

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05126

研究課題名（和文）金属溶湯脱成分におけるポーラス金属生成機構解明と構造制御法確立

研究課題名（英文）Formation mechanism of porous metals by liquid metal dealloying

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ポーラス金属の機能性向上の為には気孔やリガメントのサイズと量を適切に制御する必要がある。本研究では金属溶湯脱成分技術でポーラス金属を作製する際のポーラス構造制御方法確立のために、ポーラス金属作製条件（温度、時間、金属溶湯組成、ポーラス金属の結晶構造）と得られるポーラス金属の構造の関係を実験とシミュレーションで調べた。金属溶湯中にポーラス金属成分と相互作用が大きい成分が存在すると、ポーラス金属の粗大化が促進されることが実験と分子動力学シミュレーションによって示された。また、ポーラス金属が金属間化合物になると、ポーラス金属の粗大化が著しく抑えられて比表面積が非常に大きなポーラス金属が作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって金属溶湯脱成分技術においてポーラス金属が生成・粗大化するメカニズムをより詳細に理解することができた。その結果に基づいて金属間化合物を利用した新しい粗大化抑制手法を開発した。本成果は比表面積が大きなポーラス金属を作製するための重要な知見であり、卓越した性能を示す蓄電池電極や触媒を開発に結びつくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the functional properties of porous metals, it is important to control the pore/ligament size and volume fraction of the porous metals. In this study, we investigated a relationship between the processing parameters of liquid metal dealloying and the structure of the resulting porous metals. Experiments and simulations revealed that the presence of a component in the metal bath that interacts significantly with the ligament component promotes the coarsening of the porous structure. It was also found that by designing the intermetallic ligaments, the coarsening of the porous structure can be significantly suppressed and porous metals with very high specific surface area can be fabricated.

研究分野：金属工学

キーワード：ポーラス金属 金属液体 脱成分 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属溶湯脱成分 (LMD: Liquid Metal Dealloying) は元素間の混合・不混合の性質に基づいて設計された脱成分現象であり、従来技術である水溶液中での腐食現象に基づいた脱成分現象では作製できなかった様々な金属のポーラス化を実現した。本技術に基づいてこれまで多くの卑金属・半金属のナノ・マイクロポーラス金属が開発され、それらを二次電池電極やキャパシタに応用することでこれらの蓄電デバイスの性能を飛躍的に向上した。本技術においてポアサイズ、ポロシティ、リガメント形態を目的に応じて自在に制御できれば、更なる蓄電性能の向上が見込まれる。この制御方法確立の為にこれまで実験もしくはシミュレーションを用いてポーラス構造形成・粗大化メカニズムを明らかにする取り組みがなされてきたが、その全容を解明するには至っていない。従って現在は金属溶湯中でポーラス構造がどのようなメカニズムで生成・発達しているのかを十分に理解できていないため、効率的にポーラス構造を制御する手段が確立していない。

2. 研究の目的

上記の背景に基づいて、本研究では LMD におけるポーラス構造形成メカニズムを実験とシミュレーションを相補的に利用して解明し、ポーラス構造制御方法を確立することを目的としている。実験では LMD を相変態、組織、組成、熱的分析を用いて解明し、シミュレーションでは固-液界面における組織形成・発達における原子拡散・局所構造、形態変化を分子動力学シミュレーションによって調査する。これらの結果を総括し「金属溶湯中でポーラス構造がどのようなメカニズムで形成しているのか」という学術的問いを解明しポーラス構造制御方法を確立する。

3. 研究の方法

(1) ポーラス構造発生段階解明

A_xNi_{100-x} 前駆合金 (但し、A はポーラス金属となる元素) を Mg 溶湯に浸漬してポーラス A が生じる系について調査した。前駆合金を溶製し、所定温度の Mg に浸漬する。脱成分反応が試料全体に及び前に試料を金属溶湯から取り出して、試料の未脱成分部分と脱成分部分の境界を得た。この境界部分にはポーラス構造発生段階の痕跡があると思われるので、この部分の組織観察を行い、ポーラス構造の発生段階における組織形態と組成変化、相変態の関係を調べた。

(2) ポーラス構造粗大化段階解明

金属溶湯脱成分時間を十分に長くすることで前駆合金は全て脱成分され、生成したリガメントは粗大化する。この粗大化挙動を熱力学的に解析することによって、粗大化過程を調べることができる。異なる組成の金属溶湯中におけるポーラス構造粗大化を比較することで、溶湯の物性 (融点、ポーラス金属との界面エネルギーや界面拡散挙動) の影響を調べ粗大化の支配因子を調べた。

(3) シミュレーション

上述した実験を MD シミュレーションによって解析する。プログラムには LAMMPS を用いて、原子間ポテンシャルには原子挿入法 (EAM: embedded atom method) を用いた。金属液体に浸漬された前駆合金およびポーラス金属のモデル (5 万原子以上) を用いて実験温度において保持し、生成組織、原子拡散、局所構造を調査し、組織発生・粗大化のメカニズムを検討した。

4. 研究成果

(1) LMD に及ぼす金属溶湯主成分の影響

ポーラス Nb の粗大化挙動

金属溶湯脱成分において、金属溶湯の物性がポーラス構造粗大化に及ぼす影響を実験的に調べた。Nb-Ni 合金から金属溶湯脱成分によって Ni を脱成分してポーラス Nb を作製し、これを標準試料とした。これを 1073K の純 Mg、純 Bi および Bi-Ni 合金浴に浸漬して、その粗大化挙動を比較した。その結果、純 Mg では粗大化が起こるのに対し、純 Bi ではほとんど粗大化が起こらないことが分かった。この原因は、Bi と Mg の融点や粘度の違いや Nb 固相と Bi 液相、Mg 液相との固液界面エネルギーの違いが一因であると考えている。また Bi に Ni を微量添加すると粗大化が顕著に加速する現象が見られた。Bi と Ni は大きな負の混合熱を有することから、Bi と Ni が混合しやすい傾向にあると考えられる。Bi 金属溶湯中に Ni 原子が存在する場合は Nb 固相表面原子は Ni との相互作用によって Nb 表面原子とバルクとの結合が弱められ、表面拡散が容易に起こり、粗大化が加速すると考えられる。

MD シミュレーションによるポーラス Ti の Mg 溶湯中における粗大化挙動調査

ポーラス金属が金属溶湯中で粗大化する挙動をシミュレーションによって明らかにするモデルとして、ポーラス Ti が Mg 溶湯中で粗大化する挙動を解明した。固相 Ti を Mg で挟み込んだサンドイッチ構造を作製し、温度を Mg の融点以上に加熱した。すると Ti 固相が Mg 液体に接す界

面においてTi 固相の影響を受けた Mg 原子がTi と同じ六方晶構造で配列した領域が数原子層存在することが分かった。このような固相的 Mg が界面に生成する現象は低温ほど顕著にあらわれた。粗大化はTi 原子がMg 液体とTi 固相の界面に沿って自己拡散することによって生じると考えられるので、Ti 固相表面が固体的 Mg と接している場合とランダムな液体 Mg と接する場合は拡散挙動に大きな違いがあると考えられる。シミュレーションでは固相的 Mg が存在している場合にはTi 表面原子の拡散の活性化エネルギーや振動数因子に変化が生じ粗大化速度を低下させている可能性を示唆していた。

ポーラス Fe 合金の粗大化挙動

リガメントサイズが同じポーラス Fe-Cr 合金を Mg、Mg-Ni、Pb 浴にそれぞれ同一温度、同一時間浸漬し、浸漬後のリガメントサイズを電子顕微鏡を用いて計測した結果、その粗大化速度は Pb、Mg-Ni、Mg の順に速くなることが分かった。なお、粗大化速度の時間依存性から、粗大化機構は全て固液界面に沿った表面拡散と推察された。MD シミュレーションを用いて Fe 合金固相をそれぞれの金属浴に浸漬した際の Fe 合金固相の表面原子の拡散挙動や金属浴への溶出挙動を調べると、Pb 浴中では Fe 原子が固相から頻繁に Pb 浴に溶出する様子が確認され、一方で Mg 浴中ではそのような挙動は見られなかった。Fe と Pb は相分離の関係にあり、Pb 中の Fe の溶解度は無視できるほど小さいことが報告されているが、MD シミュレーションで Fe 原子が Pb 金属浴中に頻繁に溶出する挙動が見られたということは、ポーラス Fe 合金固相の表面原子は Pb 金属浴の影響を強く受けていると考えられる。MD シミュレーションから算出した Pb 浴中での Fe の表面拡散の活性化エネルギーはが3つの金属浴中で最も小さくなっており、Pb 浴中では Fe 原子の下地バルクとの結合が弱められていることで、Fe 合金の表面原子の下地からの束縛が弱まり、Fe 原子がリガメントの表面を容易に拡散できるようになった結果、粗大化が他の金属浴に比べて早くなると推察している。

(2) LMD のポーラス金属生成および粗大化に及ぼすポーラス金属の結晶構造の影響

金属溶湯脱成分の従来研究では一部例外を除いて単成分や固溶体のポーラス金属作製が研究されてきた。一方で、原子が規則的に配列した金属間化合物のポーラス金属作製報告は殆どない。そこで LMD に及ぼすポーラス金属の結晶構造の影響を明らかにするために、ポーラス金属間化合物作製に取り組んだ。(Mo,Co)-Ni 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬することで Ni が Mg 溶湯に選択的に溶出してポーラス(Mo,Co)合金が生成した。前駆合金中の Mo と Co の比を6:7のモル比にすることで金属間化合物である Mo_6Co_7 相 (μ 相)のナノポーラス金属を作製することに成功した。 μ 相で構成されるナノポーラス金属は20 nm程度の非常に微細なリガメントを有しており比表面積が拡大された。このポーラス金属は高活性、高効率と耐久性を兼ね備えた水素発生電気化学反応触媒として応用できることを明らかにした。

μ 相のナノポーラス金属のリガメントは、発生段階である脱成分最前線(デアロイングフロント)において数ナノメートルと非常に微細な構造を有していることが分かった。また、通常は発生したポーラス構造は直ちに粗大化するが、 μ 相では粗大化が著しく抑えられていた。金属溶湯脱成分によって従来作製されてきたポーラス純金属や固溶体のリガメントサイズと比較すると、同一規格化温度で一桁以上微細になっており、この材料に特有のポーラス構造粗大化機構が存在していることが示唆された。MD シミュレーションを用いて μ 相リガメントとMg溶湯の界面におけるMoとCoの自己拡散係数を調べたところ、特にMoの拡散係数が低下していることが明らかになった。金属間化合物中は規則構造のため、原子拡散に制限が生じると考えられ、それによって拡散係数が低下したと考えられる。また μ 相は幾何学的に緻密な結晶構造を有しており、原子がより拡散しにくいことも微細化の要因の一つであると考えている。これまで金属溶湯脱成分ではリガメントの微細化手法として溶湯温度低下、脱成分時間の短縮、リガメントへの高融点金属微量添加が利用されてきたが、本研究によってリガメントが金属間化合物を形成することを利用した新たな微細化手法を考案した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kurabayashi Kota, Wada Takeshi, Kato Hidemi	4. 巻 230
2. 論文標題 Dissimilar Joining of Immiscible Fe-Mg using Solid Metal Dealloying	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115404 ~ 115404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2023.115404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Song Ruirui, Han Jiuwei, Okugawa Masayuki, Belosludov Rodion, Wada Takeshi, Jiang Jing, Wei Daixiu, Kudo Akira, Tian Yuan, Chen Mingwei, Kato Hidemi	4. 巻 13
2. 論文標題 Ultrafine nanoporous intermetallic catalysts by high-temperature liquid metal dealloying for electrochemical hydrogen production	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-32768-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Joo S.-H., Jeong Y.B., Wada T., Okulov I.V., Kato H.	4. 巻 106
2. 論文標題 Inhomogeneous dealloying kinetics along grain boundaries during liquid metal dealloying	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 41 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2021.07.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mokhtari Morgane, Le Bourlot Christophe, Adrien Jerome, Bonnin Anne, Ludwig Wolfgang, Geslin Pierre-Antoine, Wada Takeshi, Duchet-Rumeau Jannick, Kato Hidemi, Maire Eric	4. 巻 18
2. 論文標題 In situ observation of liquid metal dealloying and etching of porous FeCr by X-ray tomography and X-ray diffraction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 101125 ~ 101125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2021.101125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeong Yeon Beom, Wada Takeshi, Joo Soo-Hyun, Park Jeong-Min, Kim Hyoung Seop, Okulov Ilya Vladimirovich, Kim Ki Buem, Kato Hidemi	4. 巻 15
2. 論文標題 Hierarchical heterostructured FeCr-(Mg-Mg2Ni) composite with 3D interconnected and lamellar structures synthesized by liquid metal dealloying	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research and Technology	6. 最初と最後の頁 4573 ~ 4579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmrt.2021.10.080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeong Yeon Beom, Wada Takeshi, Joo Soo-Hyun, Park Jeong-Min, Moon Jongun, Kim Hyoung Seop, Okulov Ilya Vladimirovich, Park Sung Hyuk, Lee Jeong Hun, Kim Ki Buem, Kato Hidemi	4. 巻 225
2. 論文標題 Beyond strength-ductility trade-off: 3D interconnected heterostructured composites by liquid metal dealloying	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Composites Part B: Engineering	6. 最初と最後の頁 109266 ~ 109266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compositesb.2021.109266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 WADA Takeshi, KATO Hidemi	4. 巻 69
2. 論文標題 Development of Porous Metals by Liquid Metal Dealloying	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 27 ~ 33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.69.27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Mokhtari, T. Wada, C. Le Bourlot, J. Duchet-Rumeau, H. Kato, E. Maire, N. Mary	4. 巻 166
2. 論文標題 Corrosion resistance of porous ferritic stainless steel produced by liquid metal dealloying of Incoloy 800	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 108468-108468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.corsci.2020.108468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 W.-Y. Park, T. Wada, S.-H. Joo, H. Han, H. Kato	4. 巻 24
2. 論文標題 Novel hierarchical nanoporous graphene nanoplatelets with excellent rate capabilities produced via self-templating liquid metal dealloying	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 101120-101120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2020.101120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Mokhtari, C. Le Bourlot, J. Duchet-Rumeau, E. Godet, P.-A. Geslin, S. Dancette, T. Wada, H. Kato, E. Maire	4. 巻 22
2. 論文標題 Mechanical Properties of FeCr Based Composite Materials Elaborated by Liquid Metal Dealloying towards Bioapplication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 2000381-2000381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.202000381	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 仲田 玲、和田 武、加藤 秀実
2. 発表標題 金属溶湯脱成分法におけるポーラス金属のハイエントロピー化が粗大化反応に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和田武
2. 発表標題 Beating Thermal Coarsening in Nanoporous Materials via High-Entropy Design
3. 学会等名 LyonSE&N & ELyT workshop 2021 / JSPS Core to core 1st symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田 武
2. 発表標題 金属のポーラス化技術開発とその応用に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期講演大会(第170回) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Wada, H. Kato
2. 発表標題 Fabrication of porous metals by Liquid metal dealloying
3. 学会等名 Nanoporous Materials by Alloy Corrosion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ruirui Song, Jiuwei Han, Masayuki Okugawa, Takeshi Wada, Hidemi Kato
2. 発表標題 " Intermetallic Effect " on Ligament Coarsening during Liquid Metal Dealloying
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会(第169回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒岩 優太、和田 武、加藤 秀実
2. 発表標題 金属溶湯脱成分におけるポーラス構造粗大化の金属溶湯依存性解明
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会(第169回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒岩優太、和田武、加藤秀実
2. 発表標題 金属溶湯中におけるポーラス FeCr リガメント粗大化の溶湯成分依存性
3. 学会等名 第141回金属材料研究所講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Song, J. Han, M. Okugawa, T. Wada, H. Kato
2. 発表標題 Nanoporous Mo-M Alloys Fabricated by Liquid Metal Dealloying for Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysts
3. 学会等名 第141回金属材料研究所講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田武、加藤秀実
2. 発表標題 金属溶湯脱成分法を用いたポーラス金属粉末の開発
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会(第126回講演大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和田武
2. 発表標題 Preparation of nanoporous metals by liquid metal dealloying (LMD)
3. 学会等名 Summit of Materials Science and Technology 2020 (SMST 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和田武
2. 発表標題 金属溶湯脱成分によるポーラス金属作製と応用
3. 学会等名 第139回金属材料研究所講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村祐, 加藤秀実, 和田武, S. H. Joo
2. 発表標題 金属溶湯脱成分法による L10-FeNi 規則合金作製の試み
3. 学会等名 第139回金属材料研究所講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤俊太郎、和田武、加藤秀実
2. 発表標題 金属溶湯脱成分による階層構造ポーラス金属の作製と形態制御
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yeon Beom JEONG, Takeshi Wada, Soo-Hyun Joo, Ki Buem Kim, Jeong-Min Park, Hyoung Seop Kim, Hidemi Kato
2. 発表標題 Fabrication of High Strength Mg and FeCr Heterostructure Composite beyond Rule of Mixture
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金属部材の製造方法および金属部材	発明者 和田武、加藤秀実	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-140750	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 脱成分中に形成する無孔性粒子の低減方法	発明者 加藤 秀実、和田 武	権利者 ㈱東北テクノ アーチ、TPR株式 会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-164656	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	奥川 将行 (Okugawa Masayuki) (70847160)	大阪大学・大学院工学研究科・助教 (14401)	
研究 分 担 者	加藤 秀実 (Kato Hidemi) (80323096)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------