

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7年度報告書

目 次

令和7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.....	2
金属資源プロセス研究センターの組織と教員一覧(令和8年1月1日現在)	3
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	5
基盤素材プロセッシング 研究分野.....	9
機能性粉体プロセス 研究分野.....	15
エネルギー資源プロセス 研究分野	22
エネルギーデバイス化学 研究分野.....	30
金属資源循環システム 研究分野	46
原子空間制御プロセス 研究分野	50
シンポジウム・研究会報告	67

令和7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發展を目指して平成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8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8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	李 森
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 高井 千加 [§]		久志本 築 英 穂波 [§] 宮下 絢 [§]
エネルギー資源プロセス	桐島 陽	秋山 大輔*	横田 優貴 鈴木 敦子 [§]
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 川西 咲子 [§]	山崎 智之

*講師 §クロスアポイントメント

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 (2025.1~2025.12)

教 授 : 福山博之
准 教 授 : 大塚 誠, 打越雅仁, 安達正芳
助 教 : 李 森
技 術 職 員 : 東 英生, 佐々木美和
大 学 院 生 : 松本成史, 新野田剛, 長草生真, 南里駿也,
清水真岳, 武田 隼, 後藤八雲
学 部 学 生 : 四戸源希, 内山敬太, 立原航希

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。2025 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. AlN 結晶の溶液成長における溶融 Fe への Nb 添加の影響

当研究室では AlN 単結晶の普及拡大を目指し、溶液成長法に着目している。本研究では、溶融 Fe 中の N 溶解度を増大させる Nb に着目し、溶融 Fe-Nb 合金中の AlN 溶解度を熱力学的に評価した。溶融 Fe への Nb 添加量の増大に伴い、AlN 溶解度積は単調に増大することが確認された。組成を 1、2、3、4 mass%Nb と変化させた各 Fe-Nb 合金を AlN 焼結体と一緒にアルミナ製坩堝に入れ、1873 K まで加熱・溶融して、Al と N をフラックス中に溶解・飽和させるために、その温度で 4 時間保持した。c 面サファイア基板の上に厚さ 0.5 μm の AlN 膜を製膜した種基板を 6 rpm で回転させながら溶融 Fe-Nb 合金中に挿入した。その後、基板の上に AlN 結晶を成長させるために、1823 K まで 1 K/min で冷却した。溶融合金中から引き上げ、室温まで降温した基板の断面を SEM で観察し、AlN の成長厚さを調査した結果、Nb 添加量の増大に伴い AlN 結晶の成長厚さが単調に増大することが確認された。

2. 超高温黒体放射型熱分析法を用いた Mo-Si 合金における Si 高濃度側状態図の作成

MoSiBTiC 合金は、Ni 基超合金と同等の密度でありながら 1400 °C以上の耐熱性を有し、高温強度と破壊靱性の双方に優れることから、新規超高温材料の有力な候補として注目されている。本合金の鑄造を含む作製プロセスの確立には、状態図が不可欠である。しかし、その報告例は少ない。また、MoSiBTiC 合金を構成する Mo-Si 合金の状態図についても、実験データが不十分である。そこで本研究では、特に実験データの不足している Si 高濃度領域における Mo-Si 合金の状態図作成を目的とし、当研究室が開発した超高温黒体放射熱分析法を用いて Mo-Si 合金の相変態温度(液相線温度および共晶点)を計測した。温度計測に用いる単色放射温度計は Cu の融点、Ni-C および Ru-C 合金の共晶点を温度定点として校正された。そこでアーク溶解法により作製された Mo-70、80、90 mol%Si 合金の共晶点および液相線温度を測定し、Si 高濃度領域における Mo-Si 合金の状態図を作成した。

3. ガスジェット浮遊法を用いた高温融体の熱物性測定に及ぼす液滴変形の影響

近年、金属や半導体などの溶融・凝固を伴う高温プロセスにおいて、熱・物質輸送の数値シミュレーションが広く展開されている。この数値シミュレーションにおいて、その精度を左右するものが材料の融体の熱物性値である。しかしながら、多くの高温融体は高い反応性を有することから、従来の接触法による測定では試料の汚染が無視できず、十分な確からしさの下では高温融体の熱物性値が整備されてない。当研究室では現在、非接触浮遊法の一つであるガスジェット浮遊法を用いた高温融体の表面張力・粘性の高精度測定を目指した研究を行っている。本研究では、ガスジェット浮遊法を用いた表面張力・粘性の測定の信頼性を向上すること

を目的として、過去に測定例のある Ni を試料として用い、供給ガス流量および試料の質量が測定値に及ぼす影響を調査した。

4. 電磁浮遊法による溶融 Fe-Cr 二元系合金の密度測定

鋼の連続鋳造では、凝固および熱収縮が材料の品質や操業に影響を及ぼす。例えば、鋳型内では凝固・熱収縮を伴いながら初期凝固シェルが形成されるため、適切なテーパーが鋳型に付与されていない場合、シェル厚不足やシェルへの過剰な押し込みが発生し、操業トラブルへと発展する。これらの現象を適切に制御し問題を回避するためには、材料の固相・液相の密度とその温度依存性を正確に測定し、凝固・熱収縮量を把握する必要がある。一方で、溶融状態の金属は一般に反応性が高く、容器との反応などによる試料汚染に伴い密度の正確な測定が困難である。当研究室では、広く利用されているステンレス鋼に注目して、無容器法である静磁場印加電磁浮遊法を用いて溶融ステンレス鋼の密度を正確に測定し、ステンレス鋼中の添加元素である Cr, Ni, Mo の添加量が凝固収縮量におよぼす影響を定式化することを目的とした研究を行っている。本研究では、溶融 Fe-Cr 二元系合金の密度測定により、密度の温度依存性の調査や理想溶液モデルとのモル体積の比較を目的とした。

5. Fe 系フラックスを用いた針状 AlN 種結晶の作製およびエピタキシャル成長

当研究室ではこれまでに、Fe-Al フラックスからの蒸発を用いた AlN 結晶の気相成長法を開発し、結晶品質の高い針状 AlN 単結晶の作製に成功している。この針状結晶を種結晶として用い、同様に当研究室で開発している独自の液相成長法により種結晶上に AlN をホモエピタキシャル成長させることができれば、当研究室の独自技術のみでバルク AlN 単結晶を作製できる。本研究課題では、Fe-Al フラックスからの蒸発を用いた AlN 気相成長法について、成長する AlN 結晶の形態の温度依存性を調査した。また、Fe-Cr を用いた液相成長法により、針状 AlN 上への AlN 成長を試みた。Fe-20mol%Al フラックスを用いて気相成長を行い、温度の上昇とともに生成する針状 AlN 結晶の数は減少する一方、結晶の直径は増大することが分かった。この AlN 針状結晶を種結晶とし、Fe-26mass%Cr を用いて AlN 結晶の液相成長を試みたところ、6 h の成長時間で結晶の直径が 114 μm から 515 μm に増大した。成長後の結晶の X 線ロックンングカーブの半値幅は(0002)について 36 arcsec、(10-12)について 97 arcsec であり、針状結晶の高い配向性を引き継いで AlN がエピタキシャル成長していることが確かめられた。

6. 示差走査熱量測定による 2.4、4.6 mass%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(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 系の溶融挙動や凝固過程の解明が必要である。本研究では、示差走査熱量測定を利用し 2.4、4.6 mass% B₄C 含有 SUS316L (2.4、4.6 mass% B₄C-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。各試料の熱分析曲線には、いずれも昇温過程において複数の吸熱ピークが確認された。2.4 mass% B₄C-SS では低温側から 1424、1452、1494 K、吸熱ピークの終わりである液相線温度を 1531 K に確認した。4.6 mass% B₄C-SS では低温側から 1374、1392、1428 K、吸熱ピークの終わりである液相線温度を 1618 K に確認した。また相平衡の分析には SEM-EDS および XRD を使用した。2.4 mass%B₄C-SS の組織観察と相同定の結果、凝固過程において、1531 K で $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni})$ 相が初晶として晶出し、続いて共晶反応によって、1494 K で $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni})$ 相 + $\text{Cr}(\text{Fe})_2\text{B}(\text{C})$ 相が生成し、最後に 1452 K で $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ 相が晶出し 1424 K で凝固が完了すると推定される。4.6 mass%B₄C-SS の組織観察と相同定の結果、凝固過程において、1618 K で $\text{Cr}(\text{Fe})_2\text{B}(\text{C})$ 相が初晶として晶出し、続いて共晶反応によって、1428 K で $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni})$ 相 + $\text{Cr}(\text{Fe})_2\text{B}(\text{C})$ 相が生成し、最後に 1392 K で $\text{Cr}(\text{Fe})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ 相が晶出し、1374 K で凝固が完了すると推定される。なお括弧内は固溶している元素を表す。

競争的研究資金、共同研究プロジェクト、研究助成等

採択者	制度・名称	交付機関・相手方	課題名	役割
福山博之	科研費 基盤研究(S)	(独)日本学術振興 会	ウルトラワイドバンドギャップ半導体 の実装に向けた溶液成長の学理構 築とプロセス開発	代表
福山博之	科研費 基盤研究(B)	(独)日本学術振興 会	流動場制御下での準安定液-液分 離現象を利用した熱エネルギー貯 蔵材料の開発	分担
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	寄付金(研究助成の 為)	黒崎播磨(株)		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	研究助成金	(公財)岩谷直治記 念財団	合金フラックスを用いた窒化アルミ ニウム結晶の液相成長法の開発 代表	代表
安達正芳	研究助成金	(公財)三菱財団 自然科学研究助成	Fe系合金フラックスを用いたバルク AlN結晶の液相成長法の開発	代表
安達正芳	研究助成金	製鋼科学技術コン ソーシアム	ステンレス鋼における凝固収縮量 への成分影響の解明	代表

企業との共同研究

福山博之 2件

安達正芳 1件

国内・国外機関との共同研究

実施者	共同研究者	共同研究機関	研究テーマ	概要
福山博之	李 相民	大阪大学	実用化に向けた大面積太陽電池用窒 化薄膜の合成と特性評価	若手 FS 課題研 究
福山博之	鈴木 茂	東北大学	高濃度遷移金属合金の熱物性測定	物質・デバイス領 域共同研究拠点
福山博之	小島 一信	大阪大学	フラックス法にて作製した AlN 結晶の光 物性評価	物質・デバイス領 域共同研究拠点
福山博之	渡邊 学	京都大学	Fe 基耐熱材料創成に向けた熔融状態	物質・デバイス領

			からの Laves 相析出条件の確立	域共同研究拠点
打越雅仁	鈴木 茂	東北大学	凝集相における第一鉄と第二鉄の構造変化	物質・デバイス領域共同研究拠点
打越雅仁	芳賀 一寿	秋田大学	浮遊選鉱法における物質表面疎水化機構の解明	物質・デバイス領域共同研究拠点

受賞

1. 李 森

籾野奨学基金 第 20 回多元物質科学研究奨励賞(2025.9.24)

「Fe-Cr-Ni フラックスを用いた AlN 結晶の溶液成長における成長挙動に及ぼす組成の影響」

2. 新野田剛

籾野奨学基金 第 20 回多元物質科学研究奨励賞(2025.9.24)

「低温・高速・環境調和型溶液成長法による窒化アルミニウム単結晶作製の開発」

3. 武田 隼、大塚 誠、安達正芳、東 英生、福山博之

第 24 回日本金属学会東北支部研究発表大会 優秀ポスター賞(2025.11.28)

「超高温黒体放射型熱分析法を用いた Mo-Si 系における Si 高濃度側状態図の作成」

国際会議オーガナイザー、委員

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

学会委員、他

1. 福山博之, (一社)資源・素材学会, 代議員
2. 福山博之, 耐火物技術協会, 機関紙編集委員会委員
3. 福山博之, (公社)日本金属学会 東北支部, 支部委員
4. 福山博之, (一社)日本鉄鋼協会 東北支部, 支部委員
5. 福山博之, (一社)プロセスメタラジー研究会, 理事
6. 福山博之, (一社)製鋼科学技術コンソーシアム, 委員
7. 福山博之, (国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構, 分野横断的公募事業のピアレビュー
8. 大塚 誠, (公社)日本金属学会, 会報編集委員
9. 打越雅仁, (公社)応用物理学会, シリサイド系半導体と関連物質研究会, 幹事
10. 打越雅仁, (一社)日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会
製鋼プロセスと鉄鋼材料の総括的解析と制御 座長
11. 打越雅仁, 第 2 回金属材料プロセス研究討論会, 実行委員長
12. 安達正芳, (一社)資源素材学会 東北支部, 幹事

【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2025.1~2025. 12)

教 授：植田 滋

助 教：岩間崇之

Elizaveta Cheremisina (~2025.2)

学術 研究員：井上 亮, 谷 文鳳(2025.8~)

技術 補佐員：小原 恵

客員 研究員：谷 文鳳 (重慶大学) (~2025.2)

Kakara Sripushpa (IIT Hyderabad) (~2025. 12)

協力 研究員：禹 華芳(北京科技大)

大 学 院 生：〈博士課程〉鄧 君一(~2025.3)

〈修士課程〉北河 凌, 伊藤悠莉, 石田 岳(~2025. 3)

齋藤啓太, 佐藤楓芽, 恒田莉久

阿久津啓太, 飯塚征吾, 牧内晴彦(2025. 4~)

(研究生) 張一龍(2025.10~)

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、環境調和型社会、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、2月に Elizaveta Cheremisina 助教が K1Met に転出した。また、博士課程大学院生1名、修士課程大学院生4名が3月に修了し、修士課程6名となった。客員研究員であった谷文鳳君(重慶大学)が2月に帰国し、同君は6月に重慶大学での博士学位取得後、8月より学術研究員として着任した。JST さくらプロジェクトにより Kakara Sripushpa 君が4月から12月まで派遣され、IITHとの共同研究を進めた。10月より張一龍君が研究生として所属している。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。2025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リン鉱石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、従来の製鋼スラグを還元して作製した高リン溶銑を少量のスラグを用いて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。通常製鋼スラグからのリンの分離には高い選択性を有する酸浸出法が検討されているが、リン濃縮スラグは組成や構成鉱物相が通常製鋼スラグから大きく

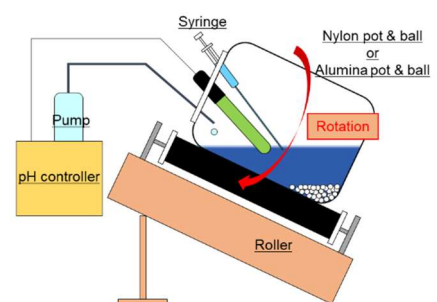


図1 スラグの粉碎と酸浸出を同時に行うポットミル浸出装置

異なるため、リンの溶出挙動が異なることが考えられた。

本研究ではリン濃縮スラグの溶出挙動に及ぼすスラグ冷却速度、酸化処理、スラグ組成、浸出液中クエン酸濃度、浸出液温度、スラグ/浸出液比の影響を、図1に示す浸出装置を用いて調べた。その結果、高温で溶製したリン濃縮スラグを急冷し次いで酸化焙焼することで、リンの溶出率が著しく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、浸出液温度の影響は小さかった。さらに、スラグの(mass%CaO)/(mass%P₂O₅)比を1.18以上とすることで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相中へのSiO₂とFeOの固溶によって大きく変化することを見出した。さらに本プロセスを実操業に適用することで、製鋼スラグの発生量を削減できることを示した。

2. 酸化物ペレットの水素還元挙動解析 (伊藤悠莉, 飯塚征吾)

製鉄工程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、鉄鉱石由来の焼結鉱、ペレット等の鉄鉱石の水素による還元と加炭材による加炭挙動の解析を実験的に進めている。生成した還元鉄相の立体構造に依存する高炉内での鉱石の賦存状態を定量化するために部分厚み測定を利用した評価方法を提案し、解析を行った。図2に還元したペレットの断面図を示す。輝度解析により還元鉄、気孔、FeO、酸化物の分類を行った結果を図中に白黒赤緑でそれぞれ表す。また、粒子内で生成する酸化物の賦存状態を定量化し、水素還元を行ったペレットを熔融する際のメタル/スラグ分離性への影響を検討している。

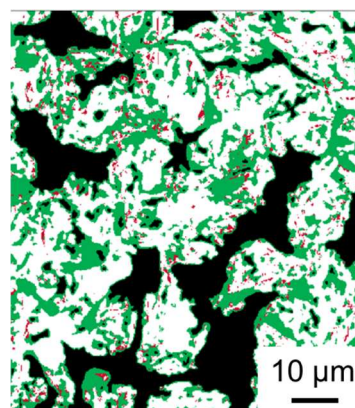


図2 水素還元ペレットの相解析 (白: Fe, 黒: 気孔, 赤: FeO, 緑: Slag)

3. 電気炉スラグからのCr, Mn回収 (北河凌)

電気炉製鋼法でCr, Mnを含有するスクラップを使用すると、Cr₂O₃, MnOを含む電気炉酸化スラグが発生する。電気炉酸化スラグからのCr, Mn回収のために黒鉛によるスラグ還元を行ってもスラグ中にメタル粒が分散しスラグから分離できない。本研究では、スラグ/メタル分離性に及ぼすスラグ液相率の影響を明らかにするため、スラグ流動性向上のためのフラックス種の選定、およびフラックス添加によるスラグ液相率増加の効果を実験的に調べた。その結果、スラグ流動性を高めメタル粒の凝集分離を促進するフラックスとしてはSiO₂が最適であり、その添加量に適正範囲があることが明らかになったが、一方、熔融メタル中に析出した固体炭化物相(M₇C₃)がメタル流動性に大きく影響してメタル粒の凝集を阻害することを見出した。

4. 固液共存スラグを利用した希土類金属元素の回収 (谷 文鳳, 岩間崇之, 井上 亮)

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、含リン鉍物相を固相とする固液共存スラグを用い、メタル融体/スラグ融体/含リン鉍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鉍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、温度、時間）の作用を明らかに。

5. 原子炉内事故進展解析（岩間崇之）

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後の反応挙動に依存するため、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）管から構成されるが、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て燃料デブリが生成すると考えられている。 B_4C -ステンレス鋼融体反応およびジルカロイ-ステンレス鋼融体反応では、各反応系の固液界面近傍にバリア層が生じることによって、 B_4C ないしはジルカロイのステンレス鋼への溶解が遅くなることを見出した。

6. 原子炉内を想定した $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2$ 系状態図の構築（岩間崇之，谷文鳳）

原子炉の過酷事故時には炉内が高温の酸化雰囲気となり、燃料被覆管であるジルカロイやステンレス鋼などの構造材料が酸化・熔融して相互に反応する。この際、鉄とジルコニウムは酸素を介して複雑な反応を起こし、材料の相状態や高温安定性に大きな影響を及ぼす。 Fe-Zr-O 系に関する相平衡や熱力学データはこれまでに整備されているものの、酸化性雰囲気下における相関係や状態変化については十分に検討されていない。本研究では、原子炉内の酸化環境を想定した $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2$ 系に着目し、高温反応実験および組織・相分析を通じて相関係を明らかにし、 $\text{FeO}_x\text{-ZrO}_2$ 系状態図を実験的に構築する。得られた知見は、事故時の材料反応機構の理解を深めるとともに、過酷環境下で安定な事故耐性材料の設計指針の構築に資する基礎データとなる。

7. 電気炉内のスラグフォーミング挙動の制御（佐藤楓芽，井上 亮）

電気炉溶解においては、スラグを泡立たせることによってアーク着熱効率・断熱効率の向上が図られているが、過度の泡立ちは操業を妨害する。酸化鉄を含むスラグに微粉炭を吹き込んだ際に $(\text{FeO})+\text{C} \rightarrow \text{CO}(\text{g})+\text{Fe}(\text{l})$ の反応で発生する CO によってスラグは泡立つが、炭材の種類・粒度・吹込量・吹込速度、スラグ温度がスラグ泡立ち高さにおよぼす影響は総合的に検討されていない。また、微粉炭を吹き込んだ際のスラグ組成の経時変化（酸化鉄濃度の減少）によるスラグ泡立ち高さの変化は定量的に解析されていない。そこで本研究では、大口径の耐火物るつぼを用いてスラグ泡立ちにおよぼするるつぼ壁の影響を無視できる状態で、種類・粒度・吹込量・吹込速度を種々変化させた微粉炭をスラグに吹き込んで、泡立ち高さ・泡直径を求める方法を構築した。これらの値とスラグ組成変化および温度との関係から、適正なスラグ泡立ちを実現する炭材吹き込み条件を見出す。

8. 製鋼スラグ内におけるバナジウムの分布の観察（恒田莉久，岩間崇之，井上 亮）

バナジウムは鋼材特性の向上に有効な合金元素であるが、バナジウム鉱石は偏在していることから、重要な資源戦略鉱石の一つになっている。一部の鉄鉱石にはバナジウムが微量含まれているが、酸化製鋼工程でスラグに移行してしまう。スラグ中のバナジウム濃度は低いために、スラグからのバナジウム回収は、従来、全く注目されていなかった。本研究では、スラグ中の特定鉱物相にバナジウムを濃化させ、これを分離することによって、新たなバナジウム資源とすることを目的としている。すでに、製鋼スラグの冷却中にバナジウムは Calcium ferrite 相に濃縮し、スラグ組成によっては Calcium vanadium ferrite 相としてさらに濃化することを見出している。この Calcium vanadium ferrite 相の晶出に適したスラグ組成範囲、温度履歴（低温でのスラグ保持温度・時間）を、スラグ中のバナジウム酸化物価数の面から明らかにする。

9. 中マンガン鋼生成のためのマンガンカーバイド製造プロセスの構築（齋藤啓太，チェレミシナ・エリザベータ，谷文鳳）

「中 Mn 鋼」は高強度・高延性を持つ第3世代ハイテンとして期待されている。現在、Mn 鋼は転炉にフェロマンガンを追加して製造しているが、高温の火点では Mn や MnO が蒸発して Mn 歩留りが低くなり、作業環境も著しく劣化することから、その製造は容易ではない。本研究では、低コスト・低環境負荷の「中 Mn 鋼」製造法として電気炉の溶鋼にフェロマンガンの代わりに Mn_3C を添加して、「中 Mn 鋼」を製造するプロセスの開発を行う。本提案法は電気炉を用いることを前提としているが、(1) 高価なフェロマンガンを用いず Mn 鉱石と炭材から作成した Mn_3C を用いること、(2) 転炉のような高温の火点がないため、Mn や MnO の蒸発が抑えられて、高い Mn 歩留りとなること、(3) Mn_3C が熱分解した際に溶鋼中溶存酸素と反応して微細 CO 気泡群が生じ、これが溶鋼を強攪拌するため、電気炉製鋼の弱点である炉内の温度や成分の不均一分布をなくすることができる という長所を有する。

10. 鉄鋼スラグを原料とした LFP 生成（鄧 君一，禹 華芳）

電気自動車や情報機器にとって安価で安全なリチウム系二次電池が望まれており、近年、りん酸鉄リチウム系陽極材が注目されている。りん鉱石は特定の地域から産するため資源戦略対象品になっており、将来的な供給不足が予測されている。本研究では製鋼スラグ中にりんが不可避免的に含まれていることに着目し、りんを含む Calcium silicate の選択的溶出技術を用いて鉄鋼スラグからりんを回収してりん酸鉄リチウムイオンの原料とするプロセスを実験的に構築している。スラグ溶出液中でのりん酸鉄の生成量向上、不純物である Ca および Si の分離、りん酸鉄リチウムの最適合成条件について、詳細に検討した（図3）。

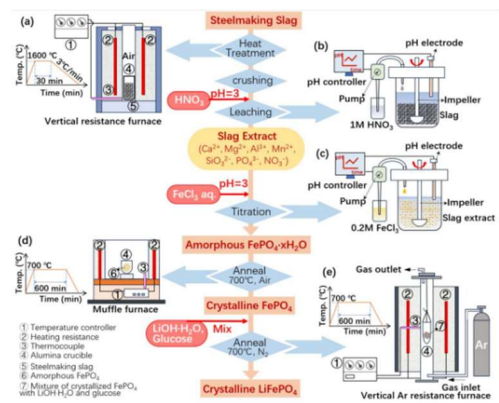


図3 LFP 製造のフロー

11. スラグへのマンガン鉱石添加によるマンガン鋼直接生成プロセスの構築(カカラ・スリプシュパ, チェレミシナ・エリザベータ, 井上亮, アショック・カマラジ)

製鋼における二次精錬工程でスラグへ MnO 鉱石を強還元剤である Al 等と同時に添加し、還元された Mn を鋼に移行して中マンガン鋼を製造することを目的とした研究であり、Al による CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-MnO 系酸化物融体の還元による Fe-Mn 合金生成法を構築している。合金への Mn 分配率を高めるための、還元およびガス化反応速度に立脚した、還元条件を調査している。この課題は、JST さくらプロジェクトにより、IIT ハイデラバードのアショック・カマラジ助教と本研究分野とが国際共同研究を行っており、カマラジ助教の研究室より客員研究員として派遣されたカカラ・スリプシュパ君が実験を担当している。

12. 廃 Li 系二次電池の焼成炉における耐火物の開発(井上 亮)

使用済みの Li 系二次電池から Co, Ni, Cu 等の有価金属を回収するプロセスでは、未放電電池による発火事故が頻発している。このため、廃 Li 系二次電池をそのまま焼却処理して残留電解液やプラスチック分を除去し、有価金属を含む残渣を回収する方法がとられている。この焼却処理炉では残留電解液の熱分解で発生する Li₂O, P₂O₅, LiF が耐火物を侵食し、従来の Al₂O₃-SiO₂ 系耐火物寿命を劣化させるため、耐食性と耐摩耗性に優れた耐火物の開発が望まれている。本研究では成分および組成を種々変化させた耐火物を開発し、焼却処理ロータリーキルン炉で実地試験を行っている。

13. 原子炉内材料の高温反応による融液の生成挙動の解明(谷 文鳳, 岩間崇之)

福島第一原発事故で生じた燃料デブリは、燃料被覆管由来の Zr、構造材由来の Fe、水蒸気およびその分解物である水素の相互作用により生成した可能性が高い。しかし、Zr-Fe-O 系の物質科学的理解や熱力学状態図は未整備であり、デブリ形成過程の解釈に必要な基礎知見が不足している。本研究では、酸素ポテンシャルと温度を制御した高温反応系において Zr-Fe-O 酸化物混合試料を加熱・急冷し、XRD や EPMA などにより生成相を解析することで、Zr-Fe 混合物の融液生成挙動におよぼす酸素ポテンシャルの影響を調べる。

14. 水素直接還元鉄の溶解挙動(阿久津奎太)

水素直接還元鉄は脱炭素製鉄の有力原料であるが、DRI-ESF プロセスでは鉄鉱石中の脈石成分が還元段階で分離されず、溶解時にスラグとして排出される。今後は低品位鉄石利用に伴い SiO₂、Al₂O₃、P などの増加が想定され、スラグ量や塩基度の変化を通じて電力消費、鉄歩留まりに影響する。さらに、造滓材使用量や副生スラグ品質の制御にも関わるため、原料品位の変動に対応した操業指針の構築が必要である。したがって、脈石成分の排出機構とそれに伴うスラグ生成を踏まえて、水素直接還元鉄の溶解挙動を解明することが、不純物制御と安定操業条件の確立に重要である。

15. コークス上スラグの液滴転落挙動の解明(牧内晴彦)

水素富化高炉は、既存高炉を活用しつつ CO₂ 排出を大幅に削減し得る有力な低炭素製鉄プロセスである。一方、水素富化高炉は高炉内の物質バランスと熱バランスが従来操業から大きく変化するため

融着帯以下の形状が変化することが予測される。さらに、融着帯での初期スラグ量の減少、高融点相の生成、滴下温度の上昇を招き、液相の滞留・排出挙動が複雑になる。液ホールドアップの増大は通気性の悪化、ひいては高炉下部の不安定化につながる。したがって、コークス上スラグの液滴転落挙動を解明することは、水素富化高炉の安定操作のために重要である。コークス上でのスラグの液流れは、コークスの表面状態と雰囲気とスラグ組成に強く依存すると考えられる。本研究ではスラグ液滴の転落に及ぼすコークスガス化条件、転落時の雰囲気、スラグ組成の影響を調べる。

競争的研究資金，共同研究プロジェクト

- ・ 科研費基盤 B 基金（植田）イノベーションをもたらす Mn 炭化物を Mn 源とする高張力・高延性の Mn 鋼製造革新プロセス
- ・ 科研費基盤 C 基金（岩間）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
- ・ 製鋼スラグの土壌利用に関する共同研究
- ・ 高炉内アルカリ金属の賦存に関する共同研究
- ・ スラグ内有価金属回収に関する共同研究

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-3	委員長
植田滋	東京大学生産技術研究所	協力研究員
植田滋	日本鉄鋼協会論文誌編集委員会	委員
植田滋	日本鉄鋼協会会報委員会	委員
植田滋	日本鉄鋼協会育成委員会	委員
植田滋	日本鉄鋼協会研究会	主査
井上亮	製鉄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 (2025.1~2025.12)

教 授：加納 純也
 高井 千加 (クロスアポイントメント)
 客員准教授：池田 純子
 助 教：久志本 築、
 英 穂波 (SAKURAプロジェクト)
 宮下 絢 (SAKURAプロジェクト)
 技術職員：櫻井 美里
 技術補佐員：木村 里香、渡邊 千明
 研究員：前沢 智子
 大学院生：小島 拓也、西澤 伊織
 玉川 洸、BAE JONGHYUN
 学部生：加藤 葉涼太、
 加藤 啓祐、林下 俐子、PARK JUNHONG

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。2025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 粒子破壊挙動を再現するシミュレーションモデルの開発

粉砕、搬送、混合、圧縮成形といった粉体プロセスを設計し制御するためには、個々の粒子の変形や破壊挙動を正確に把握することが不可欠である。従来の離散要素法 (DEM) に基づく破壊モデルは粒子の変形・破壊を表現できるものの、設定すべきパラメータが7~8個と非常に多く、実験的に特定することが困難であった。ここで、実際の粒子に対して行える試験は、主に単一粒子の圧縮試験に限られており、得られる物理特性は「剛性」と「脆性」の2つのみである。そこで本研究では、この2つの特性のみからパラメータを一意に決定できる新しいシミュレーションモデル「Cross Bond Discrete Element Method (XB-DEM)」を提案した。

XB-DEMでは、一つの粒子を微小な構成要素の集合体として表現する。そして、構成要素の中心同士を結ぶ「C-bond」と、表面付近を結ぶ「S-bond」という2種類のボンドを導入している。各ボンドはバネとダンパーから構成され、その伸びが「破断伸び」を超えるとボンドが破断する仕組みとした。ダンパー係数を臨界減衰に設定すれば、粒子の変形と破壊を支配するパラメータを「結合バネ定数」と「破断伸び」の2つのみに集約できる。さらに、結合バネ定数は圧縮試験から得られる荷重-変位曲線の初期の傾き(剛性)と、破断伸びは粒子が壊れる際の変位(脆性)とそれぞれ独立に相関することが確認された。このことから、XB-DEMのパラメータは単一粒子圧縮試験から決定できるといった。

モデルの妥当性を検証するため、実際の錠剤状の粒子 (ラムネ菓子) を用いた単一粒子圧縮試験を実施し、シミュレーション結果と比較した。水平置き、垂直置き、縦積みといった異なる配置・接触条件で検証を行った結果、実験で得られた荷重-変位曲線とシミュレーション結果が定量的に一致した。さらに、ひび割れの入り方や破片の飛び散る挙動といった複雑な破壊パターンについても、実験の観察結果を再現できることが確認された。本モデルは、従来モデルの課題であったパラメータの決定を容易にし、複数粒子が接触し合う複雑な状況下での破壊挙動が解析できることを示した。この成果は、粉砕工程における粉砕速度の向上や均一化、搬送・混合工程での意図しない粉化や凝集の防止、あるいは圧縮成形時における最適圧力や速度の条件検討など、実際の産業プロセスにおける装置設計や操業条件の最適化やメカニズム解析に直接的に役立つ強力な解析ツールとなることが期待される。

1. 2 湿式ボールミルで起こる逆粉碎現象のメカニズム解析

顔料やセラミックス、電池材料などの製造に広く用いられる粉碎方法である湿式ボールミルは、100 nm以下のナノ粒子を製造する上で重要なプロセスである。しかし、粒子径が100 nmに近づくと、粒子同士が凝集してしまい、それ以上粉碎が進まなくなる「逆粉碎」という現象が頻発することが大きな課題となっている。粉碎機内部で粒子が具体的にどのように凝集を形成しているのか、そのメカニズムは実験的な観察が極めて困難であり、これまで十分に解明されていなかった。

そこで本研究では、離散要素法 (DEM) と数値流体力学 (CFD) を連成させたDEM-CFDシミュレーションを用い、湿式ボールミル内での微粒子の凝集メカニズムを解析した。具体的には、分散媒中で2つの粉碎ボールが接近・衝突・離脱を繰り返すサイクルをモデル化し、ボールに挟まれた微粒子の挙動を計算した。シミュレーションでは、粒子間の相互作用としてDLVO理論に基づくファンデルワールス力と静電斥力、さらに流体の潤滑力を考慮して粒子の動きを追跡した。

シミュレーションを用いた解析から、粒子間に強い斥力が働いている条件であっても、凝集体の大きさは減少するものの、完全には凝集を防げないことが確認された。また、形成された凝集体はボールが衝突する瞬間に一時的に分散するが、その後すぐに再凝集し、衝突サイクルを繰り返すことで一定の体積へと成長・収束していく様子が観察された。この挙動は、粉碎時間が長くなっても粒子径が減少しなくなるという実際の実験報告の傾向とよく一致している。さらにボール周りの分散媒流れの解析から、ボールが離れる際に発生する分散媒の流れが粒子を集めて圧縮し、その流体による圧縮力が粒子間の斥力ポテンシャルを上回ることで凝集が発生するというメカニズムを突き止めた。

本研究は、これまでブラックボックスであった湿式粉碎時の粒子凝集メカニズムを、シミュレーションを活用することで明らかにしたものであった。この成果は、ナノ粒子製造における逆粉碎の根本的な防止策の立案に貢献する。また、粒子の表面電位 (ゼータ電位) の制御だけでなく、ボールの運動軌跡や速度、溶媒の粘度などを最適化することで、凝集を引き起こす流体の圧縮力を抑制し、ナノ粒子を効率的かつ安定的に製造するための装置設計やプロセス制御に資する知見が得られた。

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、同族元素である鉛は硫酸化物であり、これらの分離が困難であるとされてきた。これまでの検討から、Pbイオンの溶出が分離を阻害する主要因であることを突き止めた。本年度では、Pbイオンの溶出を抑制するために、共通イオン効果を活用したり電場印加方法を工夫することで、PbとSnを分離する方法を見出した。

研 究 活 動 報 告

○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	火原 彰秀	東京科学大学	ポリテトラフルオロエチレンの再生プロセス	物質・デバイス領域共同研究拠点
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

※他、民間等共同研究15件。

○受賞

1. 久志本築、第1回アシザワ粉体工学未来賞(2025年5月23日)
「実用的な粉碎理論の構築」
2. 西澤伊織、旗野奨学基金 第20回多元物質科学研究奨励賞(2025年9月24日)
「離散要素法による単軸成形における粒子の圧粉挙動のモデリングとクラックのない密度勾配を有する多段圧粉体設計」

○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、一般社団法人粉体工学会 理事
2. 加納純也、公益社団法人化学工学会 粒子・流体プロセス部会 副部会長
3. 加納純也、一般社団法人資源・素材学会東北支部 副支部長
4. 加納純也、一般社団法人日本粉体工業技術協会 粉碎分科会 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「粉体技術」編集委員会 委員長
6. 加納純也、一般社団法人粉体工学会粉碎の高度利用研究会 代表
7. 加納純也、一般社団法人粉体工学会東北談話会 会長
8. 久志本築、一般社団法人粉体工学会 ダイバーシティ委員会 委員
9. 久志本築、東北大学附置研究所若手アンサンブルプロジェクト 委員

○プレスリリース等

1. 粒子の破壊現象の解明に効果的な新しい計算モデルを開発—セラミックス、医薬品、電子部品などの産業分野への貢献に期待—(2025年1月29日)

2025年1月29日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

**粒子の破壊現象の解明に効果的な
新しい計算モデルを開発**
— セラミックス、医薬品、電子部品などの
産業分野への貢献に期待 —

【発表のポイント】

- 「交差結合型離散要素法 (Cross Bond Discrete Element Method : XB-DEM)^(注1)」と名付けた粒子の破壊現象を解析可能な新規計算モデルを開発し、従来の課題であった計算定数の一意な決定を実現しました。
- 圧縮試験から計算定数が決定でき、粒子の破壊挙動について実験結果と高い整合性を確認しました。粒子の破壊現象の詳細が解析可能になりました。
- セラミックス、医薬品、電子部品など幅広い産業分野で必要とされる粒子破壊の制御技術確立への貢献が期待されます。

【概要】

粒子の破壊現象は、セラミックス、医薬品、電子部品などの加工や成形において要となる現象です。粒子の破壊はその制御が重要となります。これは、粒子をただ破壊するだけでなく、狙った大きさでその破壊を止める工夫が必要のためです。しかしながら、粒子の破壊現象は、十分に解明されておらず、その制御は困難です。この背景には、実験的な解析の難しさに加え、最新の計算科学を応用した解析にも課題があります。それは、破壊現象を忠実にモデル化すると、実験的に決定困難な計算定数が現れることです。そのため、実際の粒子の破壊を模擬した計算は容易ではありません。

東北大学多元物質科学研究所の久志本築 助教らの研究グループは、粒子の破壊現象の解析が可能で、計算定数が実験から一意に決まる計算モデルを新規に構築しました。本研究成果により、粒子の破壊現象の理解の進展が期待されます。

本成果は1月13日、粉体および粒子状物質に関する分野の専門誌 Advanced Powder Technology に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

粒子の破壊は、どのようにして起こり、どのぐらいの大きさの破片が生成されるのか、といった詳細なメカニズムはいまだに明らかにされていません。そのため、粒子の破壊の制御は、いまだに難しいのが現状です。こうした背景には、粒子の破壊現象が短時間かつ微細な領域で起こるため、実験的な解析が難しいことがあります。そこで、注目を集めているのが計算科学による解析です。計算科学では、粒子の破壊現象をモデル化しコンピュータ上で解析するため、粒子の局所的な力のかかり方や、破壊に伴うエネルギーなど実験では取得困難な詳細な情報を取得することができます。しかし、粒子の破壊現象を忠実にモデル化すると、実験的に決定することが難しい計算定数が現れるため、入力に必要な計算定数が一意に定まらず、実際の粒子を模擬した計算が難しいことが課題でした。

今回の取り組み

東北大学多元物質科学研究所の久志本築助教らの研究グループは、粒子の破壊現象を表現する新しい計算モデルを開発し、「交差結合型離散要素法（Cross Bond Discrete Element Method : XB-DEM）」と名付けました。粒子の破壊特性に関する実験は、圧縮試験^(注2)以外に実施することは難しいため、本モデルはこの圧縮試験から得られる荷重変位線図^(注3)から、粒子の破壊に関する計算定数が一意に決まるようにモデリングしました。また、本モデルが粒子の破壊を表現する上で有用であることを確認するために、実際に粒子の圧縮試験を行い、XB-DEM の計算定数が一意に決まることと、実験と計算から得られた粒子の破壊挙動を比較しました。その結果、XB-DEM の計算定数は圧縮試験から一意に決定でき、決定された定数を用いて計算した粒子の破壊挙動は、実験と一致することが確認されました（図1および図2）。このことは、粒子の破壊を効果的に解析できるモデルであることを示しています。

今後の展開

粒子の破壊現象は、その重要性が認識されていながら、実験的にも計算科学的にもその解析が難しいため、その詳細の理解は進んでいません。そのため、粒子の破壊を抑制したり、狙った大きさに破壊したりといった粒子の破壊の制御は難しいのが現状です。今回開発したXB-DEMは、粒子の破壊現象を効果的に解析できるため、粒子の破壊現象の詳細な機構を把握し、その機構に基づく制御技術の確立が期待されます。したがって、今回の成果は、これまで以上に精密な粒子の破壊現象の制御の実現に貢献することが期待されます。

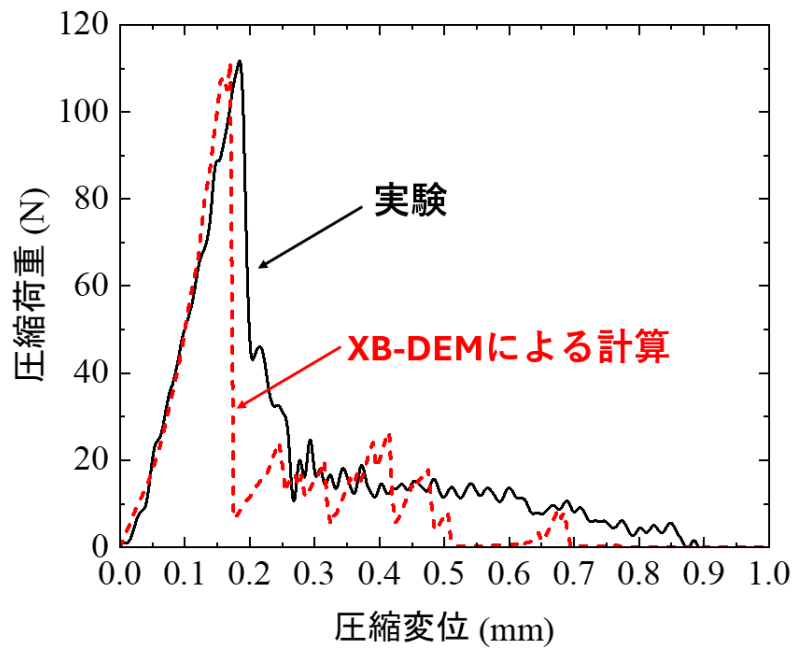


図 1. XB-DEM を用いて求めた荷重変位線図と圧縮試験結果の比較

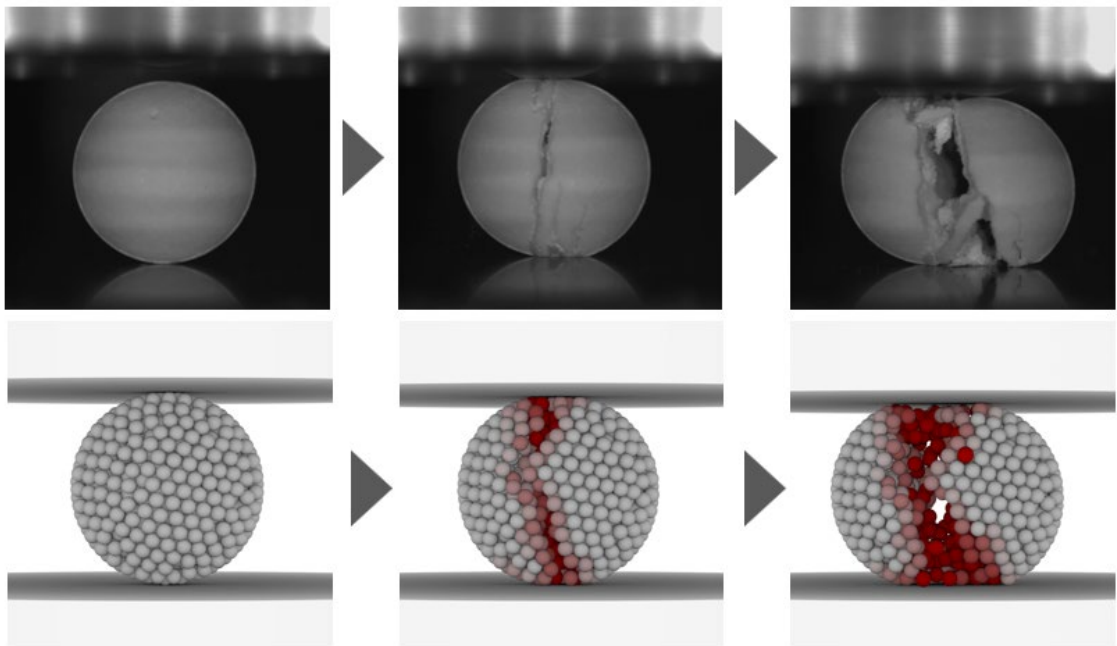


図 2. XB-DEM により表現される粒子の圧縮破壊挙動の実験との比較（上が実験、下が XB-DEM による計算結果）

【謝辞】

本研究成果の一部は、JSPS 科研費（JP22K14525）の支援を受けたものであり、論文は『東北大学 2024 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業』により Open Access となっています。（DOI: 10.1016/j.appt.2024.104762）

【用語説明】

- 注1. XB-DEM: 交差結合型離散要素法(Cross Bond Discrete Element Method)の略称です。XB-DEM では、一つの粒子を複数の構成要素の集合体と考え、その構成要素同士を仮想的に連結させるとともに、構成要素同士の相対的な位置関係をもとに連結を破断させることで、粒子の破壊現象を表現することができる計算モデルです。
- 注2. 圧縮試験: 試験片を圧縮し、その圧縮面に作用する試験片からの作用力（荷重）と圧縮面の移動距離（変位）の関係を取得する試験のことです。
- 注3. 荷重変位線図: 圧縮試験から得られる荷重と変位の関係を表すグラフのことです。横軸に変位、縦軸に荷重を取ることが一般的であり、その勾配や急激な荷重の変化から、試験片の硬さや脆さ、粘り強さなどがわかります。

【論文情報】

タイトル : Cross bond DEM (XB-DEM) for analyzing deformation and breakage behavior of particles

著者 : Kizuku Kushimoto*, Junya Kano

*責任著者 : 東北大学多元物質科学研究所 助教 久志本築

掲載誌 : Advanced Powder Technology

DOI: 10.1016/j.appt.2024.104762

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883124004394>

【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 久志本築（くしもと きずく）

TEL:022-217-5136

Email: kizuku.kushimto.d2@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

TEL: 022-217-5198

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

【研究活動報告】 エネルギー資源プロセス研究分野 (2025.1~2025.12)

教授	: 桐島 陽
講師	: 秋山大輔
助教	: 横田優貴
学術研究員	: 渡部由美子
技術補佐員	: 日下鈴菜
大学院生	: 海老澤青輝, 金子祐樹, 岩原聖樹, 森山翔瑛, 松丸乃南
学部学生	: 秋田良汰, 湯川慧, 種村小太郎, 藤安慶

本研究分野では、2023年4月に横田優貴 助教が着任した。分析化学を専門とする横田助教が加わることで、本分野が従来から取り組む核燃料化学および放射化学プロセスをより精緻化することを目指す。さらに山口大学大学院創成科学研究科とのクロスアポイントメントにより鈴木敦子 助教が着任した。鈴木助教は錯体科学および化学分離を専門とする研究者で、本分野に参画することで新たなアクチノイドやランタノイドの分離プロセスの開発を目指す。さらに、日下鈴菜氏が技術補佐員として着任した。本年度より開始した燃料デブリに関する研究人材育成事業の技術補佐を担当する。加えて、工学部機械知能航空工学科より秋田良汰 君、湯川慧 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。

2025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。本年はこれまでの成果を「XANES によるウラン酸化物中のウラン原子価の評価」という論文に取りまとめで、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会の雑誌「X線分析の進歩」にて報告した。今後ウランの無機物質の XAFS 測定において、標準的なエネルギー構成の基盤データとなることが期待される。また、日本原子力研究開発機構(JAEA)との共同研究として、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継続した。ここでは、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ガドリニウムを添加したブラネライトの合成を試みた。前処理としてメカのケミカル処理を加えることにより、Pu の化学アナログ元素である Ce と U を 1:1(=MOX 粉末組成)の比率で含む試料を大気雰囲気のもと 1000 °C で6時間加熱することで中性子吸収剤含有ブラネライトの合成に成功した。さらに本年は JAEA の施設を利用し、実際に Pu を含む試料を出発物質としたブラネライト合成も試みた。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て、ウランとアミノ酸分子の錯生成相互作用の熱力学データ(ΔG , ΔH , ΔS)の取得を継続的に進めている。

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の結晶組織観察や結晶構造解析を行い、各状態がデブリ中に構成される際の必要条件の整理などを進めている。本年度は U-Fe-O 系デブリや、ここに燃料被覆管の材料であるジルカロイの成分が加わった U-Zr-Fe-O 系デブリが発生する際の共晶熔融現象に着目した研究を継続した。デブリ発生時にウランと鉄の酸化物間で共晶熔融現象が起こると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、原子炉熔融事故時の鍵となる反応のひとつである。この研究は 2024 年度より5年計画で始動した「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 研究人材育成型廃炉研究プログラム」の「燃料デブリ研究と SEEM 学構築を基軸とした研究人材育成:代表 渡邊 豊[東北大学]」の中核テーマとなっており、今後はより学生の研究人材育成面も意識して研究を継続する。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」を継続した。

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・検討を行っておくことが必要である。そこで本研究では、前々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継続した。この長期試験の結果から燃料溶解速度の評価を進めている。

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継続した。本年度はジグリコール酸系やホスホン酸系の配位子を基材樹脂に固定化した吸着剤の合成とこれを用いたスカンジウム分離を開始した。始めに基材樹脂を合成し、配位子を固定化したのち、キャラクタリゼーションを行い合成した吸着剤の粒径や配位子固定化量の評価を行った。次に、分離上最も課題となると予想される、Sc と Th 両元素の吸着容量を測定し、一部の吸着剤は両元素に対して十分な吸着量を示した。今後、吸着した元素の溶離挙動の差異を利用した分離について検討を行う予定である。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	(U, Zr) O_2 固溶体と Fe_3O_4 の相関係に関する研究	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	代表

			への挑戦	
秋山大輔	科研費 基盤研究(C) (一般)	(独)日本学 術振興会	新規 Pu 安定固化プロセス に向けたメカノケミカル・セ ラミクス合成	代表
横田優貴	科研費 若手研究	(独)日本学 術振興会	吸着材の捕捉迅速性メカ ニズム解明とアクチノイド 自動迅速分析への展開	代表
桐島 陽	学術指導	Korea Nuclear Internation al Cooperation Foundation	Technical consulting on the experiments for the development of highly qualified professionals in nuclear energy	代表
桐島 陽・ 秋山大輔	受託研究	文部科学省 /JAEA	英知を結集した原子力科 学技術・人材育成推進事 業 研究人材育成型廃炉 研究プログラム:燃料デブ リ研究と SEEM 学構築を基 軸とした研究人材育成」	分担
秋山大輔	共同研究	東京電力 HD/東北大学 原子炉廃止 措置基盤研 究センター	マイクロからバルク領域に応 じた分光分析による模擬 燃料デブリの性状評価	代表
桐島陽	共同研究	住友金属鉍 山(株)/東北 大学非鉄金 属製錬環境 科学共同研 究部門	Sc の分離法開発を目指し た基盤研究	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、原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF)、燃料デブリ分析の評価検討作業会・主査
7. 秋山大輔、原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF)、燃料デブリ分析の評価検討作業会・委員
8. 桐島 陽、茨城県、原子力安全対策委員会・委員
9. 桐島 陽、福島県、原子力発電所の廃炉に関する安全監視協議会専門委員
10. 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
11. 桐島 陽、原子力環境整備促進・資金管理センター、放射性廃棄物処理・処分事業における「今後の技術対応に関する勉強会」に関する委員

プレス発表

なし

シンポジウム、研究会報告

1. 2nd Cross-sectional Seminar for the Fusion of Multidisciplinary Research, 2025. 08. 01 (Fri), IMRAM, Tohoku University

会議等の目的, 内容:本シンポジウムでは, 核化学・放射化学および関連分野における学際的な研究の融合を促進することを目的としている. 各分野の専門家による講演や, 学生による実習成果の発表を通じて, 世代や専門領域を超えた活発な交流と議論の場を提供し, 次世代を担う人材の育成と分野全体のさらなる発展を目指す.

参加者:31名(内訳:東北大学15名、国内他機関2名、韓国大学および研究機関14名)

プログラム:(別添)



KOREA NUCLEAR INTERNATIONAL
COOPERATION FOUNDATION

2nd Cross-sectional Seminar for the Fusion of Multidisciplinary Research

2025. 08. 01 (Fri), IMRAM, Tohoku University

Venue: Meeting room, 2F at IMRAM Administration Building (F02), Katahira Campus,
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan (https://www.tohoku.ac.jp/map/en/?f=KH_F02)

Sponsors: Korea Nuclear International Cooperation Foundation (KONICOF) and the
Center for Mineral Processing and Metallurgy (CMPPM), IMRAM, Tohoku University

Program:

9:00-12:00 Session 1: Student session (Chaired by Prof. Yongheum Jo)

Korean students' presentations about their accomplishments in the International
Cooperative Student Program for Nuclear Fuel Cycle Chemistry

20 min talk + 10 min discussion

Group A

Group B

[Break]

Group C

Group D

12:00-13:30 Lunch Break (90 min)

13:30-15:10 Session 2: Professional session part 1 (Chaired by Prof. Akira Kirishima)

20 min talk + 5 min discussion

[J-1] **Daisuke Akiyama**, (13:30-13:55)

Senior Assistant Professor, IMRAM, Tohoku University, Japan

*“Immobilization of Actinide-Containing Radioactive Waste via Ceramic
Solidification”*

[K-1] **Jaeyeong Park**, (13:55-14:20)

Associate Professor, Department of Nuclear Engineering, UNIST, Korea
“Redox Behavior of Zirconium and Corrosion Effects on Ni-Based Alloys in Chloride-Based Molten Salt Reactors”

[J-2] **Yoshihiro Okamoto**, (14:20-14:45)

Principal Researcher, Materials Sciences Research Center, JAEA, Japan
“Advanced analysis of multi-component and multi-phase materials like nuclear fuel debris using synchrotron radiation technology”

[K-2] **Yongheum Jo**, (14:45-15:10)

Assistant Professor, Department of Nuclear Eng., Hanyang University, Korea
“Chemical Behavior of High-Oxidation-State Radionuclides: Nb(V) and U/Np/Pu(VI) in geosphere”

15:10-15:30 Coffee Break (20 min)

15:30-17:10 Session 3: Professional session part 2 (Chaired by Prof. Jaeyeong Park)

20 min talk + 5 min discussion

[K-3] **Seok-Young Ahn**, (15:30-15:55)

Professor, School of Mechanical Eng., Pusan National University, Korea
“Towards Efficient and Safe Steam Generator Decommissioning: A Simulation-Driven Approach to Minimize Exposure and Waste”

[J-3] **Atsushi Iizuka** (Professor) and **Hsing-Jung Ho** (Assistant Professor),
(15:55-16:20)

Department of Environmental Studies for Advanced Society, Tohoku University,
Japan
“Properties and adsorption behavior of carbonated products from direct aqueous carbonation of concrete waste”

[J-4] **Akihide Hibara**, (16:20-16:45)

Professor, Department of Chemistry, School of Science, Institute of Science
Tokyo, Japan

“Mechanochemical process for recycling of fluoropolymers”

[K-4] **Jong-II Yun**, (16:45-17:10)

Professor, Department of Nuclear and Quantum Engineering, KAIST, Korea

“Recent Developments in Radioactive Waste Management in Korea”

17:10-17:20 Closing Remarks

Prof. Nobuaki Sato (Tohoku Univ.)

18:00- Social gathering near Katahira campus, sponsored by KONICOF



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

【研究活動報告】 エネルギーデバイス化学研究分野 (2025.1~2025.12)

教授：本間 格
准教授：大野 真之, 岩瀬 和至
助教：菅野 杜之, Huebner Jan, Song Peng
研究員：Huang Yi, Fang Tong, Li Bingbing
訪問研究員：Adrian Woltering, Matilde Pavan
技術職員：雁部 祥行
技術補佐員：佐藤 涼, 佐川 藍
大学院生：飯村 玲於奈, Huang Zheng, 劉 思成
笠原 拓真, 早田 彩乃, 板倉 駿, 長井 一史
学部学生：坂本 敬大, 成田 将梧

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、有機電池、水電解、リチウムイオン電池リサイクル等の革新的エネルギーデバイスを創生し、それらの基礎研究をベースとした低炭素社会の基盤産業技術と再生可能エネルギー普及および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、界面技術、固体化学、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、それらの先端の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 15 年目の現在、金属資源プロセス研究センター所属の総勢 17 名の研究室として順調に研究活動を行っている。2025 年の研究活動を以下に総括した。

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、さらにコバルトなどの資源は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、レドックス活性を有する有機分子を正極材料に用いた有機リチウムイオン二次電池の開発を進めた。有機分子は、炭素、水素、酸素、硫黄などの軽元素から構成されることからレアメタルを含まず、かつ多電子レドックス活性を持つことから商用 LIB の正極材料を超える巨大な蓄電エネルギー密度を達成し得る材料となる。一方

で、有機分子は充放電過程での電解液溶出など影響のためサイクル劣化が大きいという課題を抱える。2025年は、昨年より継続して(株)本田技研との共同研究を行い、有機二次電池の実用化に向けた研究開発を進めた。有機正極材料としてカルボニル系有機正極に着目し、In-situ IRRAS 測定、UV-VIS 測定、¹³C-NMR による分光学的手法により、有機二次電池の劣化機構を評価した。有機分子の溶解の他に、充電過程で有機分子が分解し不可逆的に CO₂ ガスが発生することが劣化要因の一因であることを明らかにし、有機二次電池の特性向上に向けて重要な知見が得られた。さらに、カルボニル系有機正極の中で最も分解の寄与が少なかったクロコン酸リチウムに着目し、劣化機構の一つである有機分子の溶解抑制を狙い、イオン液体含有準固体電解質材料の適用を検討した。その結果、1000 サイクル後の容量維持率（10 サイクル後放電容量基準）79%を達成し、準固体電解質材料の利用により有機二次電池において非常に高いサイクル特性を示す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群の研究に加えて、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. リチウムイオン電池のレアメタル正極材料のリサイクルプロセス開発

脱炭素化社会と SDGs 達成に向け、再生可能エネルギーの最大有効利用が必須であり、そのためのエネルギーキャリアとして移動体、電子デバイス、ロボットなどに利用されるリチウムイオン電池 (LIB)

の重要性は日に日に増大している。このことの意味は今後廃棄されるリチウムイオン電池の量も莫大になることを意味する。循環経済の一環として LIB のレアメタル電極材料のリサイクルプロセス開発が全世界的に急がれている。令和 7 年は再生元素 (Co, Mn, Ni) からの正極合成プロセス開発と電池性能向上を試みた。地域企業であるアイ・ディー・エフが製造している LMO 系正極材の再生プロセス開発とその合成条件探索を進めた。LIB のリサイクル・完全循環システムに向けて水熱再生プロセスと水熱炭素化プロセスの両技術に対しリサイクルプロセスの原理検証とラボレベルでの実証を行った。

5. プラズマを用いたドライ電極作製法の開発

持続可能なエネルギーソリューションへの世界的な移行に伴い、リチウムイオン電池 (LIB) の需要は増加を続けている。しかし、従来の電極製造では、可燃性・有毒な溶剤の利用による安全性や設備コストや、乾燥工程での多大な時間やエネルギーが必要となることが課題である。そうした中で、溶媒を使用しないドライでの電極作製プロセスが求められている。そこで本研究では、溶剤を不要としつつバインダーと集電箔の接着性を向上させるために、プラズマによる表面処理を利用した新奇電極製造法を提案した。この提案手法は汎用性が高く、多様な正極活物質に対応可能であることも確認している。

6. 単相ハイエントロピー酸化物の重要因子のデータ駆動型探索

高エントロピー酸化物 (HEOs) は、その特異的な物性により大きな注目を集めている。しかしながら、多元素系に内在する膨大な組み合わせの複雑さゆえに、HEO において単一相構造をもたらす特定の組成組み合わせの特定は依然として不明確である。本研究では、実験的合成データと機械学習を統合する材料情報学的手法を用い、固相合成による単相岩塩またはスピネル構造の HEO 形成を可能にする主要な組成要因を特定した。これらの知見を適用することで組成空間を効率的に探索し、リチウムイオン電池負極として高い可逆容量と優れたサイクル安定性を示すコバルトフリー単一相 HEO の合成に成功し、本成果はデータ駆動型手法が合理的な材料設計に有効であることを実証した。

○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
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	次世代のための ASPIRE	科学技術振興機構	蓄電固体時代の次世代「ものづくり」ネットワークの構築
大野真之	豊田理研ライジング フェロー	豊田理化学研究所	アニオンの複合化で拓く固体イオニクスのフロンティア
菅野杜之	科研費 若手	日本学術振興会	プラズマ-液相系での材料合成における荷電粒子の影響評価
菅野杜之	岩谷科学技術 研究助成	公益財団法人 岩谷直治記念財団	プラズマ表面改質を利用した酸化物固体電解質の特性向上

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 萌芽共同 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)共同研究・ ASPIRE 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)共同研究・ ASPIRE 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)共同研究・ ASPIRE 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)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	ASPIRE 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	ASPIRE 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	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. 笠原拓真, 第 19 回固体イオニクスセミナー優秀ポスター発表賞(2025/8/7)
2. Fang Tong, 第 19 回固体イオニクスセミナー優秀ポスター発表賞(2025/8/7)
3. 笠原拓真, 第 5 回 GteX 酸化物 全体会議 Gold poster award(2025/3/9)

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 9 0 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, 第 19 回固体イオニクスセミナー 世話人
11. 大野真之, 2nd edition of the Japan-Korea-China Battery Science Workshop, Organizer
12. 大野真之, Materials Research Meeting 2025, Session D, Organizer

プレス発表

1. 酸素が拓く固体電解質の設計原理 —複雑なマルチアニオンガラスにおけるイオン輸送の仕組みを解明(2025/11/11)
2. 全固体リチウム硫黄電池の内部反応を高解像度で 可視化する手法を確立 —高速充放電とサイクル安定性を阻害する因子を解明—(2025/10/24)



国立大学法人東北大学
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学
公益財団法人高輝度光科学研究センター
国立大学法人京都大学
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

**全固体リチウム硫黄電池の内部反応を高解像度で
可視化する手法を確立
—高速充放電とサイクル安定性を阻害する因子を解明—**

【発表のポイント】

- 放射光 X 線コンピュータ断層撮影 (CT)^(注1) を用いて、全固体リチウム硫黄電池 (SSLSB) の正極内部における充放電反応の空間分布を、高い空間分解能で可視化する手法を確立しました。
- 正極全体にリチウムイオンを行き渡らせる電極スケールでのイオン輸送の遅さが、高速充放電と安定した充放電サイクルの両方を制限していることを明らかにしました。
- 本手法により、電池内部で実際に何が起きているかを直接捉えることが可能になり、SSLSB を含む様々な電池系の電極設計の最適化に貢献することが期待されます。

【概要】

全固体リチウム硫黄電池 (Solid State Lithium Sulfur Battery; SSLSB) は、硫黄の高い理論容量^(注2) と固体電解質の安全性を活かした次世代の蓄電デバイスです。しかし高速充放電が難しく、充放電サイクルが不安定であることが実用化への障壁となっていました。これらの課題を解決するには、充放電反応が電池内部のどこでどのように進行し、何がそれを妨げているのかを明らかにする必要があります。

東北大学多元物質科学研究所の木村勇太准教授、大野真之准教授らの研究グループは、大型放射光施設 SPring-8^(注3) で得られる高輝度 X 線を用いたコンピュータ断層撮影 (CT) によって、SSLSB 正極内部の充放電反応の空間分布を、マイクロメートルの高い空間分解能で可視化する手法を確立しました。可視化の結果、正極全体にリチウムイオンを行き渡らせる巨視的なスケールでのイオン輸送の遅さが、SSLSB の高速充放電と安定した充放電サイクルの両方を妨げる大きな要因であることが初めて明らかになりました。本研究で確立した可視化手法は、電池内部で実際に何が起きているかを直接捉えることを可能にするものであり、SSLSB に限らず様々な電池系の電極設計指針を与える重要なツールとなることが期待されます。

本研究成果は 2025 年 10 月 24 日 (西ヨーロッパ時間) 付けで、エネルギー材料分野の専門誌 Advanced Energy Materials にオンライン掲載されます。

なお、本研究は、東北大学 多元物質科学研究所の木村勇太准教授、田中舞大学院生（当時、同大学院工学研究科）、Jan Huebner 助教、雨澤浩史教授、大野真之准教授、川崎葉大学院生（当時、同大学院環境科学研究科）、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（SRIS）の石黒志准教授、九州大学の柳原祥馬大学院生（当時）、名古屋大学 未来材料・システム研究所の中村崇司教授、高輝度光科学研究センターの関澤央輝主幹研究員、新田清文研究員、京都大学 大学院人間・環境学研究科の内本喜晴教授らの共同研究グループにより行われました。

【詳細な説明】

研究の背景

リチウムイオン電池に代わる蓄電デバイスとして、高い安全性と高エネルギー密度の両立が可能な全固体電池への注目が集まっており、世界中で研究開発が活発に進められています。中でも、日本国内でも豊富に産出され、高い理論容量を持つ硫黄を活物質に用いた SSLSB は、エネルギー安全保障の観点からも重要な次世代蓄電技術として注目されています。

しかし、現状の SSLSB は高速充放電が困難であり、さらに充放電サイクルを重ねると容量が顕著に低下するという課題があり、実用化には至っていませんでした。これらの課題を克服するには、電池内部で充放電反応がどのように起こるのか、そして何がそれを妨げているのかを明らかにする必要があります。これまでのところ、電気化学インピーダンス分光法などの電気化学測定により反応の解析が行われてきましたが、こうした手法では電極全体の平均情報しか得られないため、電極内部のどこで、どのように反応が進行しているかを知ることができませんでした。そのため、SSLSB の性能向上を阻む本質的なボトルネックの所在は未解明のままです。

今回の取り組み

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 の BL37XU で得られる高輝度な X 線を用いた X 線 CT により、SSLSB 正極内部の充放電反応の空間分布を直接観察することに取り組みました。X 線 CT は、電池の内部構造を観察する強力な手法ですが、硫黄のような軽い元素のリチウム化^(注4)に伴うわずかな X 線吸収量の変化を検出することは、一般に困難とされていました。本研究では、比較的低エネルギーの高輝度放射光 X 線と、独自に開発したオペランド（電池動作下）計測セルを組み合わせることで、この技術的課題を克服しました（図 1）。これにより、安定したサイクル特性を示す、実用的な厚さの正極内部で、反応がどこでどの程度起きているかを厚み方向に沿って精密に測定することに成功しました。

観察の結果、放電速度を上げると、リチウムイオンが供給される固体電解質層側で優先的に放電反応（硫黄のリチウム化）が進む一方で、反対側の集電体付近では反応が十分に進まないことが明らかになりました（図 2 (a)）。これは、高速放電時には、電極全体にリチウムイオンを行き渡らせることが困難になり、

それが容量の低下につながっていることを示しています。従来、高速充放電時の性能低下は、硫黄自体がリチウムイオンと電子の両方を通しにくい性質を持つことが原因と考えられてきました。しかし本研究により、正極複合体内部のリチウムイオン伝導経路が入り組んでいて非効率的なことが、性能低下の重要な要因であることが実証されました。さらに重要な発見として、充電時には放電時よりも反応の不均一性が著しくなり、固体電解質側で充電反応（硫黄の脱リチウム化）が集中的に起こる一方で、集電体側では充電反応が一層起こりにくくなることが明らかになりました（図2 (b)）。これは、充電後も集電体付近にリチウム化した硫黄が取り残されてしまうことを意味します。この充放電時の反応分布の非対称性によって、充電反応に使えないリチウム化硫黄が電極内に蓄積してしまうことが、安定した充放電サイクルを阻む大きな原因となっていることが明らかになりました。

充放電時の反応分布非対称性の原因を解明するため、差分進化アルゴリズム^(注5)を活用し、実験で得られた反応分布データから、正極複合体内の実効的なイオン伝導度を逆算しました。その結果、充電時にはこの値が放電時の約3分の1に低下することが明らかになり、この劣化が反応分布の非対称性を生み出す主要因であることが定量的に示されました。このように、本研究により、正極全体にリチウムイオンを行き渡らせる、巨視的なスケールでのイオン輸送が遅いことが、高速充放電と安定した充放電サイクルの両方を妨げる大きな要因であることが初めて明らかになりました。

今後の展開

本研究により、電池を動作させながら電極内部の反応分布を高解像度で観察する新しい手法が確立されました。これにより、従来の電気化学測定では得られなかった、電極内部のどこで、どのように反応が進行しているかという情報を直接取得することが可能になり、電池の性能を制限する要因をより正確に理解できるようになりました。この手法を用いて電池動作下で正極内部を観察することで、SSLBの性能向上には、充電時にイオン輸送が劣化しないような固体電解質材料の開発や、電極全体に効率よくリチウムイオンを届けられる正極構造の設計が重要であることが明らかになりました。

本研究で開発した可視化手法は、SSLBだけでなく、高容量や高出力が求められる様々な電池系に応用できます。また、観察された反応分布から実効イオン伝導度などの重要な輸送パラメータを導き出す解析手法は、電極設計を最適化するための具体的な指針を与えてくれます。電極内部のイオン輸送の遅さは、他の全固体電池でも共通して直面している課題であり、本研究で確立した手法は、全固体電池全般の性能向上に大きく貢献することが期待されます。

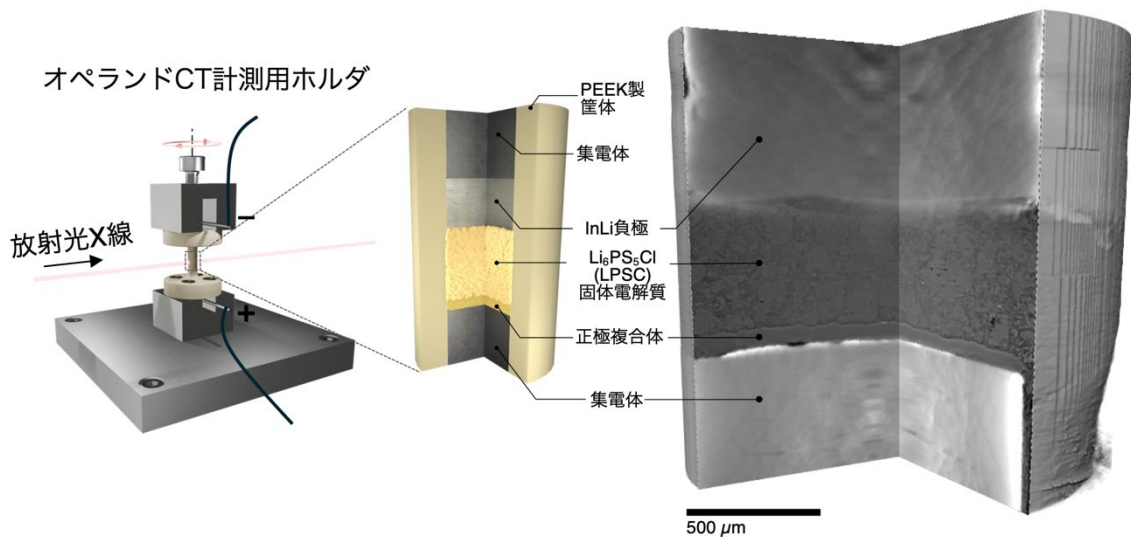


図 1. オペランド X 線 CT 測定の概要。(左) オペランド (電池動作下) 計測セルとその内部の SSLSB セルの構造。比較的低エネルギーの高輝度放射光 X 線と独自開発した計測セルにより、電池動作中の反応分布の測定を実現した。(右) X 線 CT によって得られた SSLSB の 3 次元再構成像。

全固体リチウム硫黄電池セル

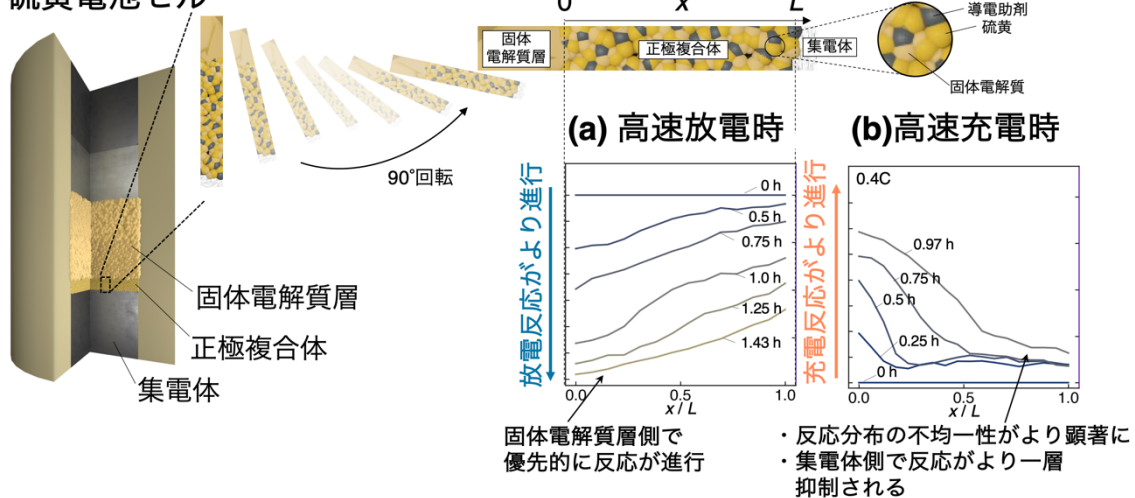


図 2. SSLSB 正極の厚み方向の充放電反応分布の可視化。(a) 高速放電時の反応分布。固体電解質層側 ($x=0$) で優先的に反応が進行し、集電体側 ($x=L$) では反応が抑制される。(b) 高速充電時の反応分布。放電時よりも不均一性が顕著で、集電体側では反応がほとんど進まず、充電後もリチウム化した硫黄が残存する。

【謝辞】

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ（JPMJPR23J3）、同 未来社会創造事業（JPMJMI21G3）、同 革新的 GX 技術創出事業（GteX）（JPMJGX23S2）、同 先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）（JPMJAP2419）、JSPS 科研費（JP25H01958、JP23K26762）、豊田理化学研究所ライジングフェロー制度の支援を受けて行われました。X 線 CT 測定は SPring-8（課題番号：2022A1444、2022A1424、2022B1542、2023A1433、2023A1408、2023B1175、2024A1458、2024A1438、2024B1351）にて実施されました。また、掲載論文は東北大学「令和 7 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業」により Open Access となっています。

【用語説明】

- 注1. コンピュータ断層撮影（CT）：X 線を用いて物体の内部を非破壊で観察する技術。様々な角度から X 線を照射し、透過した X 線の情報をコンピュータで処理することで、物体の内部構造を 3 次元画像として可視化できる。
- 注2. 理論容量：活物質が完全に反応したと仮定した場合に得られる、理論上の最大電気容量。硫黄は 1 グラムあたり 1672 mAh という高い理論容量を持つ。
- 注3. 大型放射光施設 SPring-8：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設。高輝度光科学研究センターが利用者支援などを行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来する。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。
- 注4. リチウム化：硫黄などの活物質がリチウムと化合すること。SSLSB では放電時に硫黄がリチウム化し、充電時に脱リチウム化する。
- 注5. 差分進化アルゴリズム：複数の候補解の差分情報を利用しながら、最適な解を探索する最適化手法。実験データから未知のパラメータを推定する際に用いられる。

【論文情報】

タイトル：Unraveling Asymmetric Macroscopic Reaction Dynamics in Solid-State Li-S Batteries during Charge-Discharge Cycles: Visualizing Ionic Transport Limitations with *Operando* X-ray Computed Tomography

著者：木村勇太*、田中舞、川崎栞、柳原祥馬、Jan Huebner、石黒志、中村崇司、関澤央輝、新田清文、内本喜晴、雨澤浩史、大野真之*

*責任著者：東北大学 多元物質科学研究所 准教授 木村勇太、准教授 大野真之

掲載誌：Advanced Energy Materials

DOI：10.1002/aenm.202503863

URL：https://doi.org/10.1002/aenm.202503863

【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

准教授 木村 勇太 (きむら ゆうた)

TEL: 022-217-5341

Email: yuta.kimura.b2@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

TEL: 022-217-5198

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

名古屋大学 総務部 広報課

TEL: 052-558-9735

Email: nu_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp

高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

TEL: 0791-58-2785

Email: kouhou@spring8.or.jp

京都大学 広報室 国際広報班

TEL: 075-753-5729

Email: comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課 (JST)

TEL: 03-5214-8404

Email: jstkoho@jst.go.jp

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 ICT グループ

櫻間 宣行 (さくらま のりゆき)

TEL: 03-3512-3526

Email: presto@jst.go.jp

2025年11月11日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学
国立大学法人九州大学
公益財団法人豊田理化学研究所
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

酸素が拓く固体電解質の設計原理 —複雑なマルチアニオンガラスにおけるイオン輸送の仕組みを解明—

【発表のポイント】

- 次世代蓄電デバイス構築にむけ、ハロゲン化物への酸素の導入により室温で 4.1 mS cm^{-1} の高いイオン伝導率を有するガラスを実現しました。
- 酸素が架橋酸素 (Bridging Oxygen) ^(注1) としてイオン移動を促進する一方、非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen) ^(注2) が過剰に存在すると伝導を阻害することを発見しました。
- 酸素の構造的役割を理論・実験の両面から解明し、イオン伝導性マルチアニオン化合物 (Multi-Anion compound) ^(注3) の材料設計指針を確立しました。

【概要】

安全で高性能な次世代蓄電技術として注目されている全固体電池の開発には、固体でありながら液体のようにイオンが動き回る固体電解質が不可欠です。

東北大学 多元物質科学研究所の大野真之准教授、米国レンセラー工科大学 (Rensselaer Polytechnic Institute) の Prashun Gorai 助教授らの国際共同研究チームは、酸素を介したガラス構造の制御が固体電解質の性能を決定する鍵であることを突き止めました。

本研究チームは、ナトリウム酸化物と五塩化タンタル ($x\text{Na}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$) を用いたガラス状固体電解質を合成し、酸素の導入が構造とナトリウムイオン輸送に与える影響を、実験と計算の両側面から詳細に解析しました。その結果、酸素量の変化によりナトリウムイオン伝導率が三つの領域に分かれて大きく変化し、最適組成 ($x \approx 0.5 - 0.8$ 、五塩化タンタルに対するナトリウム酸化物の割合がおおよそ $0.5 - 0.8$) で室温において 4.1 mS cm^{-1} (電気抵抗の逆数、イオン伝導度の単位。読みはミリジーメンス毎センチメートル) の高伝導を示しました。酸素は、局所構造中で架橋酸素として金属塩化物ネットワークをつなぎ、イオンが移動する空間を広げイオン伝導を促進しますが、過剰に導入すると非架橋酸素が生成して、移動するナトリウムイオンとの相互作用を強め、イオン伝導を阻害することを発見しました。本成果により、全固体電池の基幹材料である固体電解質の新たな設計指針を確立しました。

本成果は、2025年11月11日 (米国東部時間) 付で、学術誌 Journal of the American Chemical Society に掲載されます。

【詳細な説明】

研究の背景

全固体電池は、安全かつ高性能な次世代蓄電技術として注目され、激しい開発競争が世界レベルで展開されています。この技術の実現には、固体にもかかわらず、まるで液体のようにイオンが動き回る固体電解質が不可欠です。硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質の研究報告は数多くあり、硫化物は安定性が低い一方でやわらかくイオン伝導度が高い性質を持ち、酸化物は硬くて伝導度は低い一方で安定性が高い性質を持つ、という違いがあることが通説となっています。これは、酸素が硫黄に比べて引き付ける力が強く、がっちりとした骨格を形成したり、輸送するイオンをも引き付けてしまったりすることによって由来します。塩化物系イオン伝導体は 2018 年以降に台頭してきた新しい材料系で、その特性は硫化物と酸化物の中庸です。しかし、塩化物に少量の酸素を添加すると、極めて高いイオン伝導度を有する材料が得られることが分かってきましたが、一般に、酸素は塩素や硫黄に比べてイオン移動を阻害すると考えられているため、その役割は十分理解されていませんでした。

今回の取り組み

東北大学多元物質科学研究所の大野真之准教授、黄錚大学院生（同大学院環境科学研究科及び九州大学大学院工学府）、板倉駿大学院生（同大学院環境科学研究科）、宋鵬助教、レンセラー工科大学の Prashun Gorai 助教、Neha Yafav 研究員、九州大学大学院工学研究院の林克郎教授、赤松寛文准教授らの国際共同研究チームは、 $x\text{Na}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ ($0.1 \leq x \leq 1.5$) の組成系列を体系的に合成し、放射光 X 線全散乱 (SPring-8^(注4) BL13XU)、ラマン分光、X 線光電子分光 (XPS)、第一原理分子動力学 (AIMD) シミュレーションを組み合わせ、酸素導入がもたらす構造変化とナトリウムイオン伝導特性を包括的に解析しました。

その結果、酸素が少量導入されると構造がアモルファス化（結晶のような規則的な並び方や秩序はなく、不規則な状態になること）して伝導度が急上昇し、中程度の酸素量では、架橋酸素 (Ta-O-Ta) が形成されて高いイオン移動度を維持、酸素が過剰になると非架橋酸素が増えることで周りを動くナトリウムイオンとの相互作用が強くなり伝導率が低下する、という三段階の挙動を確認しました（図 1）。シミュレーションでは、添加された酸素が選択的に架橋位置を占有すると、局所構造変化に伴うアモルファス化が起こり、それによってナトリウムイオンの自由体積が大きく向上し、これが伝導率向上に寄与することが示されました。また、酸素量に依存して当初選択的に架橋位置に配位していた酸素が、伝導度の向上が見られなくなる組成と対応する組成近傍から非架橋位置に選択的に配位していくことが定量的に示されました。

今後の展開

複数の骨格元素を利用し、酸素の構造的役割を制御するマルチアニオン設計により、これまで一般にイオン伝導に不利と考えられてきた酸素も、使い方次第では大きなイオン輸送の向上の手助けになり得ることを発見しました。マルチアニオン設計は、今まさにイオン伝導体の探索が始まった、その組み合わせの広さから極めて大きな未探索組成空間を有するフィールドです。

本成果は、次世代蓄電デバイス構築に不可欠な高いイオン伝導度を示す固体電解質の探索と設計の新たな指針を示すものです。

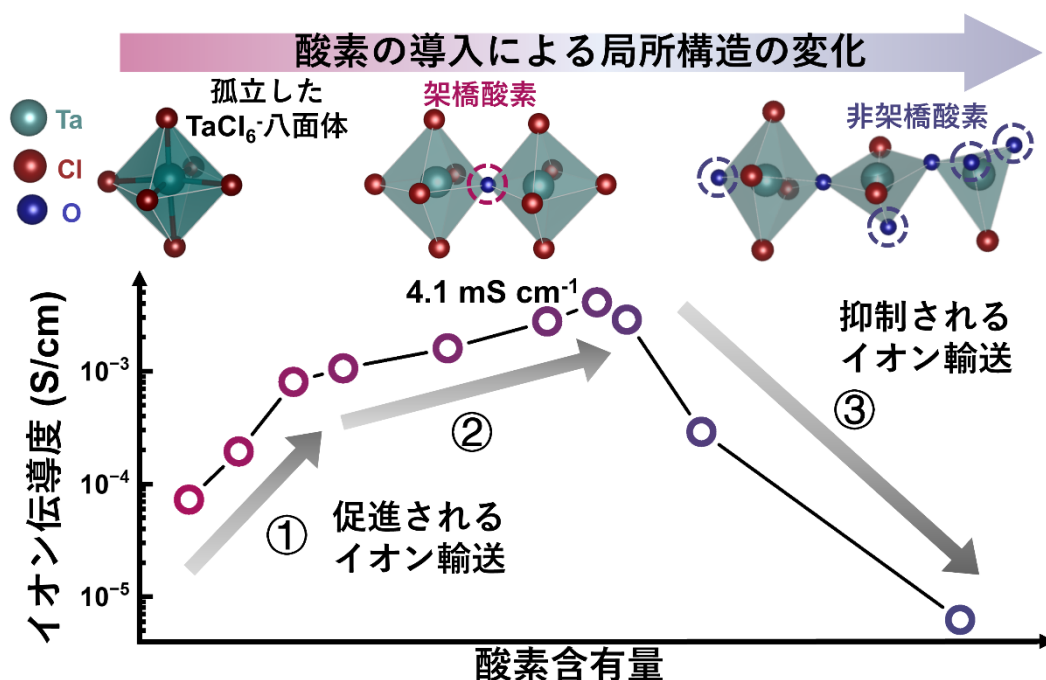


図 1. 酸素含有量による構造変化とナトリウムイオン伝導率の関係
酸素導入量の増加に伴い、架橋酸素 (Ta-O-Ta) が形成され、最適組成付近で最高伝導率を示す。

【謝辞】

本研究は、豊田理化学研究所ライジングフェロー制度、科学技術振興機構 (JST) 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE) (JPMJAP2419)、JSPS 科研費 (JP23K26762)、National Science Foundation (DMR-2119281) の支援を受けて行われました。

【用語説明】

- 注1. 架橋酸素 (Bridging Oxygen) : 金属中心 (Ta⁵⁺) 同士をつなぐ酸素原子。ネットワークを形成しイオン移動を促進する。
- 注2. 非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen) : 単一の金属中心に結合する酸素。過剰になると局所空間を狭め、イオン移動を阻害する。
- 注3. マルチアニオン化合物 (Multi-Anion compound) : アニオンとは負の電荷を持つイオンのこと。O²⁻や Cl⁻など異なる陰イオンを組み合わせ、構造と機能を最適化する材料設計手法。
- 注4. SPring-8 : 兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設。高輝度光科学研究センターが利用者支援などを行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来する。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

【論文情報】

タイトル : Oxygen-Mediated Structural Modulation and Ion Transport in $x\text{Na}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ Glass Electrolytes

著者 : Zheng Huang, Neha Yadav, Shun Itakura, Peng Song, Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi, Prashun Gorai*, Saneyuki Ohno*

*責任著者 : レンセラー工科大学 助教授 Prashun Gorai
東北大学多元物質科学研究所 准教授 大野真之

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

DOI: 10.1021/jacs.5c10564

URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.5c10564>

【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

准教授 大野真之

TEL: 022-217-5816

Email: saneyuki.ohno.c8@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

TEL: 022-217-5198

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

九州大学 広報課

TEL: 092-802-2130

Email: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

豊田理化学研究所 事務局

TEL: 0561-63-6141

Email: riken@toyotariken.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404

Email: jstkoho@jst.go.jp

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 国際部 先端国際共同研究推進室

荒川敦史

TEL: 03-6261-1994

Email: aspire@jst.go.jp

【研究活動報告】 金属資源循環システム研究分野

(2025.4～2026.3)

教 授：柴田 悦郎
助 教：安達 謙
研 究 員：小野寺 直美（～2025.12），南場 晃子（2026.2～），
藤平 由紀恵（～2026.2），山口 美紀，
事務補佐員：服部 洋子
大 学 院 生：Abdul Fakhreza（～2025.9），佐藤 瑞喜，田中 緑
山内 泰智
学 部 学 生：吉田 航，青木 俊樹，吉村 純，酒井 元，田村 暢裕

現代の非鉄製錬分野において、「Multi-metal Smelting」の概念が多種類の金属資源の循環利用を達成するために極めて重要な技術概念となっている。本研究分野では、上記の概念に基づき、金属資源循環システムの構築に資する研究活動を行っている。具体的な個別の開発案件としては、海底鉱物等の新規鉱物資源の製精錬技術、新規的な電解製精錬技術、二次原料の前処理技術、廃棄物の無害化処理技術、製錬副産物からの金属抽出と環境負荷元素の安定固定化など、多岐に渡る研究開発を行っている。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。2025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。昨年度に引き続き、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を進め、本年度は各種含有金属の高効率の回収技術の確立を達成した。

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用の小型実験装置の改良を進め、パラメータ影響等の高精度の実験データの取得を可能とした。

3. 三次元アノードを用いる銅電解プロセスの解析

銅製錬においてリサイクル原料を主原料化するための電解プロセスの開発を行っている。アノードを三次元形状に成形し比表面積を拡大することで、原料中の不純物に起因する不動態化の課題を回避できる。また、三次元形状のアノードを利用できる電解セルの設計も併せて行っている。本年度は電解セル形状の最適化のために流体シミュレーションによる解析を行なった。

4. 電解液流れ場の解析

電解プロセスにおける電極近傍の流れ解析を行っている。セットアップが簡便で定量性に優れるBOS法を初めて電解系の解析に適用することで、従来は可視化研究が行われていなかった実プロセスに近い条件や、電極により近い領域での解析を目的としている。本年度は基本となる解析系測定精度の改善に取り組んだ。

5. 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。また、上記合成法に関して、電気化学的な反応機構の解明を行った。本年度は、電気化学的な反応機構に基づき、新規的なスコロダイト結晶の合成プロセスとして、スコロダイト結晶の電析法に関する基礎研究を開始した。

6. フェロニッケル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

塩基性廃棄物や銻物を利用した二酸化炭素固定は、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、フェロニッケルスラグに、水酸化ナトリウムを用いたアルカリ処理とそれに続く水洗処理を行い、回収した多孔質の酸化マグネシウムを用いた加圧水熱炭酸化処理によって、フェロニッケルスラグを二酸化炭素固定材として効率的に利用できることを明らかとした。本年度は、実験により検討したプロセス技術を実際のフェロニッケル製錬の操業と統合する全体フローの提案とともに、物質収支とエネルギー収支の計算も行い、最終的に二酸化炭素固定に関してネット・ゼロを達成するためのシナリオを示した。

7. 濃厚系電解液を用いるPb-Co共析を利用した酸素発生触媒電極の開発に関する研究

ハロゲン化物塩を支持塩とする濃厚水溶液では、錯形成により金属イオンの還元電位を細やかに調整できるため、一般の水溶液からは得られない組成の共析物を得ることが可能である。本研究ではPb-Co系の共析物の電析挙動と、酸素発生触媒としての性能を調査した。

8. 濃厚系電解液を用いる湿式銀製錬プロセスに関する研究

ハロゲン化物塩を支持塩とする濃厚水溶液を用いた銀の平滑電析技術をベースとして、湿式法による銀製錬プロセスの構築に取り組んでいる。本年度は電解工程にフォーカスした検討を行い、電析物の平滑性および不純物元素の共析挙動を調査した。

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 2025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 2025/5/27
- ・ 国際資源大学校 2025年度資源開発研修(第18期) 講義: 製錬(乾式と湿式)に関する必須の知識 2025/7/22
- ・ 国際資源大学校 2025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 2025/11/12
- ・ 資源・素材学会「資源・素材塾2025」合宿講座 講義: 「非鉄金属製錬概論」、「乾式製錬」 2025/8/26,27

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)	電気化学プロセスによるヒ素の高効率固定化技術のイノベーション	代表	R7-R9
柴田 悦郎	鉄鋼環境基金 第46回 (令和7年度) 環境助成研究	減圧電熱還元による高リン鉄鉱石の気化脱リンと還元鉄の製造	代表	R7-R8
安達 謙	資源・素材学会 学会長期テーマプロジェクト 第2期	電解液流れ場の可視化に基づく電解プロセス設計	代表	R6-R8
安達 謙	日本学術振興会 科学研究費助成事業 若手研究	ハイエントロピー合金めっきのための水溶液系濃厚ハロゲン化物浴のデザイン	代表	R7-R8
安達 謙	日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究 (B)	電気化学プロセスによるヒ素の高効率固定化技術のイノベーション	分担	R7-R9
安達 謙	鉄鋼環境基金 第46回 (令和7年度) 環境助成研究	減圧電熱還元による高リン鉄鉱石の気化脱リンと還元鉄の製造	分担	R7-R8

2) 学外との共同研究等

共同研究

- ・ (独) エネルギー・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) (代表: 安達 謙)

3) 受賞情報

- ・ 柴田悦郎, 安達謙: 一般社団法人資源・素材学会 第51回 論文賞 2027年3月受賞 (飯塚淳教授, 大学院生との共同受賞)

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 2025 International Organizing Committeeメンバー
- ・ 柴田 悦郎: Lead-Zinc 2026準備・実行委員会委員長, International Organizing Committeeメンバー

外部委員会関係

- ・ 柴田 悦郎: (独) エネルギー・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
- ・ 柴田 悦郎: (独) エネルギー・金属鉱物資源機構「海洋鉱物資源開発検討委員会」委員
- ・ 柴田 悦郎: 日本学術会議 連携会員
- ・ 柴田 悦郎: 一般社団法人新金属協会大型電力機器からの希土類等リサイクルシステム研究会委員
- ・ 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

その他活動

- ・ 柴田 悦郎: 一般社団法人 プロセスメタラジー研究会 第3分科会幹事
- ・ 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

- ・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 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
- ・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(2025. 1~2025. 12)

教 授 : 小俣 孝久
准 教 授 : アルンクマール ドライ
川西 咲子(クロスアポイントメント)
講 師 : 鈴木 一誓
助 教 : 山崎 智之
特任研究員 : 武川 玲治
学術研究員 : ヘラー ニチャ
大 学 院 生 : 野上 大一, 茂田井大輝, 中澤礼香, 五十嵐渉太,
小日向麻優, 鷺津 加子, 松本 真志, 工藤 温紀,
中沢 匠, 中村 薫
学 部 生 : 松山 馨, 山田 勇弦

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、イオン交換を用いた新たな合成ルートの探索、硫化物薄膜の新たな作製法の開発、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の開発、蓄電池の要素材料の 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。2025 年の研究活動は、以下のように概括される。

1. エピタキシャル SnS 薄膜の作製

硫化スズ(SnS)は、van der waals 面からなる層状構造(図 1(a))を有する化合物半導体であり、太陽電池をはじめとした光電変換デバイスや薄膜トランジスタなど、さまざまな素子としての応用が期待されている。高いデバイス特性を引き出すためには、結晶性と配向性が高い高品質な薄膜の作製が重要である。本研究では、へき開したマイカ単結晶を基板として用い、エピタキシャル成長による高品質な SnS 薄膜の作製を試みた。SnS ターゲットのスパッタリングに加え、プラズマ化した硫黄の供給を重畳することで、マイカ基板に SnS 薄膜を堆積した。得られた薄膜は、van der waals 面が基板と並行となる強い配向性を示した。この配向性をロックンブグカーブ測定で評価したところ、その半値幅は 0.08° で SnS 単結晶の値($0.05\text{-}0.09^\circ$)と同程度であり、本薄膜が単結晶に匹敵する極めて高い配向性を有することを示している。図 1(b)に示す断面 TEM 像では、広い範囲にわたり原子が整列して層状構造を形成する様子が見られ、高品質なエピタキシャル薄膜であることがわかる。スパッタリングは均一で大面積な薄膜形成に適した手法であり、本研究で得られたエピタキシャル SnS 薄膜を用いたデバイスの開発が期待される。

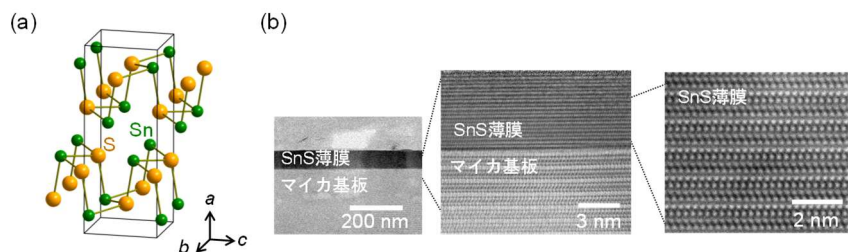


図1. (a) SnS の結晶構造の模式図。(b) 作製したエピタキシャル SnS 薄膜の断面 TEM 画像。

2. 水素化タングステンブロンズ($\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$)中の高速プロトン伝導の実証

200~500°Cの中温域で作動する燃料電池や水蒸気電解素子などの電気化学デバイスの実現に向け、その電極材料として期待される、プロトンと電子の混合伝導体の開発を進めている。本年度は、n 型電子伝導性を

有し、古くからエレクトロクロミック材料として知られている水素化タングステンブロンズ ($\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$) 中のプロトン伝導度を研究した。図 2(a)に示すように、 $\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$ は 275°C でのプロトン部分伝導度が 100 mScm^{-1} と極めて高いことを明らかとなった。プロトンの拡散係数は、 275°C で $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ に達し、 WO_3 と同じく水素の溶解によってプロトンと電子の混合伝導性を示す TiO_2 の $100\sim 1000$ 倍に達する(図 2(b))。 TiO_2 では、水素の溶解により注入される電子は Ti 原子の周囲にスモールポーラロンを形成し、プロトンはその負電荷に強く引き付けられる。一方、 $\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$ では、電子はラージポーラロンを形成し、結晶中で非局在化するので、プロトンは特定のサイトにトラップされることなく、極めて高速に拡散できる。本研究により、電子の局在性(電子移動度)が、n型伝導性酸化物中のプロトン拡散を決定する因子であることが明らかとなった。この知見は、材料の電子構造の制御によって、新たな高速プロトン伝導体設計できる可能性を示している。

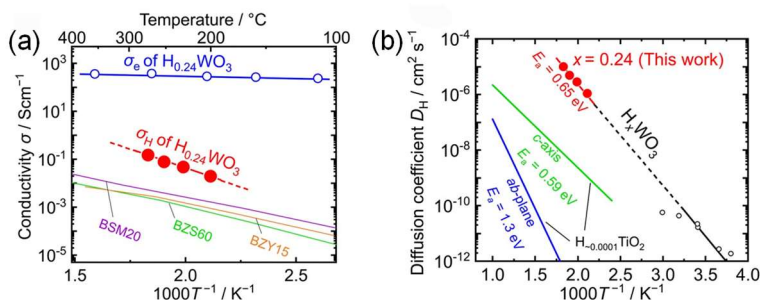


図 2.(a) $\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$ の電子伝導度とプロトン伝導度のアレニウスプロット。(b) $\text{H}_{0.24}\text{WO}_3$ のプロトン拡散係数のアレニウスプロット。

3. 中温作動型燃料電池用リン酸塩ガラス電解質

本研究グループで独自に開発したリン酸塩系ガラスへの高密度プロトン注入技術を駆使し、 $250\sim 500^\circ\text{C}$ の温度域で作動する中温作動型燃料電池の電解質や電極など要素材料の開発を行っている。本年度は Ge による $(\text{HPO}_3)_n$ の架橋度が、プロトン伝導性に与える影響を研究した。図 3(a)に $35\text{HO}_{1/2}-x\text{GeO}_2-(65-x)\text{PO}_3/2$ ガラスのプロトン伝導度のアレニウスプロット($\sigma_H T = A \exp(-E_a/k_B T)$)から決定した活性化エネルギー E_a と前指数因子 A の GeO_2 含量依存性を示す。それらはともに $10 < x < 12$ で著しく増加している。図 3(b)にこのガラス中に現れる、酸素の結合状況で分類した PO_4 四面体 ($Q^n_{m\text{Ge}}$; n は P-P 間の、 m は P-Ge 間の架橋酸素の数を表す) の割合の、 GeO_2 含量に対する変化を示している。 $x \geq 10$ で $Q^2_{2\text{Ge}}$ (赤色 2 点鎖線) が現れ、 GeO_2 含量と共に増加する。 $Q^2_{2\text{Ge}}$ では、 PO_4 の 4 つの酸素のうち 1 つは隣接する P に、2 つは Ge に結合し、その出現は P-O-P の角度変化や四面体間の揺れを著しく制限する(図 3(c))。H の位置は、架橋されていない $(\text{HPO}_3)_n$ 中では、OH 結合の伸縮や揺れだけでなく、P-O-P の角度変化や四面体間の揺れにより大きく変わる(図 3(c)上段)。Ge で強く固定された PO_4 に結合する H は、P-O-P の角度変化や四面体間揺れが制限されるため(図 3(c)下段)、基底状態で存在可能な位置は著しく制限される。これによりプロトンがジャンプ直前に取り得る位置の自由度が低下し、エネルギーが最小の鞍点を経由するプロトン輸送ができなくなる。これはプロトン輸送の遷移状態のエネルギー H_{TS} を大きくするので、 $Q^2_{2\text{Ge}}$ が出現すると E_a は著しく増大する。また、H の位置の制限は、乱雑さの低下そのものであり、基底状態のエントロピー S_{GS} を低下する。前指数因子 A は $\exp(\Delta S/k_B)$ に比例し、 S_{GS} の低下は ΔS を増大するので、結果として A は数桁増大する。

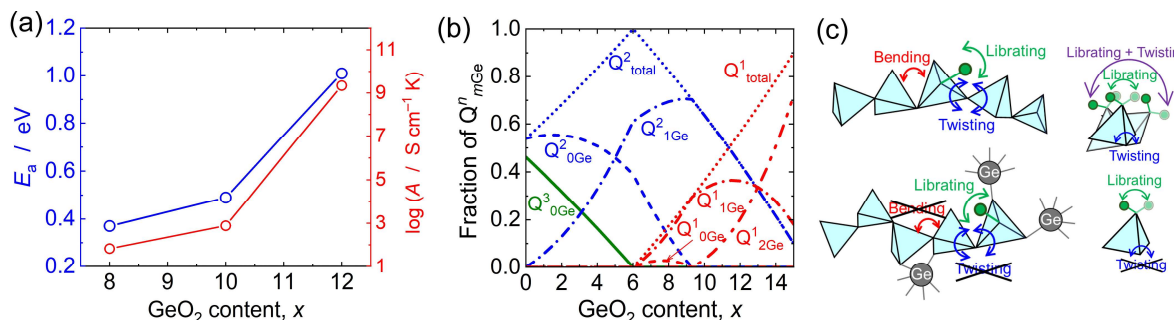


図 3. (a) E_a と A の GeO_2 含量依存性、(b) ガラス中に存在する $Q^n_{m\text{Ge}}$ の GeO_2 含量依存性、(c) Ge による架橋が無い場合(上段)とある場合(下段)のガラス中の $(\text{HPO}_3)_n$ の模式図。

○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	リン酸塩ガラス中のプロ トン輸送を律する機構の 解明; 高速プロトン伝導の 実現に向けて	9,500	代表
小俣孝久	受託研究 (委託業務)	国立研究開発 法人新エネキ 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	26,616	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	固相イオン交換を駆使し た革新的な単結晶育成法 の黎明	2,500	代表
鈴木一誓	科研費 基金 挑戦的研究開拓	(独) 日本学 術振興会	ナトリウム系複合金属フ ラックスを用いた新奇熱 電シリコンクラスレートの 創製	500	分担
山崎智之	科研費 基金 若手研究	(独) 日本学 術振興会	次世代燃料電池 ITFC の高 性能空気極の開発: 酸素 へのスピン注入による ORR ブースト	700	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	2025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	ダイヤモンド関連構造を有 するナローギャップ酸化物 半導体の特性評価	2025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	Ce 添加ペロブスカイト型酸 化物における Ce 発光の温 度依存性の調査	2025年物質・デバ イス領域共同研究 拠点 基盤共同研 究
鈴木一誓	川西咲子	京都大学	カチオンドープによる硫化ス ズ結晶の n型化	2025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 令和7年度文部科学大臣表彰「若手科学者賞」 2025年4月10日
- 松本真志(M1) 国際会議 SSPC-22 Best Poster Award 2025年9月22日
- 松本真志(M1) 第7回環境科学討論会 Best Poster Award 2025年10月27日
- 茂田井大輝(D1) 第45回日本セラミックス協会電子材料研究討論会 最優秀賞 2026年1月28日

国際会議オーガナイザー, 学会委員等

- 小俣孝久 (一社)プロセスメタラジー研究会 理事・第二分科会(新素材関連技術)主査
- 小俣孝久 (一社)日本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 (公社)日本セラミックス協会 東北北海道支部 常任委員
- 小俣孝久 The American Ceramic Society, Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD2025), Session Organizer
- 鈴木一誓 (公社)日本セラミックス協会 電子材料部会 役員
- 鈴木一誓 (公社)応用物理学会 東北支部 企画幹事
- 鈴木一誓 (公社)応用物理学会 東北支部 企画運営委員
- 鈴木一誓 (公社)応用物理学会 若手チャプター 太陽光エネルギー変換機能材料・デバイス開発研究会 副会長
- 鈴木一誓 High Temperature Materials and Processes 誌 Editor

プレス発表

2025年3月25日

次世代太陽電池用 SnS 薄膜の最適組成を解明 ―蒸発しやすいSを補う精密な成膜技術で実証―

2025年8月20日

プロトンと電子の両方が高速に伝導する酸化物を発見 ―中温域で動作する低コストな電気化学リアクターや水素透過膜への応用に期待―

2025 年 3 月 25 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

次世代太陽電池用 SnS 薄膜の最適組成を解明 — 蒸発しやすい S を補う精密な成膜技術で実証 —

【発表のポイント】

- 硫化スズ (SnS) 薄膜太陽電池の性能を左右する SnS 薄膜の電気的性質と膜質に、スズと硫黄の比率 (組成^(注1)) が及ぼす影響を解明しました。
- スズに対して硫黄が不足してもキャリア密度^(注2) はほぼ一定値を保ち、硫黄がスズを超えるとキャリア密度が急激に上昇することを発見しました。
- 電気の流れやすさの指標である正孔 (電子の空いた孔) の移動度^(注3) はスズと硫黄の比率である化学量論組成^(注4) の 1:1 で最大値となりました。
- スズと硫黄の比率を 1:1 にすることが、太陽電池に適した電気的特性だけでなく、緻密な高品質薄膜の実現に重要であることを明らかにしました。

【概要】

硫化スズ (SnS) は、地球上に豊富に存在し、毒性もないスズと硫黄から構成される半導体として、次世代の薄膜太陽電池や熱電変換素子^(注5) への応用が期待されています。しかし SnS を薄膜化する際には、スズと硫黄の比率 (組成) が化学式の 1:1 からわずかにずれることがあります。一般的に、組成のずれは小さい方が望ましいと言われてはいますが、組成ずれが薄膜にどのような影響を及ぼすかは十分に解明されていませんでした。

東北大学 多元物質科学研究所の鈴木一誓講師と、同大学大学院 環境科学研究科 先進社会環境学専攻の野上大一大学院生らの研究グループは、SnS 薄膜の組成を精密に制御する手法を開発し、組成ずれが電気的特性や膜質に大きな影響を与えることを実験的に明らかにしました。また、化学量論組成 1:1 となる薄膜を実現することが、太陽電池に適した優れた電気的特性と緻密な膜質を実現する鍵であることを発見しました。本成果は次世代のエネルギー変換デバイスにおける SnS の実用化に向けた重要な知見となります。

本研究成果は、米国物理学協会が発行する材料科学分野の学術誌 APL Materials に、2025 年 3 月 21 日付けで掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

近年、次世代のエネルギー材料として硫化スズ（SnS）が注目されています。SnS は、地球上に豊富で無害なスズと硫黄だけで構成される環境に優しい半導体です。このため、太陽電池や熱電変換素子としての活用が期待されています。

しかし、硫黄が蒸発しやすい元素^(注6)であることから、SnS を薄膜にする際には、スズと硫黄の比率が化学式通りの 1:1 からわずかにずれることが知られており、その影響については十分に解明されていませんでした。これまでの研究では、「組成のズレは小さい方が良い」と漫然と考えられていたものの、具体的にどの程度の影響があるのかは実験的に検証されていませんでした。

本研究では、SnS 薄膜をスパッタリング^(注7)によって作製する際に硫黄プラズマを薄膜堆積部に供給する新たな手法（硫黄プラズマ援用スパッタリング法：図 1）を用いて、硫黄の量を精密に制御した SnS 薄膜の作製に成功しました。これらの薄膜の電気的特性や膜質などを詳細に解析することで、組成のずれが物性に与える影響を研究しました。

今回の取り組み

本研究では、SnS 薄膜を作製する際に、硫黄の供給量を厳密に制御できる独自の手法を用いました。具体的には、SnS 焼結体をターゲットとした通常のスパッタリングに加えて、プラズマ化した硫黄を薄膜堆積部に供給する手法です。硫黄プラズマは、硫黄粉末をヒーターで加熱して得られる硫黄蒸気に高周波を印加することで得られます。硫黄粉末の加熱温度を変えることで、硫黄プラズマの供給量を制御し、薄膜中の硫黄量を精密にコントロールしました。これにより、スズと硫黄の比率が微妙に異なる p 型 SnS 薄膜^(注8)（1:0.81、1:0.96、1:1、1:1.04）の作製に成功しました。これらの薄膜を詳細に解析した結果、わずかな組成のずれが、電気的特性や膜質に大きな影響を及ぼすことが明らかになりました。

化学量論組成からわずかでもずれた場合は、粒子が粗く堆積し、空隙の多い膜質となることが明らかとなりました（図 2）。特に、硫黄が過剰な場合はキャリア密度が急上昇する一方で、硫黄が不足してもキャリア密度はほとんど変化しないという予想外の結果が得られました（図 3）。これは、硫黄不足によってアクセプタ型とドナー型欠陥^(注9)が同時に生成し、互いに補償し合うためと推察されます。

本来、このような欠陥は太陽電池の性能を劣化させる要因となるため、回避すべきものです。しかし、硫黄不足の影響がキャリア密度の変化として現れにくいことから、これまで多くの研究で見過ごされてきた可能性があります。本研究の結果は、これまで「化学量論組成」とされてきた SnS 薄膜が、実際にはごくわずかに硫黄不足であった可能性を示唆しています。

一方で、化学量論組成となった薄膜は、粒子が密に堆積した膜質で、正孔の移動度が $11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に高く、太陽電池に適していることが明らかになりました。

以上より、SnS 薄膜を太陽電池に応用するには、その組成の制御が極めて重要であることが改めて明らかとなりました。また、特に硫黄の不足については電氣的測定からは見逃されやすく、硫黄不足を補うようなプロセスが重要であることが示されました。

今後の展開

本研究は、SnS を用いた薄膜太陽電池の性能向上に直結する重要な知見であり、今後の素子設計において新たな指針となります。

また、私たちはこれまで n 型 SnS を用いたホモ接合 SnS 太陽電池^(注10)の研究を継続的に進めてきました。これまでに、n 型と p 型層に SnS を用いた SnS ホモ接合太陽電池が高い出力電圧を得るのに適した構造であること、塩素を SnS 薄膜にドーピングすることで n 型 SnS 薄膜の作製が可能であることを報告してきました。(参考文献 1、2)

本研究で得られた知見は、p 型 SnS 薄膜に関するものですが、ホモ接合太陽電池のさらなる高効率化にも大きく貢献すると考えています。今後は、実際のデバイス応用を見据え、ホモ接合太陽電池の開発を進めていく予定です。

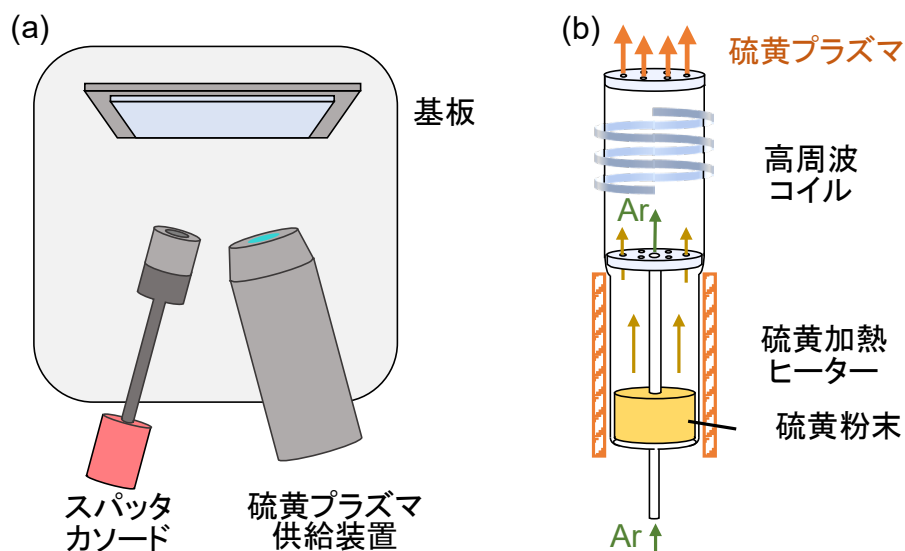


図 1. 本研究で用いた「硫黄プラズマ援用スパッタリング法」の模式図。(a) 装置の全体像と、(b) 硫黄プラズマ供給装置の内部の様子。

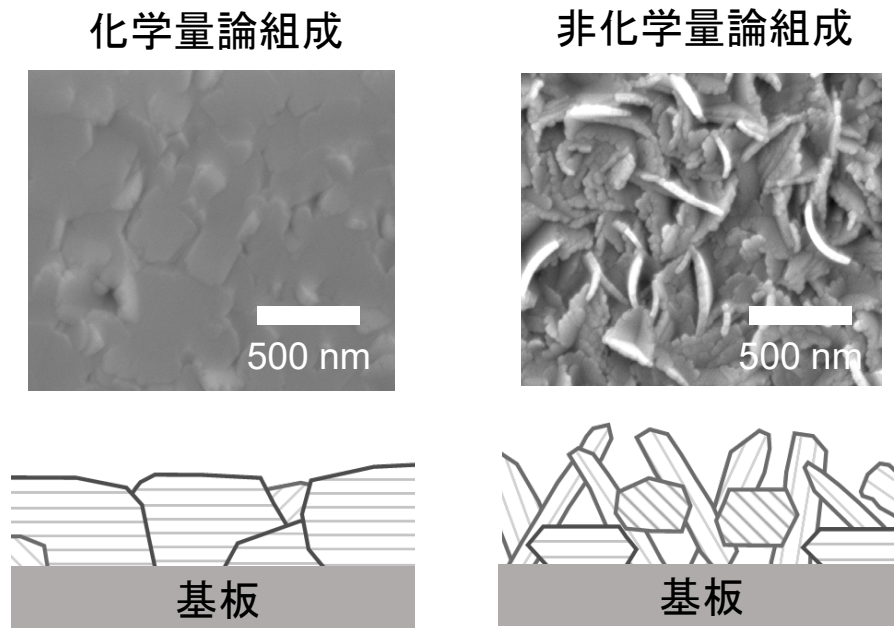


図 2. (上) 化学量論組成と非化学量論組成の薄膜表面の電子顕微鏡写真。化学量論組成では平滑だが、非化学量論組成では隙間があることがわかる。(下) 薄膜の断面の模式図。結晶子の内部の斜線は結晶の方位を示す。

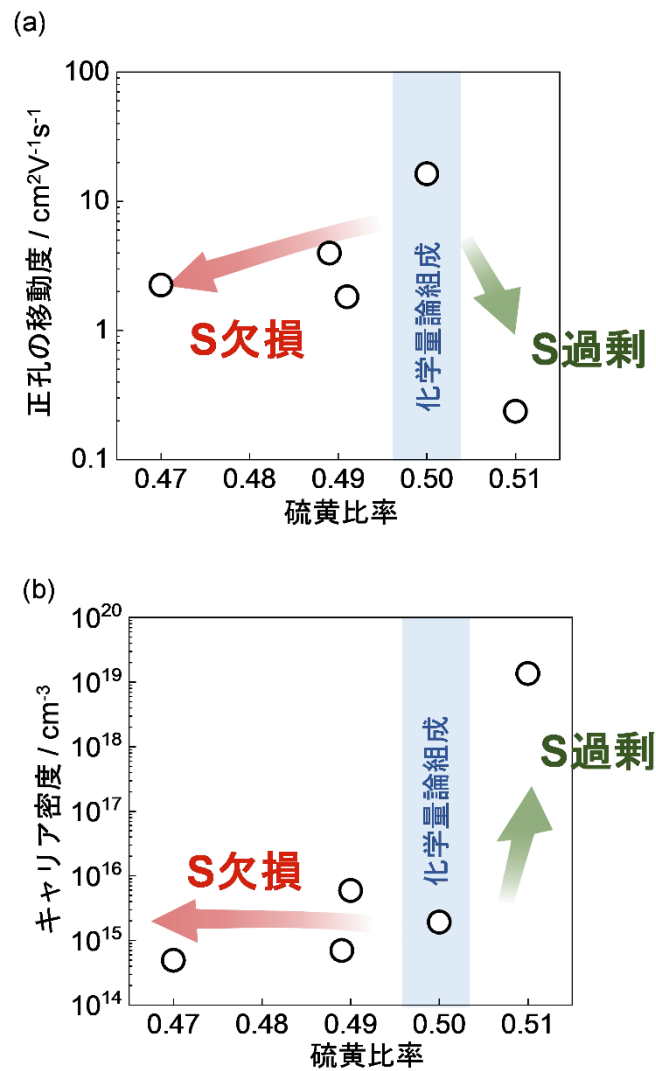


図 3. SnS 薄膜の (a) 正孔移動度と (b) キャリア密度との組成依存性。横軸は硫黄比率 ($S/(Sn+S)$) を示す。

【謝辞】

本研究は、科学研究費助成事業 基盤研究 (B) (JP21H01613)、および「人と知と物質で未来を創るクロスオーバーアライアンス」、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」からの支援を受けて実施されました。また、野上大一是 JST SPRING (JPMJSP2114) の支援を受けました。本論文の出版費用は「東北大学 2024 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業」による支援を受けました。

【用語説明】

注1. 組成

化合物を構成する元素種とその量の割合のこと。

注2. キャリア密度

物質中を移動する電荷キャリア（電子や正孔）の数を示す。キャリア密度が高いと電流が流れやすい。

注3. 移動度

キャリアが電場の影響を受けて移動する速さを示す指標である。移動度が高いほど電荷がスムーズに移動できるため一般的にデバイスの性能が向上する。

注4. 化学量論組成

多くの物質では構成元素の原子数の比が単純な整数比となる。たとえば、硫化スズであれば、Sn:S = 1:1 である。このような整数比は、化学量論組成（ストイキオメトリ）と呼ばれる。実際に材料を合成する際には、この化学量論組成からの微妙なずれが発生する。

注5. 熱電変換素子

熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する素子。温度差を用いて電力を得ることができる。SnS は環境に優しい熱電材料として期待されている。

注6. 硫黄が蒸発しやすい元素

硫黄は高温下で容易に揮発する性質をもち、薄膜にする際に気体として脱離しやすい。元素の蒸発しやすさを示す「飽和蒸気圧」は、例えば 500 °C における硫黄のそれは、スズのそれと比較して 11 桁も高く、いかに硫黄が蒸発しやすいかが分かる。

注7. スパッタリング

高エネルギーの粒子を固体ターゲットに衝突させ、ターゲットの成分を弾き飛ばすこと、および、これを用いて基板上に薄膜として堆積する手法のこと。

注8. p 型 SnS 薄膜

電荷キャリアとして正孔（ホール）を主に持つ SnS 薄膜のこと。

注9. アクセプタ型とドナー型欠陥

半導体中に形成される欠陥のうち、正孔を生成するものをアクセプタ型欠陥、電子を生成するものをドナー型欠陥と呼ぶ。これらが同時に存在する場合、生成した正孔と電子が補償し合う。

注10. ホモ接合 SnS 太陽電池

ホモ接合とは同じ材料で p 型層と n 型層を作製して pn 接合を形成することで、界面に欠陥が生じにくい。一方で、異なる材料を接合することをヘテロ接合と呼ぶ。SnS は従来ヘテロ接合によって太陽電池が研究されてきたが、近年はホモ接合にも注目が集まっている。

【参考文献】

1. SnS ホモ接合太陽電池に関する成果については、下記をご参照ください
Sakiko Kawanishi, Issei Suzuki, Sage R. Bauers, Andriy Zakutayev, Hiroyuki, Shibata, Hiroshi Yanagi, and Takahisa Omata, "SnS Homo Junction Solar Cell with n-type Single Crystal and p-type Thin Film". *Solar RRL*, 5, 2000708 (2021), DOI: 10.1002/solr.202000708
硫化スズ太陽電池の高効率化への独自技術を実証 ～次世代ソーラーパネルの実現に前進～ (2021年3月9日リリース)
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/03/press20210309-04-solar.html>
2. n 型 SnS 薄膜に関する成果については、下記をご参照ください
Issei Suzuki, Sakiko Kawanishi, Sage R. Bauers, Andriy Zakutayev, Zexin Lin, Satoshi Tsukuda, Hiroyuki Shibata, Minseok Kim, Hiroshi Yanagi, Takahisa Omata, "N-Type Electrical Conduction in SnS Thin Films", *Physical Review Materials*, 5, 125405 (2021), DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.125405
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日リリース)
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/12/press20211213-03-SnS.html>

【論文情報】

タイトル : Non-stoichiometry in SnS: How it affects thin-film morphology and electrical properties

著者 : Taichi Nogami, Issei Suzuki*, Daiki Motai, Hiroshi Tanimura, Tetsu Ichitsubo, Takahisa Omata

*責任著者 : 東北大学 多元物質科学研究所 講師 鈴木一誓

掲載誌 : APL Materials

DOI : 10.1063/5.0248310

URL : <https://doi.org/10.1063/5.0248310>

【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 鈴木 一誓 (すずき いっせい)

TEL: 022-217-5215

Email: 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

TEL: 022-217-5198

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

2025年8月20日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

プロトンと電子の両方が高速に伝導する酸化物を発見 -中温域で動作する低コストな電気化学リアクターや水素透過膜への応用に期待-

【発表のポイント】

- ニオブ (Nb) をドーピングしたルチル型酸化チタン (TiO_2) が、200~300°C の中温域でプロトン (H^+) と電子 (e^-) のいずれもが高速で伝導する、優れた混合伝導体^(注1)であることを発見しました。
- TiO_2 への Nb のドーピングには、電子キャリア密度の増大による電子伝導度の向上だけでなく、プロトンキャリア密度^(注2)と、拡散係数^(注3)の増大によりプロトン伝導度^(注4)を向上する作用があることを実証しました。
- 中温域で動作する次世代型の燃料電池などの水素の関わる反応の電気化学リアクター^(注5)の電極材料および水素透過膜への応用が期待されます。

【概要】

プロトン (H^+) と高い電子 (e^-) の両方が電荷担体 (キャリア) となる混合伝導体は、500°C以上の高温域で動作する燃料電池や水電解素子など、水素が関わる反応を利用した電気化学リアクターの電極や、水素透過膜などとして使われます。近年それらのデバイスは、耐用年数の延伸や反応の促進に必要な触媒にかかるコスト低減、反応の選択性向上などの観点から、従来の燃料電池が稼働する 500°C以上の高温域に対して 200~500°Cの中温域での動作が望まれており、その実現に向けた要素材料の開発が進められています。

東北大学多元物質科学研究所の山崎智之助教と小俣孝久教授らの研究グループは、Nb をドーピングした酸化チタン (Nb-TiO_2) が、200~300°Cで高いプロトン伝導性と高い電子伝導性を併せ持つ、優れた混合伝導体であることを発見しました。この成果は、中温域で動作する燃料電池をはじめとする様々な電気化学リアクターの電極材料を提供するとともに、プロトンをキャリアとする混合伝導体や電解質^(注6)の設計に新たな指針を提供します。

本研究の成果は米国現地時間の 2025 年 8 月 18 日、米国化学会の学術誌 Journal of the American Chemical Society にてオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

近年、アンモニアやバイオアルコールといった液体水素キャリアは、効率的かつ安全な水素エネルギーの貯蔵・輸送手段として注目されています。これらの液体水素キャリアから水素を取り出す反応は 300°C程度の中温域で進行するため、この温度領域で高効率に作動する燃料電池や水電解素子など、水素が関わる反応を効率的に進める電気化学リアクターの実現が強く求められています。

これらのデバイスの実現に必要な中温域で高いプロトン伝導性を有する固体電解質材料の開発は近年大きく進展していますが、プロトンと電子の両方の高い伝導度が求められる電極材料については、十分な検討がなされていないのが現状です。

現在知られているプロトン電子混合伝導体の多くは、電子受容体（アクセプター）をドーピングしたペロブスカイト型と呼ばれる構造のプロトン伝導性固体電解質^(注7)に、電子伝導性を付与するために遷移金属^(注8)をさらにドーピングしたものです。これらは 500°C以上の高温領域では高いプロトン伝導性を示すものの、中温域では正の電荷を有するプロトンがイオン化したアクセプターの持つ負電荷に束縛されてしまい、高いプロトン伝導性を達成できないことが知られています。

今回の取り組み

電子がキャリアである n 型電子伝導性酸化物^(注9)を、水素を含む雰囲気と曝すと、結晶中に水素が溶解^(注10)し H⁺と e⁻を生成することが古くから知られています。本研究ではこの現象に着目し、電子供与体（ドナー）として Nb をドーピングしたルチル型 TiO₂ (Nb-TiO₂) への水素の溶解とプロトンの伝導性を研究しました。

Nb-TiO₂ 試料を 1 気圧、450°Cの水素中で熱処理した際に溶解する水素量は、Nb をドーピングしていない TiO₂ の 10~100 倍大きいことを見出しました。プロトン伝導性のリン酸塩ガラス電解質^(注11)を電子ブロッキング電極^(注12)として測定した、水素を溶解した Nb-TiO₂ 中のプロトン伝導度は 250°Cで $4 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ に達し、この温度域での既知のプロトン伝導性電解質の伝導度に匹敵する高い値を有することが明らかとなりました。n 型電子伝導性酸化物である Nb-TiO₂ は、250°Cで 2Scm^{-1} の電子伝導度を有するので、この物質が中温域においてプロトンと電子の高い伝導性を併せ持つ優れたプロトン電子混合伝導体であることを実証しました。高いプロトン伝導度を有する Nb-TiO₂ を電極として用いると、電解質から電極の表面まで滞りなく H⁺を供給できることが期待されます。

Nb-TiO₂ のプロトンの拡散係数が Nb をドーピングしていない TiO₂ の 1000 倍であったことから、本研究で示された Nb-TiO₂ の高いプロトン伝導度は、Nb ドーピングによるプロトンの溶解量の増加と、プロトンの拡散係数の増大の双方に起因しています。これらはそれぞれ、Nb のドーピングにより結晶中に持ち込まれた電子によ

る結晶中のプロトンの安定化と、Nb による Ti 原子に局在化した電子^(注 13) とプロトンとの静電引力の遮蔽により実現されました。

今後の展開

本研究では、Nb をドーピングした TiO_2 が、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ で高いプロトン伝導性と高い電子伝導性を併せ持つ、優れた混合伝導体であることを見出しました。この成果は、「ドナーのドーピングによる電子伝導性の向上は、プロトンの伝導を促進する」という新たな材料設計指針を提示するものであり、中温域で作動する電気化学リアクターの要素材料の拡充に大きく貢献すると期待されます。

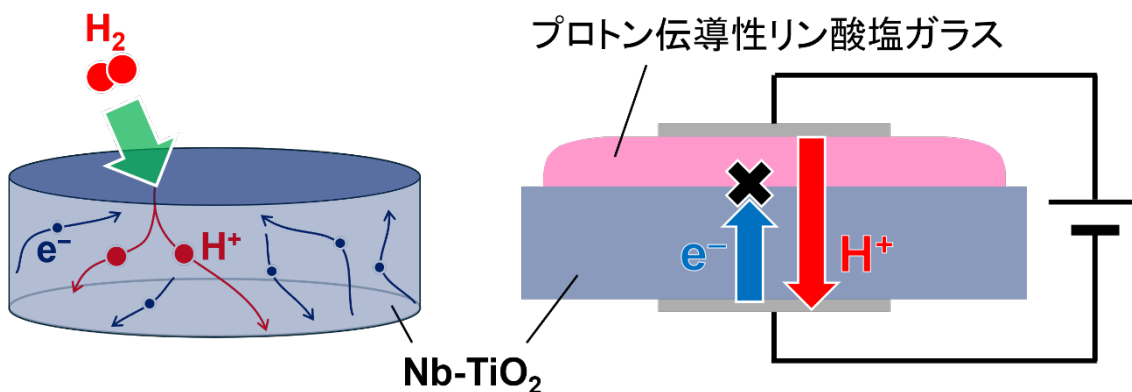


図 1. Nb-TiO_2 中のプロトン-電子混合伝導と電子ブロッキング法によるプロトン伝導度測定法の模式図

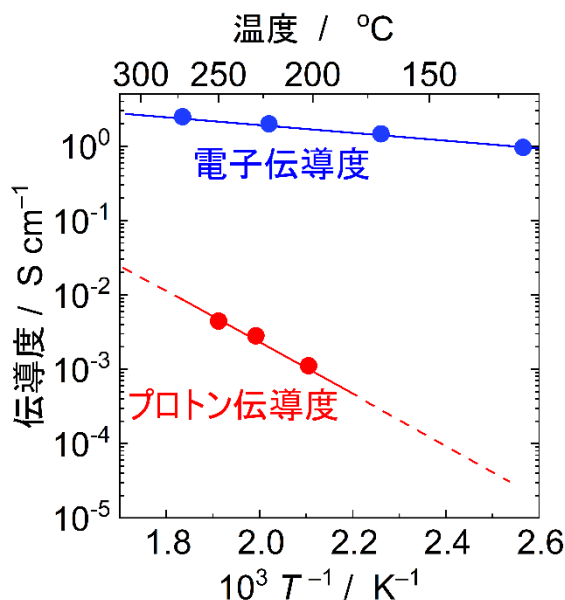


図 2. Nb-TiO_2 のプロトン伝導度と電子伝導度の温度依存性

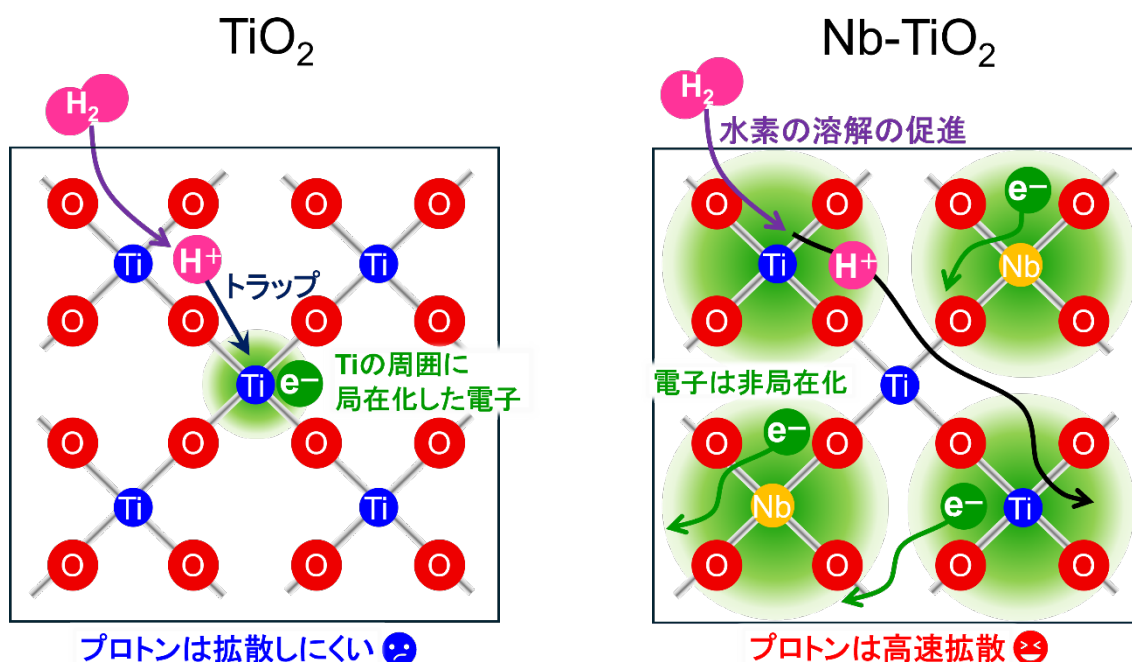


図 3. TiO₂ への Nb ドープによるプロトン拡散の高速化機構の模式図

【謝辞】

本研究は、科学研究費助成事業 基盤研究 (A) (JP21H04607) の支援を受けました。また、本研究の一部は、「人と知と物質で未来を創るクロスオーバーライアンス」、および「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」の助成を受け実施されました。本論文の出版費用は「東北大学 2025 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業」による支援を受けました。

【用語説明】

- 注1. 混合伝導体：2 種類以上の電荷キャリアが伝導する物質のこと。
- 注2. プロトンキャリア密度：物質中を移動する電荷キャリアの単位体積当たりの数を表す。キャリア密度が大きいほど電気伝導度は大きい。
- 注3. 拡散係数：物質中での一つのキャリアの移動のしやすさを表す指標。拡散係数が大きいほどより高速にキャリアが移動でき、電気伝導度は大きくなる。
- 注4. プロトン伝導度：H⁺の伝導による電気伝導度。
- 注5. 電気化学リアクター：化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を行う素子の総称。例えば、燃料電池は酸素と水素の反応から電気エネルギーを取り出す素子、水電解素子は水を電気分解して水素を生成する素子。

- 注6. 電解質：イオンのみが電荷キャリアとして伝導する材料。これに対して電極にはイオンと電子の両方が伝導する混合伝導性が求められる。
- 注7. プロトン伝導性固体電解質：ペロブスカイト構造 (ABO_3 型) を持つ酸化物にアクセプター元素 (価数が母体の B サイトの元素よりも小さい元素) をドーピングし酸素空孔を導入する。加湿した雰囲気では、酸素空孔と水蒸気の反応により H^+ が結晶中に取り込まれ、プロトン伝導性を示す。500°C以上の温度域で作動する燃料電池や水蒸気電解素子の電解質として用いられる。
- 注8. 遷移金属：周期表の第 4~11 族に属する金属元素で、様々な酸化数をとることができるため、ペロブスカイト型プロトン伝導性固体電解質にドーピングすることで、電子キャリアを導入し、電子伝導性を付与することができる。
- 注9. n 型電子伝導性酸化物：電子キャリアを多く含み、主に電子によって電気伝導を示す酸化物材料。酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタンなどが代表例であり、透明導電材料として使用されている。ドーピングによって電子伝導性を高めることができる。
- 注10. 水素の溶解：n 型電子伝導性酸化物に水素が溶解すると、 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応により H^+ と e^- が生成する。 H^+ と同時に e^- が生成するので、水素の溶解により、酸化物の電子伝導性が増大することが知られており、電子伝導性酸化物の導電性の制御に古くから利用されている。
- 注11. リン酸塩ガラス電解質：発表者のグループで開発したプロトン伝導性を示すガラス材料。中温域で高いプロトン伝導性を示すので、中温作動型燃料電池や水電解素子の電解質としての応用が期待されている。
- 注12. 電子ブロッキング電極：混合伝導体にプロトン伝導性のガラスを接合した試料に電流を流した場合、電子はガラス中を通過できず伝導しない。混合伝導体中の電子伝導性の影響を排除し、プロトン伝導度のみを電氣的に測定する手法。
- 注13. Ti 原子に局在化した電子： TiO_2 中の電子キャリア密度が小さい時には、電子は Ti 原子の周囲に束縛され局在化することが知られている。電子を捕捉した Ti は負電荷を有するので、正の電荷を有するプロトンを静電的に引き付けるため、プロトンの拡散を妨げる。

【論文情報】

タイトル : Enhanced Proton Transport in Nb-Doped Rutile TiO₂: A Highly Useful Class of Proton-Conducting Mixed Ionic Electronic Conductors

著者 : Takuma Shiraiwa, Tomoyuki Yamasaki*, Kizuku Kushimoto, Junya Kano, and Takahisa Omata*

*責任著者 : 東北大学多元物質科学研究所 助教 山崎智之、教授 小俣孝久

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

DOI : <https://doi.org/10.1021/jacs.5c05805>

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c05805>

【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 山崎智之

TEL: 022-217-5215

Email: tomoyuki.yamasaki.a1*tohoku.ac.jp

(*を@に置き換えてください)

東北大学多元物質科学研究所

教授 小俣孝久

TEL: 022-217-5832

Email: takahisa.omata.c2*tohoku.ac.jp

(*を@に置き換えてください)

(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

TEL: 022-217-5198

Email: press.tagen*grp.tohoku.ac.jp

2025年度金属資源プロセス研究センターワークショップ

鉄鋼プロセスのモデルベース最適化と操業自動化

日時：2026年1月16日(金) 15:00 – 17:00

場所：東北大学多元物質科学研究所 南2号館5階会議室

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、
日本鉄鋼協会製鉄プロセスフォーラム

協賛：日本鉄鋼協会東北支部

参加者：12名

プログラム

15:00–15:05 趣旨説明

東北大学 夏井 俊悟

15:05–15:30 製鋼プロセスにおけるオンライン計測と制御

日本工業大学 内田 祐一

15:30–16:30 プロセスモデリングに基づいた高炉操業の自動化

JFE スチール 橋本 佳也

16:30–17:00

総合討論

鉄鋼製造プロセスの自動化に向けた最新の研究動向を共有し、モデル化・シミュレーション・データ駆動型制御などの新たなアプローチについて議論した。高炉や転炉など主要プロセスのモデルベース制御やデジタルツイン技術の活用を通じて、エネルギー効率向上・操業安定化・カーボンニュートラル化への展望について議論が行われた。高温プロセスの将来にわたっての制御方法について、多角的な検討がなされた。

