

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5年度報告書

目 次

令和5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6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	4
基盤素材プロセッシング 研究分野	8
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	20
金属資源循環システム 研究分野	25
原子空間制御プロセス 研究分野	29
シンポジウム・研究会報告	39

令和5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6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6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 打越 雅仁 安達 正芳*	
基盤素材プロセッシング	植田 滋		岩間 崇之
機能性粉体プロセス	加納 純也		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	大野 真之 岩瀬 和至*	菅野 杜之
金属資源循環システム	柴田 悦郎		安達 謙
原子空間制御プロセス	小俣 孝久	鈴木 一誓*	山崎 智之

*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

教 授：福山博之
准 教 授：大塚 誠、打越雅仁
講 師：安達正芳
特任助教：南 茜
特任研究員：朴 珉秀（～2023.3）
技術補佐員：東 英生、佐々木美和
大学院 生：李 森、松本成史、得地悠希、飴井千晃、新井佑梨、小笠原 遼
品川風樹、新野田剛
学 部 学 生：長草生真、南里駿也、清水真岳、武田 隼

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。2023 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 静磁場印加電浮遊法を用いた Si-Ge 融体の定圧モル熱容量および熱伝導率測定

Si-Ge 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 は全率固溶合金であり、Si-50 mol%Ge では液相線と固相線の温度差が約 170 K 以上と大きい均一な単結晶成長が困難である。近年、Traveling Liquidus Zone 法により 0.1 mm/h の速度で 50.8 mm 径の Si-50 mol%Ge 単結晶が成長されているが、単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であり、溶融合金の熱物性値が必要である。昨年度は静磁場印加電浮遊法を用いて測定された Si-50 mol%Ge 融体の垂直分光放射率について報告した。本年度は同装置を利用した非接触レーザ周期加熱カロリメ法を用いて Si-50 mol%Ge 融体の定圧モル熱容量および熱伝導率の測定を行った。

2. Ti-Nb 系合金融体の表面張力測定

金属 3D プリント技術は特に人工骨のように個々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り、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。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。本年度は、Ti-Nb 合金の表面張力の測定を行った。測定の結果、Ti-Nb 合金の表面張力は温度の上昇とともに低下し、また、Nb 量の増大とともに増大することがわかった。また、純 Ti と純 Nb の表面張力からバトラーモデルを仮定して得られる表面張力と比較し、Ti-Nb 系合金の表面張力はバトラーモデルに概ね従うことが明らかとなった。

3. 黒体放射型超高温熱分析法による 30mass%B4C 含有 SUS316L の相変態反応温度の取得および電磁浮遊法によるその場観察と急冷法を組み合わせた相平衡の分析

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。本研究では、黒体放射型超高温熱分析法を利用し 30mass%B4C 含有 SS の相変態反応温度の取得、電磁浮遊法によるその場観察と急冷法を用いた相平衡の分析を行った。

4. Fe-Ga 合金融液の熱物性測定

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、チョクラルスキー法による 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。そこで、当研究室では、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た Fe-Ga 融液の熱物性測定を行っている。本年度は、Fe-Ga 合金融液の定圧モル熱容量、熱伝導率の測定を行った。測定の結果、Fe-Ga 合金融液の定圧モル熱容量と熱伝導率はともに明確な温度依存性を示さなかった。また、Fe-Ga 合金融液の熱伝導率は純 Fe の熱伝導率に比べて低いことがわかった。

5. 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。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。本年度は昨年度に引き続き、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。測定の結果、全ての組成で表面張力は負の温度依存性を示した。得られた各組成の試料の表面張力の温度依存性の結果を元に、1473 K における表面張力の組成依存性を算出したところ、Cu₂S-FeS 合金融体の表面張力は、Cu₂S および FeS の表面張力の加成性から算出される値よりも低いことがわかった。これは、Cu₂S-FeS 融体において、FeS の表面濃度がバルクの FeS 濃度に比べて高いためと考えられる。

6. Fe-Cr 合金フラックスを用いた溶液成長法による AlN 単結晶成長

窒化アルミニウム(AlN)単結晶は、AlGa_N 系 UV-LED の基板材料やパワーデバイス材料として期待されている。溶液成長法は、PVT 法や HVPE 法に比べて反応温度が低く、有毒ガスを使用しないことから AlN 単結晶成長法として有望である。当研究室では Ni-Al 合金フラックスを用いた溶液成長法により AlN 単結晶成長の低温化を実現したが、フラックスへの窒素溶解度が低いため AlN 結晶成長が遅い。Cr を含む合金は窒素溶解度が高いため、Cr-Co や Cr-Ni 合金フラックスを用いた AlN 結晶成長が試みられている。一方、鉄鋼の分野では Fe-Cr 合金中に介在物として生成する AlN の研究が盛んに行われており、多くの研究データが蓄積されている。本研究では、これらのデータを活用して熔融 Fe-Cr 合金中の AlN の溶解度積を計算した。また冷却時に生じる AlN の溶解度積の差(過飽和度)を利用した AlN 結晶成長を種々の組成を有する Fe-Cr フラックスを用いて行い、高速成長を実現した。

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	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	共同研究	DOWA ホールディ ングス(株)		研究 統括
福山博之	寄付金(研究助成金)	(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
福山博之	寄付金(研究助成の 為)	黒崎播磨(株)		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パ 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	バルクAlN結晶の低温気相成長法 の開発	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 合金の熱物性測定	物質・デバイス領 域共同研究拠点

受賞

- ① 安達正芳
eScience Outstanding Presentation Award (2023.9.29)
eScience
- ② 李 森
科学計測振興基金 多元物質科学奨励賞 (2023.12.8)
Development of a new solution growth method for AlN single crystals using Fe-Cr-flux
- ③ 新野田剛
簗野奨学基金 多元物質科学研究奨励賞 (2023.12.8)
Fe-Cr-Ni₃ 元系融体を用いた溶液成長法による AlN の結晶成長
- ④ 新野田剛
Taipei Tech, Tohoku Univ. 2023 Joint Symposium Third Place Award, Poster Competition (2023.12..12)
Thermodynamic evaluation of solubility product of AlN in liquid Fe-Cr-Ni alloys for design of AlN solution growth method

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

【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2023.1~2023. 12)

教 授：植田 滋

助 教：岩間崇之(2023.10~)

特任研究員：岩間崇之(~2023.9)

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)

協力研究員：禹華芳(北京科技大)

大 学 院 生：〈博士課程〉Deng Junyi

〈修士課程〉

加藤瑞喜, 三田祐作, 三吉野治, 熊地亮人(長坂研) (~2023. 3)

星加拓海, 菅野辰哉, 水谷晴紀, 梅田龍太郎

北河凌, 伊藤悠莉, 石田岳 (2023. 4~)

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、修士課程大学院生4名が3月に修了し、4月から博士課程1名、修士課程7名となった。また、客員研究員として谷文鳳君(重慶大学)が継続して活動している。さらに、工学研究科から北京科技大に異動した禹華芳副教授と引き続き研究交流を行っている。2023年度の研究活動は以下のように概括される。

1. 高濃度に P_2O_5 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)

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

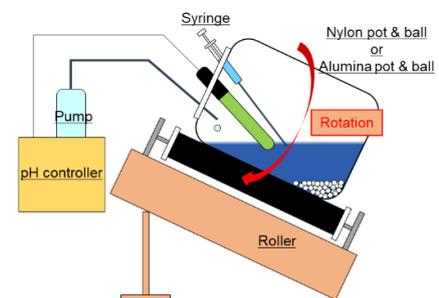


図1 ポットミルを用いた粉碎と酸浸出を同時に行う浸出装置

一方で、浸出温度の影響は小さかった。さらにスラグの $\text{mass\%CaO}/\text{mass\%P}_2\text{O}_5$ 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 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相中の SiO_2 と FeO の固溶濃度が影響すると考えられる。

2. 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 $\text{MgCrO}_4(\text{s})$ 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 $\text{Cr(VI)}\rightarrow\text{Cr(III)}$ が進行する。

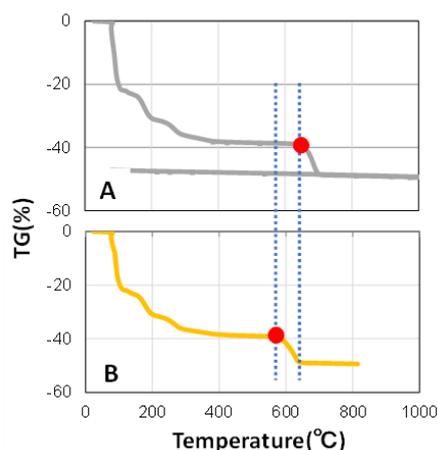


図2 TG による $\text{MgCrO}_4(\text{s})$ の温度変化による重量変化率測定結果

3. Cu-スラグ間の Pb の分配平衡 (石田岳)

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 $\text{FeOx-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 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-CO_2 混合ガスを吹き付けながら、Fe 坩堝内で $\text{FeOx-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 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。

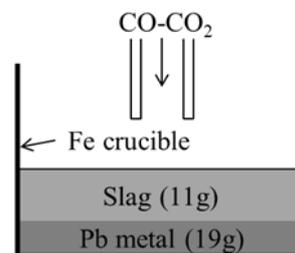


図3 実験試料の概略図

4. 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。

5. 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ー（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。

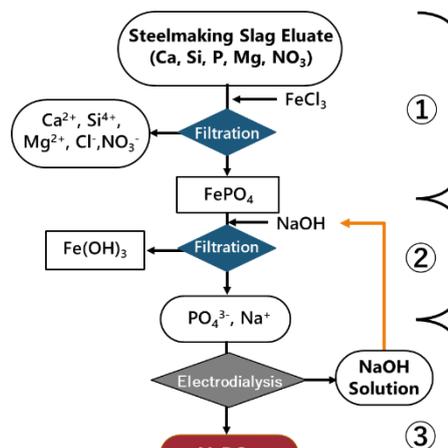


図4 スラグからのリン酸回収プロセスのフロー

6. 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。

7. 酸化物ペレットの水素還元挙動解析（星加拓海, 伊藤悠莉）

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、水素による焼結鉄、ペレット等の鉄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鉄石の強度維持機構の評価方法を提案し、定量化を図った。また、粒子内で生成する酸化物の状態を観察し、水素還元挙動の熔融の際のメタルスラグ分離性の関係を検討している。

8. 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、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、メルトスルー前の压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 UO₂とジルカロイ管から、制御棒は B₄C 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 B₄C と共に压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、压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 B₄C およびジルカロイの反応挙動を実験的に求めている。

9. 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、濃縮に影響する因子（スラグ組成、分配促進剤）とその作用を明らかにする。

10. 製鋼スラグの硬化におよぼす冷却条件の影響（谷文鳳）

製鋼スラグはその硬度を活用して路盤材、土木材、研磨材に再利用されている。しかし、硬度発現におよぼす熱処理条件の作用は、スラグ処理施設で経験則として知られているものの、鉱物相晶析出の面からの理論的な解明は十分なされていない。本研究では、冷却における種々の鉱物相の晶析出挙動を理論的および実験的に明らかにすることにより、製鋼スラグの組成と用途に応じた熱処理条件を検討している。

競争的研究資金、共同研究プロジェクト

- NEDO/日本製鉄
製鉄プロセスにおける水素活用プロジェクト、低品位原料から製造される水素還元鉄の品質改善、再委託（植田）
- NEDO/JFE スチール
エネルギー・環境新技術先導プログラム、鉄鉱石の劣質化に向けた高級鋼材料創製のための革新的省エネプロセスの開発、再委託（植田）
- 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、サステナブル高純度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
- 日本鉄鋼協会
鉄鋼研究振興助成、2022年度 研究助成金、メソ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LiFePO₄からのリチウムとリンの回収,
代表 岩間

共同研究

- ・DOWA メタルマイン (代表 植田)
- ・山陽特殊鋼 (代表 植田)
- ・ロザイ工業 (代表 井上)

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	製鋼科学技術コンソーシアム	委員
植田滋	製鉄科学技術コンソーシアム	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
植田滋	日本鉄鋼協会会報委員会	委員
植田滋	日本鉄鋼協会研究会	主査
井上亮	製鋼科学技術コンソーシアム	幹事
井上亮	武漢科技大学	Visiting professor

【研究活動報告】 機能性粉体プロセス研究分野 (2023.1～2023.12)

教授： 加納 純也
准教授： 高井 千加(クロスアポイントメント)
助教： 石原 真吾(7月よりNICHeへ異動)、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、名角 芳子、前沢 智子
大学院生： 蛭田 大稀(M2)
岡田 貴大、望月 陽生(M1)
学部生： BAE JONGHYUN(B4)
玉川 洸、PARK JUNHONG(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。2023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 旋回流型ジェットミル内砕料粒子挙動の解析

砕料粒子を粉砕するプロセスにおいて、コンタミネーションはその後のプロセスや製品の品質を左右する重要な要素である。コンタミネーションの主な発生源は粉砕媒体であるため、コンタミネーションの抑制には粉砕媒体を使わずに粉砕することが理想的といえる。旋回流型ジェットミルは、粉砕容器内で高速に気流を旋回させ、その旋回流の中で砕料粒子を衝突させることで粉砕する方法であり、粉砕媒体を用いないため、コンタミネーションの抑制効果が期待されている。一方で、その粉砕メカニズムは十分に把握されておらず、旋回流型ジェットミルの粉砕の制御方法はいまだ確立されていない。こうした背景には、高速で旋回する気流中の砕料粒子挙動を実験により観察することが困難であることがあげられる。そこで本研究では、旋回流型ジェットミル中の気流と砕料粒子挙動をシミュレーションにより表現し、ミル中の砕料粒子の粉砕メカニズムを解析した。

気流は、流体に関する運動方程式と連続の式を連成して解くことで求め、その後十分に発達した流れ場中に砕料粒子を置き、その気流中の砕料粒子の運動は離散要素法(DEM)により追跡した。ここで、砕料粒子の粉砕は、砕料粒子同士あるいは砕料粒子と粉砕容器の衝突の頻度と強さが影響すると考えられる。そこで、粉砕メカニズムを把握するために、砕料粒子の衝突箇所と衝突速度を解析した。その結果、砕料粒子は粉砕室内の上下壁付近で循環しながら衝突していることがわかった。さらに、上下壁付近で循環する砕料粒子は、非円周速度成分による向心力が自身の旋回運動による遠心力を上回る微細な粒子のみであり、粗大な粒子はその粉砕場に近づくことも難しく粉砕室側壁付近で滞留し続けることもわかった。以上をまとめると、旋回流型ジェットミル中の砕料粒子の粉砕は、上下壁付近で滞留可能な粒子サイズの場合のみに起こる可能性が高く、それ以上の大きさの砕料粒子は粉砕されずに側壁付近で滞留し続ける可能性があることがわかった。

1.2 濃厚系スラリー中で起こるシアシックニング現象の発現メカニズムの解析

粒子を分散媒中に懸濁させた混合物をスラリーと呼び、特に粒子の濃度が高いものを濃厚系スラリーと呼ぶ。スラリーを製品とする場合を除き、多くのスラリーは分散媒と粒子を分離するために乾燥プロセスを経ることが多く、この乾燥には多大なエネルギーが必要となるため、スラリーの粒子濃度を濃くした状態で利用できるようなことが望まれている。しかしながら、スラリーの粒子濃度が増加するにつれて、その流動挙動の制御は難しく、特にスラリーへ印可されたせん断応力の増加に伴いスラリー粘度が増加するシアシックニング現象は、輸送中の配管でのつまり、塗布・塗装工程での塗膜の均質性の低下など、多くの産業プロセスで課題となることがある。加えて、シアシックニング現象の発現メカニズムはいまだ明らかにされていない部分が多く、シアシックニングの発現を抑制することも難しいのが現状である。こうした現状の背景には、流動する濃厚スラリー中の粒子

挙動を実験により直接観察することが難しいことがあげられる。そこで本研究では、濃厚スラリー中の粒子挙動をシミュレーションを用いて表現することで、その粒子挙動を詳細に解析した。

本シミュレーションでは、分散媒の運動はクエット流れに従うものとし、せん断速度に応じてあらかじめ与え、この流れ場中の粒子挙動をDEMにより追跡した。粒子に作用する力としては、潤滑力、衝突力、流体抵抗力を考慮し、粒子の運動により生じるストレスレットを求め、このストレスレットのせん断流れ成分を用いてスラリーの粘度を計算した。本計算の妥当性を確認するために、せん断速度と粘度の関係を既往の文献と比較した。シミュレーションにおいても、実験で観察されたシアシックニング現象が確認されただけでなく、その粘度についてもおおそ定量的に一致することが確認された。このことは本シミュレーションが濃厚系スラリーのシアシックニング現象を解析する上で十分な妥当性を有していることを示していた。さらに、粒子と分散媒の相対速度、粒子の接触鎖から、粒子同士が弱く接触している状態から、強く衝突する状態に遷移する領域があることがわかった。また、こうした分散媒中の粒子の衝突の起こりやすさは一般に、粒子の慣性と分散媒の粘性の比を表すストークス数で整理されることから、ストークス数とスラリー粘度に何等かの相関がみられる可能性があった。そこで、スラリー粘度のせん断速度に対する変化をストークス数により整理し直すと、明らかな相関がみられ、特に、ストークス数が1を超えるとき、すなわち粒子慣性が支配的になると、シアシックニング現象が発現することがわかった。以上の解析から、シアシックニング現象は、粒子同士が強く衝突するようになるために起こることが示唆された。

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で存在しており、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、前処理である粉碎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
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碎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

○研究助成金

採択者	制度	交付機関	課題	役割
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
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

○共同研究等

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	佐藤根大士	兵庫県立大学	液中の微粒子分散状態に及ぼす機械的混合攪拌条件の影響解析	物質・デバイス領域共同研究拠点
加納 純也	本塚 智	九州工業大学	ADEMによる金属粒子成形プロセスの解析	物質・デバイス領域共同研究拠点

※他、民間等共同研究15件。

○受賞

- 望月陽生、簗野奨学基金 第18回多元物質科学研究奨励賞 (2023年12月8日)
タイトル:「鉄鉱石ペレット破壊挙動のシミュレーション」
- 高井千加、粉体工学情報センター IP奨励賞 (2023年)
- 蛭田大稀、粉体プロセス分科会「第3回粉体プロセス研究会」最優秀発表賞 (2023年8月10日)
タイトル:「高濃度スラリーのシアシックニングに粒子径分布が与える影響」
- 加納純也、第5回物質・デバイス共同研究賞 (2023年5月)
タイトル:「ナノ粒子の構造決定に及ぼす機械的処理条件の影響解析」
- 蛭田大稀、粉体工学会 BP(ベストプレゼンテーション)賞 (2023年5月16日)
- タイトル:「DEMを用いた高濃度スラリーのシアシックニングに及ぼす粒子径分布の影響」
- 石原真吾:粉体工学会 研究奨励賞 (2023年4月)
- 石原真吾、加納純也、化学工学会 技術賞 (2023年3月15日)
タイトル:「DEMによるセルローズ非晶質化度予測技術の開発とセルローズ乾式非晶質化プロセスの工業化」
- 蛭田大稀:白石科学振興会2023年度技術者・研究者育成助成 (2023年3月)
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」

○国際会議オーガナイザー、政府委員・学会委員等

- 加納純也、一般社団法人粉体工学会 副会長
- 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
- 加納純也、一般社団法人日本粉体工業技術協会 機関誌「粉体技術」編集委員会 副委員長
- 加納純也、一般社団法人粉体工学会粉砕の高度利用研究会 代表
- 加納純也、WasteEng2024 Co-Chair

【研究活動報告】 エネルギー資源プロセス研究分野 (2023.1~2023.12)

教 授 : 桐島 陽
講 師 : 秋山大輔
学術研究員 : 渡部由美子
大学院生 : 井野広海、砂原壮汰、遠藤瞭
学 部 生 : 海老澤青輝、金子祐樹、岩原聖樹、森山翔瑛、
松丸乃南

本研究分野では、2023年4月に遠藤瞭君、森山翔瑛君と松丸乃南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。2023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。特に今年度はプルトニウムの有する臨界性を制御するために中性子吸収剤としての核的機能を有するハフニウムを添加したブラネライトの合成を試みた。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。

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ている。本年度は U-Fe-O 系デブリが発生する際の共晶溶融現象に着目した研究を展開した。デブリ発生時に U-Fe-O 間で共晶溶融現象が起これば核燃料の融点が大幅に降下する。この現象は酸素濃度にも依存するため、原子炉溶融事故時の鍵となる反応のひとつである。今後も研究を継続する。さらに、科研費研究基盤(B)として「燃料デブリ版・逐次抽出法の開発とデブリの化学的安定性の指標化」を開始した。また、前年度から継続して国家プロジェクトである廃炉・汚染水・処理水対策事業(燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発)に参画した。このプロジェクトは日本原子力研究開発機構、東京電力、分析会社等が参画して進めている福島第一原発のデブリを分析するための技術開発を行うプロジェクトであり、大学からは唯一当研究室が参画している。近く試験的取り出しが行われる予定の燃料デブリの分析方法や分析結果の解釈方法について準備を進めている。

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・検討を行っておくことが必要である。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、これを用いて高炭酸塩環境での1年を超える長期浸漬期間を設定した溶出試験を開始した。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. スカンジウム(Sc)の分離法開発を目指した基盤研究

スカンジウム(Sc)は、アルミニウムと合金化すると高強度の高機能材料となり、ロケットや航空機製造に用いられている。また、Sc 化合物は固体酸化物形燃料電池の固体電解質としても注目されており、次世代の産業を支える高機能材料として大きな期待を集め、今後需要の増大が見込まれる。一方、Sc の資源量を見ると地殻中の平均含有量は 16 ppm であり金や白金よりも多い。しかしながら、Sc 鉱物は極めて稀にしか産出しない鉱物であり、Sc 資源全体としては地殻中に薄く、広く分散状態で存在している元素である。この特性のため、現在 Sc のみを稼業対象とする鉱床は無く、タングステン鉱石等の精錬屑から副産物として回収されている。このため処理・精製にかかるコストが非常に高く、結果として Sc はより資源量の少ない金や白金よりも高価な資源となっている。この

Sc の高効率分離法開発を目指した基礎研究を開始した。初年度の本年は分離をを来なう際の最も基礎となるイオン形であるスカンジウムイオンの塩酸中や硫酸中での錯生成定数評価を目指した溶媒抽出系の開発を実施した。本研究は東北大学非鉄金属製錬環境科学共同研究部門の共同研究や科研費挑戦的研究(萌芽)として今後も継続する。

○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	構造材成分が燃料デブリのアルミノシリケート固化に与える影響に関する研究	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
桐島 陽	科研費 基盤研究(B) (一般)	(独)日本学術振興会	燃料デブリ版・逐次抽出法の開発とデブリの化学的安定性の指標化	代表
桐島 陽	挑戦的研究(萌芽)	(独)日本学術振興会	アンタッチャブルな製錬残渣からのスカンジウム抽出への挑戦	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	学術指導	Korea Nuclear International Cooperation Foundation	Technical consulting on the experiments for the development of highly qualified professionals in nuclear energy	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、他大学教授併任、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、「核種移行総合評価技術開発委員会」・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、原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF)、燃料デブリ取り出し工法評価小委員会・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、日本原子力研究開発機構 深地層の研究施設設計画検討委員会 委員
8. 桐島陽、東双みらいテクノロジー株式会社、Decom.Tech デザインレビュー(DDR)レビューア

プレス発表

なし

シンポジウム、研究会報告

1. 令和5年度金属資源プロセス研究センター ワークショップ East Asia Workshop on Chemistry in Nuclear Waste Management 2023
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: 日本原子力学会東北支部、東北大学原子炉廃止措置基盤研究センター
開催日: 2023年4月7日(金)
開催場所: 東北大学多元物質科学研究所 南総合研究棟2-大会議室
概要: 本ワークショップでは放射性廃棄物の処理・処分に関連する化学分野の研究について日本、中国、韓国より講師を招き、講演を行った。日本、中国、韓国より大学、国立研究所、民間企業からのおよそ30名の参加者が集い、活発な議論が行われた。

【研究活動報告】 エネルギーデバイス化学研究分野 (2023.1~2023.12)

教授：本間 格
准教授：大野 真之
講師：小林 弘明 (~2023.4)
講師：岩瀬 和至
助教：菅野 杜之
技術職員：雁部 祥行
大学院生：飯村 玲於奈, 上村 昶之, 小瀧 崇太,
川崎 栞, 山田 拓哉
学部学生：笠原 拓真, 早田 彩乃

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求し，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 14 年目の現在，金属資源プロセス研究センター所属の総勢 13 名の研究室として順調に研究活動を行っている。2023 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。このような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ナトリウムイオン二次電池の開発を進めた。一般的に有機分子は充放電過程で電解液へ溶出するためサイクル劣化が大きいという課題を抱える。今年度はこの課題を解決するため濃厚電解液を検討し，既存のカーボネート系電解液と比較して有機ナトリウムイオン二次電池のサイクル特性向上を達成した。濃厚電解液のラマン分光評価を行ったところ Na 塩が 5 M 以上の高濃度領域においては未配位の溶媒由来ピークが減少していることから，サイクル特性向上の一因になっていると推察される。Na 塩の高濃度化によるアプローチにより溶液構造を制御することで，有機二次電池のサイクル特性が向上することを明らかにした。

2. 全固体リチウム硫黄二次電池正極の開発

硫黄正極は 1960 年代から研究が盛んにおこなわれる安価で豊富で高容量と三拍子そろった夢の正極材料とされる。しかし抱える問題も多く、なかでも反応中間体である多硫化物が電解液に溶け出すことに起因する劣化は従来の電池構造では回避しえない本質的な課題であった。また、現行の電池正極が伝導性を有するのに対し硫黄は極めて絶縁性が高く、その利用が困難とされてきた。前者の課題は、リチウム硫黄電池の全固体化によって反応中間体の溶出が完全に抑制され、解決することがわかってきた。また後者の課題に対して、全固体リチウム硫黄電池では現状、輸送のボトルネックは硫黄の深部にキャリアを到達させることではなく、そこまでイオンを届けることであることを、中性子オペランド計測によって明らかにした。正しい理解に基づく戦略によって特に正極複合体内部のイオン輸送能の担保を目指した研究を、現在は主に企業との共同研究の形で展開している。

3. 高イオン伝導固体電解質の開発

安価で高性能な次世代電池の急先鋒である全固体電池だが、その実現には伝導度が高く、かつ科学的・電気化学的に安定である固体電解質が不可欠となる。これまでリチウムイオンやナトリウムイオンを伝導する無機物質は複数見つかったが、その設計戦略はいまだ場当たりのものが多い。我々はこれまで、物質の動的性質を利用したイオン輸送制御や、熱力学状態の変化を利用した再現性の高い高イオン伝導の発現など、基礎的な理解に基づく物質の設計指針を確立してきた。これまで研究の主戦場であった酸化物や硫化物の固体電解質材料軍の研究に加えて、2018 年以降に台頭するハロゲン化物におけるイオン伝導機構の理解や、結晶を構築するアニオン副格子の複合化によるより多様な無機イオン伝導体の設計を介して、新規ナトリウムイオン伝導ハロゲン化物や高いイオン伝導度を有する酸ハロゲン化物固体電解質の開発に成功している。

4. 全固体リチウム硫黄二次電池正極の開発

硫黄正極は 1960 年代から研究が盛んにおこなわれる安価で豊富で高容量と三拍子そろった夢の正極材料とされる。しかし抱える問題も多く、なかでも反応中間体である多硫化物が電解液に溶け出すことに起因する劣化は従来の電池構造では回避しえない本質的な課題であった。また、現行の電池正極が伝導性を有するのに対し硫黄は極めて絶縁性が高く、その利用が困難とされてきた。前者の課題は、リチウム硫黄電池の全固体化によって反応中間体の溶出が完全に抑制され、解決することがわかってきた。また後者の課題に対して、全固体リチウム硫黄電池では現状、輸送のボトルネックは硫黄の深部にキャリアを到達させることではなく、そこまでイオンを届けることであることを、中性子オペランド計測によって明らかにした。正しい理解に基づく戦略によって特に正極複合体内部のイオン輸送能の担保を目指した研究を、現在は主に企業との共同研究の形で展開している。

○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
大野真之	科研費 基盤研究 (B)	日本学術振興会	全固体硫黄正極をモデルとした高濃度蓄電固体界面化学の基盤構築
大野真之	GTeX 蓄電池領域	科学技術振興機構	高安全・長寿命な酸化物型固体電池の開発
大野真之	新学術領域研究	日本学術振興会	難伝導性活物質利用へ高濃度固体ナノ界面の多角的観測と掌握
菅野杜之	大倉記念財団 2023 年度(第 54 回) 研究助成	大倉和親記念財団	ミストプラズマを用いたハイエントロピー合金の合成

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	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
本間格	近藤道雄 島岡未来子	早稲田大学	イノベーション・ アントレプレナー シップ教育	MIRAI2.0 日瑞 大学間コンソー シアム事業
大野真之	赤松寛文	九州大学	化学・電気化学安 定性と電池性能	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	Prashun Gorai	Colorado School of Mines	イオン輸送機構解 明	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	Wolfgang Zeier	Univ. of Münster	新規固体電解質の 探索	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	Jürgen Janek	Justus Liebig Univ. Giessen	全固体電池動作機 構の探求	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	吉田傑	Penn state Univ.	物質の構造と輸送 の相関	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	猪石篤	九州大学	分光計測による硫 黄の状態観測	新学術領域研究 共同研究
大野真之	池澤篤憲	東工大	全固体 4 端子セル の構築	新学術領域研究 共同研究
大野真之	片岡邦光	産総研	酸化物と可塑性材 料の複合	GTeX での共同 研究
大野真之	今里和樹	U of Dresden, 産総研	熱伝導とイオン輸 送	科研費 基盤研究 (B)での共同研究
大野真之	雨澤浩史、木村勇太	東北大	反応の可視化	GTeX での共同 研究

受賞

1. 川崎栞, 化学系学協会東北大会優秀ポスター賞(2023/9/8)
2. 川崎栞, 第5回環境科学討論会最優秀賞(2023/10/27)
3. 小瀧崇太, CSJ 化学フェスタ優秀ポスター発表賞 (2023/10/17)

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 「先端国際共同研究推進事業」(ASPIRE) 審査委員/アドバイザー
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
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
6. 本間 格, 電気化学会第90回大会 (2023 年春大会、東北工業大学、仙台) 実行委員
7. 本間 格, 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シンポジウム 東北大学—メルボルン大学 国際連携ワークショップ 大会委員長
8. 大野真之, 客員准教授、九州大学
9. 大野真之, 幹事, (公社) 電気化学会 東北支部
10. 大野真之, 幹事委員(渉外担当), (公社) 電気化学会 PRiME2024 実行委員会

プレス発表

1. “百聞は一見に如かず” 動作する全固体電池内部を透かし見る(2023/3/30)

【研究活動報告】 金属資源循環システム研究分野

(2023.4～2024.3)

教 授：柴田 悦郎
助 教：安達 謙
研 究 員：小野寺直美, 劉玉慶, 小山 諭美子 (～2024.2),
今川 陽絵 (～2023.9), 山口 美紀 (2023.7～),
藤平 由紀恵 (2023.11～)
事務補佐員：渡邊 道代 (～2024.3), 服部 洋子
大 学 院 生：Abdul Fakhreza, 曳地 海斗, 木村 太郎, 竹添 涼一
学 部 学 生：山内 泰智, 佐藤 瑞喜, 吉田 航

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。2023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。本年度からは、コバルトリッチクラストの新規製錬プロセスフローの構築に向けた基礎研究を開始した。

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。本年度は、還元鉄製造と高効率の気化脱リンを同時に達成する高リン鉄鉱石の減圧電熱還元技術の確立を行った。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. 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 (FeSO_4) 溶液中にヘマタイト (Fe_2O_3) 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にしている。本年度は、電気化学的手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に向けた合成パラメータの影響調査を行った。

4. 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。本年度は、最適化された予測モデル式の確立を行い、さらにはモデル式から予測された化学物質に対してカルコパイライトとエナージェイトへの浮選剤としての可能性をバブルピックアップ実験で検討した。

5. 開発製錬スラグを利用した二酸化炭素固定化技術に関する研究

塩基性廃棄物や鉍物を利用した二酸化炭素固定化は、昨今の低炭素化への社会的要望の観点から重要な技術である。本研究では、フェロニッケル製錬の際に大量に発生する酸化マグネシウム含有スラグを用いた二酸化炭素固定化技術の開発を行っている。

6. 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

本研究では、高電圧パルス破碎技術及びその他の物理選別技術を組み合わせることで、対象とする複合材料(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等)中の多種材料を選択的に分離回収するプロセスの確立を目指す。本研究では、高電圧パルス破碎技術及びその他の物理選別技術を組み合わせることで、対象とする複合材料(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等)中の多種材料を選択的に分離回収するプロセスの確立を行っている。

7. 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。

9. 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 2023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・製錬, 2023/5/22
- ・ 国際資源大学校 2023年度資源開発研修(第16期) 講義: 製錬(乾式と湿式)に関する必須の知識, 2023/7/25
- ・ 国際資源大学校 2023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・有害物処理, 2023/11/8
- ・ 資源・素材学会「資源・素材塾2023」合宿講座 講義: 「非鉄金属製錬概論」, 「乾式製錬」, 2023/8/24

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
柴田 悦郎	(独) 環境再生保全機構 環境研究総合推進費	高電圧パルス破砕を利用した複合材料の効率的処理と樹脂の回収	分担	R5-R7
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	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	分担	R4-R6
安達 謙	(独) 環境再生保全機構 環境研究総合推進費	高電圧パルス破砕を利用した複合材料の効率的処理と樹脂の回収	分担	R5-R7

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
柴田 悦郎	日本製鉄株式会社 (NEDO 再委託)	鉄鉱石の電熱気化脱リン技術の開発
安達 謙	深海資源開発株式会社 (JOGMEC再々委託)	マンガン製品の製品に係る基礎試験
安達 謙	(独) エネルギー・金属 鉱物資源機構 (JOGMEC)	令和5年度コバルトリッチクラスト選鉱・製錬技術調査

3) 受賞情報

- 柴田 悦郎, 一般社団法人 資源・素材学会 第49回 論文賞 2024年3月受賞 (飯塚淳准教授との共同受賞)
- 安達 謙, Young Author Award, PbZn2023(2023/10, Changsha, China)

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 2025 International Organizing Committee メンバー
- 柴田 悦郎, PbZn2023 International Organizing Committee メンバー

政府委員会委員

- 柴田 悦郎, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構「海洋鉱物資源開発検討委員会選鉱・製錬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

柴田悦郎, 日本学術会議 連携会員 (2023年10月～)

その他活動

- 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
- 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, 資源・素材学会 代議員
- 柴田 悦郎, 日本鉄鋼協会東北支部 支部委員
- 柴田 悦郎, 日本金属学会東北支部 代議員
- 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
- 柴田 悦郎, 一般社団法人 製鋼科学技術コンソーシアム 会員
- 安達 謙, Journal of MMIJ論文誌委員会 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(2023. 1~2023. 12)

教 授 : 小俣 孝久
准 教 授 : 村上 美和
講 師 : 鈴木 一誓
助 教 : 山崎 智之, ヘラー ニチャ
外国人研究者 : アルンクマール ドライ
大学院生 : アマン シャルマ, 松尾 蘭太郎, 野上 大一,
工藤 咲季, 朱 鵬博, 閔 科, 白岩 拓真,
茂田井 大輝, 豊岡 慶
学部生 : 小日向 麻優, 鷺津 加子
研究生 : 刘 梦

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、イオン交換を用いた新たな合成ルートの探索、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。2023 年の研究活動は、以下のように概括される。

1. 金属スズと硫黄プラズマの反応性スパッタによる SnS 薄膜の作製

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。SnS を用いた太陽電池の変換効率は 4% 台に留まっており、さらなる向上が望まれている。SnS 薄膜の作製プロセスにおいては、硫黄の高い蒸気圧により硫黄が欠損した薄膜が生成しやすく、この硫黄欠損に起因した欠陥が変換効率の低下に繋がることが報告されている。硫黄欠損を低減するために、これまで H₂S ガス雰囲気下でのアニール等が検討されたが、H₂S ガス中の水素が不純物として薄膜に取り込まれ、物性に影響を与えることが報告されている。そのため、反応性の高い単体の硫黄を供給する新しい成膜プロセスの開発が望まれている。本研究では、金属スズターゲットとプラズマ化した硫黄を用いた反応性スパッタ手法を開発し、SnS 薄膜の作製に成功した(図 1)。本手法は、基板を加熱せずとも結晶性の高い SnS 薄膜を得ることができるため、耐熱性の低い樹脂基板を用いたフレキシブルな SnS 太陽電池の作製に適している。

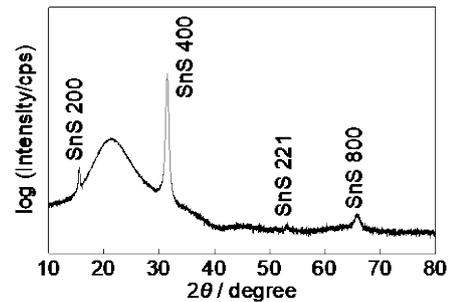


図 1. 本研究の反応性スパッタにより、加熱していない基板上に堆積した SnS 薄膜の XRD パターン。

2. 第一原理計算を用いたイオン交換反応のデザイン

固体酸化物とイオン性結晶とのトポタクティクなイオン交換反応は、通常の高温反応では得られない準安定な酸化物を合成するために 1960 年代より用いられてきた。しかし、イオン源となるイオン結晶は、慣例的に塩化物や硝酸塩が用いられており、これら以外のイオン源を用いた合成ルートの探索は行われていない。本研究では、イオン交換反応の積極的なデザインを可能とすることを目指し、第一原理計算によってイオン交換反応の可否が予測できるかを検証した。前駆体である β - M^I GaO₂ (M^I = Na, Li, Cu, Ag) とイオン源の M^I X (X = Cl, Br, I, NO₃) の 42 種類の組合せにおいて、反応のエンタルピー変化を計算し、イオン交換実験の結果と比較した。その結果、反応のエンタルピー変化の計算によってイオン交換が進行するか否かを予測できるこ

とを明らかにした。また、このような計算によるイオン交換の可否の推測は、 $\beta\text{-M}^{\text{I}}\text{GaO}_2$ 以外の系に対しても有効であることを確認した。このことは、本アプローチによって、種々の準安定な酸化物の合成に対して適したイオン源と前駆体の組合せを高速スクリーニングできることを意味する。準安定な酸化物半導体では、従来の材料にはないユニークな物性を示すものが数多く知られており、本アプローチによって準安定な新規化合物の探索と合成が加速することが期待される。

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。2023 年はガラス中のプロトン移動度を向上させる効果があることが機械学習により予測されている WO_3 について、実験により研究した。 WO_3 の添加により、機械学習からの予測通りガラスの熱安定性が著しく向上し、この点において中温作動型燃料電池の電解質に有効な成分であることが明らかとなった。さらに、 WO_3 の添加により、ガラスのプロトン伝導の指標とされるガラス転移点での移動度が向上することが明らかとなった。添加する WO_3 1mol%あたりの移動度の向上率は機械学習からの予測と概ね一致した。これらの WO_3 の添加の効果も、各種の分光法を用いて、ガラス構造と化学結合の観点から研究し、 WO_3 はガラス構成する鎖状リン酸イオン間を WO_6 を形成しつつ架橋すること、 WO_6 多面体には隣接する PO_4 四面体とは結合しない非架橋酸素があること、この非架橋酸素とプロトンキャリアとが形成する OH 結合の強さは、プロトンが PO_4 四面体の非架橋酸素に結合してできる OH 結合と同程度に弱いことなどを明らかにした。これらの結果に基づき、 WO_3 の添加による熱安定性の向上は、 WO_6 による鎖状リン酸イオンの架橋によるネットワーク構造の強化により説明された。リン酸塩ガラス中のプロトンの長距離輸送は図 2 に示す鎖状リン酸イオン内 (intra-phosphate chain migration) と鎖状リン酸イオン間 (inter-phosphate chain migration) の各過程により生じる。 WO_3 の添加は、その非架橋酸素 (図 3) を経由したプロトンの輸送により、鎖状リン酸イオン間のプロトン移動が促進されることで説明された。このような WO_3 の添加によりプロトン伝導性ガラスの熱安定性と伝導度の向上する効果は、実用的な電解質となるガラスの組成の設計に非常に有用な知見である。

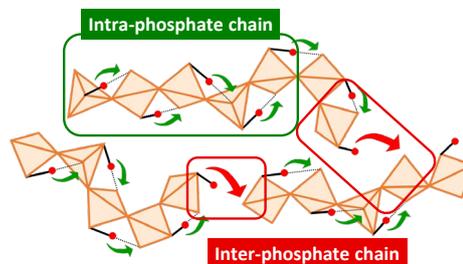


図 2. 鎖状リン酸イオンからなるリン酸塩ガラス中でのプロトンの長距離輸送の模式図。

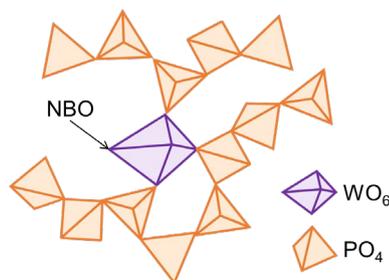


図 3. WO_3 を添加したリン酸塩ガラスの模式的構造。図中に NBO は WO_6 八面体に存在する非架橋酸素を表す。

4. 新たなプロトン-電子混合伝導体の探索

n 型半導体として知られる各種の酸化物半導体への水素の溶解と、そのイオン化による格子間プロトンの生成を調べるとともに、本研究グループで見出したプロトン伝導性リン酸塩ガラスを電子ブロッキング電極として使用し、それらの物質のプロトン部分伝導度を評価し、新たなプロトン-電子混合伝導体の探索を進めた。スピネル型 MgIn_2O_4 は水素溶解量が少ないため、250℃での電子の部分伝導度は 10 Scm^{-1} と大きいものの、プロトン部分伝導度は $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ と小さいものであった。しかしながら、プロトンの移動度は $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、n 型酸化物半導体の中でも大きな値であることを明らかにした。また、Nb を少量ドーブしたルチル型 TiO_2 では、250℃で電子の部分伝導度は 2 Scm^{-1} であり、プロトン部分伝導度も 10^{-3} Scm^{-1} と大きく、高いプロトン伝導性と電子伝導性を併せ持つ混合伝導体であることを明らかにした。

○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	5,000	代表
小俣孝久	科研費 基金 挑戦的研究萌芽	(独) 日本学 術振興会	ヘテロ元素で架橋したポ リリン酸ガラス; 300℃で 使える固体高速プロトン 伝導体の創製	1,900	代表
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
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	2,600	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	2,000	代表
山崎智之	科研費 基金 研究活動 スタート支援	(独) 日本学 術振興会	水素の出し入れで動作す るメモリスタ素子実現へ のカギ: 水素リザーバー 電極の探索	1,100	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	2023 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	2023 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	Ca 系ペロブスカイト型酸化 物中における Ce-Tb 間の エネルギー移動と蛍光特性	2023 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	福井慧賀	山梨大学	イオン交換を用いた新規ヒド リドイオン伝導体の創製	2023 年物質・デバ イス領域共同研究 拠点 基盤共同研 究

受賞

- 鈴木一誓講師 日本セラミックス協会進歩賞 2023年6月7日
- 山崎智之助教 The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21) Best Poster Award 2023年9月22日
- 野上大一(D1) 2023年度 多元系化合物・太陽電池研究会ポスター賞 2023年12月2日
- 工藤咲季(M2) 第17回固体イオニクスセミナー・新学術領域「蓄電固体界面科学」第15回若手勉強会 若手優秀ポスター賞 Gold Prize 2023年8月9日
第36回セラミックス協会秋季シンポジウム 優秀プレゼンテーション賞
2023年9月7日
The 22nd Japan-Korea Students' Symposium 発表賞 2023年12月14日
台北科技大-東北大ジョイントシンポジウム2023 First Place Award 2023年12月15日
- 白岩拓真(M1) The 22nd Japan-Korea Students' Symposium 発表賞 2023年12月14日

国際会議オーガナイザー, 学会委員等

- 小俣孝久 透明酸化物光・電子材料研究会 委員
- 小俣孝久 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
- 小俣孝久 (一社)固体イオニクス学会 社員
- 小俣孝久 (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
- 小俣孝久 The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21), Fukuoka, Japan, Sep. 17~22, 2023 実行委員

プレス発表

2023年10月4日

「無害で安価な新規太陽電池材料の発見 人類最初のセレン太陽電池からヒントを得て」

2023年10月4日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

無害で安価な新規太陽電池材料の発見

人類最初のセレン太陽電池からヒントを得て

【発表のポイント】

- 元素を置換する新たなエレメントミューテーション法^(注1)と第一原理計算^(注2)を用いて、アルカリニクトゲン化合物^(注3)が太陽電池材料として有望であることを発見しました。
- その中でも無害で安価な元素で構成されるリン化ナトリウムを実験的に合成し、バンドギャップ^(注4)が計算による値と一致することを確認しました。

【概要】

太陽電池は環境に優しいエネルギー源として過去数十年にわたり高い注目を集めてきました。太陽電池の中核をなす光を電気に変換する材料には、主に元素周期表 14 族 (IV族) のシリコンが使われてきました。しかしシリコンは電気への変換効率が低いため代替材料が長年望まれてきました。その中には、実用化に至った 13 族-15 族 (III-V族) 化合物のヒ化ガリウム、CIS系 (銅、インジウム、セレンを主な原料とする材料)、12 族-16 族 (II-VI族) 化合物のテルル化カドミウムや、最近ではハロゲン化鉛系ペロブスカイト^(注5)が含まれています。しかしながらそれらの材料は、ヒ素、セレン、カドミウム、鉛等の有害元素を含んでおり、依然として無害でさらに安価な元素で構成される太陽電池材料が望まれています。

東北大学金属材料研究所の熊谷悠教授と森戸春彦准教授、多元物質科学研究所の鈴木一誓講師と小俣孝久教授らの研究グループは、1873年に発見された人類最初の固体太陽電池材料である 16 族のセレンを手がかりに、新たなエレメントミューテーション法と第一原理計算を駆使して太陽電池材料の探索を行いました。セレンは太陽電池材料として、150年にわたり研究されて来ましたが、その効率は6.5%と実用化されている材料には遠く及びません。この原因として、バンドギャップが大き過ぎる事が考えられます。そこでバンドギャップをより最適な値に調整するため、16族のセレンを15族のニクトゲンに置き換え、足りない電子を補うために、格子間にアルカリ金属 (1 族) を導入する従来とは異なるエレメントミューテーション法を適用しました。その結果、1 族-

15 族化合物のアルカリニクトゲン化合物が適切なバンドギャップを有し、さらに軽い有効質量と高い光吸収係数を持つため、太陽電池材料として有望であることを発見しました。またその中でも特にリン化ナトリウム (NaP) が無害で安価な元素で構成されており、太陽電池材料に適していることを見出しました。そして計算による予測を実証するため、リン化ナトリウムを合成してバンドギャップを測定したところ、計算値と良い一致を示しました。太陽電池材料は、長年シリコンが主流でしたが、リン化ナトリウムは安価かつ無害な元素で構成されているため、実用化となれば社会に及ぼす影響は極めて大きく、今後、実用化に向けたさらなる開発が期待されます。

本研究成果は、2023 年 10 月 3 日(米国夏時間)に、米国物理学会誌 PRX Energy にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

太陽電池は、環境に優しく省エネに貢献するため、過去数十年にわたり高い注目を集めてきました。太陽電池の中で最も重要な役割を果たすのは光を電気に変換する部分の材料ですが、その主流はシリコンです。しかしながら、シリコンは太陽光を吸収する能力が低いため、代替材料の探索が長年行われており、その中には実用化に至ったヒ化ガリウム、CIS系、テルル化カドミウム、そして最近ではハロゲン化鉛系ペロブスカイトが含まれています。しかしながら、これらの材料はヒ素、セレン、カドミウム、鉛などの有害元素を含むという問題があります。そのため、これらの材料の発電性能を保ちつつ、安価かつ無害な元素で構成される太陽電池材料が求められてきました。

今回の取り組み

研究グループは、1873年に発見された人類最初の固体太陽電池材料であるセレン（図1左）に注目しました。この材料は150年の歴史がありますが、その効率は6.5%と、ヒ化ガリウム（27.8%）やペロブスカイト太陽電池（26.1%）には遠く及びません。その大きな理由として、バンドギャップが最適値（1.5 eV）よりも大きい値をとる（1.8 eV）ことがあげられます。

そこでバンドギャップをより最適な値に調整するため、16族のセレンを15族のニクトゲンに置き換え、足りない電子を補うために、格子間にアルカリ金属を導入する、従来とは異なるエレメントミューテーション法を考案し、適用しました。その結果、アルカリニクトゲン化合物（図1右）が、適切なバンドギャップを有し、さらに軽い有効質量と高い光吸収係数を持ち、太陽電池材料として有望であることを、第一原理計算を用いて発見しました。

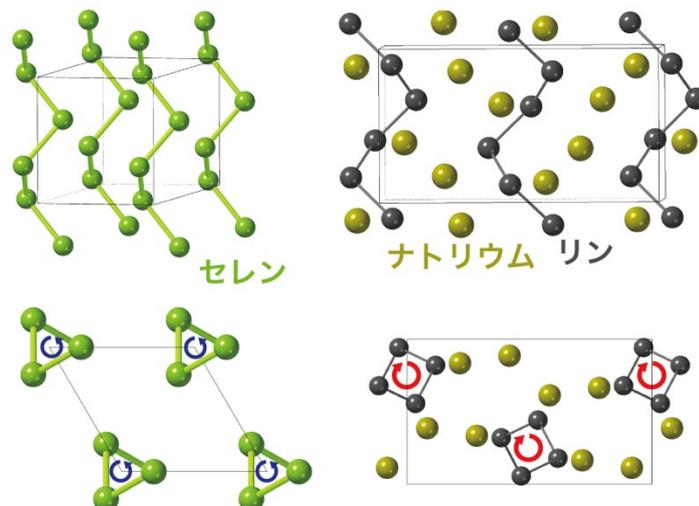


図 1. (左) 固体セレンと、(右)アルカリニクトゲン化合物の結晶構造 (NaP を例として)。

その結果、いくつかの物質が、最適なバンドギャップのみならず、低いキャリア有効質量と高い光吸収係数を示し、太陽電池材料として有望であることを発見しました。その中でも無害で安価な元素で構成されているリン化ナトリウム (NaP) に関してより詳細な計算を行ったところ、ドーピングを行うことで、*p* 型と *n* 型の双方の半導体が作製できることがわかりました。一方で、リン空孔が太陽電池の性能を阻害することがわかりましたので、リン空孔を減少させる方法として、合成温度を下げることに不純物濃度を調整することを提案しています。

そして第一原理計算による予測結果を部分的に実証するため、リン化ナトリウムの合成を行い、不活性ガス雰囲気中での分光測定からそのバンドギャップを外挿により求めました。その結果は 1.66 eV となり、計算予測値の 1.62 eV と良い一致を示すことを確認しました。

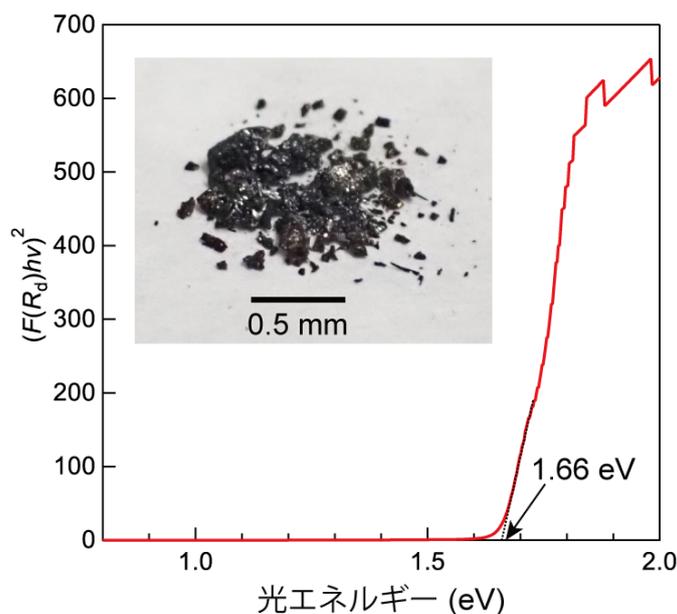


図 2. 光吸収スペクトルと外挿により算出された直接バンドギャップ。縦軸は試料の吸収率を意味する数値であり、赤線が立ち上がる部分にフィッティングした直線とベースラインが交わる箇所がバンドギャップの値となる。(図中) 実験で合成されたリン化ナトリウムの結晶。

今後の展開

本研究でリン化ナトリウムを含むアルカリニクトゲン化合物が太陽電池材料

として有望であることが示されました。今後はリン化ナトリウムを中心に、太陽電池材料の観点でのより精密な性能評価が重要となります。リン化ナトリウムは安価かつ無害な元素で構成されているため実用化に至れば社会に及ぼす影響は極めて大きく、今後は実験グループと連携してこれを進めていく予定です。

一方で、現在までに有望とされてきた物質でも、太陽電池材料として実用化に至るものは限られるということも現実です。そのため、今回発見したリン化ナトリウムのみならず多くの候補物質を提案し、実験で検証していくことが重要となります。本研究で得られた計算技術を活用してさらなる候補物質の探索を推進していく予定です。

【謝辞】

本研究の一部は、JSPS 科研費基盤研究 B (JP22H01755)、東北大学金属材料研究所先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR) の支援を受けて実施しました。

【用語説明】

注1. エレメントミュレーション法

ある特定の元素を、同じ閉殻構造を持つ元素ペアに置換することで、派生物質を系統的に生成する方法。通常は、1つの元素を2種類の元素に置換するが、本研究では、元素の置換と結晶構造中の空隙に新たな元素を導入することで、閉殻構造を保持する従来とは異なるエレメントミュレーション法を提案している。

注2. 第一原理計算

固体の中の電子の振る舞いを、量子力学に基づいて数値的に解く計算手法。半導体物性の予測性能が高いことが知られている。

注3. アルカリニクトゲン化合物

水素を除く元素周期表 1 族元素 (アルカリ金属) と 15 族元素 (ニクトゲン) の化合物。

注4. バンドギャップ

電子が存在することのできないエネルギー領域のこと。バンドギャップより小さいエネルギーの光は太陽電池の発電には寄与しないが、バンドギャップが小さすぎると取り出せる電圧が下がるため、大きすぎず小さすぎない、太陽電池に最適なバンドギャップが存在する。

注5. ハロゲン化鉛系ペロブスカイト

ハロゲン化鉛系ペロブスカイト半導体 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) は、2009 年に初めて桐蔭横浜大学の宮坂力教授のグループによって太陽電池材料として報告された材料で、2023 年には最大 26.1%の変換効率が報告されている。印刷技術によって製造できるため、太陽電池の低価格化が期待されており、

国内外で開発競争が激化している。

【論文情報】

タイトル : Alkali mono-pnictides: a new class of photovoltaic materials by element mutation

著者 : Yu Kumagai*, Seán R. Kavanagh, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Aron Walsh, David O. Scanlon, Haruhiko Morito

*責任著者 : 東北大学 金属材料研究所 教授 熊谷 悠

掲載誌 : PRX Energy

DOI:10.1103/PRXEnergy.2.043002

URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PRXEnergy.2.043002>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学 金属材料研究所

教授 熊谷 悠

TEL: 022-215-2106

Email: yukumagai@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所

情報企画室広報班

TEL: 022-215-2144

Email: press.imr@grp.tohoku.ac.jp

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



East Asia Workshop on Chemistry in Nuclear Waste Management 2023

Date: Friday, April 7th, 2023

Venue: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai, Japan

南総合研究棟 2-大会議室 https://www.tohoku.ac.jp/map/ja/?f=KH_E03

Scope: This workshop provides an international forum for the timely exchange of scientific information on basic and advanced chemistry in the nuclear waste management field. It promotes academic activities in nuclear, radiochemical, and related sciences.

Program:

09:20-09:30: Opening address

09:30-12:00: Presentations (45min.) chaired by A. Kirishima

- **JAEA's Efforts on Fuel Debris Analysis,**

Dr. Shinichi Koyama (JAEA/CLADS, Japan)

- **Fuel Cycle Development in Korea,**

Prof. Kwangheon Park (Kyung Hee Univ., Korea)

- **Speciation and stripping-off of plutonium and uranium retained in used organic solvent of PUREX for waste disposal, (*online lecture*)**

Prof. Guoxin Tian (China Institute of Atomic Energy, China)

12:00-13:30: Lunch break

13:30-15:00: Presentations (30 min.) chaired by K. Park

- **Immobilization of radioactive wastes using ceramic materials,**

Dr. Daisuke Akiyama (Tohoku Univ., Japan)

- **Studies on Cs and Sr Extraction by DCH18C6 extractant in ionic liquid and Dodecane medium**

Prof. Wonzin Oh (Kyungpook National Univ., Korea)

- **Influence of Fe-colloids on selenite migration: Role of pH and bentonite colloids, (*online lecture*)**

Dr. Yao Li (China Institute of Atomic Energy, China)

15:00-15:30: Coffee break

15:30-17:00: Presentations (30 min.) chaired by N. Sato

- **Research on alpha-particles in the stagnant water of Fukushima Daiichi nuclear power station,**

Mr. Takumi Yomogida (JAEA, Japan)

- **A Study on the development of base technology for highly radioactive decontamination waste management,**

Prof. Jongsoon Song (Chosun Univ., Korea)

- **Radionuclides of Concern for decommissioning of a CANDU reactor: Wolseong No.1,**

Prof. Seokyoung Ahn (Pusan National Univ., Korea)

17:00-17:10: Closing remarks

17:30-: Information Exchange Gathering

Organizers: Prof. Akira Kirishima, and Prof. Nobuaki Sato (Tohoku Univ.)

Contact: IMRAM, Tohoku University, Phone & Fax :+81 22(217)5143,

E-mail: kiri@tohoku.ac.jp

Sponsored by: Center for Mineral Processing and Metallurgy, IMRAM, Tohoku University

Co-sponsored by: Atomic Energy Society in Japan, Tohoku office, and Center for Fundamental Research on Nuclear Decommissioning, Tohoku University.



Center for Mineral Processing and Metallurgy
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University



2023 年度金属資源プロセス研究センターワークショップ

2050 年に向けた東アジアにおける鉄鋼研究の動向

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

主旨：世界的な気候変動危機に対し、その原因の一つである二酸化炭素の排出量実質ゼロ化が求められている。また、様々な資源制約の中、限られた資源を有効活用する循環資源経済への転換も世界的に注目を集めている。日中韓においては、石炭やコークスを多量に用いる高炉-転炉法による鋼材の製造が主であり、大きな二酸化炭素の排出源の一つとなっているため、大きなプロセス転換が脱炭素社会実現のカギとなる。一方で鉄鋼製造の際に副産されるスラグにはリンをはじめとした有価元素が含まれていることから、これらを回収するプロセスの確立は資源循環において重要である。本ワークショップでは日中韓の鉄鋼プロセス研究者を招聘し、鉄鋼業における脱炭素および資源循環に対する各国の最近の研究動向について講演いただき今後の研究展開についてディスカッションする。

記

日付： 2023 年 9 月 18 日（月） 14:00-16:00 （開場：12：00）

場所： 東北大学多元物質科学研究所 南 2 号館 5F セミナー室

プログラム:

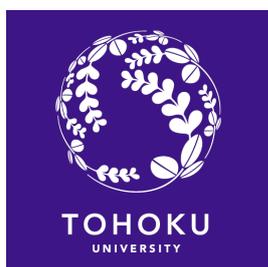
14:00-14:15	趣旨説明	多元物質科学研究所 植田滋
14:20-14:40	炭素中立型鉄鋼精錬プロセスための研究状況	Chosun University 金宣中
14:45-15:05	高リン鉄鉱石からリンと鉄の同時活用	Central South University 高旭
15:10-15:30	鉄鋼スラグからのりんの回収	多元物質科学研究所 岩間崇之
15:35-16:00	総評	東北大学名誉教授 北村信也

問い合わせ

東北大学多元物質科学研究所 植田滋 tie@tohoku.ac.jp

Tohoku-Melbourne Joint Workshop

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シンポジウム



Organizer



Co-organizer



Date: Wednesday, Oct. 31, Nov. 1,2, 2023

Venue: IMRAM, Tohoku University
(Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan)

[http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/information/campus.html\(E03\)](http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/information/campus.html(E03))

令和5年度 多元物質科学研究所 金属資源プロセス研究センターシンポジウム
東北大学—メルボルン大学 国際連携ワークショップ

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
東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター

日時: 令和5年11月1日(水)

場所: 東北大学多元物質科学研究所 南総合研究棟 2 大会議室

座長:福山 博之

- 9:00 開会挨拶 寺内 正己 (東北大学多元研 所長/教授)
9:10 招待講演 Peter Scales (メルボルン大学 教授)
9:40 招待講演 村上 太一 (東北大学環境科学研究科 教授)
10:10 招待講演 笈居 高明 (東北大学学際科学フロンティア研究所 教授)
10:40 休憩
11:00 招待講演 George Franks (メルボルン大学 教授)
11:30 招待講演 蟹江 澄志 (東北大学多元物質科学研究所 教授)
12:00 ポスターセッション&ランチ

座長:本間 格

- 13:40 特別講演 ピーター・ロバーツ (在日オーストラリア大使館 首席公使)

座長:柴田 悦郎

- 14:10 招待講演 安達 正芳 (東北大学多元物質科学研究所 講師)
14:30 招待講演 Anthony Stickland (メルボルン大学 准教授)
14:50 招待講演 Linda Zhang (東北大学学際科学フロンティア研究所 助教)
15:10 招待講演 Colin Scholes (メルボルン大学 准教授)

15:30 休憩

座長:植田 滋

- 15:50 招待講演 Gang Li (メルボルン大学 准教授)
16:10 招待講演 久志本 築 (東北大学多元物質科学研究所 助教)
16:30 招待講演 Casey Thomas (メルボルン大学 研究フェロー)
16:50 閉会挨拶 本間 格 (東北大学多元物質科学研究所 教授)



Tohoku-Melbourne Joint Workshop



**November 1, 2023 / IMRAM, Tohoku University
Meeting Room, South Multidisciplinary Research Laboratory 2**

Chair: Prof. Hiroyuki Fukuyama

- 9:00 Opening address Prof. Masami Terauchi / Director of IMRAM, Tohoku University
- 9:10 Flocculation, agglomeration and changing the chemistry of sticking particles together
Prof. Peter Scales (The University of Melbourne)
- 9:40 Challenges to realize Carbon-neutral of Ironmaking Process in Japan
Prof. Taichi Murakami (Tohoku University)
- 10:10 Supercritical Fluids Process for Nanomaterials Utilized in Carbon-Neutral Chemical Industry
Prof. Takaaki Tomai (Tohoku University)
- 10:40 Break

Chair: Prof. Junya Kano

- 11:00 Flocculation/Flotation for improved recovery of fine particles
Prof. George Franks (The University of Melbourne)
- 11:30 Design and Synthesis of Nanoparticle-based Functional Materials toward Green Innovation
Prof. Kiyoshi Kanie (Tohoku University)
- 12:00 Poster Session & Lunch @Second Floor

Chair: Prof. Itaru Honma

Special Lecture

- 13:40 **Supply Chains, Strategic Competition and Security**
Minister and Deputy Head of Mission. Peter Roberts / Australian Embassy in Japan

Chair: Prof. Etsuro Shibata

- 14:10 Surface tension measurement of Cu_2S -FeS melts using aerodynamic levitation method
Senior Assistant Prof. Masayoshi Adachi (Tohoku University)
- 14:30 Combined shear and compression of flocs and consolidated suspensions
Associate Prof. Anthony Stickland (The University of Melbourne)
- 14:50 Porous materials to separate hydrogen from heavy hydrogen
Assistant Prof. Linda Zhang (Tohoku University)
- 15:10 Toxic gas separation through novel membrane mechanisms
Associate Prof. Colin Scholes (The University of Melbourne)
- 15:30 Break

Chair: Prof. Shigeru Ueda

- 15:50 Gas Separation by Regulated Molecular Sieves
Associate Prof. Gang Li (The University of Melbourne)
- 16:10 Development of the simulation for particle behavior in oil-water system
Assistant Prof. Kizuku Kushimoto (Tohoku University)
- 16:30 Combined flocculation-oil agglomeration steps for mineral recovery
Research fellow Casey Thomas (The University of Melbourne)
- 16:50 Closing Remarks Prof. Itaru Honma / Head of the CMPM, IMRAM, Tohoku University

Thursday Nov. 2, 2023 : NanoTerasu tour / IMRAM Lab. tour
Contact : Prof. Itaru Honma (E-mail : itaru.homma.e8@tohoku.ac.jp)



タイトル：令和 5 年度 多元物質科学研究所金属資源プロセス研究センターシンポジウム / 東北大学 – メルボルン大学 国際連携ワークショップを開催しました

Tohoku-Melbourne Joint

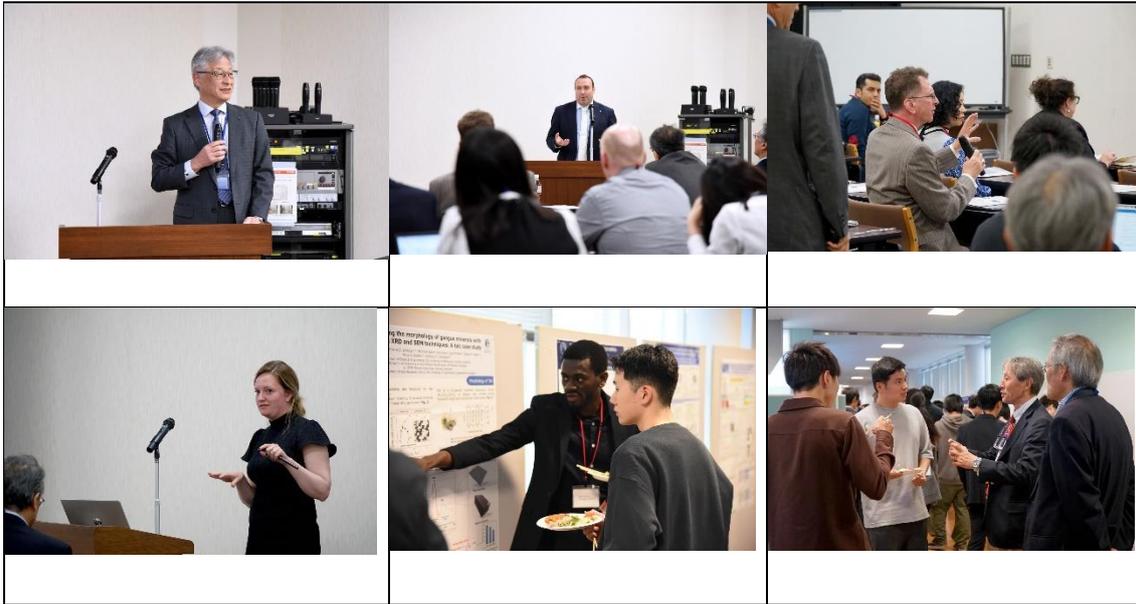
多元物質科学研究所では、2023 年 11 月 1 日、2 日の 2 日間にわたり、令和 5 年度 多元物質科学研究所金属資源プロセス研究センターシンポジウム / 東北大学 – メルボルン大学 国際連携ワークショップを開催しました。メルボルン大学からは、大学院生 10 名を含む 16 名が来訪し、合わせて 50 名を超える研究者と学生が参加しました。

The IMRAM Center for Mineral Processing and Metallurgy Symposium and Tohoku-Melbourne Joint Workshop was held at IMRAM from November 1st to 2nd. The workshop was successfully attended by over fifty researchers and students, including sixteen participants from the University of Melbourne.



11 月 1 日のシンポジウムでは、在日オーストラリア大使館 首席公使 ピーター・ロバーツ氏による特別講演の他、メルボルン大学と東北大学の研究者 12 名による講演と大学院生によるポスターセッションを行いました。

The symposium on November 1 included a special lecture by Peter Roberts, Minister of State for the Australian Embassy in Japan, as well as lectures by 12 researchers from the University of Melbourne and Tohoku University. Dozens of students and faculty gathered for the poster session held during the lunch break, and a lively discussion took place about the latest trends in each field.



11月2日には、次世代放射光施設「ナノテラス」見学と多元物質科学研究所のラボツアーを行いました。ラボツアーでは、メルボルン大学の大学院生と教員が、エネルギーデバイス化学研究分野（本間格研究室）、ハイブリッドナノシステム研究分野（蟹江澄志研究室）、超臨界ナノ工学研究分野（菅居高明研究室）の居室や実験室を訪問し、研究内容や実験装置についての説明を受けました。

On November 2nd, the delegation from Melbourne toured the next-generation synchrotron radiation facility "NanoTerasu" in Aobayama new campus and three laboratories within IMRAM: Honma Laboratory, Kanie Laboratory and Tomai Laboratory.



東北大学とメルボルン大学は、2016年に大学間学術交流協定を締結し、学生および教員による研究交流を強化しています。

Tohoku University and the University of Melbourne have stepped up student and faculty bilateral cooperation since signing an academic exchange agreement in 2016.

令和5年度金属資源プロセス研究センターワークショップ

カーボンニュートラル製鉄への動向

鉄鋼生産におけるカーボンニュートラル化が求められている。コークスを還元材として用いる高炉製鉄法から、水素利用高炉や水素還元鉄を用いた電気炉製鉄へのシフトが検討されている。これらのプロセスには水素の供給以外の課題も多く、国家プロジェクトをはじめとして、多くの検討・研究が進められている。例えば製錬のエネルギー効率向上や鉄スクラップの循環利用等は従来からの課題として取り組まれていたが、直接還元鉄の導入などで新たな検討が必要となっている。本ワークショップでは現状のカーボンニュートラル製鉄に関連する研究を紹介するとともに、今後の製鉄研究の動向について意見交換を行う。

記

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

日時： 2024年1月25日（木） 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）

プログラム:

15:00-15:05	趣旨説明	
15:05-15:30	電気炉製鉄への期待	東北大学 教授 植田滋
15:30-16:05	鉄スクラップおよび水素還元鉄を鉄源とした精錬の課題	日本工業大学教授 内田祐一
16:15-16:55	特別講演	延世大学校教授 Min DONGJOON
16:55-17:00	総合討論	東北大学助教 岩間崇之

以上

取りまとめ 東北大学多元物質科学研究所 植田滋 tie@tohoku.ac.jp