体の見掛け粘度への影響を検討し、非ニュートン流体であることを示した。測定時の動体の速度と見掛け粘度の関係の評価を進めている。

6. 製鋼スラグ抽出水溶液からのリン回収ーリンと鉄の分離一（熊地亮人）

リンは農業、医療、工業等の多くの分野で使われており、不可欠な元素になっているが、我が国ではリン鉱石の全量を輸入しているため、その供給にリスクを抱えている。一方、鉄鋼業で生成する製鋼スラグには輸入リン鉱石の総量に匹敵するリンが含まれることが知られており、製鋼スラグからのリン回収が注目されている。これまでに酸による製鋼スラグからのリン抽出には成功しているが、抽出液には Ca, Si, Fe 等も溶存しているため、リンの単離が必要になる。本研究では製鋼スラグを酸抽出処理した溶液を対象とした“リンの単離・回収プロセス”の検討の一環として、リンと鉄の分離プロセスを提案し(図4)、pH 制御条件の検討を行っている。

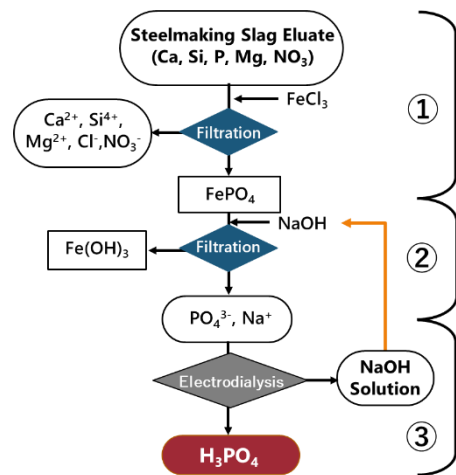


図4 スラグからのリン酸回収プロセスのフロー

7. 鉄鋼スラグを原料とした LFP 生成 (Deng Junyi, 禹華芳)

鉄鋼スラグからリンを回収しリン酸鉄リチウムイオンの原料とすることを目的に、リンの抽出と、得られた水溶液からのリン酸鉄結晶の生成を実験的に検討している。6.におけるリンと Ca,Si 等の共存元素の分離技術を応用し、スラグからのリン酸鉄結晶の生成を実証した。回収率および純度の向上を検討している。

8. 酸化ペレットの水素還元挙動解析（星加）

製鉄のカーボンニュートラル化に必要な還元材水素化に向け、水素による焼結鉱、ペレット等の手鉱石の還元挙動の解析を実験的に進めている。還元により生成する鉄による高炉内での鉱石の強度維持機構および粒子内で生成するスラグの状態を観察し、水素還元挙動のモデル化を検討している。

9. 原子炉内事故進展解析（菅野辰也）

東日本大震災により被害を受けた福島第一原子力発電所の廃炉における燃料デブリの取り出しに向け、

研究成果

デブリの状態の把握が必須である。デブリの状態は事故進展に依存するため、メルトスルー前の圧力容器内での落下物の熔融挙動および組成変化の把握が燃料棒や制御棒の熔融挙動に関する詳細な知見が必要であとなっている。原子炉燃料棒は UO_2 とジルカロイ管から、制御棒は B_4C とステンレス鋼 (SUS316L、SUS304) 管から構成される。事故時にはまず融点の低いステンレス鋼が溶解して B_4C と共に圧力容器下部に落下し、これに燃料棒が混ざり合っ燃料デブリが生成すると考えられている。本研究では、圧力容器下部におけるいったん滞留した金属融体の組成変化を明らかにするため、ステンレス鋼融体と B_4C およびジルカロイの反応挙動を実験的に求めている。

10. 固液共存スラグを利用した希土類金属元素の回収 (梅田龍太郎)

天然資源に乏しい日本では、特に先端材料にとって不可欠な希土類金属元素について、外部環境に影響されないリサイクル技術を独自に開発することは極めて重要である。希土類金属元素は製鋼スラグ中の含リン鉱物相に濃化することが報告されている。また、リンはメタル/スラグ融体間のリン分配にスラグ融体/含リン鉱物相間のリン分配を重ねることによって、メタルから効率よく含リン鉱物相にリンを濃縮できることが知られている。そこで、本研究では、含リン鉱物相を固相とする固液共存スラグを用い、メタル/スラグ融体/含リン鉱物相間の希土類金属元素の分配を利用して、希土類金属元素を含リン鉱物相に効率よく濃化することを目的としている。また、濃縮に影響する因子 (スラグ組成、分配促進剤) とその理由を明らかにする

研究 成 果

競争的研究資金、共同研究プロジェクト

- ・ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、令和3年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化」(代表、福井大学 宇埜教授) 再委託 (植田、岩間)
- ・ 日本鉄鋼協会、鉄鋼協会研究プロジェクトサステナブル高潔浄クロム鋼溶製プロセス (代表、東北大学 三木准教授) 分担 植田
- ・ 公益財団法人 池谷科学技術振興財団、カーバイド脱酸による超高信頼性・超長寿命ベアリング材料の創製、代表 植田
- ・ 日本鉄鋼協会、鉄鋼研究振興助成、2022年度 研究助成金、メゾスコピック製鋼スラグを用いたレアメタル回収、代表 岩間
- ・ 日本学術振興会、科学研究費助成事業、2022年度 基盤研究 C、廃リチウムイオン電池正極材 LiFePO_4 からのリチウムとリンの回収、代表 岩間

国際会議オーガナイザー、政府委員・学会委員等、他大学教授併任、有識者活動

氏名	活動	
植田滋	日本学術振興会製鋼第19委員会	委員
植田滋	日本学術振興会製鉄第54委員会	委員
植田滋	日本鉄鋼協会国際会議 CUUTE-2	実行委員幹事
植田滋	東京大学生産技術研究所	協力研究員
植田滋	Indian Institute of Science	Visiting professor
井上亮	日本学術振興会製鋼第19委員会	幹事
井上亮	秋田大学大学院国際資源研究科	客員教授
井上亮	岩手大学理工学部	非常勤講師

【研究活動報告】 機能性粉体プロセス研究分野 (2022.1~2022.12)

教授： 加納 純也
助教： 石原 真吾、久志本 築、
英 穂波(SAKURAプロジェクト)
技術職員： 櫻井 美里
技術補佐員： 木村 里香
研究員： 荒川 駿、渡邊 千明
大学院生： 鈴木 太久哉(M2)
蛭田 大稀(M1)
学部生： 網中 ゆり(B4)、望月 陽生(B4)
BAE JONG HYUN(B3)

地球環境保全に貢献する環境粉体工学の創成を目指して、機能性粉体プロセスの創成とシミュレーションによる粉体プロセスの高度化に関する研究を行っている。2022年の研究活動は以下のように概括される。

1. 粉体プロセスの高度化

1.1 湿潤粉体成形体の構造評価と強度予測

湿潤状態での粉体挙動や機械的特性を把握および予測することは、自然界や産業界において重要である。固気液三相からなる湿潤粉体成形体の弾性率は、構造不均一性が要因となり予測が困難とされてきた。本研究では、位相的データ解析を導入することで構造の不均一性を数値化し、粉体の充填構造と弾性率の関係を明らかにすることで弾性率の予測式を提案した。

飽和度(水分量)と成形体の弾性率の関係を把握するため、粒子径の異なる二種のアルミナ粉体を原料として鋳込成形により成形体を作製し、一軸圧縮試験を行った(図1)。飽和度が増加すると弾性率は減少した。二種のアルミナ粉体を混合した場合、最も成形体密度が大きくなったのは混合比率0.7のときであったが、湿潤状態での弾性率は成形体密度の大小とは単純に相関しなかった。成形体の充填構造を評価するため、パーシステントホモロジーを用いて構造均一性の指標(index H)を算出した。算出した構造均一性および表面張力、比表面積、空隙率の四つの因子を考慮し、弾性率の予測式を提案した。予測式による計算値は実験値とほぼ一致し、湿潤成形体の弾性率の理論的な予測を可能にした。

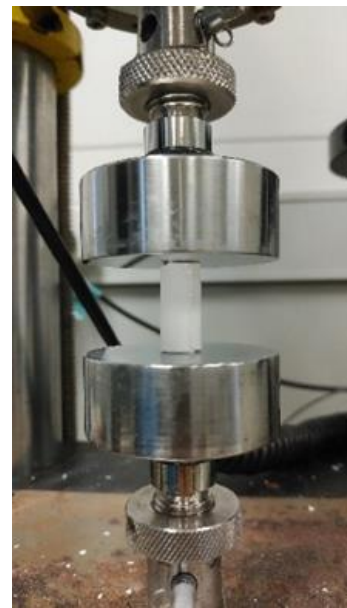


図1 成形体の圧縮試験の様子

1.2 高粘度分散媒がボールミル粉砕に及ぼす影響

湿式ボールミル粉砕はサブミクロンオーダーの微小な粒子径を持つ粉体を大量に生産可能な粉体プロセスである。ボールミルを制御する上で回転速度やボール径、固体濃度など多くの操作パラメータが存在するが、スラリー粘度はミル内部のボール挙動に大きな影響を及ぼすことが知られており、安定的な粉砕操作を行うためにはその影響を把握することが重要である。高粘度分散媒を用いた場合のボールミル粉砕において、実験でのボール挙動を低計算負荷で再現するため、潤滑力モデルを提案した。潤滑力モデルでは、二粒子が接近するときの隙間に存在する流体の圧力増加による反発力や、反対に離反するときの引力をモデル化したものである。潤滑力モデルにより、転動ミルにおけるボール挙動観察実験で得られたCascading, Cataracting, S ticking, Centrifugingのそれぞれの挙動を再現することができた(図2)。

高粘度分散媒としてグリセリンを用いた粉砕実験を行い、粒子径変化を測定しシミュレーションから得られる衝突エネルギーと比較した。粉砕実験では、分散媒の粘度が高いほど粉砕速度が低下したが、粉砕限界の粒子径は減少し、より微粉砕が可能であることが示された。シミュレーションで算出される衝突エネルギーによって高粘度分散媒での粉砕においても粉砕速度を予測可能であることを確認し、ミル内部の分散媒粘度を推算できる可能性が示唆された。また、高粘度分散媒を用いた粉砕では、粉砕媒体であるボールの摩耗量が低減した。このことから、高粘度条件での粉砕は粉砕速度が低下するものの、コンタミネーションの発生を抑制しながら、低粘度粉砕よりも微細な粒子径に到達可能であることがわかった。

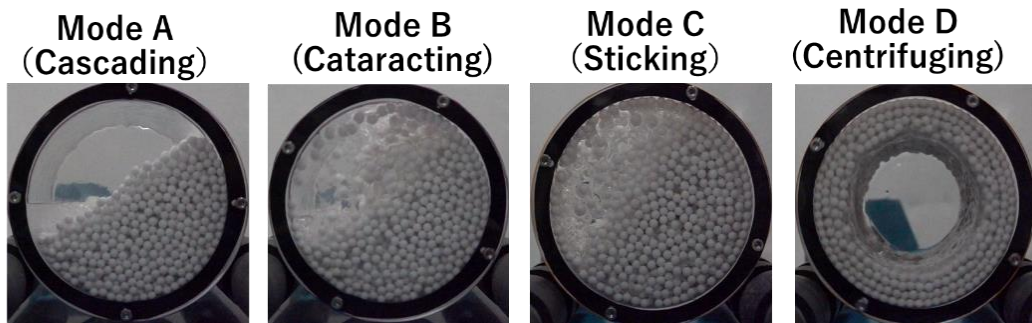


図2 転動ミルにおいて異なる特徴を持ったボール挙動

2. 粉体プロセスの創成

2. 1 廃プラスチックからの新奇水素製造技術の開発

廃プラスチックを原料とした水素製造に関する研究開発を行っている。汚れた廃プラスチックは再資源化が難しいため、単に焼却処分や埋め立て処分されており、ほとんどエネルギー回収されていない。廃プラスチックを原料とする水素製造という新しいエネルギー回収方法によって、再資源化が特に難しい汚れた廃プラスチックの新たな有効利用方法を見出し、エネルギー回収と減容化を同時達成できるプロセスの創成を目指している。

2. 2 銅精錬工程からの有価金属回収

銅精錬工程における副生成物には有価金属が少なからず存在していることが知られており、これらの効率的回収は資源競争力強化の立場から非常に重要である。副生成物の成分分析を行ったところ、転炉から採取される煙灰に有価金属である錫が比較的多量に含まれていることから、転炉煙灰からの錫の分離回収について検討を行った。煙灰に含まれる成分の帯電挙動に着目し、電気力による分離を試み、その分離の可能性を見出した。

煙灰中で錫は酸化物の状態が存在しており、同族元素である鉛も同様に酸化物であり、これらの分離が困難であるとされてきたが、カルボキシル基を有する化合物を添加剤とすることで錫に選択的に吸着する傾向が観察され、前処理である粉砕条件と合わせて操作条件を最適化することで高い品位での錫の分離に成功した。

○競争的研究資金

採択者	制度	交付機関	課題	役割
加納純也	科学研究費補助金 基盤研究 (A)	(独) 日本学術振興会	廃プラスチックを原料とする新奇水素生成プロセスの創成とそのメカニズム解明	代表
加納純也	鉄鋼カーボンニュートラル研究助成	(一社) 日本鉄鋼協会	廃プラスチックを原料として製造した水素リッチガスによる鉄鉱石の還元	代表

研究活動報告

石原真吾	科学研究費補助金 若手研究 (B)	(独)日本学術振興会	相変化粒子挙動シミュレーションによる高炉内通気性予測手法の開発	代表
石原真吾	2022年度研究助成	(公財)池谷科学技術振興財団	湿潤粉体の固気液微細構造制御による粉体成形技術の高度化	代表
久志本 築	科学研究費補助金 若手研究	(独)日本学術振興会	湿式ボールミル中の粉砕場解析を実現する新規シミュレーション手法の開発とその応用	代表
久志本 築	2021年度研究助成	(公財)ホソカワ粉体工学振興財団	ボールミル内粒子の固着発生機構の解明	代表
久志本 築	2022年度研究助成	粉体工学情報センター	混練プロセスにおける粒子の濡れ・分散挙動解析手法の開発	代表

○共同研究

実施者	共同研究者	共同研究機関	研究テーマ	概要
加納純也	内藤牧男	大阪大学 接合科学研究所	ナノ粒子の構造形成に及ぼす機械的処理条件の影響解析	物質・デバイス領域共同研究拠点

○受賞

1. 蛭田大稀、旗野奨学基金 第17回多元物質科学研究奨励賞(2022年12月9日)
タイトル:「高濃度スラリーにおけるシアシックニングのメカニズム解析」
2. 石原真吾、国際粉体工業展東京2022 研究奨励賞(2022年12月8日)
タイトル:「データ科学・計算科学を活用した成形体強度理論の構築」
3. 蛭田大稀、ICCCI2022 KONA Young Researcher Award (2022年11月17日)
タイトル:「Shear thickening mechanism analysis of concentrated slurry by Coupled DEM and CFD simulation」
4. 蛭田大稀、東北大学 総長賞 (2022年3月25日)
5. 石原真吾、加納純也、化学工学会粒子・流体プロセス部会 技術賞(2022年3月16日)
タイトル:「乾式粉砕によるセルロース非晶質化度予測技術の開発と非晶質化プロセスの工業化」

○国際会議オーガナイザー、政府委員・学会委員等

1. 加納純也、日本学術振興会製鉄第54委員会委員
2. 加納純也、一般社団法人粉体工学学会 理事
3. 加納純也、Advanced Powder Technology Editor
4. 加納純也、一般社団法人日本粉体工業技術協会 粉砕分科会 副コーディネータ
5. 加納純也、一般社団法人日本粉体工業技術協会 機関誌編集委員会副委員長

【研究活動報告】 エネルギー資源プロセス研究分野 (2022.1~2022.12)

教 授：桐島 陽

助 教：秋山大輔

学術研究員：渡部由美子

大 学 院 生：中角弘樹, 越野陽也, 三島大輝, 武居真秀,
井野広海

学 部 学 生：井野良美, 海老澤青輝, 砂原壮汰,
金子祐樹, 岩原聖樹

本研究分野では、2022年10月に金子祐樹君と岩原聖樹君を新たなメンバーとして迎えた。本研究室では、基幹エネルギーである原子力の利用に関するプロセス化学の基盤となる研究を展開しているが、2011年3月の東日本大震災以降は、福島第一原発の廃止措置への貢献を目指した研究も精力的に行っている。今年度は、燃料デブリの状態評価や処理プロセスの研究を継続するとともに、プルトニウムを含む放射性廃棄物処分の実現を目指した基礎研究も実施した。また、レアメタルグリーンイノベーション研究開発拠点のレアメタル含有放射物質取扱研究施設を利用して放射性レアメタル資源のプロセス開発を行った。

2022年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. アクチノイド化学に関する基礎研究

アクチノイド化合物の高温合成および構造解析などの固体化学研究および、溶解度、錯体生成定数決定、熱力学量決定といった溶液化学に関する基礎研究を行っている。アクチノイド化合物の合成法を継続的に開発しその物理化学的な性質を調べており、(IV)~(VI)の価数の異なるウランと遷移金属元素の複合酸化物について、KEK および SPring-8 で XAFS 測定を行い、系統的なデータを取得している。この一環として、近い将来我が国で余剰在庫の処分法の検討が必要になるとみられる、プルトニウムの安定固定化を目指したセラミック合成プロセスのための基礎研究を開始した。ここでは、プルトニウムの代替としてセリウムを用いて、大気雰囲気下での乾式低温処理かつ、従来よりも低温かつ短時間による加熱で模擬 MOX 粉末及び MOX 燃料組成を模擬したブラネライト化合物の合成を試みた。また、合成したブラネライト試料について、浸漬試験を行い水や酸に対する化学的安定性を評価した。今後も本開発研究は継続する予定である。また、量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所と進めている共同研究では、生体内での放射能毒性の高いアクチノイドの挙動解明や体内除染剤開発のための基礎的知見獲得を目的とした、ウランとアミノ酸分子の相互作用の熱力学データ整備を継続した。ここでは本研究分野が長年にわたり行ってきた、溶液カロリメトリの技術を中心に研究を進めており、本年度はアミノ酸の一緒であるセリン、フェニルアラニン、システインとウラニルイオンの基本熱力学量 (ΔG , ΔH , ΔS) の決定を行った。

2. 福島第一原発の廃止措置に資する基礎研究

重大事故を起こした福島第一原発の廃止措置に資する基礎研究として、原子炉内に発生した燃料デブリの性状把握および経年変化に関する研究を継続的に進めている。ここでは、燃料物質と被覆管や構造材金属を酸化または不活性雰囲気中で高温加熱処理を行い、反応により生成した模擬デブリの相関係を整理している。また、合成した模擬デブリからの重要核種の溶出挙動や水中での安定性などの評価を行い、核種溶出挙動とデブリ結晶構造の相関を整理した。本年度はこれまで進めてきた京都大学や日本原子力研究開発機構との共同研究「合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究」の成果をとりまとめ、5報の論文として発表した。このうち1報に関しては出版に伴い「固溶体化が燃料デブリの「その後、」を決める～核燃料デブリの安全な保管や処理・処分に関わる新たな化学的知見～」と題してプレスリリースを行い、河北新報はじめ新聞等で報道された。さらにこの研究のスピノフ的研究として、合成法を確立した高純度の FeUO_4 を共同研究者と共に高分解能 XANES で測定を行ったところ、U(V)の電子構造に関する新たな基礎的知見が得られ、米国化学会 *Inorganic Chemistry* 誌で発表した

3. 使用済燃料直接処分のための基礎研究

原子力利用におけるシステムの柔軟性を確保しつつ今後のバックエンド対策を着実に進めていくためには、これまでに蓄積されてきたガラス固化体の処分に関する技術的知見に加え、代替処分オプションに関する技術的な調査・検討を行っておく必要がある。そこで本研究では、前年度から継続して再処理を行っていない使用済核燃料を直接地層処分する、いわゆる直接処分オプションの我が国での成立性を評価するための一環となる基礎研究を日本原子力研究開発機構と共同で進めている。具体的にはわが国における使用済燃料直接処分の安全評価のための長期的な燃料溶解速度を設定することを目的として、還元条件下での二酸化ウランの溶解速度に及ぼす炭酸イオンの影響調べている。本年度はマトリクス溶解の指標物質として安定同位体 ^{26}Mg を微量添加した高密度 UO_2 焼結体を合成し、これを一面を除いてアクリル樹脂により被覆することで水との接触面を規定できる状態としたうえで、高炭酸塩環境での溶出試験を実施した。濃縮安定同位体を用いたことによりバックグラウンド影響を大幅に減少させかつ、水との接触面積が規定できた燃料マトリクスの溶解速度が得られた。今後この手法により長期間の燃料溶解速度の評価を進める予定である。

4. 高レベル放射性廃液ガラス固化プロセス安定化のための基礎研究

高レベル放射性廃液のガラス固化技術は日本原燃六ヶ所再処理工場や、JAEA 東海再処理工場で用いられている技術であるが、両工場ともに固化処理中の白金族元素の堆積現象や、溶解性モリブデン酸塩(イエローフェイズ YP)の析出の問題を抱え、工学プロセスとして安定した運転ができていない。そこで、本研究では後者の YP 問題の根本的解決法開発の一環として、ガラス固化工程に、煨焼行程を導入した際の水溶性 YP 成分の生成メカニズムおよび抑制方法について検討した。模擬高レベル廃液乾固物を用いた加熱試験の結果、煨焼炉中においても水溶性 YP 成

分は生成する可能性が高いことが確認され、その生成は NaNO_3 の熱分解が進行する約 $500\text{ }^\circ\text{C}$ から始まることがわかった。そこで、この水溶性 YP 成分の発生抑制方法について、検討した結果、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の添加が最も水溶性 YP である Na_2MoO_4 の発生を抑制できることが確認できた。この知見を元に、模擬高レベル廃液乾固物にも $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を添加して加熱を行い、水溶性 YP 発生抑制効果を調べたところ、効果的に水溶性 YP の発生を抑制することが出来た。

○特記事項

外部資金リスト

採択者	制度	交付機関	課題	役割
桐島 陽	受託研究	東北放射線科学センター	ウラン廃棄物の安定化処理に関する研究	代表
桐島 陽	共同研究	経済産業省 / JAEA	ウラン酸化物の溶解速度に及ぼす水質影響に関する研究	代表
秋山大輔	科研費 若手研究(B)	(独) 日本学術振興会	5 価のウランと遷移金属の混合酸化物生成メカニズムの解明	代表
桐島 陽 秋山大輔	科研費 基盤研究(A) (一般)	(独) 日本学術振興会	MCCI デブリからのアクチノイド溶出機構および処理プロセスに関する基盤研究	分担
桐島 陽	受託研究	経済産業省 / JAEA	模擬燃料デブリの調製及び特性評価に関する研究	代表
桐島 陽	共同研究	経済産業省 / JAEA	模擬廃棄物ガラスの熱処理が構造に与える影響の研究	代表

国際会議オーガナイザー, 政府委員会委員, 他大学教授兼任, 有識者活動

1. 桐島 陽, 原子力規制委員会 核燃料安全専門審査会, 審査委員
2. 桐島 陽, 日本原子力研究開発機構, 「バックエンド対策研究開発・評価委員会」・委員
3. 桐島 陽, 原子力発電環境整備機構 (NUMO), 技術アドバイザー委員会・委員
4. 桐島 陽, 原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF), 廃棄物対策専門委員会・委員
5. 桐島 陽, 日本学術振興会, 素材プロセッシング第 69 委員会・委員
6. 桐島 陽, 茨城県原子力安全対策委員会・委員
7. 桐島 陽, 文部科学省 次世代革新炉の開発に必要な研究開発基盤の整備に関する検討会
委員
8. 桐島陽, 日本原子力研究開発機構 深地層の研究施設計画検討委員会 委員

プレス発表

1. 固溶体化が燃料デブリの「その後,」を決める～核燃料デブリの安全な保管や処理・処分に関
わる新たな化学的知見～ (pdf添付)

令和4年6月13日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所
日本原子力研究開発機構
京都大学

固溶体化が燃料デブリの「その後、」を決める ～核燃料デブリの安全な保管や処理・処分に関わる新たな化学的知見～

【発表のポイント】

- 東京電力（株）福島第一原子力発電所（以下、「1F」）の事故後の炉内に存在する核燃料デブリ^{（注1）}を安全に取り扱うためには、その化学的性質を知っておく必要がある。
- 核燃料棒や配管、圧力容器等に含まれる元素が高温で反応すると、二酸化ウランの中にジルコニウムや鉄が溶け込んだ固体ができる（固溶体化）。
- この固溶体化が起こると、もとの状態よりも水や海水に対して化学的に安定になり、放射能毒性の高いアクチノイド^{（注2）}が溶け出し難くなった。

【概要】

1Fにおける燃料デブリ取り出しに先立ち、「固溶体化」という現象が燃料デブリの化学的な性質を決める鍵となることを突き止めました。東北大学多元物質科学研究所・桐島陽教授らの研究グループは日本原子力研究開発機構、京都大学と共同で、核燃料物質や燃料被覆管^{（注3）}材料、さらに原子炉内の構造材として使われるステンレス鋼を原料とした模擬デブリを合成し、化学的な性質を研究しました。模擬デブリを分析したところ、核燃料の主成分である二酸化ウランに、被覆管に含まれるジルコニウムやステンレス鋼に含まれる鉄が溶け込んだ状態になっていました。これが「固溶体化」です。この模擬デブリを海水や純水に浸して化学反応を調べたところ、固溶体化が進行すると毒性の高い放射性物質であるアクチノイドの溶け出しが抑制されることが明らかになりました。これらの結果から、燃料デブリができる際に「固溶体化」が起こると、もとの二酸化ウランよりも化学的に安定になることが分かりました。これは、取り出し後の燃料デブリの保管や処理・処分を考える上で重要な知見となります。

本研究成果は、2022年6月6日付で「Journal of Nuclear Materials」に掲載されました。

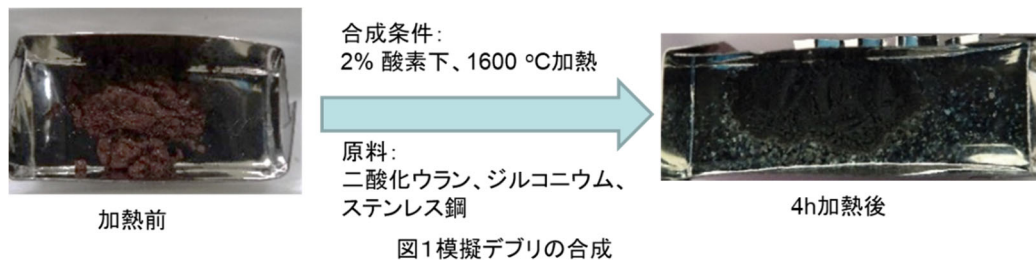
【研究背景と目的】

1F では廃止措置に向けた作業が続いています。この一連の作業の中で最も技術的ハードルが高いとされているのが極めて高い放射線量と発熱量を有する燃料デブリの取り扱いです。今年から始まる燃料デブリの取り出しとその後の作業を安全に進めるには、燃料デブリの化学的な性質を可能な限り理解・把握したうえで作業工程を構築する必要があります。しかし現時点では、実際の燃料デブリに関して分かっていることは限られています。

取り出し作業の前に得られる限られた直接情報を補完し、燃料デブリを安全に取り扱うことができるように、本研究チームでは事故時の炉内を想定した高温条件で模擬デブリを合成し、その結晶構造^(注4)の分析や水の中での化学的な安定性の評価を行いました。

【研究成果】

模擬デブリは、核燃料の二酸化ウランや被覆管の材料として使われるジルコニウム、原子炉内の構造物の材料であるステンレス鋼を主な原料として、1600℃に加熱して合成しました。合成中の酸素の有無や加熱時間、さらに原料の組み合わせを変えて、合計37種類の模擬デブリを合成しました。図1に模擬デブリの一例を示します。この試料の場合、加熱前は茶色の粉末でしたが、加熱後は一部が溶けて固まったような黒い塊状となりました。



■ 観測された固溶体化

合成した模擬デブリに対して、電子顕微鏡による観察や、X線やガンマ線、レーザー光による分析を行った結果、二酸化ウラン-ジルコニウム-ステンレス鋼を原料とした模擬デブリの場合、酸化状態^(注5)が+2の鉄や同+4のジルコニウムが二酸化ウランの結晶中に溶け込み、「固溶体化」が起きていることが分かりました。図2は二酸化ウラン結晶にジルコニウムが溶け込んだ固溶体構造のイメージです。さらに、模擬デブリを2%の酸素が存在する条件で合成した場合、酸素がほとんどない条件での合成に比べて、この固溶体化がより速く進行することが分かりました。

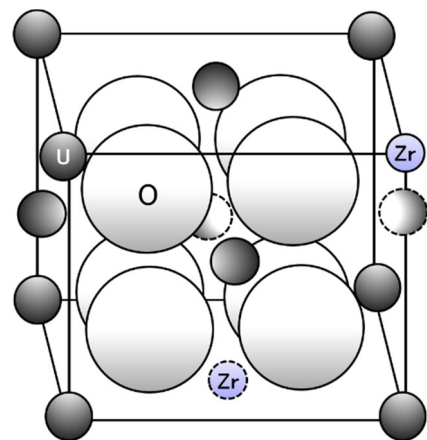


図2 固溶体構造のイメージ
図中破線は裏側にある原子を示す。
(U:ウラン、Zr:ジルコニウム、O:酸素)

■ 模擬デブリの水の中での安定性を確認

次いで、合成した模擬デブリの水の中での安定性を調べました。事故直後には、冷却のために緊急的に海水が使われていたことを踏まえて、海水を使った試験も行いました。最長で400日の間、純水や海水の中でどのような変化が起きるのかを調べましたが、どの模擬デブリもX線を使った結晶構造の分析では変化が観察されませんでした。このような結果から、今回検討した模擬デブリは水中に一年以上あっても化学的に非常に安定であることが判明しました。

■ 放射性物質の溶け出しを抑制する効果

さらに、水中にある模擬デブリから、主成分であるウランや放射能毒性の特に高い放射性物質であるネプツニウム^(注6)やアメリシウム^(注7)が、どの程度溶け出すのかを調査しました。そのために、ネプツニウムとアメリシウムを添加した模擬デブリを合成し、純水や海水の中での変化を観察する試験を行いました。その結果、二酸化ウラン—ジルコニウム—ステンレス鋼を原料とした模擬デブリの場合、純水中でも海水中でもこれらの放射性物質が溶け出す割合は0.08%未満と非常に微量でした。本研究で合成した様々な模擬デブリの全体的な傾向として、固溶体化が進むことによって、さらに安定性が高まる効果が観測できました。

以上の結果から、燃料デブリ中で固溶体化が進むことが鍵となり、燃料デブリが化学的に安定化される効果が見込めることが分かりました。酸化状態+4のジルコニウムが二酸化ウラン結晶中に組み込まれると、酸化反応による結晶の溶解に対して耐性が増加すると考えられるため、今回観察された化学的安定化の傾向は固溶体理論^(注8)と整合するものといえます。

【今後の展望】

以上の成果をイラスト化して図3に示しました。今回の研究から、事故時に核燃料と被覆管のジルコニウム、原子炉内の配管等に使用されているステンレス鋼中の鉄が高温で反応した場合には、ジルコニウムや鉄が二酸化ウランに溶け込んだ固溶体が形成されることが示されました。さらに、この固溶体という物質は、水の中で長期に渡り安定であるという化学的性質を有することが分かりました。この成果から、固溶体化の反応が燃料デブリの長期保管や処理・処分といった「その後、」の技術開発の鍵となることが分かりました。現在、本共同研究では放射線が燃料デブリの安定性に与える影響^[1]や燃料デブリのレーザー光を使った分析法、ネプツニウムやアメリシウム以外の放射性物質の溶け出しについても研究を進め

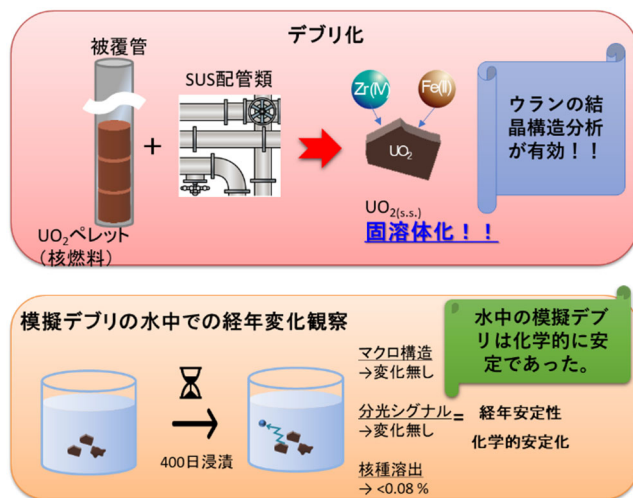


図3 成果概要のイラスト

ることを進め

ています。

燃料デブリには今回検討した成分以外に、制御棒に含まれるホウ素を含む物質や原子炉建屋底部に使用されているコンクリート等、様々な物質が関与している可能性があります。また、今回の研究では模擬デブリの合成にあたり、試料を1600℃で加熱し、その後はゆっくりと冷却しました。福島第一原子力発電所の燃料デブリにはこのようにゆっくり冷えたものに加えて、より高温から冷却水等で一気に急冷された燃料デブリの存在も指摘され^[2]、冷え方によって化学的な性質が違うことも考えられます。今後は他の成分の存在や、燃料デブリ生成時の温度変化、さらには酸素濃度などの諸条件の影響についても検討し、燃料デブリの化学特性に関する研究を進め、これから行われる燃料デブリの安全な取り出しと保管、さらには処理・処分についての検討を基礎科学面でサポートしていきます。

本研究は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（JAEA）の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（JPJA18P18071886）の助成を受けたものです。

[1] Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, D. Akiyama, A. Kirishima, N. Sato, T. Sasaki, J. Nucl. Sci. Technol. in press. DOI: 10.1080/00223131.2021.2023055

[2] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構(IRID), 平成 29 年度補正予算 廃炉・汚染水対策事業 補助金に係る補助事業（燃料デブリの性状把握ため分析・推定技術開発）2019年度実施分成果報告, 2020年9月

<https://irid.or.jp/research/20190000-2/>

【論文情報】

タイトル：Structure, Stability, and Actinide Leaching of Simulated Nuclear Fuel Debris Synthesized from UO₂, Zr, and Stainless-Steel

著者：Akira Kirishima, Daisuke Akiyama, Yuta Kumagai, Ryoji Kusaka, Masami Nakada, Masayuki Watanabe, Takayuki Sasaki, Nobuaki Sato

掲載誌：Journal of Nuclear Materials

DOI：10.1016/j.jnucmat.2022.153842

【共同研究における各研究機関の役割】

東北大学：模擬デブリの合成、核種溶出実験、論文作成

日本原子力研究開発機構：模擬デブリの分析、論文作成

京都大学：核種溶出試験、論文作成

【用語説明】

注1. 核燃料デブリ

核燃料が溶融し、原子炉内の様々な物質と融け合った生成物のこと。炉心溶融物、溶融燃料、コリウムなどとも呼ばれます。福島第一原子力発電所の燃料デブリでは、燃料を包む管に使われるジルコニウムの他に、原子炉の構造材であるステンレス鋼や制御用材料などとして利用されていた炭化ホウ素などの成分が含まれると推測されています。

注2. アクチノイド

周期表において、原子番号89のアクチニウム (Ac) から原子番号103のローレンシウム (Lr) までの15元素 (Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr) の総称です。

注3. 被覆管

原子力発電で使う核燃料の主成分は二酸化ウランですが、原子炉内での使用に耐えるように、二酸化ウランのペレットはジルコニウムの合金で覆われています。この覆いが被覆管です。

注4. 結晶構造

原子やイオンが3次元空間で周期を持って規則的に配列している状態を結晶と呼びます。この結晶の構造が結晶構造です。立方晶や斜方晶、六方晶などに分類されます。

注5. 酸化状態

原子の酸化の度合いを示すものです。例えば金属鉄の酸化状態は0となり、鉄イオンには+2と+3の二つの酸化状態が存在します。

注6. ネプツニウム

原子番号 93 のアクチノイド元素です。ウランよりも重く、天然には存在せず、原子炉や加速器を用いた核反応で製造することができます。確認されている全ての同位体が放射性ですが、使用済み核燃料に含まれる質量数 237 のネプツニウム同位体は 200 万年を超える長い半減期を持ち、 α 線を放出することから放射能毒性の高い核種と認識されています。

注7. アメリシウム

原子番号 95 のアクチノイド元素です。ウランよりも重く、天然には存在せず、原子炉や加速器を用いた核反応で製造することができます。確認されている全ての同位体が放射性ですが、使用済み核燃料に含まれる質量数 241 や 243 のアメリシウム同位体は、長い半減期と α 線を放出する性質から放射能毒性の高い核種と認識されています。

注 8. 固溶体理論

ある結晶を作っている 1 種類の原子またはイオンの一部が、同じ構造の結晶を作ることができる別の原子またはイオンと置き換わった状態を「固溶体」と呼びます。この固溶体が生成する反応の進みやすさや、別の原子またはイオンが入り込むことで起こる化学的な性質の変化などを説明する理論が固溶体理論です。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

教授 桐島 陽(きりしま あきら)

電話:022-217-5143

E-mail: kiri@tohoku.ac.jp

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門・原子力科学研究所

原子力基礎工学研究センター

化学・環境・放射線ディビジョン長

渡邊 雅之(わたなべ まさゆき)

E-mail: watanabe.masayuki@jaea.go.jp

京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻

教授 佐々木 隆之(ささき たかゆき)

E-mail: sasaki.takayuki.2a@kyoto-u.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

電話:022-217-5198

E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

日本原子力研究開発機構 広報部報道課

電話:029-282-0749

E-mail: kodama.takeshi@jaea.go.jp

京都大学 総務部広報課国際広報室

電話:075-753-5729

E-mail: comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

【研究活動報告】 エネルギーデバイス化学研究分野 (2022. 1~2022. 12)

教授：本間 格
講師：小林 弘明
助教：岩瀬 和至
研究員：Sven Stauss (~2022.11)
技術職員：雁部 祥行
大学院生：飯村 玲於奈, 立花 慎之介, 平野 杜萌
上村 起之, 小瀧 崇太
学部学生：川崎 栞, 山田 拓哉

本研究分野では 21 世紀の科学技術が取り組む最重要課題である、地球持続技術・循環型社会構築の為にナノテクノロジーを利用した再生可能エネルギー技術のフロンティア開拓を行う。低環境負荷プロセスと機能性ナノ材料開発をコア技術として、二酸化炭素変換、次世代二次電池、キャパシタ、燃料電池等の革新的エネルギーデバイスを創生し、再生可能エネルギー普及と地球温暖化対策のイノベーションを起こすことを研究室の目標としている。

革新的エネルギーデバイスを実現するために、単原子層材料（グラフェン、層状金属化合物）、ナノ粒子、ナノポーラス物質、多元組成化合物、準安定相、擬似固体電解質、超臨界流体・水熱電解プロセス技術や放射光オペランド分析等の先端的な材料科学を探索し、それらの先端的ナノ材料科学を基礎学理として高容量・高出力型ポストリチウムイオン電池、大容量キャパシタ、燃料電池、太陽電池など低炭素化社会構築と産業競争力強化に資するエネルギーデバイスの研究開発を行っている。

2010 年 4 月に多元研サステナブル理工学研究センター所属の研究分野としてスタートしたエネルギーデバイス研究分野は開始から 13 年目の現在、金属資源プロセス研究センター所属の総勢 12 名の研究室として順調に研究活動を行っている。2022 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 高電圧有機物蓄電池の開発

現行のリチウムイオン二次電池正極材料にはコバルト等のレアメタルが使用されていることから資源的制約があり、更にはリチウムも産出国が限られていることからサプライチェーンリスクを抱える。これらの背景からポストリチウムイオン二次電池として、資源量やエネルギー密度に優れる有機分子を正極材料に用いた有機リチウムイオン電池、有機ナトリウムイオン二次電池の開発を進めた。課題であった有機分子の電解液溶出を解決するため有機分子とカルボキシ基修飾カーボンナノチューブの界面制御を行い、4 V 級有機リチウムイオン電池、3.5 V 級有機ナトリウムイオン二次電池の高電位動作実証、及びサイクル特性向上に成功した。有機ナトリウムイオン電池では正極活物質あたりの初回エネルギー密度 430 Wh kg^{-1} を示し、既存のリチウムイオン二次電池に匹敵するエネルギー密度を完全なレアメタルフリーの構成材料で達成した。

2. 二酸化炭素還元電極触媒の開発

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO₂RR)は、常温常圧という比較的温和な条件で二酸化炭素の還元再資源化を進行させることが可能であることから注目されている。CO₂RRでは、目的とする生成物を高い電流効率、並びに低い過電圧で得ることが重要である。以上の背景のもと本研究では、金属間化合物電極触媒、Ag修飾Cu触媒をCO₂RR触媒に展開した。特に、金属間化合物の一種であるホイスラー合金触媒において、合金化効果によりCO₂RR活性が大きく変化すること、メカニカルアロイによりAg-Sn金属間化合物触媒が合成可能であり、合成したAg-Sn触媒がCO₂RR活性を示すこと、Cu触媒にAgを担持することでエチレンの生成効率が向上することを見出した。また、Cu触媒のガス拡散電極への触媒担持量を変化させることで、CO₂RRにおける多電子還元生成物であるメタン、エチレンの選択性が大きく変化することを見出した。

3. 酸素発生電極触媒の開発

酸素発生反応(OER)は、種々の電解反応のアノード反応として重要である。本研究では、酸化物からなる無機OER触媒の開発を目的に研究を行った。研究の過程で、(1)超臨界流体を用いた第一遷移金属5元素からなる多元系スピネル酸化物ナノ粒子の合成に初めて成功し、合成した多元系スピネルが従来の触媒と比較して最も小さいターフェル勾配を有する高活性OER触媒として機能することを明らかにした。また、(2)ペロブスカイト酸化物とフッ素含有高分子触媒を混合し熱処理することで、触媒粒子全体に均一にフッ化物イオンがドーピングされた触媒が合成できることを明らかにした。また、合成したFドーピングOER触媒では、金属イオンが還元され、価数が増加したことによりOER活性が4倍以上に大きく向上することを見出した。同手法がOER活性を決める重要な因子である金属イオンの電子状態を制御する手法として有用であることを明らかにした。

4. アニオンレドックス利用型高容量正極材料の開発

酸化リチウムLi₂Oを基本骨格とする逆蛍石型酸化物は、従来型の遷移金属レドックスではなく固体内の酸素レドックス反応を利用することで、現行リチウムイオン電池の約7倍のエネルギー密度向上を可能とする次世代正極材料である。これまでの研究でCoやFeを置換した逆蛍石型酸化物で大きな可逆容量を示すことを報告しているが、酸素レドックス反応の低サイクル性が課題であった。本研究ではメカノケミカルプロセスにより、PやSiなど酸素を安定化させる元素を固溶させた材料を開発し、酸素レドックス反応の可逆性向上、高エネルギー化を達成した。

5. マグネシウム金属電池正極材料の開発

現行のリチウムイオン電池の代替材料として安価かつ安全、高エネルギー密度なマグネシウム電池が注目されている。マグネシウム蓄電池正極にはトンネル構造を有するα型二酸化マンガンが注目されているが、ナノ粒子化が課題となっている。本研究ではアルコールを反応溶媒に用いた新規プロセスを開発し、α型二酸化マンガンのナノ粒子化に成功し、可逆容量の増大を見出した。

○特記事項

外部資金リスト

研究代表者	制度	交付機関	課題
本間格	科研費 基盤研究 (A)	日本学術振興会	ヘテロ界面電荷移動現象を利用した導電性有機分子結晶の創製と高容量電極材料への応用
本間格	環境研究総合推進費	環境再生保全機構	地域企業を中核とした LMO 系リチウムイオン電池域内循環システムの提案
本間格	特定研究助成	(公益) 矢崎科学技術振興記念財団	有機電極材料を利用した高エネルギー密度・レアメタルフリー型リチウムイオン電池の開発
小林弘明	ALCA-SPRING	科学技術振興機構	新原理に基づく金属負極を有する高性能新電池の創製
小林弘明	環境研究総合推進費	環境再生保全機構	超高比表面積スピネルを用いた電磁波化学プロセスによる CO ₂ の高効率資源化
小林弘明	第 11 回新化学技術研究奨励賞	新化学技術推進協会	固体内酸素レドックス利用型マグネシウム蓄電池の開発
小林弘明	2021 年度パワーアカデミー研究助成萌芽研究	パワーアカデミー	極小ナノ正極を用いた次世代高出力カルシウム蓄電池の開発
岩瀬和至	科研費 基盤研究 (B)	日本学術振興会	多電子還元生成物選択的な CO ₂ 還元銅触媒の創生と設計指針解明
岩瀬和至	令和 4 年度「再生医療・遺伝子治療の産業化に向けた基盤技術開発事業（再生医療技術を応用した高度な創薬支援ツール技術開発）」	国立研究開発法人日本医療研究開発機構 (AMED)	バイオセンサを配置した多孔膜デバイスの開発と生体模倣評価モデルへの応用
岩瀬和至	カシオ科学振興財団 第 40 回 (令和 4 年度) 研究助成	カシオ科学振興財団	多元系スピネル酸化物ナノ粒子の合成と水分解触媒への応用

共同研究リスト

実施者	共同研究者	共同研究機関	研究テーマ	概要
本間格	渡邊賢 中安祐太	東北大学	金属廃液からの LIB 正極材料合成	環境研究総合推 進費 共同研究
本間格 小林弘明	高石慎也、永村直佳	東北大学, NIMS	有機物正極の開発	科研費 基盤研究 (A)共同研究
小林弘明	万代俊彦, 富永洋一, 今井宏明, 中山将伸, 市坪哲	NIMS, 東京農 工大学, 慶應義 塾大学, 名古屋 工業大学, 東北 大学	マグネシウム二次 電池の開発	JST ALCA- SPRING 共同研 究
小林弘明	福島潤	東北大学	CO2 資源化	ERCA 環境研 究総合推進費共 同研究
小林弘明 岩瀬和至	菅原勇貴	東京工業大学	スピネルの高活性 電極触媒への展開	アライアンス若 手 FS 共同研究
小林弘明	工藤朗, 木須一彰	東北大学	3D プリンティン グ技術を用いた蓄 電池研究	新領域創成のた めの挑戦研究デ ュオ共同研究
岩瀬和至	中西周次, 神谷和秀, <i>Thomas J. Schmidt,</i> <i>Juan Herranz</i>	大阪大学, <i>Paul Scherrer</i> <i>Institut</i>	二酸化炭素還元電 極触媒の開発	科研費 若手研究 での共同研究
岩瀬和至	朝倉裕介	早稲田大学	電気化学触媒開発 に関する研究	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
岩瀬和至	小嶋隆幸, 轟直人	信州大学, 東北 大学	ホイスラー合金電 極触媒の開発	若手研究者アン サンブルグラン トでの共同研究
岩瀬和至	阿部博弥	東北大学	新規二酸化炭素還 元で極触媒の開発	若手研究者アン サンブルグラン トでの共同研究
岩瀬和至	伊野浩介	東北大学	バイオセンサの開 発	若手研究者アン サンブルグラン ト・AMED プロ ジェクトでの共 同研究

岩瀬和至	大岡英史	理化学研究所	ハイスループット 量子化学計算による 触媒元素戦略	2022 年度 理研 -東北大 科学技 術ハブ共同研究 プログラムによ る共同研究
------	------	--------	---------------------------------	---

受賞

1. 飯村玲於奈, 科学計測振興基金多元物質科学奨励賞(2022/12/9)
2. 小林弘明, 第 11 回新化学技術研究奨励賞(2022/6/28)
3. 岩瀬和至, 東北大学プロミネントリサーチフェロー (2022/6/1)
4. 中村祐輝, 小林弘明, 本間格, 電気化学会第 89 回大会 優秀学生講演賞(2022/3/17)
5. 平野杜萌, 岩瀬和至, 本間格, 電気化学会第 89 回大会 優秀学生講演賞(2022/3/15)
6. 岩瀬和至, 令和三年度トーキン科学技術振興財団トーキン財団奨励賞(2022/3/8)
7. 小林弘明, 東北大学プロミネントリサーチフェロー(2022/2/1)

外部公的機関の兼務および学術ワークショップコーディネーター

1. 本間 格, 国立研究開発法人科学技術振興機構 J S T 研究開発戦略センター (CRDS) 特任フェロー
2. 本間 格, 評議員, (社) 電気化学学会 東北支部
3. 本間 格, NEDO 先導研究 エネルギー環境新技術先導研究プログラム 研究開発推進委員会委員長
4. 本間 格, 日本・スウェーデン二国間大学コンソーシアム MIRAI 2.0、MIRAI2.0 イノベーション・アントレプレナーシップ諮問グループ(IEAG)委員
5. 本間 格, 代議員, 化学工学会 東北支部, (社)化学工学会

プレス発表

1. 3D プリント技術でナトリウムイオン電池最高性能を達成～連続的 3 次元多孔構造を持つ新材料「カーボンマイクロラティス」で高容量化の限界を突破～ (2022/7/14)
2. 3D プリンターで世界最高性能のスーパーキャパシタを実証～多重細孔構造を人工的に制御し高いエネルギー密度と出力密度を達成～ (2022/4/22)
3. 4V で動作する有機リチウムイオン電池を実証～金属資源を一切使用しない高エネルギー密度蓄電池へ～ (2022/3/11)



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

4Vで動作する有機リチウムイオン電池を実証 ～金属資源を一切使用しない高エネルギー密度蓄電池へ～

【発表のポイント】

- リチウムイオン電池の次世代材料として注目される有機物正極材料の課題を検討。
- 低分子有機化合物「クロコン酸」を正極材料に用いることで、現行リチウムイオン電池よりも高い4Vでの高電圧動作を実証。
- 金属資源を一切使用しない、安価でレアメタルフリーな高エネルギー密度蓄電池開発が期待。

【概要】

現在、リチウムイオン電池にはコバルトをはじめとするレアメタルが使用されています。しかしコバルト資源は、2030年頃には逼迫すると予想されています。また産業競争力強化の観点からは、電池製品の低コスト・高安全・高エネルギー・高出力などの高性能化が求められています。

カリフォルニア大学ロサンゼルス校博士課程 勝山湧斗さん、東北大学多元物質科学研究所 小林弘明助教、本間格教授らは、この課題解決のために、レアメタルを一切用いない有機レドックス分子のリチウムイオン電池正極材料応用を検討しました。有機物は炭素、酸素、窒素、水素など豊富な軽元素のみで構成され、高電位でのレドックス反応が利用できればレアメタルフリーで低価格かつ軽い高容量蓄電池が実現できるため次世代正極材料として注目されています。今回、低分子の有機化合物である「クロコン酸」が4Vを超える高電圧領域で利用できることを見出し、有機リチウムイオン電池の高電圧作動を実証しました。現行の無機化合物電極材料よりも高い電圧での動作が可能であり、レアメタルフリーな高エネルギー密度蓄電池としての開発が期待されます。

本成果は主に JSPS 科研費 基盤研究 A(21H04696)により得られ、2022年3月10日に *Advanced Science* 誌にオンライン掲載されました。

【研究の背景と経緯】

リチウムイオン電池はスマートフォンやノートパソコン、電気自動車などの電源として幅広く普及しており、近年はワイヤレスイヤホンなどの小型デバイスの電源にも使用されています。今後益々の需要増に伴い、リチウムイオン電池の低コスト化・高安全・高エネルギー・高出力など更なる高性能化が求められています。中でも大きな問題は、リチウムイオン電池部材に用いるレアメタルの資源的な制約であり、例えば正極材料に使用されるコバルト資源は 2030 年頃までに逼迫し、さらに 2050 年頃には枯渇すると言われています。これらレアメタルの資源的な制約とサプライチェーンリスクを回避するため、金属資源を一切使用しないレアメタルフリー正極材料の開発が重要です。

正極材料の候補材料として、炭素、窒素、酸素、水素などの軽い元素のみから成る有機化合物が近年注目されています。有機化合物は資源的な制約がなく、多彩な材料設計が可能です。また、コバルトなどの金属元素からなる無機材料と比べて軽く、容量密度を大きくすることができます。しかし、これら有機材料の多くは動作電圧が低いという課題を有しています。現行リチウムイオン電池の動作電圧が 3.7V 程度に対し、これまで報告されている有機物正極材料の動作電圧はほとんどが 3V 以下です。電池の高電圧化は高エネルギー化に直結するため、有機化合物正極の実用化を目指す上では高い電圧で動作可能な有機化合物材料の開発が求められています。

【研究の内容】

本研究では、高い容量を示す低分子有機物の中でも高い反応電位を示す材料を探索し、その中でクロコン酸に着目しました。クロコン酸は古くから知られている低分子有機化合物の一つであり、炭素同士が五角形の形で結合し、その炭素それぞれに酸素が結合した分子構造（図参照）をしており、一般的にレドックス可能な炭素－酸素結合を 5 つ有しています。またクロコン酸はその 1 分子当たり最大で 4 個の電子を貯蔵することが可能であり、この 4 電子レドックス反応を利用できれば理論容量は 754 mAh/g と極めて大きく現行コバルト系の LiCoO₂ と比較して 4 倍以上となります。これまでクロコン酸を蓄電池正極に用いた研究例はありますが、5 つある炭素－酸素結合のうち 2 つまでしか利用されておらず、またそのレドックス電位は 2 V 以下と低い動作電圧を示します。今回、第一原理計算を用いて残りの炭素－酸素結合のレドックス電位を調べた結果、別の 2 つの炭素－酸素結合で 4 V を超えるレドックス電位を示すことを見出しました（図参照）。このレドックス反応を利用することができれば、現行リチウムイオン電池に用いられる無機化合物材料や近年報告されている有機分子材料、有機ポリマー材料よりも高いエネルギー密度の蓄電池を作ることができます。実際にクロコン酸をリチウムイオン電池の正極に利用することで、4 V での放電が繰り返し進行することを明らかにしました。

【今後の展望】

クロコン酸をはじめとする低分子有機化合物は化学修飾が容易で多彩な分子設計が可能です。現時点ではクロコン酸の持つ高い理論容量(754 mAh/g)を活かすことには成功しておらず、電池設計にも課題がありますが、有機材料ならではの分子設計により高容量と高電圧の両立、すなわち現行リチウムイオン電池を大きく超える高エネルギー化が期待できます。また、有機化合物正極は全固体電池やマグネシウム電池、ナトリウムイオン電池などリチウムイオン電池以外の次世代電池へ利用することも可能であり、再生資源を用いたレアメタルフリーで安価な次世代蓄電池として有機蓄電池の更なる可能性が期待されます。

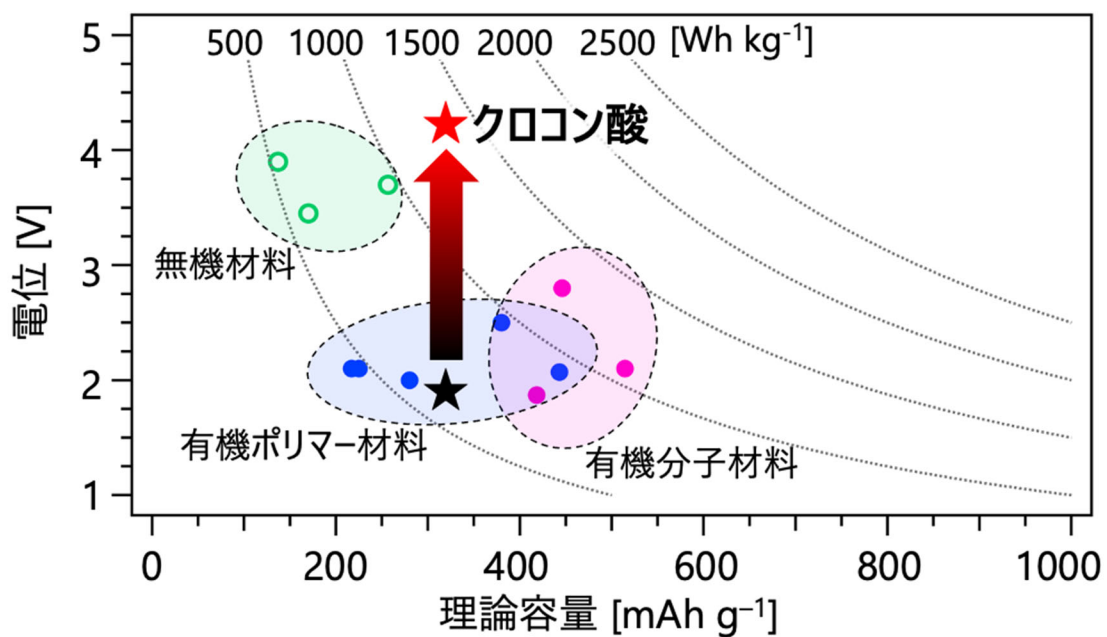
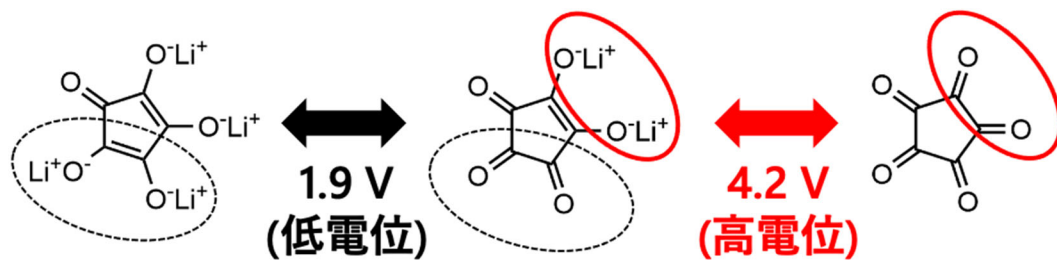


図 (上) 第一原理計算により見出されたクロコン酸の多電子レドックス反応。
(下) リチウムイオン電池正極材料としての位置付け。

【論文情報】

タイトル : Are Redox-Active Organic Small Molecules Applicable for High-Voltage (>4 V) Lithium-ion Battery Cathodes?

著者 : Yuto Katsuyama, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma

掲載誌 : Advanced Science

DOI : 10.1002/advs.202200187

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

助教 小林 弘明 (こばやし ひろあき)

電話 : 022-217-5816

E-mail : h.kobayashi@tohoku.ac.jp

教授 本間 格 (ほんま いたる)

電話 : 022-217-5815

E-mail : itaru.homma.e8@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

**3D プリンターで世界最高性能のスーパーキャパシタを実証
～多重細孔構造を人工的に制御し高いエネルギー密度と出力密度を達成～****【発表のポイント】**

- 安全・安価な蓄電デバイスとしてスーパーキャパシタ^{注1)}に着目。
- トレードオフの関係にある高エネルギー密度と高出力密度^{注2)}を同時に達成するため、従来の蓄電デバイスの10倍以上の厚みを有する多重細孔^{注3)}電極材料を3Dプリンター^{注4)}で作製。
- 3Dプリントで精密に設計した多重細孔構造によってイオンの高速移動が可能となり、世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタを実証。

【概要】

風力や太陽光など出力変動の大きい再生可能エネルギー利用の増加に伴い、電力負荷平準化のための大規模エネルギー貯蔵デバイスに注目が集められています。エネルギーデバイスのエネルギー密度・出力密度の向上は、駆動時間の向上やハイパワー電源として利用するために重要です。現行のエネルギーデバイスでは厚み100 μm以下の薄いシート状の電極が用いられていますが、その電極シートを厚くすることでエネルギー密度の向上が可能です。しかしながら、厚い電極内ではイオンが十分な速度で移動することができず、出力密度が大きく低下する課題があります。このようにエネルギー密度と出力密度にはトレードオフの関係があり、高いエネルギー密度と出力密度の両立が課題となっています。

カリフォルニア大学ロサンゼルス校博士課程の勝山湧斗さん(研究当時、東北大学多元物質科学研究所兼務)、カリフォルニア大学ロサンゼルス校のRichard B. Kaner ディスティングイッシュトプロフェッサー、東北大学多元物質科学研究所の小林弘明講師、岩瀬和至助教、本間格教授、東北大学材料科学高等研究所の工藤朗助教らの国際共同研究チームは、3Dプリンターを用いてイオンが高速で移動できる経路を人工的に設計した多重細孔炭素電極材料を作製しました。これにより従来の蓄電デバイスの10倍以上の厚みを有する電極でも高速なイオン移動が可能となり、世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタの作製に成功しました。本研究成果は、2022年4月21日に独科学誌Advanced Functional Materials 誌にオンライン掲載されました。

【研究の背景と経緯】

様々な環境問題解決の糸口として再生可能エネルギーの利用は重要ですが、出力変動が大きいいためその普及には電力負荷平準化のための大規模エネルギー貯蔵デバイスの開発が必要となっています。また、先月の地震では関東～東北地方の電力供給が不足する事態が発生するなど、非常時対策においても大規模エネルギー貯蔵デバイスは重要です。東北大学の研究チームでは、安全・安価で高いエネルギー密度と出力密度を両立可能なエネルギーデバイスとしてスーパーキャパシタに着目し、研究を進めています。

エネルギーデバイスの高性能化の指針として、安全・安価であることに加え、駆動時間の向上やハイパワー電源として利用するためにエネルギー密度・出力密度を向上させることが重要です。現行のエネルギー貯蔵デバイスでは、厚さ 100 μm 以下の薄いシート状の電極が用いられており、その電極に電気を流すための集電体と、電極の間を仕切るセパレーターを必要とします (図参照)。これらの集電体やセパレーターはデバイス内で重要な役割を果たしていますが、エネルギーを貯める役割を果たしているわけではありません。したがって、これらの使用量を減らすことが、デバイスの小型化や高エネルギー密度化、またコスト削減に繋がります。その電極シートを厚くすると、その分集電体とセパレーターの使用量を減らすことができ、デバイスあたりのエネルギー密度の向上が可能であり、世界中で熱心に研究が行われています。1980 年代に発見されたコバルト酸リチウムが現在でもリチウムイオン電池正極材料として使用され続けているように、より優れた材料を開発することは困難ですが、電極構造を工夫して厚い電極を作製することにより、より容易にエネルギー密度の向上が期待できます。しかしながら、厚い電極内ではイオンが十分な速度で移動することができず、出力密度が大きく低下する課題があります。このようにエネルギー密度と出力密度にはトレードオフの関係があり、高いエネルギー密度と出力密度の両立が課題となっています。

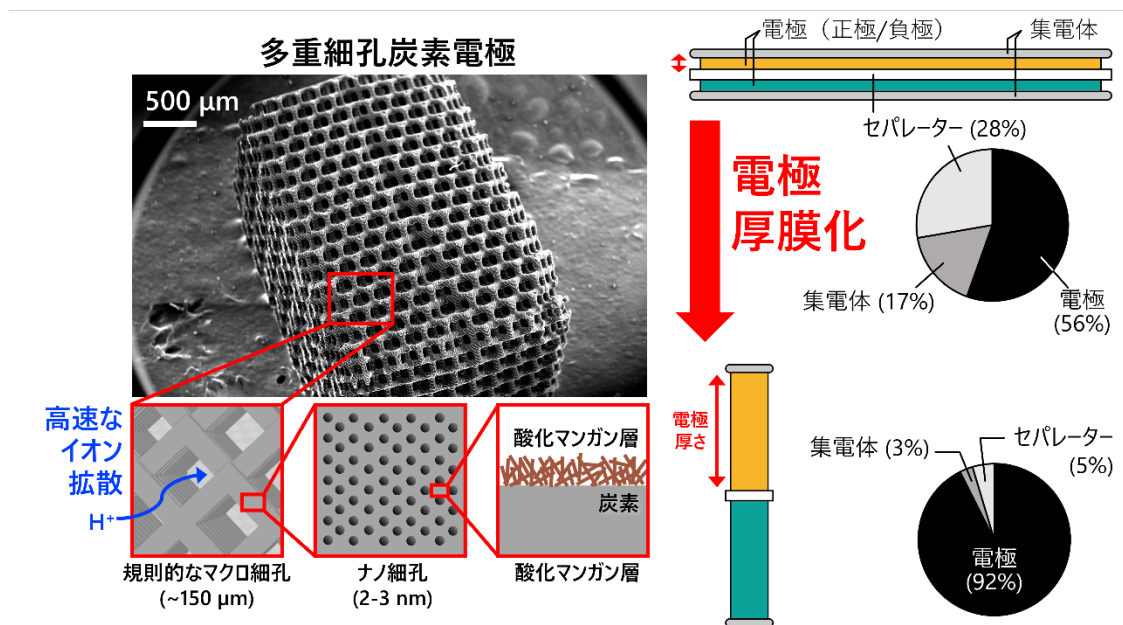
【研究の内容】

本研究では、市販の安価な 3D プリンターを使用し、イオンが高速で移動できる経路を人工的に設計した多重細孔炭素電極を作製し、スーパーキャパシタ電極の厚膜化を試みました。コンピューター上でジャングルジムのような形に設計した樹脂をステレオリソグラフィ (光造形) 型 3D プリンターを用いて印刷し、その樹脂を焼成、活性化処理を行うことで、直径 150 μm の規則的マクロ孔と、直径 2-3 nm (n は 10 億分の 1) のナノ孔の多重細孔構造を持つ炭素材料の作製に成功しました (図参照)。これにより従来の蓄電デバイスの 10 倍以上の厚みを有する電極でも高速なイオン移動が可能となりました。さらに炭素表面をマンガン酸化物の層で覆った材料を作製することにも成功しました。この多重細孔マンガン酸化物電極と多重細孔炭素電極と組み合わせることで、電極面積あたりで世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタの

作製に成功しました。エネルギーを貯める役割を果たしていない集電体やセパレーターの使用量を減らすことができるため、デバイスの小型化や高エネルギー密度化、またコスト削減が期待されます。

【今後の展望】

電極面積あたり世界最大級のエネルギー密度・出力密度を達成しましたが、電極の三次元構造のより精密な設計により、さらなるエネルギー密度・出力密度の向上が見込めます。つまり、3D プリンター技術(解像度)の進歩と共にスーパーキャパシタの性能向上も期待されます。また、今回作製した電極材料はミリメートルサイズですが、より大きなスケールでの 3D プリントプロセスを開発できれば大規模エネルギー貯蔵デバイスに応用でき、広く本研究の成果・技術を社会実装することが可能になります。



図(左) 3Dプリンターで作製した多重細孔炭素材料の電子顕微鏡像と細孔構造の模式図。(右) 電極を厚くすることによる高エネルギー密度化の概略図

【研究について】

本成果は三菱財団自然科学研究助成 (202010040)、科学技術振興機構 (JST) センター・オブ・イノベーションプログラム (JPMJCE1303)、東北大学 新領域創成のための挑戦研究デュオ～Frontier Research in Duo～ (2102)、Dr. Myung Ki Hong Endowed Chair in Materials Innovation (R.B.K.) からの支援により得られました。

【論文情報】

タイトル: Macro- and Nano-Porous 3D-Hierarchical Carbon Lattices for Extraordinarily High Capacitance Supercapacitors

著者: Yuto Katsuyama, Nagihiro Haba, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Akira Kudo, Itaru Honma, and Richard B. Kaner

掲載誌: Advanced Functional Materials

DOI: 10.1002/adfm.202201544

【用語解説】

1) スーパーキャパシタ (supercapacitor)

広く知られているエネルギー貯蔵デバイスには大きく分けて2種類存在する。1つが電池（バッテリー）であり、多くのエネルギーを貯められる一方で、化学反応を伴うため電池の出力が低いことが課題である。2つ目はキャパシタであり、化学反応を伴わないため瞬時に電気を出力できる一方で、貯められるエネルギーが少ないことが課題である。この2つのギャップを埋めるのがスーパーキャパシタと呼ばれるエネルギー貯蔵デバイスであり、電池のように高いエネルギー密度を有しながらも、キャパシタのように高い出力も同時に有する特徴を持つ。

2) エネルギー密度、出力密度

エネルギー密度は、キャパシタから取り出せるエネルギー量の単位体積または単位質量当りの値。出力密度は、充電されたキャパシタから取り出せる単位体積または単位質量当たりの最大電力。

3) 多重細孔 (multimodal porosity)

細孔はその直径により大まかに3種類に分類される。一般的には直径2 nm以下の細孔をマイクロ（ナノ）孔、直径2–50 nmの細孔をメソ孔、直径50 nm以上の細孔をマクロ孔と定義され、細孔径の分布が複数存在することを多重細孔と呼ぶ。今回作製した材料はマイクロ（ナノ）孔とマクロ孔の2種類の細孔を有するため、二重細孔 (bimodal porosity) 構造と呼ぶ。

4) 3D プリンター

液体の樹脂を3次元的に硬化させることで造形するプリンター。紫外線で硬化する樹脂を用いた光造形型、加熱によって溶解する樹脂を用いた熱溶解積層型などが知られている。今回の研究ではステレオリソグラフィ技術を用いた光造形型3Dプリンターを用いており、ノズルから直接材料を押し出して積層するダイレクトインクライトニング型と比較して高い解像度を有する。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

講師 小林 弘明 (こばやし ひろあき)

電話 : 022-217-5816

E-mail : h.kobayashi@tohoku.ac.jp

教授 本間 格 (ほんま いたる)

電話 : 022-217-5815

E-mail : itaru.homma.e8@tohoku.ac.jp

東北大学材料科学高等研究所

助教 工藤 朗 (くどう あきら)

電話 : 022-217-5990

E-mail : akira.kudo.b8@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

東北大学材料科学高等研究所

広報戦略室

電話 : 022-217-6146

E-mail : aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

2022年7月14日

報道機関 各位

東北大学材料科学高等研究所 (WPI-AIMR)
東北大学多元物質科学研究所

**3D プリント技術でナトリウムイオン電池最高性能を達成
～連続的3次元多孔構造を持つ新材料「カーボンマイクロラティス」で
高容量化の限界を突破～**

【発表のポイント】

- 豊富な金属資源を用いた蓄電デバイスであるナトリウムイオン電池^{注1)}に着目
- 光造形 3D プリンタ^{注2)}により、連続的な周期性を持つ炭素負極材料“カーボンマイクロラティス”^{注3)}を作製し、従来比 4 倍の電極面積当たり容量を達成
- マイクロラティス負極がナトリウムイオンの充放電に適したハードカーボン^{注4)}のみからなることを活用し、X 線回折法を用いてナトリウムイオン吸蔵の段階的メカニズムを明瞭に可視化できることを実証

【概要】

昨今、化石燃料からのエネルギー転換が求められる一方で、再生エネルギーを貯蔵するデバイスに必要な資源の確保が新たな課題となっています。現在最も普及している蓄電デバイスはリチウムイオン電池ですが、その生産にはリチウムやコバルトなど、産出される地域や量が限られる資源が必要です。

次世代を担う蓄電デバイスとして、リチウム以外の様々な金属イオンを用いる研究がなされています。海に囲まれた日本にとって、海水中に豊富な資源を使用できるナトリウムイオン電池は資源確保の観点から優位性があります。しかし現段階でナトリウムイオン電池のエネルギー密度や出力密度はリチウムイオン電池に劣っており、さらなる高性能化のために全く新しい材料の開発が強く望まれています。

カリフォルニア大学ロサンゼルス校の勝山湧斗(博士課程学生)および Richard B. Kaner ディスティングイッシュトプロフェッサー、東北大学の材料科学高等研究所 工藤朗 助教および学際科学フロンティア研究所 韓久慧 助教、ジョンスホプキンス大学の陳明偉 教授、東北大学の多元物質科学研究所 小林弘明 講師、本間格 教授らの日米共同研究チームは、ナトリウムイオン電池の負極に適したハードカーボンからなる連続周期構造の“カーボンマイクロラティス”を 3D プリンタで作製しま

した。格子中の空隙が高速イオン輸送を可能にし、固体中の低速な拡散に制限されていた電極面積当たり容量を 4 倍に引き上げ、世界最高レベルの性能を達成しました。本研究成果は、2022 年 6 月 20 日付で学術出版大手の米ワイリーが発行するナノ科学とナノテクノロジー専門誌 **Small** 誌にオンライン掲載されました。

【研究の背景と経緯】

化石燃料依存からの脱却を目標とする再生エネルギー利用に関する研究は、ここ数年で世界的に勢いを増しています。太陽光・風力・地熱エネルギー等のエネルギーを回収する環境発電も活用されはじめてきましたが、いずれも取り出したエネルギーの貯蔵デバイスが必要です。本研究では次世代蓄電池の有力候補の一つであるナトリウムイオン電池について、3D プリント技術を用いて周期的連続多孔構造の炭素電極を作製し、その性能向上を図りました。

現在、最も普及しているエネルギー貯蔵デバイスの一つがリチウムイオン電池です。携帯電子機器をはじめ、電気自動車への搭載や建物での電力貯蔵と、その需要は高まる一方です。その結果、リチウムの主原料である炭酸リチウムの価格は、この 2 年間で 16 倍と高騰しており、化石燃料脱却の新たな不安材料となっています。このため、リチウム以外を用いたマグネシウム・カルシウム・アルミニウム金属イオン電池が発案されています。これらに加えて、豊富な海洋資源であるナトリウムイオン電池は、エネルギー資源の輸入依存が大きい日本にとって魅力的な研究選択肢です。

電池の容量は、電極にどれだけイオンを充填できるかで決まります。しかしながら電極材内部はイオン移動が遅いため、従来の薄膜・ペレット状の電極を厚くしても効果的な電極材は実現できず、容量と出力の両立にはセルをスタックするしかありません。電極全体に金属イオンが高速で出入りできるよう、マイクロスケール(1~100 μm)で制御された連続した 3 次元イオン拡散パスを実現できれば、出力を損なうことなくセル当たりの容量を増大できるだけでなく、スタック構造と比べて生産コストの削減にもつながります。この連続的な 3 次元構造をコンピュータ上でデザインし導入する手法として、近年注目されているのが 3D プリント技術です。

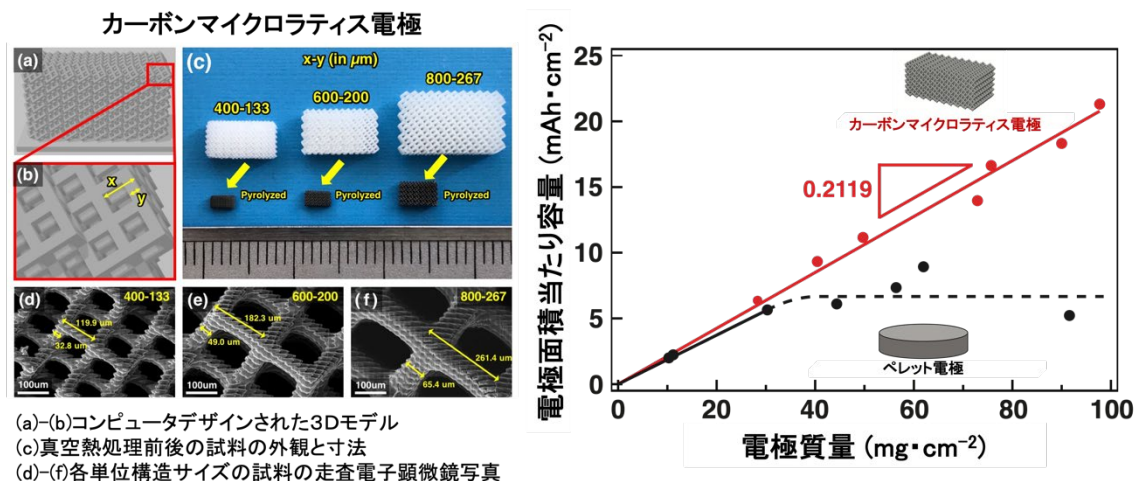
【本研究の成果】

本研究では光造形 3D プリント^{注2)}の中でも安価な液晶マスク型を採用し、連続的な 3 次元構造を有する光硬化性樹脂の前駆体を作製しました。これを真空下 1000 °C で熱処理すると、設計した構造を維持したまま 60%収縮し、100~300 μm の構造単位からなるカーボンマイクロラティスを得ることができました。これらをナトリウムイオン電池負極として用いることで、構造単位が微細になる程、充放電特性が向上することを確認しました。また、従来の粉末ペレット電極と比較した結果、最も緻密な構造を有するマイクロラティスは単位面積当たり容量を 4 倍まで向上させることができました。

今回作製したカーボンマイクロラティスは、黒鉛のような結晶性を持たないハードカーボンと呼ばれる構造を持ち、多くの金属イオン電池候補の中でもナトリウムイオンの充放電との相性が優れています。この特性を用い、充放電の各段階で電極を回収・洗浄し、ナトリウムイオンの侵入がハードカーボン内部の構造に与える影響をX線回折法により可視化することにも成功しました。性能面でリチウムイオン電池に匹敵するナトリウムイオン電池の開発が期待されます。

【今後の展望】

本研究では連続的な 3 次元多孔構造としてカーボンマイクロラティスを採用しました。今後は数値シミュレーションを用いた周期構造の最適化を行うことで、さらなる高性能化が期待されます。また、光造形方式は樹脂の分子構造の改良や、他の材料との混合でハードカーボン以外の材料にも対応できる可能性があり、陽極もマイクロラティス化したナトリウムイオン電池の開発や、他の金属イオン電池に適したマイクロラティス電極の開発に繋がると考えています。



図(左) カーボンマイクロラティス電極の概要 (右) カーボンマイクロラティス電極とペレット電極の厚膜化に伴う電極面積当たり容量の変化

【研究について】

本成果は科学技術振興機構 ALCA 次世代蓄電池 (JST ALCA-SPRING, Grant No. JPMJAL1301)、東北大学 新領域創成のための挑戦研究デュオ～Frontier Research in Duo～(2102)、the California NanoSystems Institute's Noble Family Innovation Fund、Dr. Myung Ki Hong Endowed Chair in Materials Innovation (R.B.K.)からの支援により得られました。

【論文情報】

タイトル: A 3D-printed, freestanding carbon lattice for sodium ion batteries
著者: Yuto Katsuyama, Akira Kudo, Hiroaki Kobayashi, Jiuhui Han, Mingwei Chen, Itaru Honma, and Richard B. Kaner
掲載誌: Small
DOI: 10.1002/sml.202202277

【用語解説】

1) ナトリウムイオン電池

充電・放電ができる二次電池の中でも、リチウムイオン電池と同様に二つの電極間をナトリウムイオンが移動することで稼働する蓄電デバイス。安定した資源確保の観点から、ポストリチウムイオン電池の有力候補として、マグネシウムやカルシウムイオン電池と共に盛んに研究されている。2015年にフランス国立科学研究センター(CNRS)が標準規格のナトリウムイオン電池を世界で初めて開発し、実用化へ向けた研究開発が進んでいる。

2) 光造形3Dプリンタ

液状の紫外線硬化樹脂に紫外線を照射することで、硬化と積層を繰り返し造形する方式の3Dプリンタ。「ステレオリソグラフィ」とも呼ばれる。主に、a)レーザーポインタ状の紫外線でパターンを描くように照射する形式、b)デジタルミラーデバイスを用いて紫外線レーザーに形状を持たせて照射する形式、c)レーザーの代わりに安価な紫外線LEDと液晶フォトマスクを用いる形式がある。

3) カーボンマイクロラティス

3Dプリンタで作製したジャングルジムなどの周期的格子構造(ラティス)を、不燃雰囲気・高温下で熱処理することで得られる、ほぼ純粋な炭素材料。軽量で高強度だけでなく、炭素由来の機能性を生かした応用が研究されている。

4) ハードカーボン

炭素原子からなる物質(同素体)のうち、明確な結晶構造を持たないものの中で、3000℃前後で加熱しても完全に黒鉛化しないものの総称。1000℃程度で真空高温処理した樹脂がこの形態になることが多い。黒鉛よりも硬く脆いが、高い電気伝導性を有する。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学材料科学高等研究所

助教 工藤 朗(くどう あきら)

電話:022-217-5990

E-mail: akira.kudo.b8@tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所

講師 小林 弘明(こばやし ひろあき)

022-217-5816

h.kobayashi@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学材料科学高等研究所

広報戦略室

電話:022-217-6146

E-mail: aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

022-217-5198

press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

【研究活動報告】

金属資源循環システム研究分野

(2022.4~2023.3)

教 授：柴田 悦郎

准 教 授：飯塚 淳

助 教：安達 謙

JSPS特別研究員：HO Hsing-Jung

研 究 員：小野寺 直美, 山本 裕美, 高橋 美由紀, 本田 亜由美

劉 玉慶, 小山 諭美子, 相場 絵美 (~2022.9),

南場 晃子, 井上 藍, 勝又 素子 (2022.6~),

今川 陽絵 (2022.8~), 後藤直子 (2022.10~)

事務補佐員：渡邊 道代, 服部 洋子 (2022.12~)

大 学 院 生：Abdul Fakhreza (2022.10~), 篠崎 崇智, 曳地 海斗,

木村 太郎

学 部 学 生：竹添 涼一, 山内 泰智

本研究分野は、国内産業の持続的発展に必要な不可欠である非鉄製錬業の活発な状態での持続と金属資源の効率的な循環に向けた研究活動を行っている。具体的には、非鉄金属製錬業を基盤とする金属資源リサイクル、二次原料の前処理技術、廃棄物の無害化処理技術、不純物対応技術、製錬過程における副産物からの金属資源回収、環境負荷元素の安定固定化技術の開発等を行っている。主に化学熱力学を学問ベースとした研究開発を行っているが、その他にも新規的な物理選別技術など化学熱力学のみでは対応できない技術課題へも積極的に取り組んでいる。2022年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 新鉱物資源の製錬プロセスの開発

非鉄金属資源を含有した海底鉱物資源を対象とした製錬プロセス開発に関する活動を行っている。海底鉱物は新鉱物資源として期待されているが、陸上鉱物資源とは物理的・化学的性質が異なることから改めて製錬技術の開発が必要である。本年度は、海底鉱物資源の具体的な製錬プロセスフローの構築に向けた基礎的検討を行った。

2. 高リン鉄鉱石の資源化技術の開発

未利用の高リン鉄鉱石の資源化を目的とした脱リン技術に関する研究を行っている。高効率の脱リンと鉄資源回収を達成する乾式製錬技術に関して検討を行っている。本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業の一環(JPNP12004)として行っている。

3. ショット状アノードを用いた新規銅電解精製法に関する研究

二次原料主体の銅製錬所で製造される粗銅は不純物や貴金属が高濃度に含有されているため、電解精製法ではアノードの不動態化により電気銅の製造が出来ない。そのため、一旦、硫酸中に高温高圧下で酸化浸出された後に電力使用原単位が大きい電解採取法で電気銅が製造されている。そこで、本研究では、小径ショット状アノードを用いることにより不動態化を問題としない銅電解精製技術の開発を行っている。

4. スコロダイト合成による砒素の安定固定化に関する研究

高濃度As(V)含有の硫酸第一鉄(FeSO₄)溶液中にヘマタイト(Fe₂O₃)等の酸化鉄(III)粉末を添加することでより効率的にファセット状の粗大スコロダイト粒子が合成されることを明らかとしている。本年度は、安定同位

体鉄を用いたスコロダイト生成機構の解明ならびにマグネタイト(Fe_3O_4)添加法によるスコロダイト生成機構の解明とプロセス最適化を検討した。また、本反応におけるヘマタイトの役割をより明確にするため、電気化学的手法を用いるプロセス解析を行った。

5. 量子化学計算支援による難処理鉱物用の新規浮選剤の開発

本研究では、第一原理計算に基づく熱力学分配平衡計算のための手法であるCOSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Realistic treatment of Solvents)を利用し、銅鉱石あるいは銅ヒ素鉱石に高い選択性を有する新規浮選剤の分子構造の抽出を行うことを目的に検討を進めている。実際の鉱物の表面を反映することに焦点を当て、実験で得られる化学物質の鉱物への吸着挙動と第一原理計算で得られる化学物質の表面電荷情報を重回帰分析することで、化学物質の表面電荷情報のみを利用した吸着挙動の予測モデルの構築を行っている。2022年は、化学物質の鉱物への吸着データの測定を進め、吸着挙動予測モデルの精度をさらに高めると共に、予測モデル式から推測された浮選剤候補物質の基礎的な評価を行った。

6. 塩基性廃棄物の炭酸塩鉱物化によるカーボンリサイクル技術の開発

地球温暖化対策のため二酸化炭素を有価物として再利用するCCU技術に注目が集まっている。これらの技術の中で、塩基性の廃棄物や鉱物を利用して二酸化炭素の鉱物化を行う技術は、カーボンフリーの水素を必要とせず、反応のGibbsエネルギー変化が負であり、また得られる炭酸塩、骨材、コンクリート製品等の市場規模が比較的大きい等の特徴を有する。本研究では、コンクリート等の塩基性廃棄物を主要な対象とし、複数の検討を進めている。

7. バイポーラ膜電気透析法を利用した水処理に関する研究

複合膜の一種であるバイポーラ膜を利用した電気透析法による水処理に関する研究を進めている。バイポーラ膜電気透析を用いることで、薬剤の添加を行わずに、処理水のpHを電氣的に効率よく変化させながら排水中のイオンの分離が可能となる。また、電気透析槽に流通させる溶液に体積差を付けることで分離対象物質の高度濃縮が可能となると期待される。特に排水中に希薄に含有されるリンやヒ素の分離と高度濃縮を目的とした検討を進めている。

8. 高電圧パルス破碎による高効率物理選別技術に関する研究

太陽光発電パネルは複合材料であり、多種の材料を高効率で分離しつつリサイクルに回せるような要素技術が求められている。本研究では、近年効率的な装置が開発され、複合材料の選択的破碎を可能とする要素技術である高電圧パルス破碎を、太陽光発電パネル等の複雑な複合材料のリサイクルに適用し、かつその他の物理選別技術と組み合わせることで、パネル中の多種材料を選択的に分離回収する手法を確立することを目的としている。2022年は、フレキシブルタイプの太陽光発電パネルや合わせガラスを対象とした基礎的な検討を進めた。

9. 非水系や擬水系の溶媒を用いる金属電析プロセスの開発

湿式製錬や電気めっきなどの金属電析プロセスの多くは電解質水溶液を反応場とするため、水の電気分解反応は主反応の効率低下を招く。また、液中pHの局所的な変化による不溶性固体の析出など、水の電気分解に由来するトラブルも多い。本研究ではそのような水の電気化学的不安定性に由来する課題の解決のため、水を含まない非水系や、水分量の少ない擬水系の反応場を用いる電析プロセスの開発に取り組む。水溶液系とは異なるこれらの系における金属の電析挙動を調査し、その反応機構についても溶液化学に基づく解析を行った。

10. 金属資源循環システムに関する外部機関での講義

当該分野での人材育成のために以下のような講義を行った。

- ・国際資源大学校 2022年度製錬・リサイクル研修 共通基礎コース 講義: 貴金属・レアメタル等の精・製錬, 2022/5/17

- 国際資源大学校 2022年度資源開発研修(第14期) 講義:製錬(乾式及び湿式), 2022/8/12 (オンライン)
- 国際資源大学校 2022年度製錬・リサイクル研修 専門コース 講義:非鉄製錬の不純物・有害物処, 2022/11/8
- 資源・素材学会「資源・素材塾」 講義:非鉄金属製錬概論, 亜鉛・鉛製錬プロセス, 2022/8/24,29 (オンライン)

1) 獲得した公的な研究プロジェクト

採択者	資金制度名	研究題目	役割分担	研究期間 (年度)
柴田 悦郎	日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究 (B)	革新的ヒ素処理技術の確立に向けたスコロダイト結晶化機構の解明	代表	R4-R6
飯塚 淳	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO ₂ 排出削減・有効利用 実用化技術開発/コンクリート、セメント、炭酸塩、炭素、炭化物などへのCO ₂ 利用技術開発/産業廃棄物中カルシウム等を用いた加速炭酸塩化プロセス研究開発	産業廃棄物中カルシウム等を用いた加速炭酸塩化プロセス研究開発	分担	R2-R4
飯塚 淳	科学技術振興機構 令和2年度地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム (SATREPS)	脱炭素社会に向けた炭酸塩化を利用したカーボンリサイクルシステムの開発 (Development of a carbon recycling system toward a decarbonised society by using mineral carbonation)	代表	R2-R7
飯塚 淳	日本学術振興会 令和3年度二国間事業・南アフリカとの共同研究 (NRF)	塩基性廃棄物を利用した二酸化炭素固定および酸性坑廃水 (AMD) 処理技術 (Mineral Carbon Capture and Acid Mine Drainage (AMD) neutralization Processes with Alkaline Industrial Wastes)	代表	R3-R4
飯塚 淳	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 グリーンイノベーション基金事業/CO ₂ を用いたコンクリート等製造技術開発プロジェクト コンクリート分野/研究開発項目1: CO ₂ 排出削減・固定量最大化コンクリートの開発	CO ₂ 排出削減・固定量最大化コンクリートの開発/革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工および利用技術の開発	共同実施	R4-R8

安達 謙	日本学術振興会 科学研究費助成事業 若手研究	濃厚水溶液系めっき浴が開拓する新規クロム系合金めっき	代表	R3-R5
安達 謙	(公財) クリタ水・環境科学振興財団 2021年度助成事業	廃水中のヒ素固定化と金属回収を同時に行える電解プロセス	代表	R3-R4
何 星融	日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別研究員奨励費	塩基性廃棄物の鉍物化による革新的な二酸化炭素有効利用への挑戦	代表	R3-R4

2) 学外との共同研究等

共同研究代表者	共同研究先	研究テーマ
飯塚 淳	石油天然ガス・金属鉍物資源機構	第一原理計算を利用したヒ素含有銅鉍物分離のための新規浮選剤の探索
安達 謙	石油天然ガス・金属鉍物資源機構	低品位粗銅アノードを用いる高効率な電解精製プロセスのデザイン

3) 受賞情報

- 安達 謙, 一般社団法人 資源・素材学会 第48回 論文賞, 2023年3月受賞(京都大学5名との共同受賞)

4) その他の特筆事項(国際会議オーガナイザー、政府委員会委員、他大学教授併任、有識者活動のリスト)

国際会議オーガナイザー

- 柴田 悦郎, Copper 2022 International Organizing Committee メンバー

政府委員会委員

- 柴田 悦郎, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構「海洋鉍物資源開発検討委員会選鉍・製錬ワーキンググループ」委員
- 柴田 悦郎, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構 銅原料中の不純物低減技術開発委員会委員
- 柴田 悦郎, 日本学術振興会製鋼第 19 委員会委員
- 柴田 悦郎, 日本学術振興会素材プロセッシング第 69 委員会運営委員
- 飯塚 淳, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構 坑廃水処理の高度化技術調査事業委員会委員
- 飯塚 淳, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構 「パッシブトリートメント等技術推進ワーキンググループ」委員

他大学教授併任

- 柴田 悦郎, 大阪大学 招へい教授 (大学院工学研究科 JX 金属サーキュラーエコノミー推進共同研究講座)

有識者活動

該当なし

その他活動

- 柴田 悦郎, 日本金属学会 代議員
- 柴田 悦郎, RtoS研究会 理事
- 柴田 悦郎, 資源・素材学会 素材部門委員会 幹事
- 柴田 悦郎, 資源・素材学会 「季刊 資源と素材」会報誌 幹事
- 柴田 悦郎, 資源・素材学会 東北支部 「製錬環境技術専門委員会」 委員長
- 柴田 悦郎, 資源・素材学会 Cu連絡会 (Cu国際会議対応) 幹事
- 柴田 悦郎, 資源・素材学会 PbZn連絡会 (PbZn国際会議対応) 幹事
- 柴田 悦郎, 日本鉄鋼協会東北支部 支部委員
- 柴田 悦郎, 一般社団法人新金属協会 経済安全保障に係るレアアース分離精製有識者委員会委員
- 柴田 悦郎, 深海資源開発株式会社 深海底鉱物資源 (マンガン団塊) 探査事業検討委員会委員
- 飯塚 淳, 化学工学会 環境部会 リサイクル分科会 幹事
- 飯塚 淳, 化学工学会 地域連携カーボンニュートラル推進委員会 委員
- 飯塚 淳, 資源・素材学会 会報誌委員会 委員
- 飯塚 淳, 資源・素材学会 東北支部 幹事
- 飯塚 淳, 資源・素材学会 東北支部 「製錬環境技術専門委員会」 委員
- 飯塚 淳, 日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部門 「スラグ由来の人工リン鉱石研究会」 委員 (幹事)
- 飯塚 淳, 日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部門 「エコメタラジーフォーラム」 委員
- 飯塚 淳, NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) 技術委員

5) シンポジウム・研究会報告

該当無し

6) プレス発表・新聞記事等

該当なし

【研究活動報告】原子空間制御プロセス研究分野(2022. 1~2022. 12)

教授：小俣 孝久
助教：鈴木 一誓, アルンクマール ドライ
大学院生：鈴木 惇市, アマン シャルマ, 松尾 蘭太郎,
後藤 真也, 野上 大一, 工藤 咲季, 朱 鵬博,
興石 尚己
学部生：後藤宗太郎, 白岩 拓真
研究生：閔 科

本研究分野では、無機固体材料を中心に新規化合物の設計とその合成プロセスの開発、新規材料の素子化に関する研究活動を行っている。現在は、環境適応型太陽電池の開発、非鉄製錬副産物を利用した機能材料開発、中温作動型燃料電池用リン酸塩ガラス電解質とそれに適した電極材料、電池およびその要素材料の NMR を使用した解析などを主な研究課題として取り組んでいる。2022 年の研究活動は、以下のように概括される。

1. SnS の界面におけるバンド屈曲

硫化錫(II) (SnS) は安価で豊富な元素からなる化合物半導体であり、薄膜太陽電池の材料として期待されている。これまで20年ほどにわたってその素子化が研究されてきたが、得られる開放電圧が低いことから、変換効率は4%台に留まっている。開放電圧が低いのは、界面における SnS のフェルミ準位が特定のエネルギーでピン止めされる現象(フェルミ準位ピンギ)が原因であると理解されている。本研究グループは、n 型 SnS 単結晶の上に MoO₃ 薄膜を堆積し、界面における電子状態を光電子分光法により観察し、界面近傍で SnS のバンドが 1 eV も曲がることを明らかにした(図 1)。従来の SnS 太陽電池では開放電圧が 0.3 V 程度であったが、本結果は SnS 太陽電池から 0.7-0.8 V の大きな開放電圧が得られる可能性があることを示している。また、従来のフェルミ準位ピンギが生じる界面と本素子の界面とを比較することで、高い変換効率の太陽電池を実現するには、SnS 薄膜中の硫黄欠損の抑制や、p 型層および n 型層のどちらにも SnS を用いたホモ接合構造の採用が有効であることを提案した。

2. 電気化学的陽イオン置換法を用いた Cu₃AsO₄ の合成

非鉄製錬における鉱石の品位低下に伴い、副産物として産出されるヒ素やカドミウムなどの有害元素の量は近年増加の一途をたどっている。これらの有害元素を含む機能性材料を開発し、有害元素の「出口」を確保することは、非鉄製錬の安定した操業のために必要不可欠であり、また資源の有効

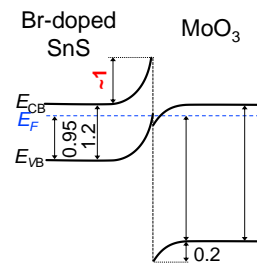


図 1. Br-doped SnS 単結晶と MoO₃ 薄膜の界面におけるバンド構造. 図中の数字の単位はすべて eV.

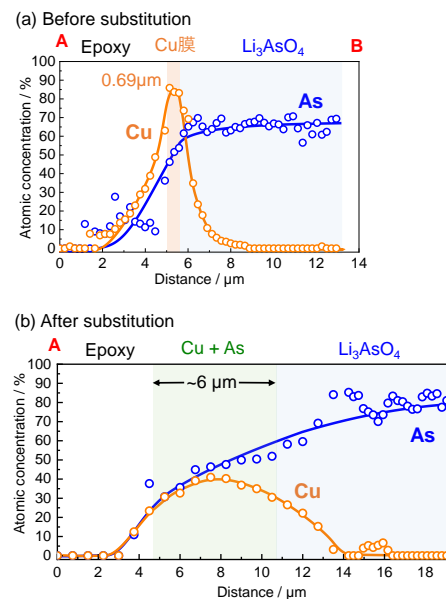


図 2. Cu 膜を堆積した Li₃AsO₄ ペレットの組成分布. (a)イオン置換前および(b)イオン置換後.

活用という観点からも必要なアプローチである。ヒ素を含むエナジャイト型 Cu_3AsO_4 は熱力学的な安定相ではないものの、準安定相として得られる可能性が高いこと、太陽電池に適した光学特性を有することなどが第一原理計算により示されている。本研究ではヒ素を含有する機能材料の合成という観点から、エナジャイト型 Li_3AsO_4 を前駆体とした Cu_3AsO_4 の合成に取り組んだ。 Li_3AsO_4 のペレットにアノードとして Cu 膜を堆積し、熔融 Sn をカソードとして電圧を印加し、 Li^+ と Cu^+ との電気化学的な置換（電気化学的陽イオン置換）によりエナジャイト型 Cu_3AsO_4 の合成を試みた。イオン置換により同定できない新たな相が出現したものの、エナジャイト型 Cu_3AsO_4 は生成しなかった。これは、 Li^+ イオンが Cu^+ イオンに置換されると同時に、エナジャイト型構造が不安定化したため推察している。イオン置換処理後の試料の組成や Cu の価数を調べたところ、Li 量が減少した深さ範囲では Cu 量が増加していること（図 2）、および、Cu は試料中に Cu^+ で存在することが示された。これらの結果は、 Li^+ と Cu^+ の置換が期待通りに生じていることを示しており、電気化学的陽イオン置換法が新しい化合物の合成法として有効であることが示唆された。

3. 中温作動型燃料電池用リン酸塩ガラス電解質

250～500℃の温度域で作動する中温作動型燃料電池は、固体酸化物型燃料電池や固体高分子型燃料電池の抱える課題を克服する次世代燃料電池として期待されている。本研究グループでは、高密度プロトンキャリアを含有するリン酸塩系ガラスを作製する方法を独自に開発し、中温作動型燃料電池の要素材料開発を行っている。2021年に GeO_2 がガラスのプロトン伝導度を向上することとその起源を解明した。2022年は GeO_2 と SiO_2 との類似性に注目し、 $30\text{HO}_{1/2}-12\text{SiO}_2-58\text{PO}_{5/2}$ ガラスで SiO_2 の効果を研究した。 $30\text{HO}_{1/2}-12\text{SiO}_2-58\text{PO}_{5/2}$ ガラスのプロトン伝導度（図 3）は、これまで報告されているリン酸塩ガラスと比べても低く、また、伝導の活性化エネルギー（1.43 eV）は従来報告されている値（0.7～1.0 eV）に比べ大きかった。IR スペクトルに観察される O-H 結合の伸縮振動は 2750 cm^{-1} であり、O-H 結合の強さは従来ガラスと同程度であったことから、このガラスの低い伝導度と大きな活性化エネルギーは、O-H 結合から解離し自由となった H^+ の移動のエネルギー障壁が大きいためであると推察された。XRD, Raman, ^{29}Si MAS-NMR から、ガラス中で Si は 6 配位で存在し、鎖状リン酸イオン $(\text{PO}_3^-)_n$ を架橋していることが示され、 H^+ の移動のエネルギー障壁が大きいのは、酸素との共有結合性が大きく、かつ、価電子が 4 個の Si が 6 配位で存在するために、6 本の酸素との結合のうち 2 本は配位結合となり、 SiO_2 八面体が負の電荷を有する SiO_6^{2-} となり（図 4）、それが H^+ を静電的に捕獲するためであることが明らかとなった。

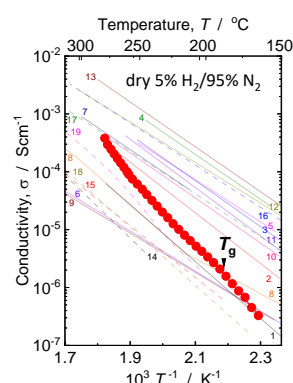


図 3. $30\text{HO}_{1/2}-12\text{SiO}_2-58\text{PO}_{5/2}$ ガラスのプロトン伝導度の温度依存性。実線および破線は、従来報告されているリン酸塩ガラスのプロトン伝導度。

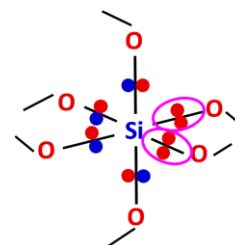


図 4. SiO_6^{2-} ユニットの模式図とその電子配置。青い丸は Si の、赤い丸は酸素の価電子をそれぞれ表す。

4. プロトン-電子混合伝導体のプロトン部分伝導度の評価法開発

2018年に本研究グループが見出した $36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-1\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$ ガラス（36H ガラス）は、300℃で $2 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ の高いプロトン伝導性を有し、かつ、300～400℃のホットプレスにより様々な材料との接合体が作製できるという特徴を有する。2022年度は、36H ガラスを電子ブロッキング電極として使用し、プロトン-電子混合伝導体のプロトン部分伝導度の直接測定法の開発を行った。プロトン-電子混合伝導体として知られている H_xWO_3 と 36H ガラスを接合し、直流および交流インピーダンス法で H_xWO_3 のプロトン部分伝導度を評価した。直流法と交流インピーダンス法から評価された伝導度に、いくらかのずれが生じという課題が残ったが、プロトン部分伝導度の評価法は概ね確立することができた。

○特記事項

競争的研究資金

採択者	制度	交付機関	課題	金額 (千円)	役割
小俣孝久	科研費 補助金 基盤研究 (A)	(独) 日本学 術振興会	次世代燃料電池 ITFC を実 現する電極反応の全貌解 明とその高速化	6,900	代表
小俣孝久	科研費 補助金 基盤研究 (B)	(独) 日本学 術振興会	超高密度プロトン含有リ ン酸塩ガラスのプロトン 移動の化学と高速プロト ン伝導性の実現	720	分担
小俣孝久	受託研究 (委託業務)	国立研究開発 法人新エネルギ ー・産業技術 総合開発機構	電気自動車用革新型蓄電 池開発	26,087	代表
小俣孝久	受託研究 (委託業務)	国立研究開発 法人産業技術 総合研究所	燃料電池等利用の飛躍的 拡大に向けた共通課題解 決型産学官連携研究開発 事業／水素利用等高度化 先端技術開発／燃料電池 高温低加湿運転に向けた 炭化水素系およびガラス 系無機電解質膜の研究開 発	1,700	再委託
鈴木一誓	科研費 補助金 基盤研究 (B)	(独) 日本学 術振興会	化合物薄膜太陽電池の新 展開: ホモ接合 SnS による 高効率な太陽電池の実現	3,700	代表
鈴木一誓	科研費 基金 挑戦的研究萌芽	(独) 日本学 術振興会	無機材料の新たな合成手 法: 電気化学的陽イオン 置換	3,000	代表

学外との共同研究

実施者	共同研究者	共同研究機関	研究テーマ	概要
小俣孝久 鈴木一誓	柳 博	山梨大学	次世代太陽電池材料 SnS の n 型薄膜の作製	2022 年物質・デバ イス領域共同研究 拠点 基盤共同研 究
小俣孝久	喜多正雄	富山高等専門 学校	スプレーCVD 法によるダイ ヤモンド関連構造を有する ナローギャップ酸化物半導 体の成膜	2022 年物質・デバ イス領域共同研究 拠点 基盤共同研 究
小俣孝久	植田和茂	九州工業大学	Pr 添加ペロブスカイト型酸 化物蛍光体における共添加 による蛍光スペクトルへの影 響	2022 年物質・デバ イス領域共同研究 拠点 基盤共同研 究

小俣孝久	石山智大 西井準治	産業技術総合 研究所 北海道大学	プロトン伝導性リン酸塩ガラス電解質を用いた中温作動型燃料電池の高性能化	2022 年物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究 B
小俣孝久	西井準治 小野円佳 石山智大	北海道大学 北海道大学 産業技術総合 研究所	超高密度プロトン含有リン酸塩ガラスのプロトン移動の化学と高速プロトン伝導性の実現	科研費 基盤研究 (B)での共同研究

学会委員等

- 透明酸化物光・電子材料研究会 委員
- 日本学術振興会 素材プロセッシング第 69 委員会 運営委員 第二分科会(新素材関連技術)主査
- (一社)固体イオニクス学会 社員
- (公社)電気化学会 固体科学の新しい指針を探る研究会 幹事

プレス発表

2022 年 12 月 2 日

「豊富な元素からなる硫化スズで 高効率太陽電池を開発できる可能性を発見
～効率向上のカギを握る大きく曲がるバンド構造を実測～」

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

**豊富な元素からなる硫化スズで
高効率太陽電池を開発できる可能性を発見
～効率向上のカギを握る大きく曲がるバンド構造を実測～**

【発表のポイント】

- 硫化スズ太陽電池は安価で安全なエネルギー源として期待される。
- 従来の硫化スズ太陽電池では、 $p-n$ 接合の界面^{注1}において硫化スズのバンド^{注2}がほとんど曲がらず、開放電圧^{注3}が低くなることが変換効率^{注4}向上の壁となっていた。
- 硫化スズの大きく曲がるバンド構造を初めて実測し、硫化スズが太陽電池材料として高いポテンシャルを有することを示した。

【概要】

硫化スズは地球上に豊富にある元素の化合物で太陽電池材料として期待されています。硫化スズ太陽電池はこれまで20年間研究されてきました。高効率な太陽電池を実現するためには、高い開放電圧を得ることが必要となります。しかし、硫化スズ太陽電池の開放電圧は5%以下で、実用化されている太陽電池の半分以下と低いことが問題となっていました。これは、硫化スズ界面において、硫化スズのバンドがほとんど曲がらないことが原因です。

多元物質科学研究所の鈴木一誓助教らのグループは、硫化スズ単結晶に酸化モリブデンを堆積した界面の電子状態を光電子分光法^{注5}によって解析し、バンドが大きく曲がることを初めて実測しました。このことは、硫化スズを用いて太陽電池に適した界面が形成できることを実証したものであり、硫化スズが太陽電池材料として高いポテンシャルを有することを示しています。

本研究成果は、2022年11月30日（米国東部時間）公開のThe Journal of Physical Chemistry C誌に掲載されました。

【問い合わせ先】

（研究に関すること）
東北大学多元物質科学研究所
助教 鈴木一誓（すずき いっせい）
電話：022-217-5215
E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）
東北大学多元物質科学研究所
広報情報室
電話：022-217-5198
E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

【研究の背景】

地球温暖化による気温上昇や自然災害が人類に与える影響の危機感から、カーボンニュートラルへの機運が世界的に高まっています。再生可能エネルギーの主力電源化を目指す中で、太陽電池には主軸としての役割が求められています。現在用いられている太陽電池のほとんどはシリコン（Si）を光吸収層としたものですが、シリコンは、光の吸収が弱く、太陽光を余すところなく吸収するためには0.5ミリほどの厚みが必要であるという弱点があります。光を強く吸収する化合物を用いるとシリコンの約100分の1の厚さで太陽光を吸収しることができます。このような薄膜を用いた太陽電池（薄膜太陽電池）は、必要となる原材料が少ないことから、軽量化や原材料コストの観点で大きな優位性があります。これからの太陽電池の主流は、薄膜太陽電池になると期待されています。

硫化スズは地球上に豊富に存在し、安価なスズと硫黄から構成される化合物です。光を強く吸収することから、薄膜太陽電池材料として期待されており、約20年間太陽電池として研究されてきました。しかし、その変換効率は最高でも約5%に留まっています。低い変換効率は、硫化スズのバンドが界面においてほとんど曲がらない（約0.2 eV）ことから、得られる電圧（開放電圧）が低くなることが原因とされています。硫化スズのバンドが大きく曲がる界面はこれまで実現されたことはありませんでした。

【研究の内容】

研究グループは、n型硫化スズ単結晶の上に酸化モリブデン薄膜を堆積し、界面における電子状態を光電子分光法により観察しました（図1 (a,b,c)）。界面近傍で硫化スズのバンドが1 eVも曲がることを明らかにしました。従来の硫化スズ太陽電池では開放電圧が0.3 V程度でしたが、今回の結果は硫化スズ太陽電池から0.7-0.8 Vの大きな開放電圧が得られる可能性があることを示すものです。また、今回の結果と、従来のバンドがほとんど曲がらない硫化スズ界面との違いを比較することで、太陽電池に適した硫化スズ界面を実現するには、硫化スズ薄膜中の硫黄欠損^{注6}を抑制することや、太陽電池のp型層およびn型層のどちらにも硫化スズを用いたホモ接合^{注7}構造の採用が有効であることを提案しました。

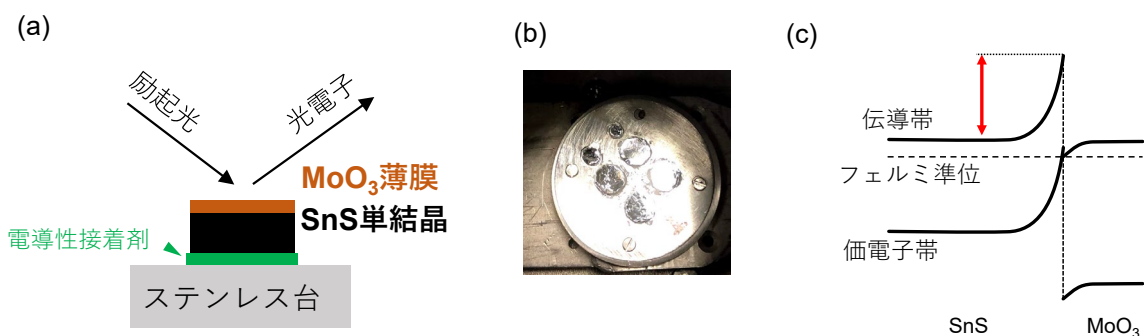


図1. (a) 本研究にて解析したSnS単結晶/MoO₃薄膜の界面の模式図。(b)実際に作製したサンプルを光電子分光測定している様子。ステンレス台にいくつかの単結晶が固定されている。(c) 本研究で実測された大きく曲がった硫化スズのバンドの模式図。

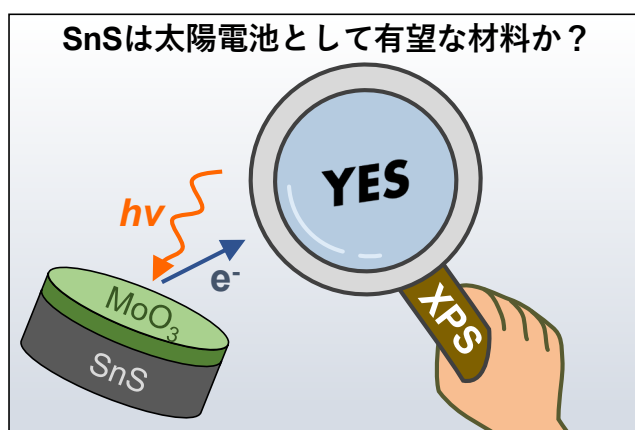


図2. 光電子分光(XPS)を用いた分析により、SnSが太陽電池として有望な材料であることが明らかとなった。

【今後の展望】

本研究により、硫化スズの太陽電池としての高いポテンシャルが実証され(図2)、硫化スズ太陽電池に関する研究アクティビティが活性化することが期待されます。

本研究では、ホモ接合構造を採用することが硫化スズ太陽電池の高効率化に資することが示されました。研究グループは、2021年12月に、n型硫化スズ薄膜の作製方法を初めて報告し^{*}、硫化スズ薄膜によるホモ接合素子の実現に道を拓きました。この薄膜を用いたホモ接合太陽電池を作製することで、硫化スズ太陽電池の開放電圧および変換効率を向上することを目指して研究を進めています。

本研究はJSPS科研費 (JP18KK0133、JP21H01613)、村田学術振興財団、および「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。

【論文情報】

タイトル：Avoiding Fermi Level Pinning at the SnS Interface For High Open-Circuit Voltage

(高い開放電圧を実現するフェルミ準位ピンニングが存在しない硫化スズ界面)

著者：Issei Suzuki, Binxiang Huang, Sakiko Kawanishi, Takahisa Omata, Andreas Klein

掲載誌：The Journal of Physical Chemistry C (材料物理化学の専門誌)

DOI：10.1021/acs.jpcc.2c04212

【研究チーム】

東北大学多元物質科学研究所	鈴木一誓 助教 川西咲子 助教 小俣孝久 教授
ダルムシュタット工科大学 (ドイツ)	Binxiang Huang 研究員 Andreas Klein 教授

【用語説明】

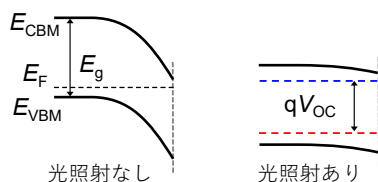
注1. 界面

一般的に太陽電池はp型半導体とn型半導体の接合 (pn接合) を用いることで発電が可能となる。異なる層が接する領域を界面と呼び、この領域にどの程度欠陥が存在するかなどの界面状態は、太陽電池の発電性能に大きな影響を与える。

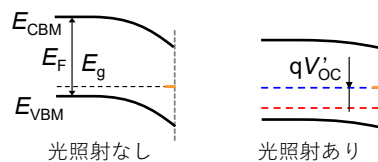
注2. バンド (バンドの曲がり)

太陽電池では光吸収体のフェルミ準位のシフトにより電圧が生まれる。したがって、高い開放電圧を得るためには光吸収体においてフェルミ準位が自由にシフトできることが必要である。フェルミ準位のシフトは、界面におけるバンドの曲がり (屈曲) として観察される (図(a))。しかし、従来のSnS太陽電池の界面ではこのバンドの曲がりほとんどないことが知られており、フェルミ準位が自由にシフトできないことが示唆されていた (図(b))。このようなフェルミ準位のシフトが阻害されるメカニズムはフェルミ準位ピンニングと呼ばれ、従来のSnS太陽電池の開放電圧が低かった原因と推察される。

(a) 理想的な界面におけるバンドの曲がり



(b) 従来のSnS太陽電池におけるバンドの曲がり



(a)理想的な界面におけるバンドの曲がりの模式図。 E_{CBM} 、 E_{VBM} 、 E_F 、 E_g はそれぞれ伝導帯、価電子帯、フェルミ準位のエネルギー、バンドギャップを示す。大きくバンドが曲がるような界面であれば、光照射時に大きな開放電圧 (qV_{oc}) が期待される。(b)従来のSnS太陽電池の界面におけるバンドの曲がりの模式図。フェルミ準位ピンニングによりフェルミ準位がほとんど変化できないためバンドはほぼ曲がらず、光照射時に小さな開放電圧 (qV'_{oc}) しか得られない。

注3. 開放電圧

回路を接続しない状態で電圧のこと。性能のよい太陽電池には高い開放電圧の実現が必須である。太陽電池の性能に直結する短絡光電流と並んで、太陽電池の性能を表す重要な因子の一つ。

注4. 変換効率

太陽電池に照射されたエネルギーを電気エネルギーに変換できる割合を示したものの。市販されている住宅用・産業用ソーラーパネルの変換効率は、15～20%程度である。

注5. 光電子分光分析

測定対象の材料に光をあてると、光電効果によって光電子が放出する。この光電子のエネルギーを測定することで材料の状態を観察することができる。本研究では、材料の表面や界面を分析するため、材料の表面から数nmの深さまでの領域の状態を観察できるアルミニウムのK α 線を励起光に用いている。

注6. 硫黄欠損

硫化スズには、本来はスズと硫黄の原子が同じ量含まれるが、このバランスが崩れ、硫黄が少なくなる。硫化スズ中は、スズと硫黄が規則正しく配列する結晶構造をもつが、このような欠損があると配列が乱れて、結晶構造に欠陥が導入される。

注7. ホモ接合

太陽電池はp型半導体とn型半導体を接合することで発電が可能となる。p型とn型のいずれにも同じ材料を用いた場合は、ホモ（＝同じ）接合と呼ばれる。異なる材料を用いる場合は、ヘテロ（＝異なる）接合と呼ぶ。硫化スズはp型伝導性を持ちやすく、n型伝導性を示しづらいので、これまでヘテロ接合を用いた太陽電池が主に研究されてきた。研究グループは、2021年にn型硫化スズ薄膜の作製方法を初めて報告し、硫化スズ薄膜におけるホモ接合への道を拓いた。

※ 2021年12月に公表したn型SnS薄膜については下記をご参照ください。

I. Suzuki, S. Kawanishi, S. R. Bauers, A. Zakutayev, Z. Lin, S. Tsukuda, H. Shibata, M. Kim, H. Yanagi, T. Omata "N-Type Electrical Conduction in SnS Thin Films" Phys. Rev. Mater., 5, 125405. (2021) DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.125405

プレスリリース「不純物ドーピングによる硫化スズ薄膜のn型化に成功 ～有害元素を含まない実用的な薄膜太陽電池の実現に期待～」(2021年12月13日)

<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/12/press20211213-03-SnS.html>

金属資源プロセス研究センター主催・共催
シンポジウム・研究会報告

令和4年度金属資源プロセス研究センターワークショップ

りん資源の多角化と高付加価値化

主催：東北大学多元物質科学研究所金属資源プロセス研究センター

協賛：日本鉄鋼協会東北支部

主旨：日本ではりん資源のほぼ全量を輸入に依存している。今後、世界の食料増産のためりん酸系肥料の需給のひっ迫が予測されており、その確保は喫緊の課題である。鉄鋼スラグや下水汚泥はりんを高濃度に含有することが知られている。これらはりん鉱石に代わりりんの都市資源として期待されている一方で、精製に必要なコストが課題となり普及が進んでいない。本ワークショップでは国土交通省下水道企画課長を講師にお招きし、下水スラッジの資源化、また本学から酸化物からのリン酸資源回収技術に関する講演を行い、スラッジや鉄鋼スラグからのりんの回収をはじめとした資源確保についてディスカッションを行う。

記

日時：2022年11月4日（金） 15:00-17:00

場所：東北大学多元物質科学研究所 南二号館会議室（5F）

参加費：無料

プログラム:

15:00-15:10 趣旨説明

15:10-15:35 鉄鋼スラグからのりんの回収

東北大学 特任研究員 岩間崇之

15:35-16:00 粗リン酸からの黄りん生成

東北大学 特任助教 禹華芳

16:10-16:50 下水汚泥の資源化戦略

国土交通省 下水道企画課長 鈴木毅

16:50-17:00 総合討論

東北大学 准教授 夏井俊悟

以上

問い合わせ先：東北大学多元物質科学研究所 植田滋

E-mail: tie@tohoku.ac.jp

TEL:022-217-5144

令和4年度金属資源プロセス研究センターシンポジウム

カーボンニュートラルが求められる鉄鋼業の動向

主催：東北大学多元物質科学研究所金属資源プロセス研究センター

共催：日本鉄鋼協会東北支部

協賛：日本金属学会東北支部

主旨：現在 CO₂ 排出削減は全産業の課題であり、鉄鋼業においても脱炭素を目標として転換期を迎えています。これまで、鉄鋼業では国家プロジェクトや様々な枠組みで、低炭素化への研究開発が行われてきました。同時に、関連する基礎研究も学術的に行われており、同じ目標に対して、数多くの異なるアプローチが進展しています。産学での取り組みを互いに理解し、今後のカーボンニュートラル製鉄に向けて、今アカデミアに必要とされる研究は何か？をディスカッションする場を設けるために本シンポジウムを開催します。

記

日時：2022年10月26日（水） 10:00-17:00

場所：東北大学多元物質科学研究所 さくらホール

【プログラム】

10:00-10:10	開会挨拶	多元物質科学研究所所長	寺内 正己
10:20-11:00	日本鉄鋼業におけるカーボンニュートラルへの取り組みと課題	日本製鉄	村上 英樹
11:00-11:40	社会基盤金属素材のフローに伴うマイナー元素の問題	東北大学	大野 肇・盧鑫 長坂 徹也
13:00-13:40	JFE スチールにおけるカーボンニュートラルへの取り組みとカーボンニュートラル製鉄プロセスにおける製鋼技術の課題	JFE スチール	岸本 康夫
13:40-14:20	KOBELCO グループにおけるカーボンニュートラルに向けた取り組み	神戸製鋼所	坂本 浩一
14:40-15:20	鉄スクラップの利用促進と今後の課題	東京大学	醍醐 市朗
15:20-16:00	電気炉製鋼設備の動向について	大同特殊鋼	堀 哲
16:00-16:40	鉄鋼カーボンニュートラル： 国際機関・各国政府・業界団体等の動向と日本鉄鋼協会の取り組み	日本鉄鋼協会	小澤 純夫
16:40-16:50	総合討論		
16:50-17:00	閉会挨拶	金属資源プロセス研究センター長	本間 格