最近の研究

# 金属液体の中で形成する 共連続型ポーラス金属

#### 

#### 1. はじめに

脱成分法(脱合金化(dealloying)法やリーチング(leaching) 法とも呼ばれる)とは、合金から特定元素成分のみを選択的 に取り除く方法で,残存元素成分によるナノからマイクロメ ートルスケールの共連続型ポーラス体の自己組織化を伴う. 共連続型ポーラス体では、内部の気孔が気孔同士の連結を伝 って外部に繋がる形態をとるため、比表面積が大きく、物質 輸送性に優れることを特徴とする.これまで、合金成分間の イオン化傾向の差異に着目し、より卑な元素のみを酸やアル カリ水溶液中に選択溶出(脱成分)することによって,貴金 属<sup>(1)</sup>やFe<sup>(2)</sup>, Co<sup>(3)</sup>, Ni<sup>(4)</sup>等の鉄族元素のポーラス体が作製 されてきた. 例えば, Ni-Si 合金をアルカリ水溶液に浸漬し て Si 成分を選択溶出して得られるミクロポーラスニッケル はラネーニッケルとして知られ, 触媒として広く産業界に浸 透している. ラネーニッケルの開発は1920年代であり(4), それ以降、脱成分法を用いたポーラス金属の作製やその触媒 応用を目的とした研究が進められている.特に2005年以降, SCI対象学術雑誌に掲載される関連論文数("dealloying"を キーワードとして検索した結果に基づく)は年々急増を続け ており、現在、材料科学分野において最も注目度の高いトピ ックの一つに位置づけられる. 合金を酸・アルカリ水溶液に 浸漬するだけの簡単な工程は大きな魅力であるが、その作製 原理から、卑金属や半金属が残存成分となる組合せでは、反 応中にこれらが酸化してしまうため、"金属"として最終ポ ーラス体を得ることが出来なかった.2010年に我々の研究 グループは、1920年代以降、立ちはだかっていたこの制約 をブレークスルーする金属溶湯脱成分法を開発した(5).この 原理、作製例、ポーラス形態の制御法やポーラス合金への展 開は、既に、まてりあ第52巻(2013)に「最近の研究」<sup>(6)</sup>とし

て報告しているが,その開発の経緯は記述していない.この 方法は,1970年以降から今日にいたる約半世紀の長きに渡 り,東北大金研が世界の研究中心を担って進めるアモルファ ス・金属ガラスの研究からスピンオフしたものであり,その 発明やその後の発展の経過を共有すれば,新たな展開を狙う 他の材料研究分野にも参考に成り得ると考え,本記事を執筆 することにした.従って本記事は,金属ガラスで始まって, これと一見脈絡のないポーラス金属で結ばれる.

# 2. 高比強度マグネシウム基金属ガラスとその脆性改 善を目的とした複合材料設計

金属ガラスは、共晶系金属液体を急冷凝固することによっ て得られる非晶質合金であり、これを室温から加熱した際に は、融点の50~60%程度の温度域で"水飴状"の過冷却液 体に変化することが特筆すべき性質である. 金属ガラスは, その非晶質構造に起因して、一般に、高強度、低ヤング率を あわせ持ち,約2%前後の高い弾性限を有する"強くてしな やか"な材料と言えるが、その靭性は合金に依存して大きく 変化する<sup>(7)</sup>. この中で,マグネシウム(Mg)を主成分とした 金属ガラス(例えば Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub> at %<sup>(8)</sup>)は, 圧縮破壊強度 850 MPa, ヤング率 55 GPa, 比重3.7程度であるため, 比強 度は~2.3×10<sup>5</sup> Nm/kg となって AZ91~1.4×10<sup>5</sup> Nm/kg 等 の商用高比強度合金と比較しても更に高い. しかしながら, 靭性は1~2 MPa m<sup>1/2</sup>と脆性セラミックス程度の値に留ま る. 金属ガラスのこの弱点を克服するためには, 第二相粒子 を分散する複合材料化が有効であり、これは、セラミックス の脆性改善に複合材料化のアプローチが用いられることと同 様と理解できる.マグネシウム基金属ガラスの魅力である高 比強度を損ねずに複合材料化するには、第二相粒子も高比強 度に優れる材料であることが望まれる. そこで、母相には、

<sup>\*</sup> 東北大学金属材料研究所:1)教授 2)准教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Bicontinuous Porous Metals by Dealloying in Metallic Melts; Hidemi Kato and Takeshi Wada (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai) Keywords: *porous metal, dealloying, leaching, bicontinuous structure* 

<sup>2016</sup>年7月6日受理[doi:10.2320/materia.55.519]

Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub>よりもバルクガラス形成能の高い Mg<sub>61</sub>Cu<sub>28</sub>Gd<sub>11</sub> 金属ガラスを,また,第二相にはチタンを選 択した.次なるステップとして、どのような方法でガラス母 相内にチタン粒子を分散させるかを考えなければならない. Mg61Cu28Gd11 組成の溶湯にチタン粒子を直接振り掛け、こ れが溶湯内部に分散するのを待ってから、銅鋳型などに噴射 し急冷を施す"直接添加分散法"が、最も簡便であろう.し かし,この方法では,表面酸化被膜を有して比表面積の大き な金属粉末は、金属溶湯に濡れにくく分散しにくいこと、更 に,酸化被膜が介在するために母相と分散粒子間に強固な結 合力が得られない等の欠点がある. そこで、マグネシウム、 銅、ガドリニウム、チタンを溶解法で混ぜ合わせる過程にお いて, Mg<sub>61</sub>Cu<sub>28</sub>Gd<sub>11</sub> 組成溶湯中にチタン粒子が析出分散す る"その場反応分散法"を考案することにした.この方法な らば、チタン粒子表面は大気に触れないため酸化されず清浄 であり、母相と分散粒子間に強固な結合が期待できる. ただ し、このその場反応析出法はメリットが大きい分、都合の良 い反応を設計しなければならず、直接添加法と比較して一般 にその考案の難易度は高い.

## Mg-Cu-Gd 系金属ガラス母相中にチタン粒子が その場析出分散するプロセス設計<sup>(9)</sup>

金属ガラスは共晶系合金の共晶点近傍の組成域で得られ る. 共晶合金の構成原子間の混合熱は負で, 混ざった状態が エネルギー的に安定であり、特に、その共晶点近傍の組成域 では、固溶体や化合物が初晶として析出するための駆動力が 得られ難いため、液体状態がより低温域まで安定化する. そ して遂には,大きな組成変動を伴う大規模な原子拡散によっ て相分離が進行し、共晶系特有のラメラー組織に凝固する. この合金液体を急冷した場合、原子拡散が著しく抑制される ため、液体は相分離する時間的猶予が与えられずに、液体構 造に由来した非晶質固体に凍結しやすい. Mg<sub>61</sub>Cu<sub>28</sub>Gd<sub>11</sub>ガ ラス形成合金において各成分元素間の混合熱<sup>(10)</sup>は、△H<sub>mix</sub>= -3kJ/mol (Mg-Cu間), -6kJ/mol (Mg-Gd間), およ び, -22 kJ/mol (Cu-Gd 間)となり, いずれも負であるこ とが確認される.分散材料であるチタンと、母相金属ガラス の構成元素であるマグネシウム、銅、およびガドリニウムと の混合熱は、 $\Delta H_{\text{mix}} = +16 \text{ kJ/mol} (\text{Ti-Mg 間}), +15 \text{ kJ/mol}$ mol (Ti-Gd間), および, -9kJ/mol (Ti-Cu間)であるこ とから, チタンは, 銅とは混合し易い一方で, マグネシウム とガドリニウムとは混ざり難い性質を持つことがわかる.従 って,マグネシウム,銅,ガドリニウム,および,チタンを 一度に溶解して均質に混ぜようとしても、簡単には混ざら ず、チタンのその場反応析出を演出することは難しいと考 え,次のような工夫を思い立った.

- (i) チタンと銅成分を予めアーク溶解で合金化し、これを プリアロイとする
- (ii) Ti-Cu プリアロイと残りのマグネシウム、および、ガ ドリニウムを高周波溶解で合金化して、母合金とする
- (iii) 母合金を粉砕し、銅鋳型鋳造法で急冷凝固を施す

Ti-Cu プリアロイでは、その平衡状態図から固溶体や化合物の形成が予想される.このプリアロイを残りのマグネシウムおよびガドリニウムと合金化する(ii)の過程において、プリアロイ中の固溶体または化合物から銅成分のみが選択溶出して Mg-Cu-Gd 系バルク金属ガラス合金溶湯を形成し、混ざり難くく残存すべきチタンがその場反応析出して溶湯中に分散するというストーリーを期待したのである.

#### 4. 作製·評価結果<sup>(9)</sup>

Ti-Cu プリアロイを、マグネシウムおよびガドリニウム と溶解して混ぜ合わせる構想を(ii)に記したが、実は、これ をもっと単純化することが出来た.当初のチタン、銅に加え て、後から加えるはずのガドリニウムも一緒にアーク溶解し て得られたプリアロイは、図1(a)に示したX線回折図形か ら所望のTi<sub>2</sub>Cu相に加えて二種類のCu-Gd相(Cu<sub>2</sub>Gd& Cu<sub>7</sub>Gd<sub>2</sub>)より成り立つことが分かった.この合金の断面研磨 面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1(b)、また、この合 金を硝酸水溶液に浸漬することによってCu-Gd相を取り除 いて得られたTi<sub>2</sub>Cu相の外観SEM写真を図1(c)にそれぞ れ示した.このプリアロイをマグネシウムと混ぜ合わせれば、 Ti<sub>2</sub>Cu からは銅のみがマグネシウム溶湯中に溶出し、二種類 のCu-Gd相は全てマグネシウム溶湯中に溶出し、二種類 のCu-Gd 相は全てマグネシウム溶湯に溶けることによって、 結局、Mg-Cu-Gd系金属ガラス合金溶湯中に残存するチタ ンの分散が期待できる.この反応の概念図を図2にまとめた.

この三元系プリアロイをマグネシウムと高周波溶解した後 に徐冷して得られた母合金のX線回折図形を図3(a)に示 し,その断面研磨面のSEM写真を図3(b)に,更に,この 視野に対応するチタンと銅の濃度マッピングを図3(c)と(d) にそれぞれ示した.Mg-Cu-Gd系には準安定相が多く存在 するため,X線回折図形中の回折ピークの多くは同定でき なかったが,Ti相の回折ピークを同定することが出来た. SEM写真からも,母相中にチタン粒子が存在することが確 認され,EDSによる濃度マッピングから,そのチタン粒子 の中に銅成分は殆ど含まれないことが分かった.プリアロイ 中のTi<sub>2</sub>Cuに存在した銅は,マグネシウム,ガドリニウム 合金液体中に溶出してMg-Cu-Gd合金液体を形成し,その 中に残存したチタンが実際に析出分散してくれたのである.

この母合金を不活性アルゴン雰囲気中で再溶解し,今度は, 2×2×50 mm<sup>3</sup>の角棒状銅製型中に鋳込んで急速凝固を施し た.得られた試料のX線回折図形を図4(a)に,断面研磨面 のSEM写真を図4(b)に,更に,得られた試料を硝酸水溶 液に浸漬してMg-Cu-Gd系合金母相を取り除いて得られた Ti相の外観SEM写真を図4(c)にそれぞれ示した.徐冷し て得られた母合金のX線回折図形(図3(a))とは大きく異な り,急冷を施して得られた試料のX線回折図形は,非晶質 相の存在を示すブロードなハロー図形と, $\alpha$ -Ti相の回折ピ ークのみで成立つことがわかった.つまり図4(b)におい て,母相はMg-Cu-Gd系金属ガラスであり,分散粒子がチ タンであることが確認された.図5は作製したチタン粒子分 散 Mg-Cu-Gd系バルク金属ガラス複合材料の三点曲げ試験



図1 アーク溶製した Ti-Cu-Gd 系プリアロイの X 線回折図形 (a),断面研磨面の SEM 像(b),および,Ti<sub>2</sub>Cu 分散物の外観 SEM 像(c)<sup>(9)</sup>.



する反応設計の概念図<sup>(9)</sup>.

時の応力-ひずみ曲線を、Mg-Cu-Gd 系単相バルク金属ガラ スと比較して示している. この Mg-Cu-Gd 系金属ガラスが 本来発揮する破壊強度は~850 MPa<sup>(8)</sup>と報告されていること から、Mg-Cu-Gd 系金属ガラスの三点曲げ破断強度が、そ の低い靭性を反映して、217 MPa (26%)程度に留まったこ とが分かる.これに対して、Ti-Cu-Gd 系プリアロイ作製時 に急冷(Rapid Cooling, RC)を施すことによって Ti<sub>2</sub>Cu 析出 粒子を微細化し、これに由来する  $\alpha$ -Ti 粒子の微細化分散に 成功した複合材料(=Using RC prealloy)の破断強度は~387



図3 Ti-Cu-Gd プリアロイをマグネシウムと高周波溶解した 後に炉冷して得られた母合金のX線回折図形(a), SEM像(b) および対応するTi(c)とCu(d)の濃度分布<sup>(9)</sup>.



図4 母合金を用いて銅鋳型鋳造により得られた複合材料(3× 3×40 mm<sup>3</sup>)のX線回折図形(a),断面SEM像(b),および, 金属ガラス母相を硝酸水溶液で除去して得られたα-Ti分散粒 子のSEM像(c)<sup>(9)</sup>.



図5  $\alpha$ -Ti 粒子分散 Mg-Cu-Gd 系バルク金属ガラスの三点曲 げ応力ひずみ線図.ただし、金属ガラス単相比較材(a)、徐冷 した Ti-Cu-Gd 系プリアロイを用いて作製した複合材料(Using SC prealloy)(b)、および、急冷した Ti-Cu-Gd 系プリアロ イを用いて作製した複合材料(Using RC prealloy)(c)<sup>(9)</sup>.

MPa (46%)まで拡大しており、微細分散物との複合効果に よって機械的性質が著しく改善することが明らかになった.

## 5. 金属液体中で生じた脱成分反応の認識,その原理 の考察と検証

この脆性マグネシウム基金属ガラスの複合材料化による靭 性改善という当初の目的は達成された. ここから, ポーラス 金属という全く異分野に大きく飛躍することになるが,その 切掛けとなった実験結果を既に示したことにお気づきであろ うか? 図4(c)に示したチタン粒子は、図1(c)に示したプ リアロイ中のTi<sub>2</sub>Cu粒子に由来することは、チタンを含有 する相がこの相のみであったことから明白であるが、母合 金、または、最終金属ガラス複合材料中では、ポーラス体へ と形態が大きく変化しており, 更に, このポーラス形態が, 例えば図6に示す酸水溶液中での脱成分反応を利用して著者 らが作製したポーラス金の形態に酷似していることに気が付 いたのである.これらの事実から、マグネシウム合金中にチ タンをその場反応分散させるために考えた工程が、実は金属 溶湯中で生じる脱成分工程であって、残存成分のポーラス化 を伴っていたと推察するに至った、金属溶湯中での脱成分原 理はおおよそにおいては次のように理解し、反応設計の指針 を立てるに至った.

(1) 金属浴中での脱成分原理(まてりあ52(2013)395<sup>(6)</sup>より抜粋)

脱成分反応を設計することは、合金中から特定元素を選択 溶出する反応を設計することに他ならないが、金属浴中にお いてはこの溶出がイオン化によらないためにイオン化傾向を 反応設計の指標にすることができない、そこで、"物質の混 合"に立ち返って考えることにした、今、二つの物質を混合 する場合、その自由エネルギーの変化は $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ (混合熱 $\Delta H_{mix}$ ,混合エントロピー $\Delta S_{mix}$ および絶対 温度T)である、なお、本稿では、以下で単に温度と呼ぶこ とにする、通常、二つの物質を混合することによってエント ロピーが増大する( $\Delta S_{mix} > 0$ )ので、混合熱が負( $\Delta H_{mix} < 0$ ) であれば $\Delta G_{mix} < 0$ となって混合反応はエネルギー的に容易



図6 Au<sub>30</sub>Ag<sub>70</sub>(at%)合金を70℃の硝酸水溶液中で脱成分処理 して得られた共連続型ポーラス金.

(自発的に)に進行する.一方,混合熱が正( $\Delta H_{mix} > 0$ )であ る場合は、自由エネルギー変化の正負はエンタルピー項とエ ントロピー項の大小を決める温度に依存し、仮に低い温度に 適切に制御すれば水と油の関係のように物質の混合反応を避 けることができる. 今, 元素 A および B によって構成され る前駆体合金(固体)を、元素Cによる金属浴に浸漬し、B 成分のみを選択溶出させ,かつ, A 成分を残留させる脱成 分反応を考えるとする. この反応においても水溶液中での脱 成分過程と同様の機構が再現されるならば、図7に示すよう な, B 成分原子(橙色)の溶出に伴う A 成分原子(黄緑色)の 表面拡散を経て、C成分(桃色)浴中でのA成分のポーラス 構造形成が期待できる. A-B 成分間相互作用や温度の影響 があるため必要十分な条件とはならないが,溶出成分 B と 浴成分C間の混合熱は負であって,残存成分Aと浴成分C 間の混合熱が正となる成分を選び浴温度を適切に調節すれ ば、これに浸漬した A-B 合金から B 成分のみが選択溶出し てA成分が残存する反応を冶金学的に設計できると考えた. A-B 成分間は混和して前駆体合金を形成することからこれ らの混合熱は負であるため,結局,脱成分反応を引き起こす 成分A, BおよびC間には図8に示すような "混合熱の三 角関係"が成り立たなければならない. 混合熱は一般的には 温度および組成の一次および多次関数で表現されるため、本 来はこれらを考慮して厳密に導出すべき値である.しかし, 周期表中にある多数の元素から A-B-C の組み合わせを検討 する作業においては、より簡便に候補となり得る元素を選定 したいところである. 各元素間の混合熱は, 遷移金属同士ま たは遷移金属と半金属の組合せなら Cohesion in Metals (F. R. Boer and D. G. Perrifor: Elsevier Science Publishers)<sup>(11)</sup> 中の表から Miedema モデルを用いて算出された近似値を直 接得ることができる. それ以外の元素の組合せではこの



図7 金属浴中での脱成分反応によるポーラス構造の形成過程 を示す模式図(黄緑色原子は残存成分A, 橙色原子は選択溶出 成分B, および, 桃色領域は成分Cによる金属浴を表し,代 表して数個を桃色原子として示した).



図8 脱成分反応を生じる"混合熱の三角関係"(A:残存成分, B:選択溶出成分, C:浴成分).

Miedemaモデルを用いて算出しなければならないが,竹内 らが金属ガラス合金設計の指標となる二元系元素間混合熱を 簡便に把握するためにその近似計算値を表にまとめてい る<sup>(10)</sup>(ただしこの表において半金属が含まれる場合は,半金 属状態から金属状態に遷移するのに必要な遷移熱の半分 (1:1の組成比を想定)だけ小さい値を記している).ここで は,この混合熱表中の値を指標として候補を絞り込み,更に, A-B および B-C 成分が混和し,かつ,A-C 成分が分離し得 ることをそれぞれの平衡状態図によって確かめる設計方針と した.

金属溶湯中において、従来の水溶液中と同様の脱成分反応 が進行している可能性を知り、上記の原理を想定しつつ、初 めに行った検証実験は、チタン粒子分散 Mg-Cu-Gd 系金属 ガラスの複合材料を作製した工程からガドリニウムを除いて 単純化し、A=Ti, B=CuおよびC=Mg, つまり、Ti-Cu 系前駆合金を Mg 浴中に浸漬して、Cu 成分のみを Mg 浴中 に選択的に溶出させて残存チタン成分のポーラス体を作製す るというものであり、実際に、これに成功した(5).更に、こ の原理の普遍性を検証するために、チタン以外の卑金属元素 や半金属である鉄(12),クロム(12),モリブデン(13),ジルコ ニウム<sup>(13)</sup>,バナジウム<sup>(13)</sup>,シリコン<sup>(14)</sup>でも同様に作製が 可能であることを示した.次に,残存成分が複数種類,つま り、ポーラス合金の作製にも適用可能かを検証するために、 ベータ型である Ti-Cr-Zr 合金<sup>(15)</sup>, Ni-Cr<sup>(16)</sup>およびフェライ ト系ステンレスの Fe-Cr<sup>(12)</sup>合金でも作製が可能であること を示した. 図9に作製した Ti-Cr-Zr, Ni-Cr および Fe-Cr ポーラス合金の SEM 像とそれぞれのレシピを示した. ま た、脱成分反応や、リガメント成長を調査し、これを速度論 的に解析することによって、その機構を考察した(17).ここ までの結果の詳細は、最初のまてりあ記事(6)中にまとめて記 述している.この記事から三年が過ぎて、本研究にも種々の 発展があった.本記事では、それまで作製が困難であったポ ーラス卑・半金属の作製が可能になって、応用分野にどのよ うな発展をもたらしたかを紹介すべく、ニオブ、およびシリ コンのポーラス化とこれを用いた蓄電デバイスの性能改善に ついてそれぞれ簡単に述べる. これらの研究の詳細について は、各々に示した引用文献を参考にされたい.

### 6. 共連続型ポーラスニオブの作製とその電解コンデ ンサへの応用<sup>(18)-(20)</sup>

タンタル電解コンデンサは、アルミ電解コンデンサよりも 体積比容量が大きく小型化が可能であり、周波数特性にも優 れるため、多くのモバイル機器に用いられる.しかし、タン タルは、希少性が高く高価である.同族のニオブは、タンタ ルに比して埋蔵量が多く安価であり、比重は約半分で軽く、 かつ、その酸化物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の比誘電率( $\epsilon_r$ =41)<sup>(21)</sup>は、タンタ ル酸化物 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>( $\epsilon_r$ =23~27)よりも大きいことから、タンタ ルの代替材料として期待されている.電解コンデンサの静電 容量は、誘電体の比表面積に比例することから、リガメント が小さく比表面積が大きいポーラスニオブの開発が容量改善



図 9 金属溶湯脱成分法によって作製した共連続型ポーラス合 金の SEM 写真とその作製金属組合せ(ベータチタン合金(Ti-Zr-Cr)(a),フェライト系ステンレス(Fe-Cr)(b)およびニクロ ム合金(Ni-Cr)).

の鍵になる.現在のポーラスタンタルは、微粉末を焼結して 作製するが、この焼結過程においてリガメント成長が進行 し、比表面積が損なわれてしまう<sup>(22)</sup>.そこで、金属溶湯脱 成分法によって大比表面積を有するポーラスニオブを作製 し、これを用いたニオブ電解コンデンサの開発を目指した. ポーラスニオブを形成する脱成分反応設計を混合熱<sup>(10)</sup>の関 係に従って考える.まず、ニオブと正の混合熱を有し、相分 離する金属溶湯成分を探査すると、マグネシウム ( $\Delta H_{\rm mix,Nb-Mg}$ =+32 kJ/mol)がこれに該当することが分かっ た.ニオブにもマグネシウムにもに混和する元素としてニッ ケル( $\Delta H_{\rm mix,Nb-Ni}$ =-30 kJ/mol および $\Delta H_{\rm mix,Nb-Mg}$ =-4 kJ/ mol)を用いることにした.前駆体とする Nb-Ni 二元系は 33 ~78 at%Nb の組成域において金属ガラス化が可能であるこ



図10 Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub>(at%)前駆合金を1123 K の Mg 溶湯中で,60 s (a),300 s (b),600 s (c),900 s (d)および 1200 s (e)の脱成 分処理をして得られた共連続型ポーラスニオブの SEM 像と,平均リガメントサイズの脱成分時間依存性(f)<sup>(19)</sup>.

とが知られており、単ロール液体急冷法によって長尺リボン 状金属ガラスを容易に作製することが出来る<sup>(23)</sup>.本実験で は、10 mm 幅、70 µm 厚さの Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub> (at%) 金属ガラスリ ボンを作製し、これを短冊状に切断して前駆体とした.この 前駆体を1123Kのマグネシウム溶湯中に60,300,600,900, 1200秒間浸漬して脱成分反応を施した後に引き上げ、試料 に付着した Mg-Ni 相を硝酸水溶液中で除去した.この試料 の SEM 写真を図10(a)-(e)に示す.得られた試料は共連続 型のポーラス体を有しており、そのX線回折図形(本稿では 示さない)から、予想通りのbcc-Nb であることが判明し た.ポーラス体を形成するリガメントサイズ(L)の脱成分時 間(t)依存性を図10(f)に示した. これより, リガメントサイ ズは, L<sup>4.07</sup>∝tに則って脱成分時間とともに成長することが 分かった.ポーラス体の比表面積は、リガメントサイズの増 大とともに減少するので、静電比容量の大きな電解コンデン サを作るためには, 脱成分時間が短い程良いことが分かる が,一方で,厚さ70µmのNb40Ni60前駆体において,マグ ネシウム溶湯と接する表面から生じた脱成分反応が中心部に 到達してニッケルの溶出が過不足なく完了するまでには一定 の時間が掛かり、これより時間が短い場合は、未反応の Nb-Ni 相が内部に残留し、逆に、これよりも長い場合は、 未反応部は無くなるが、不本意なリガメント成長を許すこと になる.図11は、1173 K、1123 K、1073 K および 1023 K のマグネシウム溶湯中での脱成分処理時間の増大に伴うリガ メントの成長挙動を実線で示し、70 µm 厚さの Nb40Ni60 前



図11 Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub>(at%)前駆合金をマグネシウム溶湯中で脱成分 処理して得られる共連続型ポーラスニオブの脱成分時間とリガ メントサイズの関係(実線:1023 K, 1073 K, 1123 K および 1173 K)と70  $\mu$ m 厚さの Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub>(at%)前駆合金に過不足なく 脱成分処理を施すのに必要な浸漬時間と温度の関係(点線)<sup>(19)</sup>.

駆体の脱成分反応が内部まで過不足なく完了する時間の温度 依存性を点線で示した.よって,この点線と実線の交点座標 から,各脱成分温度で,70 µm 厚さの前駆体が過不足なく 反応する時間と、その時のリガメントサイズを知ることが出 来る. これより,低温で脱成分を施した方が,リガメントの 成長を抑えて、より大きな比表面積が得られることが分かる. 1023 K 以下では脱成分反応が進行しなかったことから,70 μm 厚さの Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub> 前駆体をマグネシウム溶湯中で脱成分 処理する場合の最小リガメントサイズは 137 nm であること が分かった.このポーラスニオブを333K,0.5 vol%リン酸 水溶液中で、電位16Vによって7時間の陽極酸化処理を施 すことにより、約50 nmのNb2O5 非晶質表面酸化被膜が生 成した.図12に1123Kの脱成分温度で作製し、陽極酸化処 理を施したポーラスニオブの TEM 写真と XPS スペクトル を示した. この陽極酸化を施したポーラスニオブ(1023 K で 作製)の重量比静電容量は、22 vol%硫酸水溶液中で LCR メ ータ(1V, 120 Hz)を用いて 0.65 FV/g と測定された. ただ しこの値は、表面陽極酸化被膜を含むポーラスニオブの重さ で規格化した重量比静電容量である. それまで引用文献で報 告されているニオブ電解コンデンサは 0.2 FV/g 程度である ことから<sup>(24)</sup>,金属溶湯脱成分法を用いることによって、約 3.3倍の重量比静電容量を発生するポーラスニオブの開発に 成功した.ニオブ電解コンデンサの更なる小型化と大幅な低 コスト化に繋がる成果として注目されている.

## 共連続型ポーラスシリコンの開発とそのリチウム イオン蓄電池への応用<sup>(14)(25)</sup>

省エネルギー促進の目的から,ハイブリッド自動車,プラ グイン・ハイブリッド自動車,および,電気自動車が実用化 され,これらの駆動用電源として用いられるリチウムイオン 蓄電池(以降,LIBとする)の高出力・大容量化が望まれて いる.LIBの性能は電極材料に大きく依存し,そのうち負 極活物質としては,現在,黒鉛が使用されているが,その容



図12 Nb<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub>(at%)前駆合金を1123 K のマグネシウム溶湯 中で脱成分処理して得られたポーラスニオブ(a 左)と,これに リン酸水溶液中で陽極酸化した試料(a 右)の外観写真と,その TEM 像(b),その表面(c)と内部(d)からの電子線回折図形, および,表面から得られた XPS スペクトル(e)<sup>(19)</sup>.

量(~370 mAh/g)は理論限界値に到達している.これ以上 の高エネルギー密度化を目指すには,安定したサイクル特性 を示す新たな高比容量負極材料の開発が急務である.リチウ ムと合金化し,これを挿入・離脱し得る諸元素の中で,炭素 系材料の10倍以上の理論容量(約4000 mAh/g)をもつシリコ ンが次世代負極材料の最有力候補として注目されてきた.と ころがシリコンはリチウムの挿入に伴って最大約 3-4 倍に まで体積が膨張して自壊・集電体から剥離すること<sup>(26)</sup>が原 因となって,シリコンを用いた LIB のサイクル特性が著し く低いことが報告されている.リチウムの挿入に伴うシリコ ンの破壊挙動にはサイズ依存性があり,直径 300 nm 以下の ワイヤ<sup>(27)</sup>や 150 nm 以下の微粒子であれば自壊しないこと が示された<sup>(28)</sup>.そこで,LIB の負極活物質にシリコンを用 いて,高容量,高充放電速度および高サイクル特性を両立す



図13 共連続型ポーラスシリコンのリチウム化に伴う体積膨張 が気孔により緩和される機構を示す模式図(リガメントは nm オーダー) Reprinted with permission from {T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., **14**(2014), 4505–4510}. Copyright {2014} American Chemical Society.

るためには、シリコンは微粒子を構造単位とし、電解質と接触する表面積が大きく、かつ、リチウム化に伴う体積膨張や これに伴うひずみを緩和する適度な空間を内包する構造、つ まり、図13に模式的に示したオープンセル型ポーラス構造が 理想的形状の一つであるという発想に至った.

残存成分 A=Si として、図 8 を満たす溶出成分 B,およ び、金属浴成分 C の候補となる元素を決定する.半金属 Si-Bi 間の混合熱が+15 kJ/mol となってビスマスはシリコンと 分離するので金属浴成分 C 候補となり、残存成分 A=Si お よび金属浴成分 C=Bi の両元素と混合熱が負になる溶出元 素 B=Mg(Si-Mg 間が-9 kJ/mol,かつ,Bi-Mg 間が-10 kJ/mol)(竹内らによる論文中の混合熱表では、シリコンの 半金属/金属間遷移熱+34 kJ/mol の半分(Si:Bi=1:1を想 定)の 17 kJ/mol 分だけ小さい-2 kJ/mol で記されている) とすれば、"混合熱の三角関係"を満足する<sup>(10)</sup>.図14に示し た二元系平衡状態図より Si-Bi 系は分離型、Si-Mg 系およ び Mg-Bi 系が混和型であることが確認できる<sup>(29)</sup>.

これに基づいて, Mg と Si の唯一の金属間化合物である の Mg<sub>2</sub>Si を主相とする Mg<sub>72</sub>Si<sub>28</sub> 合金を前駆体とした.この 前駆体を850℃のビスマス溶湯に30分間浸漬して,マグネシ ウム成分のみをビスマス溶湯内に選択的に溶出させる脱成分 処理を施した.続いて,得られた試料を硝酸水溶液中に浸漬 することにより,シリコン以外の成分を除去し,これを純水 洗浄・乾燥を施すことによってポーラスシリコン粉末の作製 に成功した.得られたシリコン粉末の観察像を図15(a)-(c) にそれぞれ示す.得られたシリコン粉末は黒みがかった茶褐 色で,拡大した走査型(b),および,透過型(c)電子顕微鏡 像から,約100~1000 nm 程の微細なシリコン粒子が部分結 合した多孔質構造を有することがわかった.また,水銀圧入 法によって,平均気孔径約400 nm,気孔体積率約60%およ び比表面積 7.6 m<sup>2</sup>/g であることがわかった.

開発したポーラスシリコン粉末を活物質に用いた LIB 電 極を試作し,定電流,および,定容量充放電における特性を 評価し,市販のナノシリコン粒子(粒子径~100 nm)を用いて 同様に作製したハーフセルの特性と比較した.定電流充放電



図14 二元系平衡状態図(分離型(Si-Bi系)(a), 混和型(Bi-Mg系)(b), および, (Mg-Si系)(c))<sup>(30)</sup>.



図15 金属溶湯脱成分法を用いて作製した共連続型ポーラスシ リコン粉末の外観写真(a),表面 SEM 像(b),および,TEM 像(挿入図は Si 単相を示す電子線回折図形)(c) Reprinted with permission from {T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., **14**(2014), 4505– 4510}. Copyright {2014} American Chemical Society.



図16 開発した共連続型ポーラスシリコン粉末(=bulk 3DNP-Si)を活物質に用いて作製した2032型コイン状ハーフセルの定電流充放電試験結果(a),および,2000 mAh/g-Si と 1000 mAh/g-Si で行った定容量充放電試験結果(b)(ただし,定電流 モードは 0.5C で行い,2000 mAh/g-Si の定容量モードは 1C で,また,1000 mAh/g-Si の定容量モードでは721回まで 1C とし,その後,2C に変更した.また,それぞれの挿入図は,市販のナノSi 粒子を用いて同様に作製したハーフセルの結果を比較のため示している) Reprinted with permission from {T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., 14(2014), 4505–4510}. Copyright {2014} American Chemical Society.



図17 開発した共連続型ポーラスシリコン粉末を用いて作製した2023型コイン状ハーフセルの定電流充放電試験におけるレート特性.

試験は、電位窓を 0~1.0 V として C/2 の電流で行った. そ の結果を図16(a)に示す.金属溶湯脱成分法で作製したポー ラスシリコン粉末を用いた場合は、従来の黒鉛電極よりも約 10倍大きい 3600 mAh/g まで充放電が可能であり、この値 は、市販のナノシリコン粒子を用いた場合の1700 mAh/g よりも大きく、かつ、サイクル数の増加に伴う容量劣化も緩 やかで、150回の充放電サイクル後も2000 mAh/g(従来の炭 素系の5.4倍の容量)超を維持することがわかった.一方,定 容量充放電試験は、電位窓を 0~1.0 V として 1C の電流で、 2000または1000mAh/gの定容量まで充放電を繰り返し た. その結果を図16(b)に示した. 容量を 2000 mAh/g と設 定した試験では、ポーラスシリコン粉末を用いた場合は220 サイクルまで性能を維持したが、ナノシリコン粒子を用いた 場合は一度も2000 mAh/gまで充電することができなかっ た. 容量を1000 mAh/g(従来の炭素系の2.7倍の容量)と設 定した試験では、ナノシリコン粒子を用いた場合は、約50 サイクルまでしか性能を維持出来なかったのに対し、ポーラ スシリコン粉末を用いた場合は、途中721サイクル以降から 充電速度を 2C に速めたにも拘わらず, 1500 サイクル超まで

可逆的に性能を維持することがわかった.また,充電速度は 図17に示すように少なくとも 4C まで速めても充電できるこ とを確認した. これはポーラスシリコンが大比表面積を有す ることに加え、その作製方法に起因した金属不純物が残留す ることによるドープ効果によって良好な電導性を有すること に起因すると考えられる.

#### 8. ま لح め

脱成分法を用いたポーラス金属の開発とその実用化研究 は,近年,益々活発化し,注目を浴びている.元素間のイオ ン化傾向の差異に基づく従来の水溶液を媒体に用いた脱成分 法は、貴金属や鉄族元素のみのポーラス化に留まったが、最 近、東北大学金属材料研究所が行っているアモルファス・金 属ガラスの長年の研究からスピンオフする形で、金属溶湯を 媒体に用いた新たな"金属溶湯脱成分法"を開発し、卑・半 金属においても広く共連続構造を有するポーラス体の作製を 可能にした.この方法は,前駆合金塊を金属溶湯に浸漬し て、大量のナノ〜ミクロン構造体を得るトップダウン的製造 法であり実用量産性に優れる. その反応・形成原理を明らか にする基礎研究は始まったばかりであり、実験・計算の両面 から進めている.一方,本方法で開発されるポーラス金属 は,活物質・集電体等の電極材料,触媒またはその担持体, および、フィルター材として種々のエネルギーデバイスの性 能を大きく改善することが分かり、その応用研究も関連企業 や研究機関と共に着々と進められている.

本報を執筆するにあたり, 東北大学金属材料研究所 竹内 章特任教授に貴重なご意見を頂いた.この場を借りて謝意を 表する. また本報は、日本学術振興会科研費補助金・基盤研 究(A)(研究課題番号:25246009,代表:加藤秀実),東北 大学金属材料研究所・平成26年度低炭素社会基盤材料研究 事業助成研究(現在,同所・先端エネルギー材料理工共創研 究センターの研究テーマとして継続),および,古河電工㈱ (ポーラスシリコン)との産学共同研究として得られた研究成 果に基づいてまとめられた.

#### 文 献

- (1) A. J. Forty: Nature, 282(1979), 597-598.
- (2) M. Khaidar, C. Allibert, J. Driole and P. Germi: Mat. Res. Bull., 17(1982), 329-337.
- (3) K. Hotta and T. Kubomatsu: Bull. Chem. Soc. Japan, 45 (1972), 3118-3121.
- (4) M. Raney: US Patent 1628190, (1927).
- (5) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue and H. Kato: Mater. Lett., 65 (2011), 1076-1078.
- (6) 加藤秀実,和田 武,津田雅史:まてりあ,52(2013), 395-403.

- (7) M. F. Ashby and A. L. Greer: Scr. Mater., 54(2006), 321–326.
- (8) H. Men, W. T. Kim and D. H. Kim: J. Mat. Res., 18(2003), 1502-1504.
- (9) H. Oka, W. Guo, T. Wada and H. Kato: Mater. Sci. Eng., A582 (2013), 76-83.
- (10) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., 46(2005), 2817-2829.
- (11) F. R. Boer and D. G. Perrifor: Cohesion in Metals, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1989).
- (12) T. Wada and H. Kato: Scripta Mater., 68(2013), 723-726.
- (13) T. Wada and H. Kato: unpublished research, (2011).
- (14) T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., 14(2014), 4505-4510.
- (15) T. Wada, A. D. Setyawan, K. Yubuta and H. Kato: Scr. Mater., **65**(2011), 532–535.
- (16) T. Suzuki, M. Tsuda, A. D. Setyawan, T. Wada and H. Kato: unpublished research, (2012).
- (17) M. Tsuda, T. Wada and H. Kato: J. Appl. Phys., 114(2013), 113503.
- (18) J. W. Kim, T. Wada, S. G. Kim and H. Kato: Mater. Lett., 116 (2014), 223-226.
- (19) J. W. Kim, M. Tsuda, T. Wada, K. Yubuta, S. G. Kim and H. Kato: Acta Mater., 84 (2015), 497-505.
- (20) J. W. Kim, T. Wada, S. G. Kim and H. Kato: Scr. Mater., 122 (2016), 68-71.
- (21) N. Schwartz, M. Gresh and S. Karlik: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 750-758.
- (22) H. Haas: Proceedings of the 18th Passive Components Conference CARTS Europe, Nice, France; (2004), 5.
- (23) R. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen and J. J. Grant: Acta Metall., **15**(1967), 1693–1702.
- (24) H. Stroermer, A. Weber, V. Fischer, E. Ivers-Tiffee and D. Gerthsen: J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), 1743-1753.
- (25) T. Wada, J. Yamada and H. Kato: J. Power Sources, 306 (2016), 8-16.
- (26) B. A. Boukamp, G. C. Lesh and R. A. Huggins: J. Electrochem. Soc., 128(1981), 725-729.
- (27) X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang: ACS Nano, 6(2012), 1522-1531.
- (28) I. Ryu, J. W. Choi, Y. Cui and W. D. Nix: J. Mech. Phys. Solid., **59**(2011), 1717-1730.
- (29) P. Villars: ASM Alloy Phase Diagram Database, ASM International, Materials Park, OH, (2006-2013).

#### \*\*\*\*\* 加藤秀実

- 1999年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
- 東北大学金属材料研究所5月-助教 2000年
- 2005年 マサチューセッツ工科大学客員研究員
- 2009年 東北大学金属材料研究所4月-准教授
- 東北大学金属材料研究所1月-教授(現職) 2015年
- 専門分野:非平衡物質工学
- ◎急冷凝固材料,特に,金属ガラスの形成や緩和挙動に取り組む.最近で は、ガラス形成合金探査の経験・知見を活かして、金属溶湯を脱成分媒体 に用いた新しいナノポーラス金属の作製法を考案し、その基礎・応用研究 を始める

\*\*\*\*\*\*



