

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06478

研究課題名(和文) 金属溶湯中で生じるデアロイング反応に及ぼす通電効果とナノポーラス構造制御への応用

研究課題名(英文) Effect of current flow on the kinetic of the liquid metal dealloying reaction and its application for nanoporous structural control

研究代表者

和田 武 (WADA, Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10431602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属媒体を用いたデアロイングによるポーラス金属生成反応に及ぼす通電の影響を調査した。Fe-Ni前駆合金を純Mgを用いて固相状態でデアロイングする際に、Fe-Ni側からMg側へおよびその逆方向へ通電した場合は、Fe-NiからMgへ通電したほうがデアロイング反応が促進されることが分かった。一方で、ポーラス金属のリガメント・ポアサイズは通電の有無および向きにほとんど影響されないことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Effects of current flow on the dealloying reaction using liquid medium were studied. When Fe-Ni binary alloy precursor was dealloyed by pure Mg solid, a significant difference on the reaction kinetic was observed, depending on the direction of current flow. That is, a reaction kinetic was accelerated when the current flow is from Fe-Ni precursor to Mg. On the contrary, morphology of the porous metal formed was almost independent on the presence or direction of current flow.

研究分野：材料工学

キーワード：脱合金化

1. 研究開始当初の背景

金属溶湯デアロイングは従来技術では作製できなかった様々な金属のナノオープンポーラス体を実現する画期的な技術である。従来法は貴金属に限られていたのに対し、本技術は卑金属をもナノポーラス化でき、卓越した触媒や蓄電池電極材料を提供する。現在この技術で作製できるナノポーラス金属は粗大で無配向型であり、得られる金属の種類に限りがある。これらの課題解決こそが本技術で作製したナノポーラス物質の飛躍的な高機能化に結びつくものと期待される。本研究では金属溶湯デアロイングに電流を導入して金属溶湯デアロイング反応を制御するための技術を確立することを目的とする。

2. 研究の目的

本研究では電流が金属溶湯デアロイング反応に及ぼす影響を精査し、その影響を利用して金属溶湯デアロイング反応を制御し、ナノポーラス構造の微細化、配向化する手法の確立を目的としている。

3. 研究の方法

Ti-Cu合金とMg金属のデアロイング反応およびFe-Ni合金とMg金属のデアロイング反応において電流密度や電流方向が金属溶湯デアロイング反応速度に及ぼす影響を調べる。Ti-CuおよびFe-Ni前駆合金をMg金属浴に浸漬し、前駆合金と金属浴を直流電源装置につなぎ、電流を 10^6A/m^2 で通電して保持する。電流の向きを前駆合金から金属浴へもしくはその逆にした際に前駆合金と金属浴の界面に生成するポーラス金属の生成速度を金属組織観察によって明らかにする。電流の向きとポーラス金属の生成の関係を調べ、デアロイング反応に及ぼす電流の影響を明らかにする。また、生成したポーラス金属のポロシティ、リガメント・ポアサイズを顕微鏡画像解析を用いて定量的に評価し、電流の有無やその方向がポーラス金属の形態に及ぼす影響を明らかにする。この結果を基にして各種ポーラス金属を微細化できるデアロイング反応温度と電流値を導出する。

4. 研究成果

(1) 金属液体によるデアロイング反応と通電効果

金属溶湯デアロイング反応に及ぼす通電の影響を明らかにするために、試料に電流を流しながらFeNi合金をMg溶湯中でデアロイング処理し、その形成組織や反応層厚さを観察した。しかし電流の大きさや向きによる形成組織や反応層厚さへの明確な違いを確認することができなかった。この理由は、デアロイング反応の進行によって試料形状が変化して有効極電面積が大きくなってしまい、電流密度を大きく維持できていないためと考えた。そこで、研究方法を変更し、金属浴成分固体と前駆合金固体の拡散対を組み、固

相反させる固相デアロイング反応を用いることとした。この方法であれば、試料形状が実験中に変化することがないため、電流密度を大きく一定に保つことができる。通電効果を調べる前に、無通電における固相界面デアロイング反応が生じるかどうかについて基礎的な研究を進めた。FeNi固体とMg固体を接触させ、420~460の範囲で熱処理を行ったところ、両者の界面には Mg_2Ni 相を母相とし、その内部にナノポーラスFeが生じており、Mg液体中と同様にデアロイング反応によってナノポーラス金属が生じることを確認した。また、ポーラス構造やデアロイング反応速度の温度・時間依存性を明らかにすることができた。液相におけるデアロイング反応で通電効果を調べることができなかったが、固相であってもデアロイング反応が生じるという本研究分野において有力な知見が初めて得られた上に、固相反応を用いたことによって、組織の粗大化を液相反応の場合に比べて格段に抑制でき、デアロイングの極初期段階における組織を初めて観察することに成功し、金属溶湯デアロイングにおける組織形成メカニズムを考察することができた。

(2) 金属固体によるデアロイング反応と通電効果

金属溶湯デアロイング反応に及ぼす通電の影響を明らかにするために、試料に電流を流しながら前駆合金を金属浴中でデアロイングする実験を行った。昨年度に見出した、前駆合金と浴成分金属の拡散対を組み固相反応させる、固相界面デアロイング反応を利用することにより、本年度はデアロイング反応時の前駆合金と浴成分金属との界面の面積を一定に保つことが可能になり、電流密度を一定に保って通電の影響をより正確に調査することができた。Fe₅₀Ni₅₀前駆合金を作製し、これを純Mg板と突き合わせ、495の温度に加熱して 10^6A/m^2 の電流密度で通電して6時間保持した。すると、Fe₅₀Ni₅₀前駆合金中のNiのみがMgと反応して界面に Mg_2Ni の金属間化合物層を生成し、残されたFeはこの Mg_2Ni 層中にリガメント幅が100nm以下のナノポーラスFeとして分散した。このとき、電流の向きをFeNi側からMg側にすると、拡散対界面に生じる反応層(Mg_2Ni /ナノポーラスFeの複合体層)の成長速度が、電流が逆向きもしくは電流を流していない場合に比べて大きくなることが確認され、金属溶湯デアロイング反応に及ぼす通電効果を確認することができた。通電によって生じる電子の運動量がMgに伝達され、MgのFeNi合金側への拡散が促進されたと考察される。

(3) ポーラス構造の制御

(1)および(2)の研究結果から、金属溶湯脱合金化における通電の効果は主に脱合金化反応速度に影響を及ぼすことが分かったが、ポーラス構造自体には大きな影響を及

ばさなかった。この結果を踏まえ、金属溶湯脱合金化におけるポーラス構造の配向性等を制御する手法を確立するために、通電にこだわらず多方面からの実験に取り組んだ。ポーラス構造の生成の初期段階は固/液界面での反応進行方向に配向した針状のリガメントの生成と、その後のリガメントの表面積を減少させるための形態緩和であることが明らかとなったため、脱合金化温度を低くして形態緩和時間を長くすることで、初期の配向状態が維持できることが分かった。また、脱合金反応界面の移動速度は前駆合金に含まれる犠牲元素が多いほど早くなることが分かり、配向したリガメントの成長に関連していることが分かった。これらの結果をもとに、前駆合金組成および脱合金化温度を最適化し、数十ナノメートルサイズのポアが脱合金反応進行方向に配向したポーラス鉄合金を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

- (1) T. Wada, P.-A. Geslin, H. Kato, Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying, *Scripta Materialia*, 142 (2018)101-105. 【査読あり】
DOI:10.1016/j.scriptamat.2017.08.038
- (2) T. Wada, H. Kato, Preparation of Nanoporous Si by Dealloying in Metallic Melt and Its Application for Negative Electrode of Lithium Ion Battery, *Materials today : proceedings 4* (2017)11465-11469. 【査読あり】
DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.030
- (3) 和田武, 加藤秀実, ナノオープンポーラス Si を用いたリチウムイオン二次電池負極特性と電極体積変化、*まてりあ*, 56 (2017) 438-442 【査読あり】
DOI:10.2320/materia.56.438
- (4) C. Zhao, T. Wada, V. De Andrade, G.J. Williams, J. Gelb, L. Li, J. Thieme, H. Kato, Y.K. Chen-Wiegart, Three-Dimensional Morphological and Chemical Evolution of Nanoporous Stainless Steel by Liquid Metal Dealloying, *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES* 9 (2017) 34172-34184. 【査読あり】
DOI: 10.1021/acsami.7b04659
- (5) T. Wada, K. Yubuta, H. Kato, Evolution of a bicontinuous nanostructure via a solid-state interfacial dealloying reaction, *Scripta Materialia*, 118 (2016)33-36. 【査読あり】
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.03.008

- (6) T. Wada, J. Yamada, H. Kato, Preparation of three-dimensional nanoporous Si using dealloying by metallic melt and application as a lithium-ion rechargeable battery negative electrode, *Journal of Power Sources*, 306 (2016) 8-16. 【査読あり】
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.079
- (7) J. W. Kim, T. Wada, S. G. Kim, H. Kato, Enlarging the surface area of an electrolytic capacitor of porous niobium by MgCe eutectic liquid dealloying, *Scripta Materialia*, 122 (2016) 68-71. 【査読あり】
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.05.014

〔学会発表〕(計12件)

- (1) 和田武, Pierre-Antoine Geslin, 加藤秀実, 二段階金属溶湯脱合金化による階層構造ポーラス金属の作製, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 2018 年
- (2) 和田武, 加藤秀実, 金属脱合金化反応を利用した多孔質金属作製と二次電池への応用六研連携プロジェクト 29 年度(第 2 回) 公開討論会(招待講演)
- (3) 和田武, 加藤秀実, 固相脱合金化による鉄基合金ナノ構造体の作製, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 2017 年
- (4) H. Kato, T. Wada, Formation and Morphological Evolution of Nano/Micro Porous Metals by Liquid Metal Dealloying, ISMANAM2017, 2017, Spain (invited)
- (5) T. Wada, H. Kato, Formation of nanoporous Fe-based alloy by solid state interfacial dealloying reaction, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2017, Japan.
- (6) H. Kato, Suppressing Ligament Growth of Porous Metals during Liquid Metal Dealloying Process, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2017, Japan.(invited)
- (7) T. Wada, K. Yubuta, H. Kato, Preparation of nanoporous less noble metals by solid-state interfacial dealloying reaction, ISMANAM2016, 2016, Japan
- (8) T. Wada, H. Kato, Preparation of nanoporous base metals by dealloying in metallic melt and their application for energy related materials, Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructure" 2016, Russia (invited)
- (9) 和田武, 齋藤樹里, 湯蓋邦夫, 加藤秀実, 固相脱合金化反応に及ぼす前駆合金組

成の影響，日本金属学会 2016 年秋季講演大会，2016 年

- (10) 和田武，湯蓋邦夫，加藤秀実，固相脱合金化反応によるナノポーラス鉄合金の作製，日本金属学会 2016 年春期講演大会，2016 年
- (11) 加藤秀実，和田武，金属溶湯中での脱成分現象を利用した金属ガラス複合材料の作製とポーラス材料への展開，2016 日本金属学会 2016 年春期講演大会，2016 年（招待講演）
- (12) 和田武，山田純平，加藤秀実，金属溶湯デアロイングにより作製したナノポーラスシリコンのリチウムイオン電池電極特性と電極体積変化の関係，日本金属学会 2015 年秋期講演大会，2015 年

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：ポーラス部材の製造方法
発明者：和田 武、加藤秀実
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-026731
出願年月日：2016 年 02 月 16 日
国内外の別：国内

名称：ナノ複合金属部材の製造方法および相分離系金属固体同士の接合方法
発明者：和田 武、加藤秀実
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-026732
出願年月日：2016 年 02 月 16 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 武 (WADA, Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：1 0 4 3 1 6 0 2

(2) 研究分担者

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：8 0 3 2 3 0 9 6