



秋田大学

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成25年度年報

*Akita University Venture Business Laboratory
Annual Report 2013.4 - 2014.3*

秋田大学VBL平成25年度年報

目 次

1. 平成25年度のベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの活動内容	
～巻頭の言葉に代えて～	1
2. 秋田大学VBLの組織、各委員会および研究員の構成と概要	4
2. 1. 運営会議およびラボラトリー専門委員会の構成	5
2. 1. 1. 広報専門委員会報告	7
2. 1. 2. 設備管理専門委員会報告	9
2. 2. 研究員の構成と研究テーマ	11
2. 2. 1. 学内教員研究員	11
2. 2. 2. 博士研究員	13
2. 2. 3. 大学院学生研究員	14
2. 2. 4. 外国人研究員による研究活動、講演、学会発表	16
3. 秋田大学VBLの主要研究機器	17
3. 1. 機器一覧	17
3. 2. 機器使用実績	19
4. 秋田大学VBL主催の発表会	21
4. 1. 平成25年度VBL研究成果発表会プログラム	21
5. 平成25年度秋田大学VBL研究成果集	22
6. 平成25年度秋田大学VBLの研究業績	131
6. 1. 学術論文	131
6. 2. 書籍関係	133
6. 3. 学会発表、国際会議報告等	134
7. 秋田大学VBLの平成25年度の活動実績報告	145
7. 1. 平成25年度の地域貢献・社会貢献（地域コンソーシアムへの参加等）	145
7. 2. VBL研究員に係る特許登録	146
7. 3. 平成25年度の受賞等	147

【注意】

諸事情により、こちらのPDFデータは、冊子体のものとは一部内容が異なります。
何卒ご了承ください。

平成25年度のベンチャー・ビジネス・ラボラトリー活動内容 ～巻頭の言葉に代えて～

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長
柴山 敦（国際資源学部・教授）

1. はじめに

平成25年6月上旬、オーストラリアを訪問し、レアアース鉱山を視察・見学する機会に恵まれました。この鉱山は日本の商社が資本参入したこともあり、国内でも報道されたことがあります。記憶に残る方が多いと思いますが、レアアースは、2010年に発生したレアアース・パニックと呼ばれる、いわゆる一連の“資源危機”の中で脚光を浴びたレアメタルの一種（一鉱種）です。磁石や蛍光体材料、光学ガラスなどに広く利用され、産業のビタミンと呼ばれるなど、現代社会を支える原料・素材として必要不可欠なものになりました。資源に乏しい我が国は、これら資源のほぼ全量を輸入していますから、レアアース・パニックのような現象が起きると資源価格の高騰や不安定な供給体制などが露呈し、ものづくり産業に大きな影響を及ぼします。実際、それを経験したのがわずか2～3年前のことです。ところが冒頭のレアアース鉱山を訪問した際、あの逼迫した状況が大きく変わっていることを実感しました。本書で詳細を述べることは避けませんが、レアアースを含む鉱石の生産は極めて限られており、鉱石の出荷を見合わせている状況でした。この背景には、色々な要因が絡み合っていますが、資源問題は多くの難しさを内包し、国際関係や経済、環境問題などに総合的に向き合う必要があることを改めて感じた瞬間でした。

資源問題を解決に導くには、日本の優れた技術力が必要なことは言うまでもありません。レアアース・パニックを乗り切った際、日本の技術力と総合力が果たした役割は非常に大きかったと思います。例えば、脱レアアースを進めることに一役買った代替材料や省使用素材の開発、リサイクル技術の開発などはその典型だと思います。もちろん全て実用化に至った訳ではありませんが、レアアース・パニックを契機に技術開発、技術レベルが大きく前進したことは間違いありません。秋田大学が重点研究テーマの一つとして掲げるのも資源素材分野の研究です。実際、秋田大学は、資源・素材分野において国内で重要な役割を担っているものと自負しています。私どもの秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー（VBL）が、その一角を占める重要な研究教育機関であるためにも、次世代に向けた最新の研究を進めなければなりません。このことをお約束し巻頭の言葉に代えさせていただきます。

2. 平成25年度の活動を振り返って

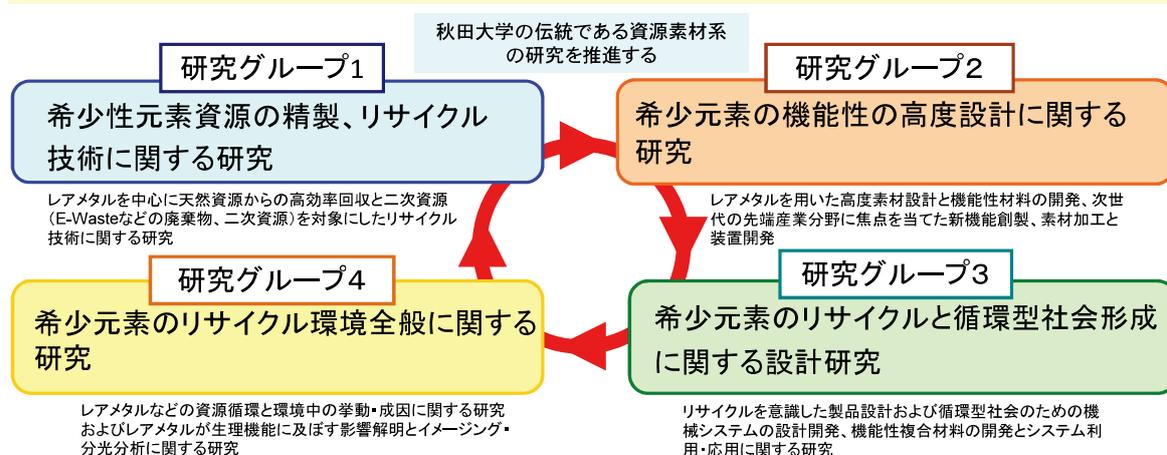
秋田大学 VBL では、秋田大学の伝統である資源素材系の研究を一層高度化し、レアメタルをはじめとする資源の有効利用と機能性素材の開発を中心とする研究開発を行っています。また、新たな産業創出や起業活動に貢献できる、高度な専門性と創造性を兼ね備えた人材の育成

を目指し日々研究教育活動に取り組んでいます。

これらを具体的に推進するために、主に以下の4つの項目をサブテーマに掲げ、学内教員が積極的に研究に取り組んでいます。

- ① 希少元素資源の精製、リサイクル技術に関する研究 【研究グループ1】
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究 【研究グループ2】
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究 【研究グループ3】
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究 【研究グループ4】

希少元素物質に注目した新リサイクル技術の開発と高度素材設計に関する研究



この研究グループを構成する研究員として、平成 25 年度は 39 名の学内教員（VBL 教員研究員）を中心に、8 名の博士研究員、25 名の大学院生研究員が研究の推進役を担い、さらに国際的な活動の一環として外国人研究員 1 名を招聘しました。学内教員によって提案された研究テーマは 19 件にのぼるなど、VBL を通じて積極的な研究活動が行われています。

例えば外部資金の獲得は VBL の活動に直結する重要な成果です。平成 25 年度も、VBL 研究員によって、文部科学省あるいは JST や NEDO などから比較的規模の大きな外部資金・競争的資金を獲得することができました。これらの実績は、VBL のアクティビティを上げるためにも重要な役割を担っています。また設備整備を進めたことも平成 25 年度の大きな特徴です。代表的なものは平成 25 年度の補正予算で認められた、微少空間組織構造評価装置（FE-SEM）の導入です。この装置により、各種素材の表面観察、微量分析、ナノ計測評価を精密に行うことが可能となりました。本装置には、先進機能としてカソードルミネッセンス分光システムを付属させましたが、この付属ユニットにより、結晶内の微少な不純物、格子欠陥、結晶ひずみの可視化が可能になりました。本格的な設置と機器利用は平成 26 年度からになりますが、先進機器として高い分析能力を発揮してくれることを期待しています。その他にも、VBL 棟 1 階粉碎室の集塵設備を整備したほか、緊急時のバックアップ電源として自家発電設

備を設置することができました。また、学内の他プログラムで購入した分析装置等8種類の機器を移管し、VBLの管理機器として機能強化、設備増強を図った点も平成25年度の実績の一つでした。

繰り替えしになりますが、秋田大学VBLが掲げる研究の理念・目的は、レアメタルの資源回収プロセス、新リサイクル技術を開発し、先端素材や高機能材料の開発と高度利用を進めることです。これらの研究教育活動を通し、ベンチャー・マインドをもった若手研究者の育成と産業技術への展開、起業支援、技術移転を担うことを使命としています。

最後になりますが、資源素材系の研究拠点を構築するためにも、研究員の力を結集し、次代を見据えた研究教育活動に取り組むことが必要です。VBL長として更なる発展と研究の推進を決意する次第です。今後ともご指導、ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。



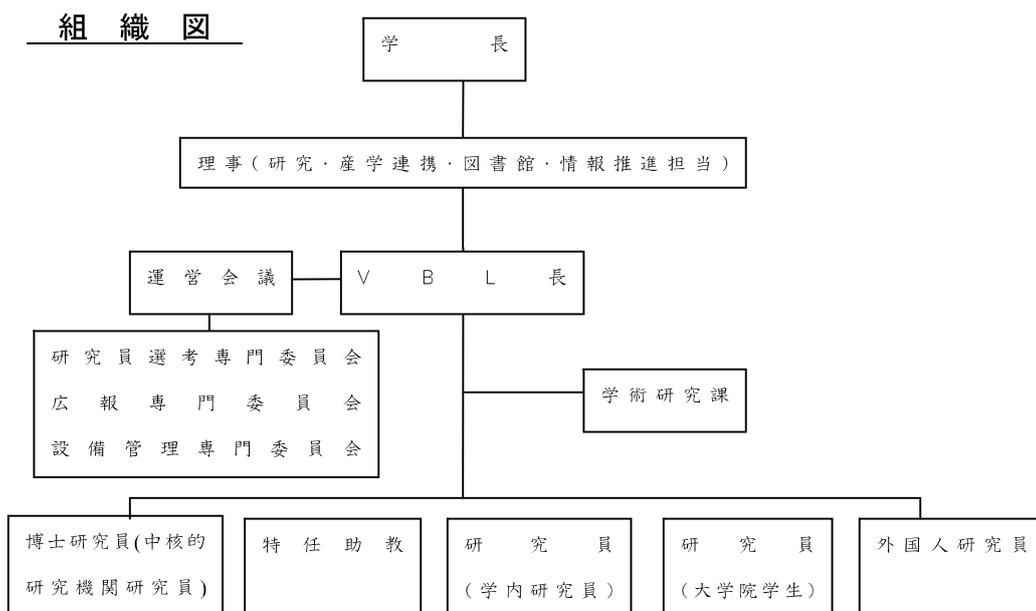
平成25年6月オーストラリア・レアアース鉱山にて（筆者）

以上

2. 秋田大学 VBL の組織，各委員会および研究員の構成と概要

秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー（VBL）の組織図を示す。本 VBL は、ラボラトリー長、運営会議および関連するラボラトリー専門委員会と秋田大学学術研究課との協力体制により円滑かつ効率的な運営が行われ、盛んな教育研究活動が取り組まれている。また、平成 25 年度における VBL 研究員の構成は、秋田大学内の教員研究員が 39 名、大学院学生による研究員が 25 名、博士研究員が 8 名、海外より招聘した外国人研究員が 1 名になっている。一方、運営会議の下に組織されるラボラトリー専門委員会は、研究員の選考を行う研究員選考委員会、VBL の概要紹介、各種案内などの広報活動を担当する広報専門委員会、VBL 内に設置されている各種機器装置の維持管理を担当する設備管理専門委員会の、三つの専門委員会により構成されている。

さらに、VBL を構成する全研究員は個別の研究活動を遂行しているが、本機関では研究課題を大きな 4 つのプロジェクト、すなわち①「希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究」，②「希少元素の機能性の高度設計に関する研究」，③「希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究」，④「希少元素のリサイクル環境全般に関する研究」に分類し、各プロジェクト内およびプロジェクト間で連携体制を築きながら、研究の効果的推進を図っていることが特徴である。以下に、組織図および平成 25 年度の運営会議と各専門委員会、学内教員研究員、博士研究員、大学院学生研究員、外国人研究員（研究活動報告を含む）の一覧表を示す。



2. 1. 運営会議およびラボラトリー専門委員会の構成

【運営会議】

氏 名	職 名 等
◎柴 山 敦	工学資源学研究科教授・ラボラトリー長
林 正 彦	教育文化学部 准教授
池 本 敦	教育文化学部 准教授
島 田 洋 一	医学系研究科 教授
杉 山 俊 博	医学系研究科 教授
渋谷 嗣	工学資源学研究科 教授
林 滋 生	工学資源学研究科 教授

◎ 議長

【研究員選考専門委員会】

氏 名	職 名 等
○柴 山 敦	ラボラトリー長
池 本 敦	ラボラトリー運営委員
杉 山 俊 博	ラボラトリー運営委員
渋谷 嗣	ラボラトリー運営委員
林 滋 生	ラボラトリー運営委員

○委員長

【広報専門委員会】

氏 名	職 名 等
柴 山 敦	ラボラトリー長
池 本 敦	ラボラトリー運営委員
島 田 洋 一	ラボラトリー運営委員
渋谷 嗣	ラボラトリー運営委員
○林 滋 生	ラボラトリー研究員
木 下 幸 則	ラボラトリー研究員・特任助教
芳 賀 一 寿	ラボラトリー研究員
齊 藤 準	ラボラトリー研究員
石 山 大 三	ラボラトリー研究員
高 崎 康 志	ラボラトリー研究員
大 川 浩 一	ラボラトリー研究員
藤 原 一 彦	ラボラトリー研究員
宮 野 泰 征	ラボラトリー研究員

○委員長

【設備管理専門委員会】

氏 名	職 名 等
柴 山 敦	ラボラトリー長
宮 野 泰 征	ラボラトリー運営委員
林 正 彦	ラボラトリー運営委員
杉 山 俊 博	ラボラトリー運営委員
林 滋 生	ラボラトリー運営委員
木 下 幸 則	ラボラトリー研究員・特任助教
芳 賀 一 寿	ラボラトリー研究員
齋 藤 嘉 一	ラボラトリー研究員
石 尾 俊 二	ラボラトリー研究員
寺 境 光 俊	ラボラトリー研究員
齊 藤 準	ラボラトリー研究員
高 崎 康 志	ラボラトリー研究員
大 川 浩 一	ラボラトリー研究員
小笠原 正 剛	ラボラトリー研究員
○吉 村 哲	ラボラトリー研究員
藤 原 一 彦	ラボラトリー研究員
長谷川 崇	ラボラトリー研究員

○委員長

2. 1. 1. 広報専門委員会報告

広報専門委員会委員長 林 滋生
(工学資源学研究科)

平成 25 年度に広報専門委員会が行った主な活動は、「研究成果発表会（秋田大学大学院工学資源学研究科など 4 団体による合同フォーラムでの共催）」の準備・企画、「英語版ホームページの企画」、「パンフレット及びホームページ公開資料（英語版・研究内容紹介）の管理」、「第 10 回全国 VBL フォーラム（福井大学）への参加」などが挙げられる。以下、主な活動内容を報告する。

1. VBL 関連行事に関する活動

学術研究課 VBL 担当の協力の下、「研究成果発表会」の準備・企画を行った。研究成果発表会は平成 26 年 2 月 27 日（水）、「秋田大学大学院工学資源学研究科など 4 団体による合同フォーラム」に、（同研究科）産学官連携推進協議会、研究科、博士課程教育リーディングプログラムと共催する形で開催され、VBL 成果発表としてポスター発表 27 件が行われた。

2. 英語版ホームページの企画、パンフレット及びホームページ公開資料（英語版）の管理

海外向けの宣伝活動の一環として、英語版ホームページの企画を行った。日本語版ホームページをダイジェスト化し、翻訳サービスを利用してホームページの原文を作成、広報課にホームページ作成を依頼した。また昨年度に引き続き、英語版 VBL パンフレットならびにホームページで使用する研究内容紹介資料（英語版）の管理を行った。パンフレットは PDF ファイルとして作成し、必要に応じて印刷して利用する。また、同じ内容の資料が VBL ホームページで閲覧できるようになっている。

3. 「第 10 回全国 VBL フォーラム」への参加について（参加：吉村 哲 准教授）

平成 25 年 9 月 27 日（金）～28 日（土）、福井大学文教キャンパスで開催された同フォーラムに参加した。「VBL の意義と今後のあり方—昨年度からの継続課題 教育・活動と組織の検討—」というメインテーマのもと、全国 19 の大学から 38 名の参加者が見られた。

1 日目には日本クラウド証券株式会社 取締役会長の出縄良人氏による基調講演「クラウドファンディングを活用した地域企業ならびに大学発ベンチャーの資金調達」が、2 日目には文部科学省産業連携・地域支援課 課長補佐の中澤恵太氏による講演「文部科学省のベンチャー支援への取り組み」が行われた。前者は、『資金を募集するプロジェクトや企業に対して、主にインターネット等を通じて、幅広く個人が応募して、小口の資金が流れる仕組み』である『クラウドファンディング』についての紹介が、後者は、

『大学・独立行政法人等の技術シーズに対して、研究開発および事業化支援を実施し得る事業化ノウハウを持った機関を対象とし、技術シーズの発掘やハンズオン支援等の活動を補助する仕組み』である『事業プロモーター支援型』についての紹介が、それぞれ行われた。

上記の講演以外に、広島大学産学・地域連携センター 教授の三枝省三氏による報告「アントレプレナーシップ（起業家精神）教育ワーキンググループ報告」、前回と同様のグループ討議、が行われた。テーマは「VBL の教育について」、「VBL の組織のあり方」の2つがあり、2つグループに分かれて、それぞれ議論が行われた。三枝氏からは、学生に起業精神をどのように伝え・教えるか、をまとめた教科書を、判り易く・読みやすく・楽しく、をモットーとして作成していることが紹介された。「VBL の教育について」のグループ討議においては、起業家を育てるばかりではなく、そもそも“役に立つ社会人”を育てるようなカリキュラムがもっとあって良いのではないかと、との見解が多かった。本学では、ものづくり創造工学センターが“学生自主プロジェクト”を展開して、学生が主体的に新しいモノづくりを実践しているが、例えば、この取り組みを VBL の活動に結び付けることで、学生への教育の場の更なる提供も可能になると考えられる。

なお、平成 25 年度は 9 月 29 日（金）～20 日（土）に、信州大学で開催予定である。

最後に平成 26 年度の主な活動計画として、ホームページの更新、パンフレット（英語版）の更新・拡充を行うなど広報・紹介記事の一層の充実を図るほか、研究教育活動の積極的な情報発信、企業や諸機関と連携を深める交流・広報活動を行っていくことにしている。

以上

2. 1. 2. 設備管理専門委員会報告

設備管理専門委員会委員長 吉村 哲
(工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター)

【はじめに】

秋田大学 VBL に設置されている各研究機器は、本年度も年間を通じておおむね良好に稼働し、さまざまな研究テーマの下で有効利に活用された。しかしながら、大半の機器が設置後 10 年以上経過したことを受けて、稼働率の高い装置を中心に、経年劣化や消耗品品の寿命による機能低下が発生した。当委員会では、機器のコンディションを常に最良の状態に維持・管理することを第一の責務とし、そのオーバーホールや消耗品の交換等のサポートに係る業務を中心に活動を行ってきた。また、教育研究活動の活発化、実験環境の整備を図るため、学内の教育研究設備充実経費の申請・採択による共通性の高い「ナノ粒子粒径解析/ゼータ電位計」の 2 階フロアへの新規導入、VBL 内に設置されていた共有・共通性の高い他部局の機器（紫外可視近赤外分光光度計、波長分散小型蛍光 X 線分析）の VBL 機器への移管、文部科学省の「復興関連事業」への申請・採択による非常用の自家発電機の設置、1 階フロアの粉碎室への局所排気装置の増設、を行った。また、施設管理体制の充実化を図るため、エリア・ドラフトの担当者およびその役割分担の明確化、を行った。

【装置の種類および使用状況】

稼働率が特に高い機器（ ≥ 100 時間/年を目安）として、各種粉碎機、高圧高温用リアクター、ICP 発光分光分析装置、多層構造膜作製装置、多元合金膜作製装置、高真空熱処理装置、高真空型走査型プローブ顕微鏡、均温熱処理装置、磁気記憶装置材料分析評価システム、表面粗さ形状測定装置、多目的 X 線回折装置、液体窒素製造装置、レーザー顕微鏡、振動試料型磁力計、走査電子顕微鏡、イオンコーティング装置、粉末 X 線回折装置、薄膜 X 線回折装置、大気型走査プローブ顕微鏡、示差熱天秤、プラスチック種類判別計、PCR サーマルサイクラー、電界放射型走査電子顕微鏡、蛍光 X 線分析装置などがある。

【機器の管理責任者】

管理責任者は下記の教員の方々に依頼し、機器のコンディションの維持管理をご担当いただいた。

柴山 敦（工学資源学研究科 環境応用化学専攻）

高崎康志（国際資源学教育研究センター）

石尾俊二（工学資源学研究科 材料工学専攻）

長谷川崇（工学資源学研究科 材料工学専攻）

齊藤 準（工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター）
吉村 哲（工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター）
大川浩一（工学資源学研究科 環境応用化学専攻）
齋藤嘉一（工学資源学研究科 材料工学専攻）
寺境光俊（工学資源学研究科 環境応用化学専攻）
藤原一彦（工学資源学研究科 生体化学専攻）
小笠原正剛（工学資源学研究科 環境応用化学専攻）
神谷 修（工学資源学研究科 機械工学専攻）
留野 泉（教育文化学部 自然環境講座）
杉山俊博（医学系研究科 医学科）
林 滋夫（工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター）

【機器取り扱い規定】

VBL 研究員，学内教員，および外部の研究者が装置を使用することができる規定は，昨年度と同様とし，使用に際しては消耗品費相当の機器使用料（別紙「機器使用料」参照）を請求させていただくことにしている．尚，上記の VBL 機器の使用料、および実験スペース使用料（平成 23 年度に実験スペースを確保するための整備を行い、平成 24 年より実験スペースの貸出を行っている。）に関し，4 月から 12 月までに使用した分の使用料をその年度内に使用者が支払うことができるよう，規定を整備した．あわせて，機器管理者が使用料金の集計をし易くなるよう，使用簿の統一化を図った．

【おわりに】

VBL では，新規および移管を含め，特徴ある機器の導入，特徴的な研究を更に推進するための施設の充実，を積極的に進めており，今後の VBL 研究活動のますますの発展が期待される．

2. 2 研究員の構成と研究テーマ

2. 2. 1 学内教員研究員

グループ	氏名	所属	研究開発プロジェクト名	プロジェクト課題等
1	柴山 敦	工学資源学研究科	資源分離と製錬技術を活用した金属回収・リサイクルプロセスの高度化	①
	高崎康志	国際資源学教育研究センター		
	細井 明	DOWA ホールディングス寄附講座		
	芳賀一寿	工学資源学研究科		
2	濱田文男	工学資源学研究科	大環状化合物を基礎とする希少元素分離・抽出剤の合成に関する研究	
	秋葉宇一	工学資源学研究科		
	近藤良彦	工学資源学研究科		
	山田 学	工学資源学研究科		
3	林 滋生	工学資源学研究科	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	
4	寺境光俊	工学資源学研究科	ITO 電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製	②
	松本和也	工学資源学研究科		
5	中田真一	工学資源学研究科	Nb 含有メソ多孔体の合成と酸化触媒への応用	
	加藤純雄	工学資源学研究科		
	小笠原正剛	工学資源学研究科		
6	原 基	工学資源学研究科	活性金属元素を含む Ni アルミナド膜の作製と耐サイクル酸化性	
	福本倫久	工学資源学研究科		
7	石尾俊二	工学資源学研究科	貴金属-遷移金属系磁気機能薄膜の開発と微細磁区構造観察	
	長谷川崇	工学資源学研究科		
8	齋藤嘉一	工学資源学研究科	Nd-Fe-B 系磁石における Dy の粒界拡散	
9	齊藤 準	工学資源学研究科	希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発	
	吉村 哲	工学資源学研究科		
	木下幸則	ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー		
10	高橋弘樹	工学資源学研究科	Pt 酸化物アノードのアルカリ雰囲気におけるエタノール酸化特性	
11	小川信明	工学資源学研究科	貴金属ナノ粒子を利用した生体分子間相互作用計測法の開発	
	藤原一彦	工学資源学研究科		

12	神谷 修	工学資源学研究科	循環型社会を形成するための材料利用、ならびに生産プロセスの開発	③
	宮野泰征	工学資源学研究科		
13	高橋 護	工学資源学研究科	タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎によるはく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜合成	③
14	辻内 裕	工学資源学研究科	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	
15	菅原勝康	工学資源学研究科	超音波照射を用いたオイルサンドからのビチューメン分離とその回収	
	大川浩一	工学資源学研究科		
	加藤貴宏	工学資源学研究科		
16	鈴木雅史	工学資源学研究科	イオン吸着電極を用いた土壌からの金属回収と排水処理	③
	カビール・ムハムドゥル	工学資源学研究科		
17	玉本英夫		高度情報技術を用いた都市鉱山のバーチャル採掘拠点の構築	③
	横山洋之	工学資源学研究科		
18	三島望	工学資源学研究科	リサイクルプロセスを考慮した小型電子機器の分解性設計の研究	③
19	今井由美子	医学系研究科	ナノ粒子状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響	④
	久場敬司	医学系研究科		

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製, リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 2. 博士研究員

氏 名	研究開発プロジェクト名	プロジェクト 外課題 等
郑 富	希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発	②
Qi Hongzhang	希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発	②
Zhang Luran	酸化物添加によるグラニューラ-FePt テラビット媒体の合成	②
KUNDA UMA MAHESWARA RAO	レアメタル—有機化合物超分子材料の創製とその機能解明	②
Liu Liwang	酸化物添加によるグラニューラ-FePt 薄膜のフェーズフィールドシミュレーション	②
小野 富雅	省資源型希少金属含有自動車触媒の開発	②
柴田 傑	高度情報技術を用いた都市鉱山のバーチャル採掘拠点の構築	③
鈴木 享	ナノ状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響	④

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製, リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 3. 大学院学生研究員

氏名	所属部局等名	専攻等名	研究指導教員	プロジェクト課題等に関する研究課題名	プロジェクト課題等
井上博人	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	銅電解精製における高不純物銅アノードの不動態化	①
猪俣和規	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	塩化揮発法を用いた廃電子基板中金金属の回収と揮発条件の検討	
上野 聡	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	天然高分子ハイドロゲルによる水溶液中からのレアアースの濃縮回収	
佐々木裕	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	亜鉛電解採取用 Pb-Ag 合金アノードの酸化被膜の形成に関する基礎的研究	
西岡昂祐	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	銅鉱物の回収を目的とした浮選プロセスにおける海水成分の影響	
吉岡恭佑	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	水溶性タンパク質を用いた地熱水からのシリカ沈殿	
胡 野天	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	チアカリックスアレーン誘導体の合成	
竹内 悟	工学資源学研究科	材料工学専攻	林 滋生	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	
黒沢基成	工学資源学研究科	材料工学専攻	林 滋生	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	
井木隼人	工学資源学研究科	材料工学専攻	齊藤 準 吉村 哲 木下幸則	交流磁場アシスト・交番磁気力顕微鏡を用いた磁性ナノ粒子の磁区観察	②
岡安慎介	工学資源学研究科	材料工学専攻	齊藤 準 吉村 哲 木下幸則	高飽和磁束密度・先鋭・ソフト磁性探針を用いた近接場磁気力顕微鏡の高分解能化	
福土雄祐	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	[Pd/Co]/Ru/[Co/Pd] 二重多層膜の反強磁性相互作用と磁化反転過程	
山崎隆史	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	L10-FeMnPt 薄膜への Mn イオン照射によるドットパターンの作製	
大宮裕之	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	FePt/FeCo 原子レベル積層構造による高結晶磁気異方性薄膜の合成	
八重樫歩美	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	[Co/Pd]/Ru/[Co/Pd] 二重多層膜の反強磁性結合の磁区構造	

三角彰太	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	L10FePt-bcc FeCo 交換結合型薄膜磁 石の作製と磁気特性	
山田紘己	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	L10-FePt 薄膜における第三元素置 換 (3d, 4d, 5d) による相転移メカニ ズムの解明	
王博羽中	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	Investigation of magnetic anisotropy of the FeCo/Ir multilayer films	
佐藤 駿	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	FePd の磁気特性	
手塚正太	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齋藤嘉一	Nd-Fe-B 系磁石における Dy の粒界拡 散	
岩崎史始	工学資源 学研究科	生命科学 専攻	小川信明	化学的機能化を施した金ナノ粒子の 調製および精製方法の開発	
小田島拓哉	工学資源 学研究科	生命科学 専攻	小川信明	化学的機能化を施した金ナノ粒子の 細胞内導入と共焦点顕微観察	
高橋聖人	工学資源 学研究科	機械工学 専攻	神谷 修	循環型社会を形成するための材料利 用、ならびに生産プロセスの開発	
松枝遼平	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内 裕	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	
鈴木博己	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内 裕	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 4. 外国人研究員による研究活動, 講演, 学会発表

外国人研究員ーインド工科大学マドラス校

Rmanuiam Sarathi 教授の招聘

工学資源学研究科 鈴木 雅史, 水戸部 一孝

平成 25 年度の外国人招聘教授として秋田大学の国際交流協定校である, インド工科大学マドラス校 (Indian Institute of Technology Madras) から Rmanuiam Sarathi 教授を平成 25 年 11 月 15 日~平成 25 年 12 月 15 日の期間でお迎えしました。インド工科大学マドラス校はチェンナイ (Chennai) にあるインドでも歴史ある大学で, 国家的にも重要な研究機関と位置づけられ, 工学分野等で国際的にも認められた優れた業績をあげています。

Rmanuiam Sarathi 教授は, これまでも何度も秋田を訪れ, 主に誘電・絶縁材料の研究分野で我々と意見交換してまいりました。インド工科大学マドラス校と秋田大学は, 平成 26 年 3 月に大学間協定を結び, 国際交流協定校となりましたが, その際にも Rmanuiam Sarathi 教授は窓口として大変尽力されました。

今回の滞在中は, 11 月 20 日から 22 日にかけて秋田で開催された第 7 回素材物性学国際会議 (ICMR2013 AKITA) の Keynote Session において, “Understanding Surface Condition of Epoxy Nanocomposites at Different Temperatures” と題して講演もされました。この中で, エポキシナノ複合体の電気的特性について詳しい説明がありました。また, 我々の研究室とは, 水トリー劣化した絶縁体の劣化診断法について, 意見交換しながら研究を進めています。これにより, 絶縁劣化したケーブルを早期に発見でき, 短絡事故などを未然に防ぐことができると期待しております。

Rmanuiam Sarathi 教授の滞在期間を通して, お互いの研究分野に関する理解を深め, 今後の共同研究の進め方についても議論することができました。今後, 継続的な国際交流を通じて, さらに共同研究を発展させていきたいと思っています。

3. 秋田大学 VBL の主要研究機器

3. 1. 機器一覧

I. 新リサイクル技術設計・評価システム		
1. 表面等分析システム		
①形状測定レーザマイクロスコープ	(株)キーエンス VK-X200	一式
②EXAFS 装置	(株)リガク EXAFS-Labo	一式
③高真空型走査型プローブ顕微鏡	セイコーインスツルメンツ(株) SPI3800N	一式
④大気型走査型プローブ顕微鏡	NanoNaviII/S-image	一式
⑤表面粗さ形状測定器	(株)東京精密 SURFCOM1400D	一式
⑥実体顕微鏡	(株)ニコン SMZ1500	1台
⑦偏光顕微鏡	(株)ニコン 600POL	1台
⑧プラスチック種類判別計	オプト技研(株) PLASHCAN-SH	一式
2. リサイクルの前処理及び分離システム		
①小型真空アーク溶解装置	日新技研(株) NEV-AD03	一式
②高周波誘導加熱装置	(株)美和製作所 MU-1700-B	一式
③ディスク型手動粉碎機	ハルツォク・ジャパン(株) HSM-100A	一式
④非鉄金属選別機	日本エリーズマグネチックス(株) ECS1222	1台
⑤試料精密切断機	平和テクニカ(株) HS-25	1台
⑥堅型粉碎機	(株)オリエント VM-20	一式
⑦ロール型磁選機	日本エリーズマグネチック(株) RE-05	1台
⑧空気テーブル	ジュイテック(株) V-135E	一式
3. リサイクル原料等成分分析・定性定量システム		
①ICP発光分光分析装置	セイコーインスツル(株) SPS5510	一式
②紫外可視近赤外分光光度計	SHIMADZU UV-3600	一式
③蛍光X線分光分析装置	(株)リガク Primini	一台
4. 高温電場環境での粒子等解析システム		
①直流安定化電源	日本電計(株) GP0500-30R	1台
②高圧高温用リアクター	(株)オーエムラボテック NMJ-300	一式
③レーザーゼータ電位計	大塚電子(株) ELS-8000	一式
5. 燃焼解析システム		
①示差熱天秤	(株)リガク THERMO PLUS2	一式
6. リサイクル用有機物分析システム		
①GCマス装置	日本電子(株) JSM-GCMATEII	一式

II. 高度機能素材設計・評価システム		
1. 多層構造膜作製装置	トッキ(株) SPM-506	一式
2. 多元合金膜作製装置	トッキ(株) SPM-406	一式
3. 磁気記憶装置材料分析・評価システム	(株)エイコーエンジニアリング	一式
4. 液体窒素製造装置	岩谷産業(株)	一式
5. 走査電子顕微鏡システム		
①走査電子顕微鏡	日本電子(株) JSM-5900LV	一式
②電界放射型走査電子顕微鏡	日本電子(株) JSM-7601	一式
②カーボンコーティング装置	日本電子(株) JEC-520	一式
③イオンコーティング装置	日本電子(株) JFC1600	一式
6. X線回折装置		
①薄膜X線回折装置	リガク(株) RINT IN-PLANE	一式
②粉末XRD測定装置	リガク(株) RINT2000	一式
③多目的X線回折装置	ブルカーエイエックスエス(株) D8ADVANCE	一式
7. 磁気特性評価装置		
①高感度磁化測定装置	(株)オプティマ 2900-04	一式
②振動試料型磁力計	東英工業(株) VSM	
8. 高真空熱処理装置	(株)真空理工 VHC-P45C-S	一式
9. 高温熱処理装置	トキコナガノ(株) NEWTONIAN® Pascal-40	一式
10. 均温熱処理装置		一式
11. 8.5桁スーパーデジタルマルチメータ	(株)東陽テクニカ SuperDMM2002	一式
12. 二位相型ロックインアンプ	(株)NF 設計回路ブロック 5610B	1台
13. スペクトラム・アナライザ	(株)アドバンテス R3132	1台
14. PCRサーマルサイクラー	タカラバイオ(株) TP600	1台
15. 純水製造装置	(株)東洋製作所 RFD210PA	1台
16. A0カラージェットプロッタ	日本ヒューレット・パッカード(株) 1055CN	1台

各機器には個別に使用料金が定められております。詳細につきましては、秋田大学VBL事務室までお問い合わせください(連絡先については巻末をご参照のこと)。

3. 2. 機器使用実績

I. 新リサイクル技術設計・評価システム			
機器名称	管理責任者	使用状況	備考
1. 表面等分析システム			
①EXAFS 装置	高崎	0 時間	
②高真空型走査型プローブ顕微鏡	齊藤準	509 時間	
③大気型走査型プローブ顕微鏡	寺境・藤原	76 時間	
④表面粗さ形状測定器	吉村	174.8 時間	
⑤プラスチック種類判別計	小川	0 時間	
2. リサイクルの前処理及び分離システム			
①超小型真空アーク溶解装置	高崎	0 個	
②高周波誘導加熱装置	高崎	10 回	
③ディスク型手動粉砕機	柴山	63.2 時間	
④非鉄金属選別機	柴山	5.5 時間	
⑤堅型粉砕機	柴山	0 時間	
3. リサイクル原料及び土壌試料の定性定量システム			
I C P 発光分光分析装置	高崎	429.5 時間	
4. 高温電場環境での粒子等解析システム			
①高圧高温用リアクター	柴山	184.5 時間	
5. 燃焼解析システム			
①示差熱天秤	小笠原	223.5 時間	
6. リサイクル用有機物分析システム			
①G C マス装置	寺境	22.9 時間	
II. 高度機能素材設計・評価システム			
1. 多層構造膜作製装置	石尾	89 日	
2. 多元合金膜作製装置	石尾	110 日	
3. 磁気記憶装置材料分析・評価システム	吉村	95 日	
4. 液体窒素製造装置	吉村	4253 日	
5. 走査電子顕微鏡システム			
①走査電子顕微鏡	齋藤嘉一	485.3 時間	
②カーボンコーティング装置	齋藤嘉一	0 回	
③イオンコーティング装置	齋藤嘉一	58.5 回	

6. X線回折装置			
①薄膜X線回折装置	齋藤嘉一	430.6時間	
②粉末XRD測定装置 RINT2000	大川・吉村	1111時間	
7. 高真空熱処理装置	長谷川	135.3時間	
8. 均温熱処理装置	吉村	420.5時間	
9. PCRサーマルサイクラー	杉山	0時間	
10. AOカラージェットプロッタ	高崎	69枚	

4. 秋田大学 VBL 主催の発表会

4. 1. 研究成果発表会プログラム

平成 25 年度 VBL 研究成果発表会

(1) 日時：平成 26 年 2 月 27 日（木）

(2) 会場：秋田ビューホテル 4F

(3) スケジュール（第 I, III, IV 部は合同主催で、第 II 部は VBL 主催）

第 I 部 基調講演

（13:10～15:10）

演題 1

「循環型社会におけるものづくり」

13:10～13:50

東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻 教授 梅田 靖 氏

演題 2

13:50～14:30

「電気電子機器と電池のリサイクルと課題」

国立環境研究所国際資源循環研究室 室長 寺園 淳 氏

演題 3

14:30～15:10

「家電リサイクルと資源循環」

三菱電機株式会社 リビング・デジタルメディア技術部
リサイクルシステムグループ技術担当部長

藤崎 克己 氏

————— 休 憩 —————

（15:10～15:30）

第 II 部 工学資源学研究科講演会

（15:30～16:50）

第 III 部 ポスターセッション

（17:00～17:50）

第 IV 部 交 流 会

（18:00～19:30）

主 催 秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
秋田大学大学院工学資源学研究科産学官連携推進協議会
秋田大学大学院工学資源学研究科
秋田大学大学院博士課程教育リーディングプログラム
共 催 秋田大学産学連携推進機構
秋田大学工学資源学部後援会

5. 平成24年度秋田大学VBL研究成果集

(VBL教員研究員の研究成果)

1. 資源分離と製錬技術を利用した金属回収とリサイクルプロセスの開発
柴山 敦、細井 明、芳賀一寿 (秋田大学大学院工学資源学研究科)
高崎 康志 (国際資源学教育研究センター) 24
2. 大環状化合物を基礎とする希少元素分離・抽出剤の合成に関する研究
濱田文男、秋葉宇一、近藤良彦、山田 学
(秋田大学大学院工学資源学研究科) 27
3. DESIGN SYNTHESIS & APPLICATIONS OF NEW (THIA)CALIX[n]ARENE DERIVATIVES
Kunda Uma Maheswara Rao (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 31
4. 機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討
林 滋生 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 35
5. ITO電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製
寺境光俊、松本和也 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 37
6. K_2NbO_3F コロイド溶液を出発原料とした新規メソ多孔体の合成
加藤純雄、小笠原正剛 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 39
7. 省資源型希少金属含有自動車触媒の開発
小野富雅 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 43
8. 活性金属元素を含むNiアルミナイド膜の作製と耐サイクル酸化性
原 基, 福本倫久 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 45
9. 磁性薄膜や磁性ナノ微粒子の合成とその磁気応用
石尾俊二、長谷川崇 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 50
10. FePt based granular films for thermally assisted recording
Luran Zhang (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 55
11. The transformation of structure in magnetic recording material simulated by using phase field
Liwang Liu (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 60
12. Nd-Fe-B系磁石におけるDyの粒界拡散
齋藤嘉一 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 66
13. 希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発
齋藤 準、吉村 哲 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 70
14. 交番磁気力顕微鏡を用いたGHz帯の高周波磁場計測法の開発
木下幸則 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 75

15. Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip and its application to AC magnetic field imaging of perpendicular magnetic writing head by alternating magnetic force microscopy (A-MFM)
Fu Zheng (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 81
16. Development of Soft magnetic thin films for tips of Near-field MFM by frequency-modulated magnetic force microscopy
Hongzhang Qi (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 86
17. フェライト-マルテンサイト二相ステンレス鋼を対象とした摩擦攪拌接合 (FSW) に関する研究
神谷 修、宮野泰征 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 91
18. タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎によるはく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜合成
高橋 護 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 95
19. 超音波照射を用いたオイルサンドからのビチューメンの分離とその回収
菅原勝康、大川浩一、加藤貴宏 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 101
20. 動電現象を用いた塩害土壌からの除塩に関する研究
鈴木雅史、カビール・ムハムドゥル (秋田大学大学院工学資源学研究科) 104
21. 民俗芸能の舞踊のバーチャル体験システム
玉本英夫、横山洋之 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 106
22. VR技術を用いた分解作業トレーニングシステムの検討
柴田 傑 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 112
23. Pt酸化物アノードのアルカリ雰囲気におけるエタノール酸化特性
高橋弘樹 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 118
24. 貴金属ナノ粒子を利用した生体分子検出法の開発
小川信明、藤原一彦 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 121
25. ナノ状レアメタルの生体に及ぼす影響についての検討
今井由美子、久場敬司 (秋田大学大学院医学系研究科) 124
26. ナノ状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響についての検討
鈴木 享 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 126
27. Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems
辻内 裕 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 128

資源分離と製錬技術を利用した金属回収とリサイクルの開発

工学資源学研究科 柴山 敦, 細井 明, 芳賀 一寿
国際資源学教育研究センター 高崎 康志
(代表連絡先) e-mail: sibayama@gipc.akita-u.ac.jp

概要：貴金属やレアメタルなどの各種金属を含む廃棄物資源への分離技術の適用・高度化を図るため、電子機器廃材や自動車触媒をはじめとする都市型廃棄物を対象とした高効率資源回収技術の開発を行った。各研究においては、処理条件による影響を調べたほか、各金属の分離挙動を熱力学的に考察し、技術的に高度利用するための分離メカニズムを調査した。さらに、実操業廃液に含まれる微量の貴金属・レアメタルの回収を目的とした分離・濃縮プロセスの構築を行うとともに、分離に寄与する物理・化学的な要因についても調査研究を行った。

キーワード：資源リサイクル、製錬プロセス、金属回収、資源分離

実用性：

本年度の研究では、乾式-湿式法を組み合わせたレアメタル等高度分離・リサイクル技術について調査研究を行った。乾式法では、貴金属やレアメタルをはじめとする各種有価金属の塩化揮発回収を試み、熱力学的な解析を踏まえた反応機構の解明を行うとともに、高効率な揮発条件を検討した。また湿式法では、乾式法により濃縮された有価金属をさらに分離・濃縮させる効率的なプロセスについて研究を行うなど、実用化に向けたプロセス設計を行った。その他、リサイクル廃液を対象とした資源回収技術の高効率化を試みるなど、実際の生産プロセスに活用できる資源分離プロセスの可能性を検証した。

全体概要

当グループでは、乾式-湿式製錬プロセスとして塩化揮発法および吸着法を利用した資源処理・リサイクル技術の開発を目的に、電子基板等の都市型廃棄物に含まれるベースメタルやレアメタル等の回収方法や分離・濃縮プロセスについて調査研究を進めた。

なお、本年度実施した主要な研究課題として以下のテーマを報告する。

(1) 塩化揮発法を利用した電子基板からの金属回収と揮発挙動の解明

【概略】 廃電子基板中に含まれる有価金属の分離濃縮を目的に、塩化揮発法を用いた資源回収技術について調査した。その結果、塩化揮発法における試料中炭素源の影響や、熱力学的な考察を交え、レアメタル等有価金属の揮発挙動を明らかにした。

(2) 各種吸着材を利用した貴金属を含む廃液からの貴金属回収プロセスの検討

【概略】 貴金属・レアメタルを含むリサイクル廃液を対象に、吸着材を用いた有価金属の分離回収プロセスについて研究を行った。貴金属の吸着回収の有効性を実験的に検討したほか、貴金属の吸着機構について表面化学の観点から考察を行った。

(1) 塩化揮発法を利用した電子基板等廃棄物からの金属回収と揮発挙動の解明

塩化揮発法を利用した電子基板等廃棄物からの金属回収と揮発挙動の解明

研究背景

都市型廃棄物

廃電子基板

・レアメタル
・貴金属 etc.
様々な金属を含有

現状処理：既存の製錬プロセス

回収率が低い金属や回収困難な金属が存在

塩化揮発法

金属を塩化物に転換
高沸点金属の揮発温度を低下
→都市型廃棄物中の金属を塩化揮発により選択的に回収できる可能性

研究目的

塩化揮発法による有価金属の分離回収
各種金属の揮発メカニズムの解明

実験試料

粉碎基板 基板焼却灰

基板焼却灰
廃電子基板を
400°Cで2h,
700°Cで2h処
理した試料

φ < 100μm φ < 110μm

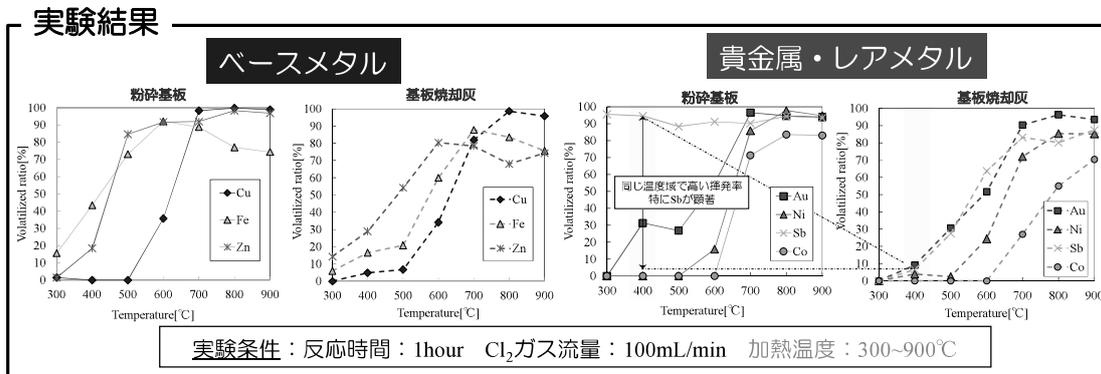
Table 1 粉碎基板の組成[mass%](※g/t)

	Cu	Fe	Zn	Ni	Co	Sb	Au*
粉碎基板	13.4	2.8	1.8	0.4	0.2	0.4	160
基板焼却灰	20.4	3.1	1.3	0.6	0.3	0.4	430

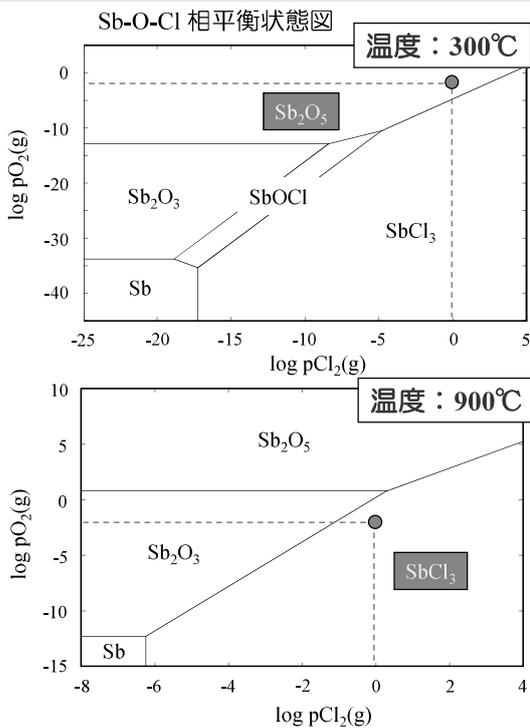
実験装置図

電気炉(300~900°C)

Cl₂ ガス 100mL/min 試料ポート (試料: 1g)



熱力学平衡計算による酸素ポテンシャルの影響（対象金属：Sb）



熱力学計算ソフト “HSC Chemistry Ver.5.1”

本研究の条件下における塩素、酸素分圧※
log pCl₂ ≒ 0, log pO₂ ≒ -2.2

基板焼却灰を用いた場合【脱炭素】

低温域 (300°C) 温度上昇によって塩化物が安定 高温域 (900°C)

Sb₂O₅ (沸点:1425°C) → SbCl₃ (沸点:283°C)

加熱温度に伴い徐々に揮発が進行

粉碎基板を用いた場合【炭素含有】

Cを含有→反応系内が還元雰囲気→pO₂低下
pO₂の低下により低温でも塩化物が安定

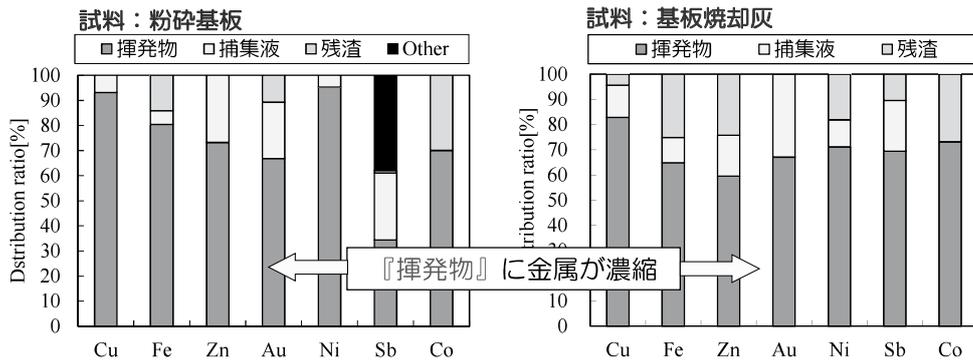
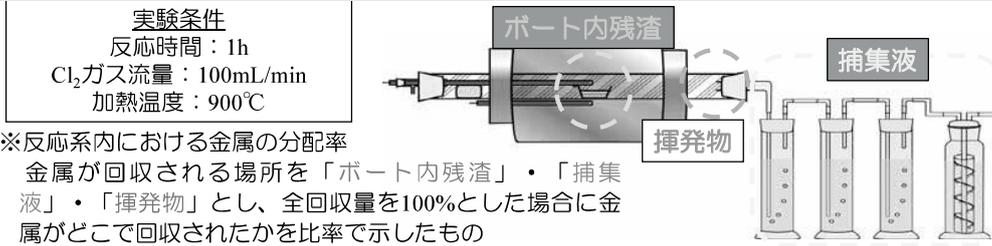
Sb₂O₅ (沸点:1425°C) → SbCl₃

低温域 (300°C)

低温から揮発が進行

粉碎基板の方が、同じ温度域で高い揮発率

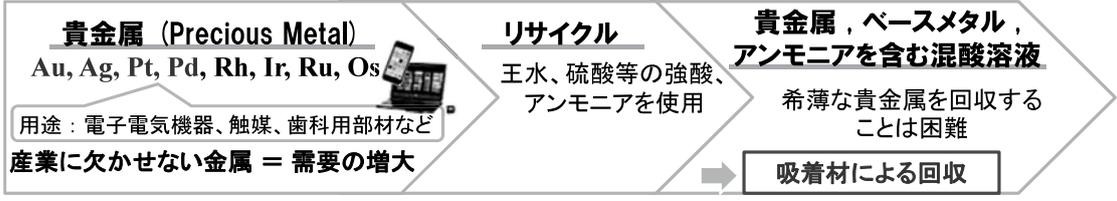
反応系内における金属分配率※



塩化揮発により各種金属の揮発挙動と分離メカニズムが明らかとなった

(2) 各種吸着材を利用した貴金属を含む廃液からの貴金属回収プロセスの検討

各種吸着材を利用した貴金属を含む廃液からの貴金属回収プロセスの検討



研究目的

吸着材を充填したカラムを用いた吸着・溶離試験を行い貴金属の選択的な回収の可能性を調査する

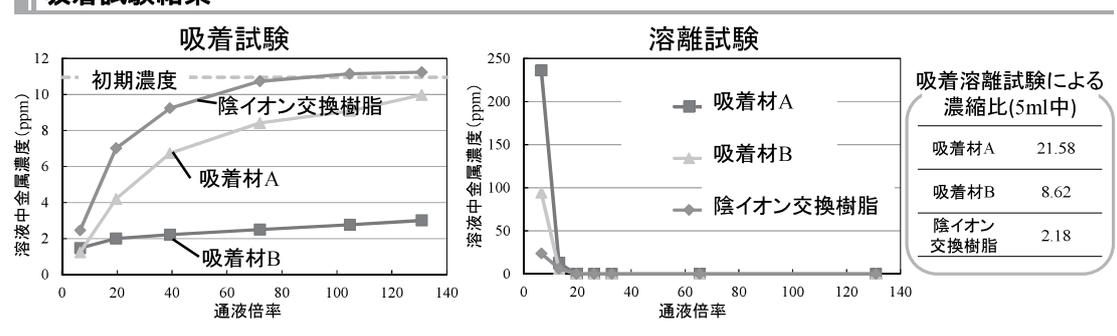
混酸溶液中の貴金属を分離・濃縮するプロセスを検討

試験条件

➢ 試験液 貴金属含有酸溶液

➢ 使用吸着材 { 吸着材A, B, 陰イオン交換樹脂 } 各0.76cm³

➢ 流速 1mL/min



大環状化合物を基礎とする希少元素分離・抽出剤の合成 に関する研究

濱田文男、秋葉宇一、近藤良彦、山田学

(第1研究グループ)

hamada@gipc.akita-u.ac.jp

概要：環状化合物の一つであるチアカリックスアレーン¹は架橋部位に有する硫黄の影響により、金属と高親和性を有する環状化合物である。また、その構造はベンゼン環で構成されているために置換基の導入が容易である。本研究計画ではより金属親和性を高めるために新たな置換基の導入を行った。それらを用いてレアメタル抽出特性を確認し、パラジウム及び白金に対して高選択性を有することを明らかにした。

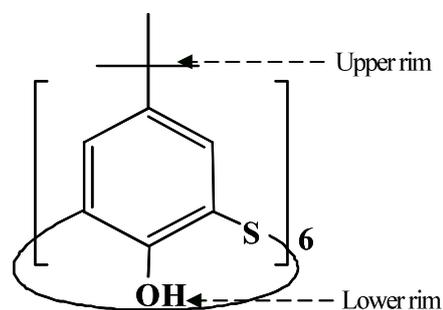
キーワード：チアカリックスアレーン、レアメタル、金属錯体

実用性：

本研究で用いる抽出剤チアカリックスアレーン誘導体は金属との高親和性が高く、レアメタル選択的抽出剤として有用である。この他に様々な金属と錯形成することから、自発光デバイスや有機磁性体など様々な機能を発現する新材料として期待される。本研究ではチアカリックスアレーンと金属との錯体を合成し、その3次元構造を明らかにした。また、チアカリックスアレーンの金属親和性を利用したレアメタル抽出剤についても可能性がある。

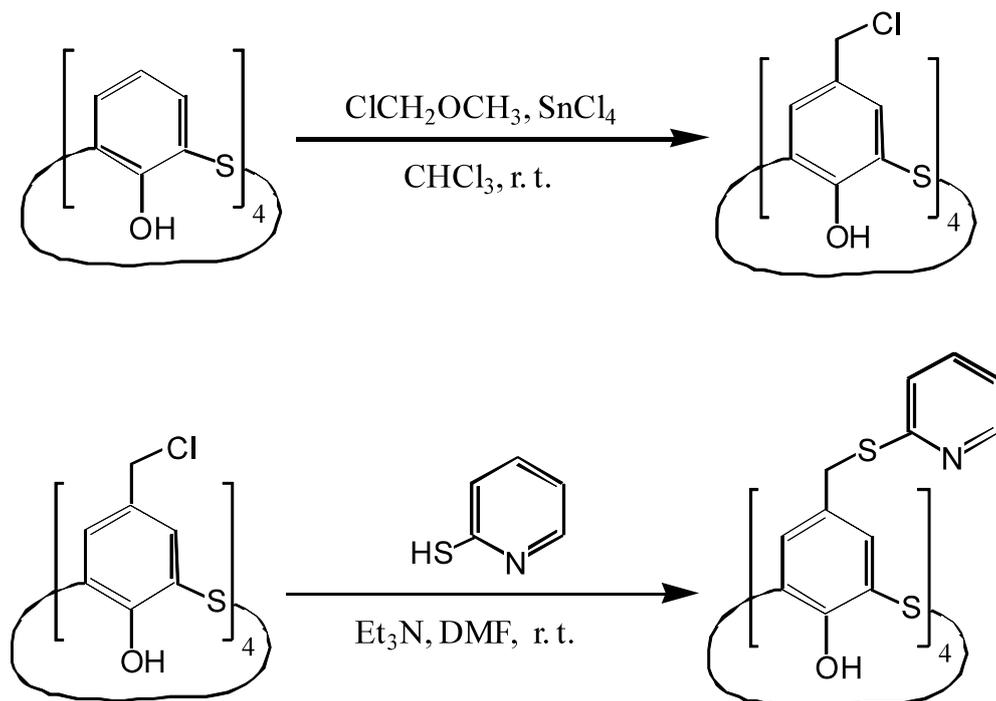
<大環状化合物>

大環状化合物は、分子認識化学において主役の座を占めており、その中でもクラウンエーテル、シクロデキストリン、そしてカリックスアレーン（チアカリックスアレーン）はその代表的な化合物である。また、分子認識化学においてその大環状化合物の分子骨格を高度に化学修飾することにより、分子の動的挙動の制御や刺激応答性、錯形成そしてイオン認識など様々な機能性の付加により発展してきた分野である。近年では、有機や無機といった垣根を越え、ベンゼン環と金属との π - π 相互作用などにより形成される有機金属錯体などは次世代の高機能性材料としての期待が高まっている。当研究室においてもフェノールがメチレンで架橋されたカリックスアレーンの類縁体であるチアカリックスアレーン¹（誘導体）と様々な金属による錯形成を報告しており非常に興味深い化合物である。



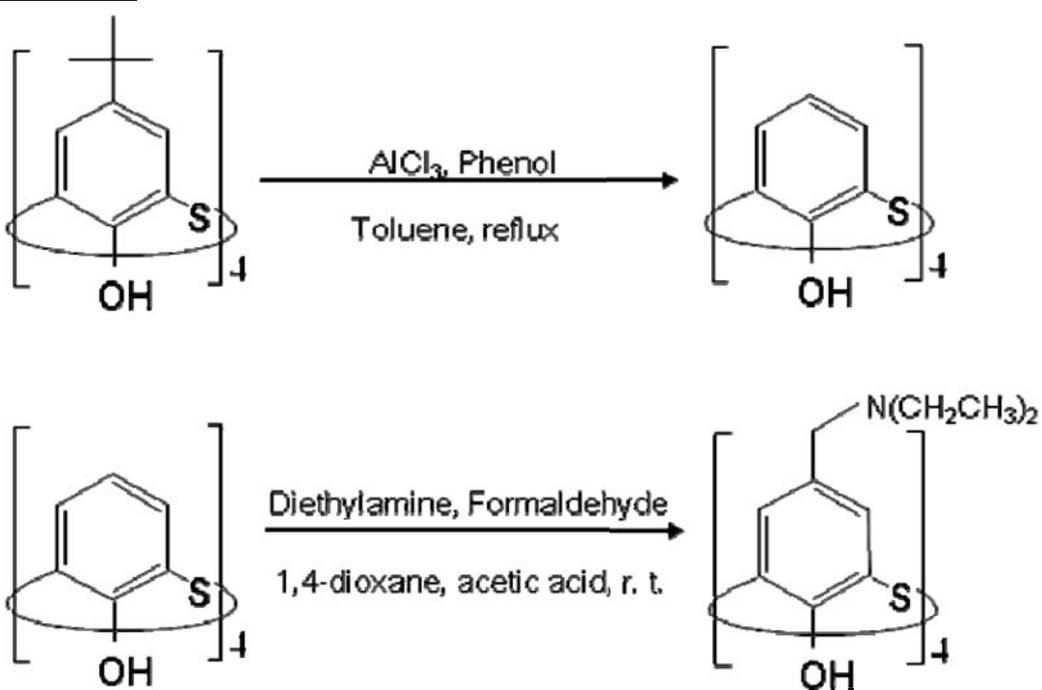
チアカリックス[6]アレーン

<合成実験-1>



チアカリックス[4]アレーンの誘導体(1)の合成経路

<合成実験-2>



チアカリックス[4]アレーンの誘導体(2)の合成経路

＜レアメタル抽出実験＞

Platinum Group Metals (PGM) 溶液

工場より排出された廃棄物を塩酸と過酸化水素で浸出した水溶液。この水溶液を蒸留水にて50倍に希釈した。(Rh: 264.3 ppm, Pd: 737.8 ppm, Pt: 434.1 ppm, Zr: 198.2 ppm, Ce: >3840.5 ppm, Ba: 2118.2 ppm, Al: 2272.5 ppm, La: 666.9 ppm, Y: 36.3 ppm)

PGM溶液とチアカリックス[6]アレーン誘導体(1)のクロロホルム溶液を用い、液-液抽出により金属カチオンを水相から有機相へ抽出し、Eq.1を用いて金属抽出の量を求めた。

$$[\text{Metal}]_{\text{org}} = [\text{Metal}]_{\text{aq,init}} - [\text{Metal}]_{\text{aq}} \quad (1)$$

$[\text{Metal}]_{\text{aq,init}}$ と $[\text{Metal}]_{\text{aq}}$ はそれぞれ水相の初期と平衡時の金属カチオンの濃度を示し、抽出率(E%)はEq.2によって求めた。

$$E\% = [\text{Metal}]_{\text{org}} / [\text{Metal}]_{\text{aq,init}} \times 100\% \quad (2)$$

抽出後の水相に残った金属種($[\text{Metal}]_{\text{aq}}$)は誘導プラズマ発光分光法(ICP-AES)を用いて測定した。

＜レアメタル逆抽出実験＞

誘導体(1)を用いて上記抽出実験後、チオ尿素(1M)を20ml添加し、30分間、300 strokes/minで振とうし、逆抽出を行った。その後、水相をICP発光分光分析にて逆抽出率を求めた。逆抽出率(SE%)はEq.3によって求めた。

$$SE\% = [\text{Metal}]_{\text{w}} / [\text{Metal}]_{\text{org}} \times 100\% \quad (3)$$

$[\text{Metal}]_{\text{w}}$ は逆抽出後の水相の金属カチオン濃度を示す。

＜結果＞

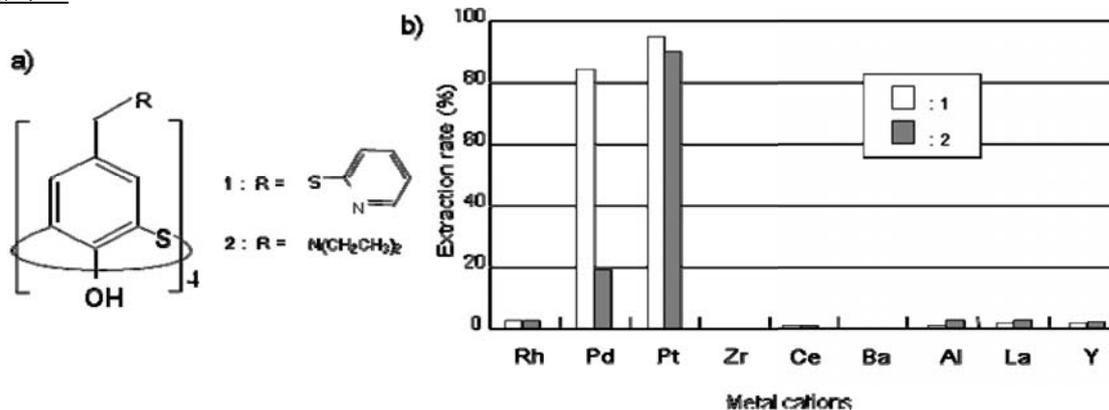


図1 a)チアカリックス[4]アレーン誘導体の構造 b)PGM溶液からのレアメタル抽出率

図1にチアカリックス[4]アレーン誘導体の構造とレアメタル抽出率のグラフをしめす。誘導体1ではPtはおよそ95%、Pdはおよそ85%抽出できるが、その他の金属には抽出能を示さない。このことから、誘導体1はPt、Pdを選択的に抽出する特性があるといえる。一方、誘導体2はPtに対しておよそ90%の抽出率を示し、他の金属種ではPdで約20%のみで、他はほとんど抽出能を示さなかった。このことから誘導体にはPtに対して高い選択性を有しているものと推測される。

以上の結果より、チアカリックス[4]アレーンに窒素を含む置換基に修飾すると白金に対して抽出能を示すものと推測される。

また、誘導体 **1** からの IM チオ尿素を用いた逆抽出のグラフを 図 2 に示す。このグラフより Pd を 26%、Pt を 49% 逆抽出できた。以上の結果から、チオ尿素を用いると Pt は Pd の約 2 倍量回収ができることを示唆している。

<まとめ>

新たに合成した誘導体 **1**、**2** は白金に対する抽出特性を示し、さらに誘導体 **1** では IM のチオ尿素を用いると逆抽出でき、白金がパラジウムの約 2 倍量回収できることを明らかにした。

<参考文献>

- ・「新規化合物、金属抽出剤、並びにパラジウム及び白金の少なくともいずれかの抽出方法」近藤良彦、山田学、濱田文男 特願 2013-045533
- ・「白金の抽出分離方法」山田学、近藤良彦、濱田文男 特願 2013-069744

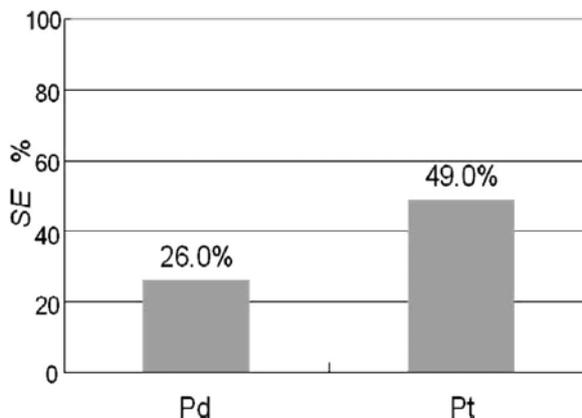


図 2 誘導体 **1** の逆抽出グラフ

DESIGN SYNTHESIS & APPLICATIONS OF NEW (THIA)CALIX[n]ARENE DERIVATIVES

Kunda Uma Maheswara Rao & Fumio Hamada

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University, Akita, Japan

E-mail: drkuma8@gipc.akita-u.ac.jp

Abstract: New Phosphonated (Thia)calix[4]arene derivatives such as C4A-Phosphonate (**2a**), *de-tert*-Bu-C4A-Phosphonate (**2b**), TC4A-Phosphonate (**4a**) and *de-t-Bu*-TC4A-Phosphonate (**4b**), which were modified at the lower rims of C4A and TC4A, were synthesized. IR, ¹H-NMR and Mass spectral data characterized the structures of the synthesized compounds.

Keywords: Calix[4]arenes, Thiacalix[4]arene, diethyl chlorophosphate..

Applications: The following applications are under investigation for all the new compounds.
Evaluation of selectivity of new derivatives towards rare metal extraction, crystal structure and metal-organic frame works (MOFs)

1. Introduction:

(Thia)calix[n]arene and their derivatives synthesis have attracted serious attention in recent years because of their tremendous applications in the broad field of supramolecular chemistry.

Calix[n]arenes, an important group of macrocycles formed via a phenol-formaldehyde condensation. These are third famous host molecules after cyclodextrins and crown ethers and exist in a 'cup' like shape with a defined upper and lower rim. Calixarenes have hydrophobic cavities that can hold smaller molecules or ions and belong to the class of cavitands known in Host-guest chemistry. These compounds form complexes with cadmium, lead, lanthanides and actinides (1). In addition calixarenes are applied in enzyme mimetics, ion sensitive electrodes, selective membranes non linear optics (2) and in HPLC stationary phase (3). In nanotechnology calixarenes are used as negative resist for high resolution (4).

Thiacalix[n]arenes have been the focus of attention in recent years because of their structural analogy to the classical calixarenes (5). The presence of bridged sulfur atoms in the macrocyclic skelton of the thiacalixarenes instead of methylene groups in the calixarenes opens new prospects for the design of host molecules. Due to the presence of sulfur atoms in thiacalixarenes, increases the size of the molecular cavity than calixarenes, which allows binding with metal cations (6).

The structures of various types of calixarenes and thiacalixarenes are shown in **Fig 1**.

Rare metals such as platinum-group metals (PGMs) are using in automotive catalytic convertors to minimize the harmful gas emissions (7, 8). Since the availability of PGMs from the natural resources is limited, extraction of them from the industrial waste is an important aspect. Even though many commercial reagents available for the extraction of rare metals from the leached industrial

waste solutions, selective metal ion extraction is an ever-challenging objective (9, 10). Hence continual search for the new extractants, which are selective and efficiently extracts rare metals from the secondary sources, is necessary.

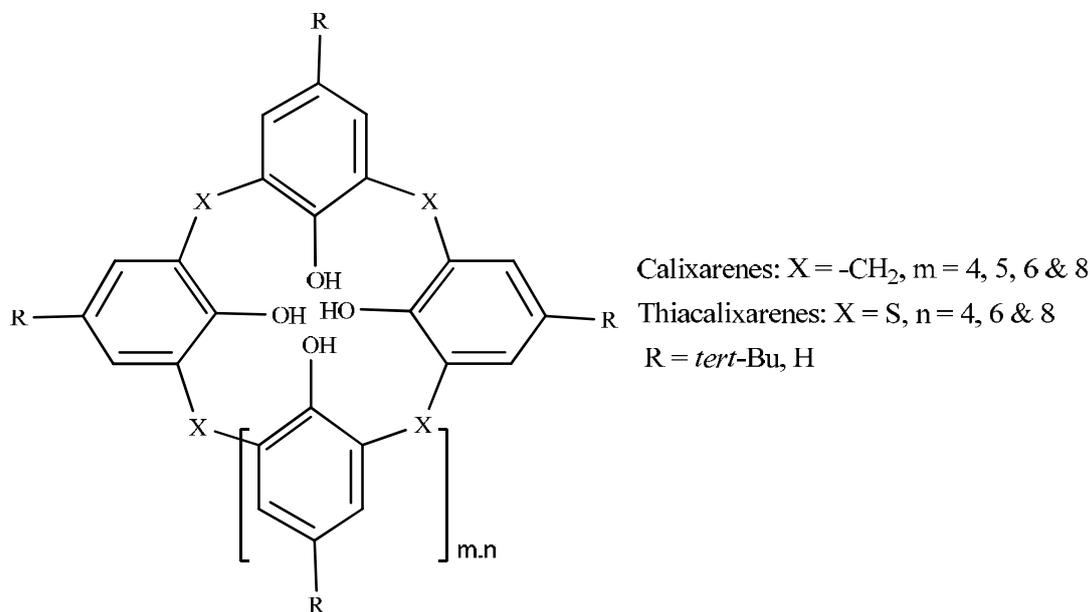


Fig. 1: Structures of various calixarenes and thiacalixarenes

2. Results and discussions:

2.1. Synthesis and spectral characterization of 2a & 2b:

2.1.1: Experimental procedure for the synthesis of 2a & 2b:

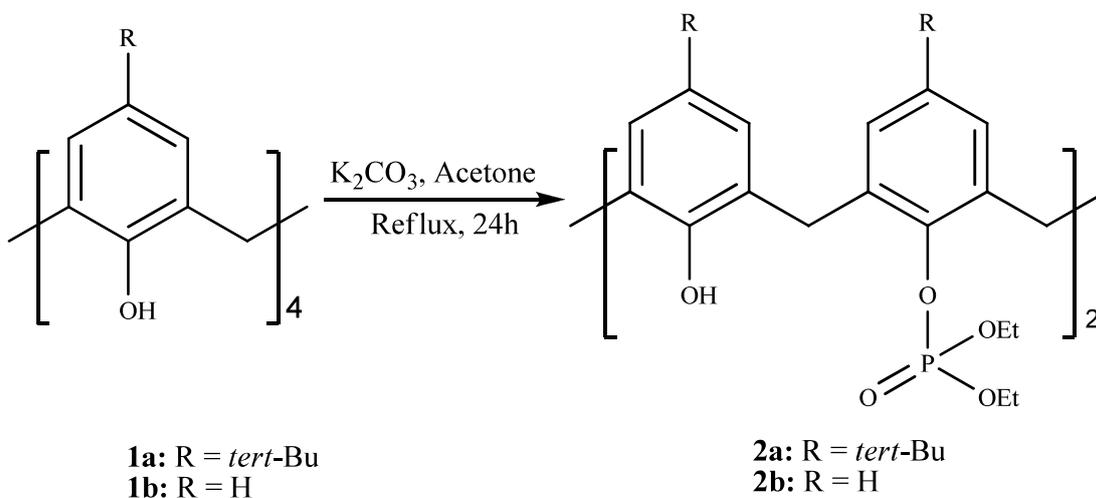
To a suspension of **1a/1b** (0.0005 mol) in acetone (20 mL), K₂CO₃ (0.004 mol) was added. Then, diethyl chlorophosphate (0.008 mol) in 10 mL of acetone was added drop wise. The mixture was refluxed for 24h. The progress of the reaction was monitored using thin layer chromatography (TLC). After cooling down to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The resultant material added CHCl₃, and then washed with 1N HCl solution. The solvent was removed under reduced pressure. The crude powder was obtained, which was recrystallized from 1:3 CHCl₃ and Hexane to give pure product **2a/2b**.

2.1.2: Spectral data of 2a:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 7.13 (s, 2H, Ar), 6.70 (s, 2H, Ar), 5.04 (s, OH, disappear when D₂O added), 4.38 (d, 2H, bridged CH₂), 4.27-4.38 (m, 4H, P(O)CH₂CH₃), 3.39 (d, 2H, bridged CH₂), 1.30-1.38 (m, 15H), 0.87 (s, 9H); FT-IR: 3560 (OH), 1273 (P=O); Maldi MS: 921 (M⁺);

2.1.3: Spectral data of 2b:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 7.23 (d, 2H, Ar), 6.78 (m, 3H, Ar), 6.70 (t, 1H, Ar), 5.48 (s, OH, disappear when D₂O added), 4.48 (d, 2H, bridged CH₂), 4.26-4.31 (m, 4H, P(O)CH₂CH₃), 3.48 (d, 2H, bridged CH₂), 1.38 (t, 6H, P(O)CH₂CH₃); FT-IR: 3530 (OH), 1270 (P=O); Maldi MS: 697 (M+2), 719 (M+Na);



Scheme 1: Synthesis of C4A-Phosphonates (2a & 2b)

In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum, presence of two doublets for the bridged CH_2 group of **2a** & **2b** supports the structure shown in **scheme 1**. **2a** shows resonance at 1.30-1.38 represents the overlapping of *tert*-butyl group and methyl protons of phosphonate group. Another resonance also appears at δ 0.87 as a singlet for the *tert*-butyl group. The methylene protons of phosphonate group resonate as a multiplet at 4.27-4.38 and 4.26-4.32 for **2a** & **2b** respectively. IR absorptions for hydroxyl and P=O groups for **2a** & **2b** appears at 3560 & 3530 and 1273 & 1270 respectively. Maldi mass spectra gave molecular ion peaks at their respective m/z values.

2.2. Synthesis and spectral characterization of **4a** & **4b**:

2.2.1: Experimental procedure for the synthesis of **4a** & **4b**:

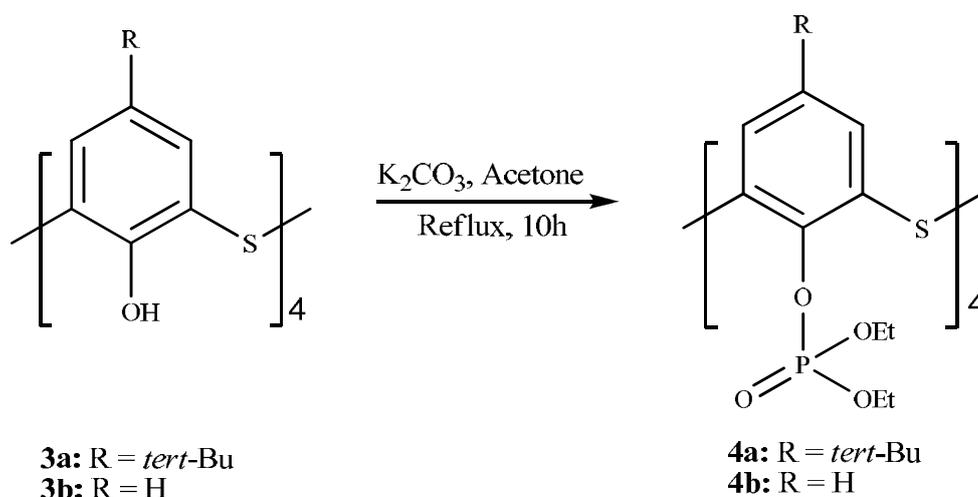
To a suspension of **3a/3b** (0.0005 mol) in acetone (20 mL), K_2CO_3 (0.004 mol) was added. Then, diethyl chlorophosphate (0.008 mol) in 10 mL of acetone was added drop wise. The mixture was refluxed for 10h. The progress of the reaction was monitored using thin layer chromatography (TLC). After cooling down to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The resultant material added CHCl_3 , and then washed with 1N HCl solution. The solvent was removed under reduced pressure. The crude powder was obtained, which was recrystallized from 1:1 CHCl_3 and Hexane to give pure product **4a/4b**.

2.2.2: Spectral data of **4a**:

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.43 (s, 2H, Ar), 4.39-4.48 (m, 6H, $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$), 1.39 (t, 6H, $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$), 1.12 (s, 9H, *tert*.Bu); FT-IR: 1282 (P=O); Maldi MS: 1264 (M^+), 1287 (M+Na);

2.2.3: Spectral data of **4b**:

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 6.98 (s, 2H, Ar), 6.80 (d, 1H, Ar), 4.35-4.41 (m, 4H, $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (t, 6H, $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$); FT-IR: 1266 (P=O); Maldi MS: 1040 (M^+), 1063 (M+Na);



Scheme 2: Synthesis of TC4A-Phosphonates (4a & 4b)

In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum, methylene and methyl protons of phosphonate group appears as multiplet at 4.39-4.48 & triplet at 1.39 for **4a** and multiplet at 4.35-4.41 & triplet at 1.38 for **4b** respectively. The presence of all aromatic protons for **4a** & **4b** in the same environment support the structures shown in scheme 2. IR absorptions for P=O groups for **4a** & **4b** appears at 1282 & 1266 respectively. Maldi mass spectra gave molecular ion peaks at their respective m/z values.

Conclusion: In this study, we successfully prepared four new derivatives of (thia)calix[4]arenes. The applications of the synthesized compounds is under investigation

References:

1. McMahon, G.; O'Malley, S.; Nolan, K.; Diamond, D. *Arkivoc* (vii). **2003**, 23.
2. Thallapally, PK.; Lloyd, GO.; Atwood, JL.; Barbour, LJ.; *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2005**, *44*, 3848-51.
3. Purse, BW.; Gissot, A.; Rebek, J Jr, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 11222.
4. Subodh Kumar.; Dharam Paul.; Harjit Singh. *Arkivoc*, **2006**, 17.
5. Morohashi, N.; Narumi, F.; Iki, N.; Hattori, T.; Miyano, S. Thiocalixarenes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5291.
6. Morohashi, N.; Iki, N.; Sugawara, A.; Miyano, S. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 5557.
7. Jollie, D. *Platinum 2006 Interim Review*, Johnson Matthey, London, 2006.
8. Fornalczyk, A.; Saternus, M. *Metallurgija* **2009**, *48*, 133.
9. Yamada, M.; Shibayama, A.; Kondo, Y.; Hamada, F. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* **2007**, *15*, 13.
10. Itoh, S.; Li, C.; Yamada, M.; Akama, M.; Shimakawa, Y.; Kondo, Y. Hamada, F. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* **2010**, *17*,

機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討

林 滋生，黒沢基成

竹内 悟，加賀谷史

(第1研究グループ)

shigeo@cges.akita-u.ac.jp

概要：リサイクル，環境浄化等に関する様々な局面で機能性セラミックス微粒子が利用されているが，実用に際しては，表面積の広い形状に成形あるいは基材表面に堆積・固定化して用いることが一つの有効な手段になると考えられる。本研究では，天然ゼオライト粉末微粒子を対象として，シロキサンポリマーを用いた基材表面への電気泳動堆積ならびに固定化手法の開発について検討を行った。

キーワード：吸着剤，微粒子，電気泳動堆積，固定化

実用性：

- ・無機系吸着剤の高効率吸着モジュール化
- ・吸着特性を有する天然鉱物・岩石類（ゼオライト等），特に廃材となる微粉末状副産物の有効利用
- ・汎用の無機系微粉末接着・固定化技術の開発

(概要)

機能性粒子は，実用に際してはその使用形態が重要となる。例えば吸着剤は，物質を吸着する際に媒体との接触面積が大きい方が吸着効率が向上することから微粒子状が最も望ましいことになるが，飛散しやすい上に回収が困難なため実用性に乏しい。そこで，多孔質・高比表面積となる様に吸着剤を成形加工してマクロ（巨視的）～ミクロ（微視的）レベルで形状を付与し，一体のユニットとして利用できる「吸着モジュール」を作製することが一つの指針となると考えられる。

機能性セラミックス微粒子への形状付与の方法として，セラミックス原料粉末の成形工程のひとつとして着目されている「電気泳動堆積（Electrophoretic Deposition: EPD）法」の利用を考える。EPD法は液体中に分散した粉末微粒子に直流電界を印加し電極基板に膜状に堆積させる手法で，粉末原料をベースとした様々な構造・組織の構築に利用できる。しかしながら堆積した粉末微粒子は粉末成形体にすぎず，実用における耐久性に乏しいため何らかの固定化処理が必要となるが，対象が熱に弱い物質の場合には，比較的低温で可能な化学的手法による固定化など，処理に対して工夫を施すことが必要である。

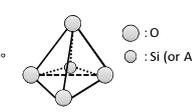
本年度は，天然ゼオライト（秋田県産クリノブチロライト）粉末の金属基材表面へのEPD挙動と固定化について，シロキサンポリマーのバインダー効果について検討を行った。その結果，Siアルコキシドの加水分解によって作製したシロキサンポリマーがEPDによってゼオライト堆積膜に導入できること，ならびに得られた堆積膜の耐剥離性向上に対して有効であること等が明らかとなった。

ゼオライト

多孔性の結晶構造をとるアルミノケイ酸塩化合物の一種。
国内に天然物が豊富に存在。

吸着機能
消臭、除湿、ガス吸着

陽イオン交換機能
硬水の軟水化、有害イオン除去



ゼオライト基本単位

↓

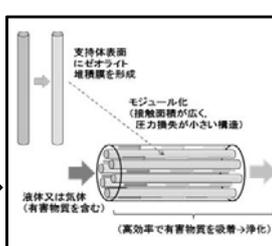
水質、空気浄化剤として利用可能

問題点

- ・粉末…回収困難
- ・塊…吸着効率悪い

➔

対策



支持体表面にゼオライト膜を形成

モジュール化（接触面積が広く、圧力損失が小さい構造）

液体又は気体（有害物質を含む）

（高効率で有害物質を吸着→浄化）

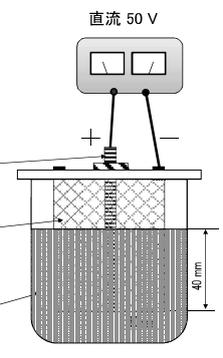
電気泳動堆積(EPD)

試験条件

- ・電圧：50 V
- ・電極間距離：30 mm
- ・堆積長さ：40 mm
- ・堆積時間1, 3, 5 min

陽極 ステンレスメッシュ(SUS304 長さ100 mm 直径4 mm)

陰極 金網(SUS304 高さ90 mm 円筒直径60 mm)



分散液 天然ゼオライト / 99.5%エタノール = 2 g / 270 cm³

ポリマー添加量 5.45% (対ゼオライトmass% [SiO₂量に換算])

ポリマー(バインダー)の作製

ゾル-ゲル法によるガラスファイバーの作製
…ケイ素アルコキド溶液を酸触媒を用いて加水分解、脱水縮重合反応させ、反応の過程で粘度が高くなったゾルから紡糸してファイバーを得る方法。

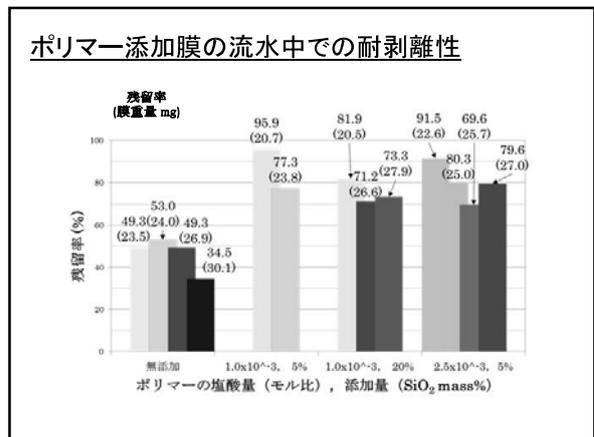
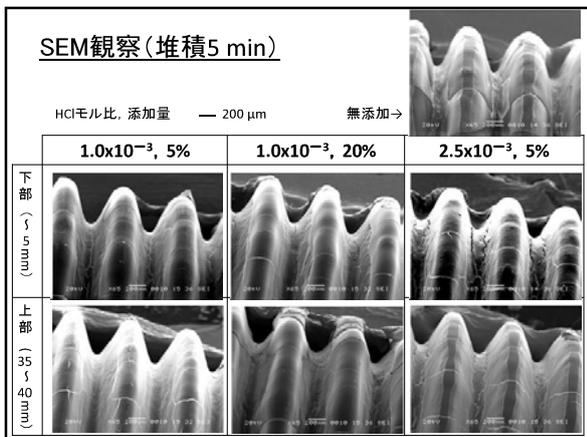
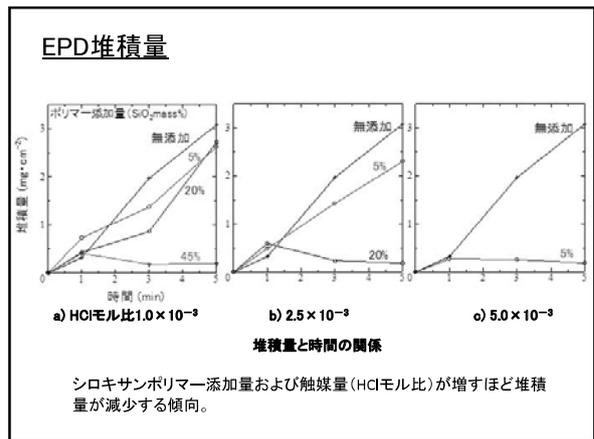
特徴

- ・低温で反応を行える。
- ・TEOS [Si(OC₂H₅)₄]を出発原料とすると加水分解時の生成物がエタノール。→EPDの分散媒。調整の必要なし。

縮重合により生成する鎖状高分子(シロキサンポリマー)

$$\begin{array}{cccccccc} \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \text{OR}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} & & \text{OR} \end{array}$$

縮重合反応が完了する前に反応を止めることで、バインダーとなるシロキサンポリマー [Si_nO_{n-1}(OC₂H₅)_{2n+1}(OH)]を作製する。



ITO 電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製

寺 境 光 俊 ・ 松 本 和 也

(第2研究グループ)

mjikei@gipc.akita-u.ac.jp

概要：チオフェン系導電性高分子はバンドギャップが小さいために可視光透過率が
高く、酸化インジウム-酸化スズ透明膜（以下 ITO 膜）にかわる透明導電膜として期
待されている。我々はチオフェン系導電性高分子膜(PEDOT/PSS 膜)を有機溶媒の蒸気
で処理することにより、電導度が大きく向上することを見いだした。処理条件最適
化とともに表面状態変化について報告する。

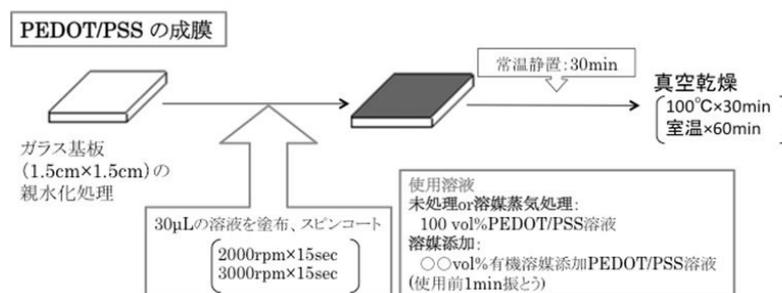
キーワード：透明導電膜，導電性高分子，PEDOT/PSS，モルホロジー

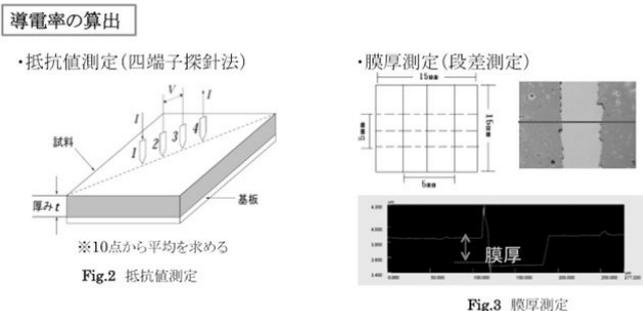
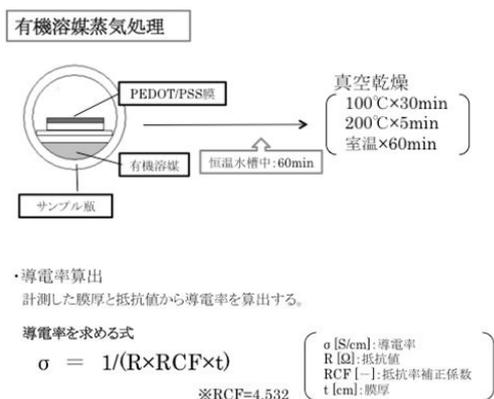
実用性：

PEDOT/PSS 膜は安定性と透明性に優れた導電性高分子として知られており、透明導電材料
のほか、高性能コンデンサ、有機 EL 素子、有機薄膜太陽電池などの先端電子材料分野へ
の応用も将来期待できる。我々は高圧二酸化炭素・有機溶媒混合系処理により導電性高
分子薄膜の電導度が向上することを見いだした（PCT/JP2008/001384）。本研究はこの技術を
更に発展させ、溶媒蒸気のみを用いて簡便に電導度向上をはかるものである。高価なシ
ステム、高沸点溶剤を使用せずに電導度の向上が達成できる。

導電性高分子は基礎・応用両面から近年注目を集めている新素材であるが、化学的安定性や電導度の
低さが実用上の問題点である。チオフェン系導電性高分子(PEDOT)は化学的に安定であり、かつ、高い導
電性と透明性を両立できる可能性をもった高分子として近年最も注目されている。水への分散性と製膜性を
向上させるために高分子電解質をドーパントとした製品が商品化されているが、得られる薄膜の電導度は
市販 ITO 膜より大幅に低い。これを改善するため、PEDOT/PSS 分散液に高沸点極性有機化合物を添加する方
法が報告されている。我々は超臨界二酸化炭素-有機溶媒混合系で PEDOT/PSS 膜を処理すると電導度が 2 桁
以上向上することを見いだした。さらに最近、汎用有機溶剤であるメタノールの蒸気のみで同様の電導度
向上が起こることを見いだした。本研究では各種有機溶媒による蒸気処理の条件最適化を行うとともに、
溶媒添加系との比較、処理前後でのモルホロジー変化について検討したので報告する。

実験





結果と考察

Table 1. Conductivity enhancement of PEDOT/PSS films by solvent vapor treatment at 35°C for 60 min.

Solvent	Conductivity (S/cm)
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	420
N,N-dimethylformamide (DMF)	326
N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	236
Methanol	391
ethylene glycole	233
ethanol	144
H ₂ O	28.1
Nitromethane	17.2
Propylene carbonate	17.0
Acetonitrile	16.9
Chloroform	16.6
Acetone	15.2
Tetrahydrofurane (THF)	12.0
Ethyl acetate	7.9
none	6.2

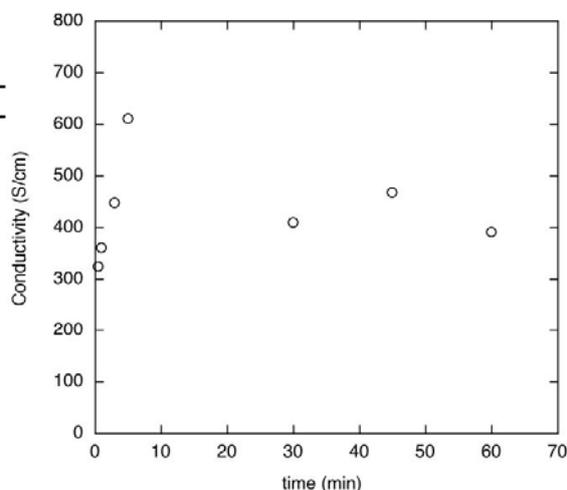


Fig. 1. Effect of immersing time in methanol vapor on the conductivity of conductivity of PEDOT/PSS films.

DFMによるPEDOT/PSS膜の表面観察(MeOH)

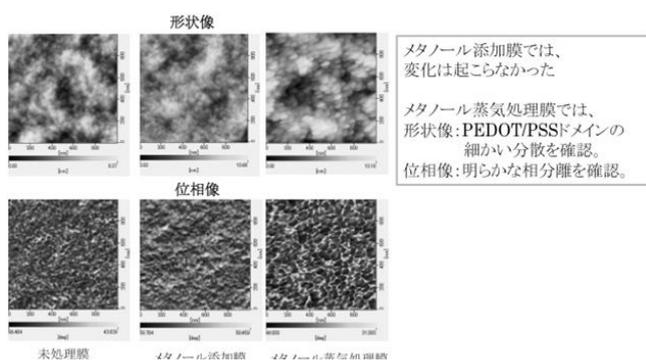


Fig. 2. DFM images of the PEDOT/PSS films.

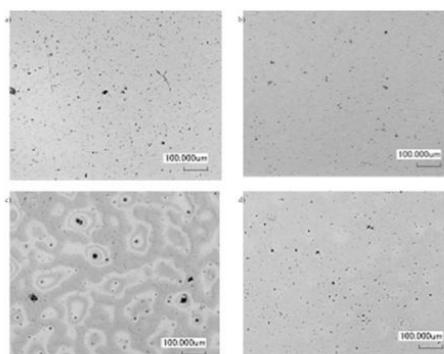


Fig. 3. Macroscopic morphology of the PEDOT/PSS films measured by laser microscopy; a: untreated, b: DMSO added, c: DMSO vapor-treated, d) methanol vapor-treated.

まとめ

PEDOT/PSS 薄膜を非プロトン性極性溶媒およびメタノール蒸気処理すると最高 600 S/cm 程度まで電導度が向上した。

メタノール蒸気による電導度向上は数分程度で急速に起こる変化であることが明らかとなった。

電導度が向上した薄膜は特徴的な凹凸構造が見られ、PEDOT 鎖の凝集が促進されたと考えられる。

K₂NbO₃F コロイド溶液を出発原料とした新規メソ多孔体の合成

小笠原正剛，小野富雅，
堀内宏佑，加藤純雄

(秋田大学大学院工学資源学研究科)

oga@gipc.akita-u.ac.jp

概要：層状ペロブスカイト型化合物 K₂NbO₃F を出発原料として調製したコロイド溶液を Nb 源とし，テトラエトキシシラン（TEOS）を Si 源として用い，メソ多孔体の合成を行った。このとき，TEOS 量が少ない条件では熱安定性の乏しいメソ構造体が得られた。また，焼成による界面活性剤除去に耐えられる量の TEOS を用いた条件で，出発原料のコロイド溶液量を減らした結果，数ナノメートルと数十ナノメートルの 2 種類の細孔を有するメソ多孔体を得られた。さらに，過酸化水素を酸化剤としてシクロヘキセンの液相酸化反応触媒として評価したところ，本研究により得られた多孔体は K₂NbO₃F 粉末から得られた多孔体よりも高活性を示した。

キーワード：Nb 含有メソ多孔体，層状ペロブスカイト型化合物，過酸化水素酸化反応

実用性：Nb 含有メソ多孔体は，過酸化水素を酸化剤として利用する際の酸化触媒としての検討が幾つか報告されているが，本研究により合成した多孔体は，二元細孔を有することに特徴があり，この細孔形態は反応基質の拡散性に優位性を発揮することが期待される。

1. 緒言

層状ペロブスカイト型化合物 K₂NbO₃F は，ペロブスカイト構造層と岩塩構造層が積み重なった Ruddlesden-Popper 型の結晶構造をとる (Fig. 1)。また，水中で攪拌するだけで結晶構造が徐々に崩れるフラグメント化が起き，コロイド溶液が得られることが報告されている¹⁾。これまでにこの特徴を利用して，アルキルトリメチル系界面活性剤との自己集合体を形成させることにより，規則的なメソ構造を有する有無機複合体や，メソ多孔体が合成されている²³⁾。

一方，Nb 含有メソ多孔体は，過酸化水素 (H₂O₂) を酸化剤とした環境低負荷型酸化触媒となることが報告されている⁴⁵⁾。また，K₂NbO₃F 粉末を Nb 源として得られるメソ多孔体も，過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化触媒として働くことが明らかになっている⁶⁾。この K₂NbO₃F 粉末を用いたメソ多孔体合成における細孔形成メカニズムを

考えると，反応開始時に K₂NbO₃F は粉末として沈殿していることから，水中で徐々にフラグメント化しながら界面活性剤および TEOS と反応していると考えられる。このことから，粉末を一度処理しコロイド溶液からメソ多孔体の合成を行うこと

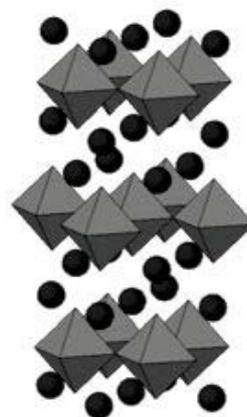


Fig. 1 K₂NbO₃F の結晶構造

●:K, 八面体:NbO₅F

で、より均一な条件で多孔体の形成が進むと考えた。

そこで本研究では、高活性な触媒調製を目的として K_2NbO_3F 粉末を予め水中で攪拌してコロイド溶液とし、 K_2NbO_3F コロイド溶液、TEOS、界面活性剤を用いて新規メソ多孔体の合成を行った。得られたメソ多孔体について、細孔物性およびシクロヘキセン液相酸化反応活性について評価し、粉末の K_2NbO_3F から得られる多孔体との活性を比較した。

2. 実験

2.1.1 K_2NbO_3F コロイド溶液を出発原料としたメソ多孔体の合成

K_2NbO_3F コロイド溶液（以下コロイド溶液）は、 K_2NbO_3F 粉末 5 g を 500 cm^3 の蒸留水に分散し 24 h 攪拌後、1 μm のメンブレンフィルターでろ過することにより調製した。このコロイド溶液を ICP 発光分光法により分析し、42.1 $\mu mol \cdot cm^{-3}$ の Nb が含まれていることを確認した。多孔体の合成は、以下の手順により行った。出発原料のモル比が $C_{16}TMACl : Si : Nb : H_2O = 1 : x (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.6, 7.2) : y (y = 0.25, 0.5, 1) : 1700$ となるようにコロイド溶液 14, 28, 56 cm^3 と蒸留水, 0.2 $mol \cdot cm^{-3}$ $C_{16}TMACl$ 12 cm^3 および TEOS 0, 0.275, 0.55, 1.1, 2.0, 4.0 cm^3 をセパラブルフラスコ内で混合した。この混合液を 50 $^{\circ}C$ で 3 h 攪拌し、得られた沈殿物をろ過、乾燥後、空气中 500 $^{\circ}C$ で 3 h 焼成した。得られた試料は X 線回析法 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により構造を評価した。また、窒素吸着法により比表面積 (BET 解析)、細孔径分布 (DH 解析) を求めた。

2.1.2 K_2NbO_3F 粉末を出発原料としたメソ多孔体の合成

出発原料のモル比が $C_{16}TMACl : Si : Nb : H_2O = 1 : 7.2 : 1 : 1700$ (コロイド溶液 56 cm^3 , TEOS 4 cm^3 のときと等しい組成比) となるように、0.2 $mol \cdot cm^{-3}$ $C_{16}TMACl$, TEOS, 蒸留水, K_2NbO_3F 粉末を混合し上記と同様の処理によってメソ多孔体を得た。得られたメソ多孔体を SiNb と表記する。

2.2 シクロヘキセンの液相酸化反応による触媒活性評価

スクリー管にアセトニトリル (溶媒) 47.5 mmol, シクロヘキセン (反応基質) 2.5 mmol, 過酸化水素 (酸化剤) 2.5 mmol および、減圧下, 150 $^{\circ}C$ で 1 時間乾燥したメソ多孔体 10 mg を加え密閉し 50 $^{\circ}C$ で 2 h 攪拌した。その後、遠心分離により触媒

を分離した後、上澄み溶液をガスクロマトグラフィにより分析した。さらに、上澄み溶液 0.1 g をヨウ化カリウム水溶液 (14.2%) 5 cm^3 と 1 $mol \cdot dm^{-3}$ 塩酸 3 cm^3 の混合溶液に加え、チオ硫酸ナトリウム水溶液により滴定し、 H_2O_2 の転化率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 メソ多孔体の合成

TEOS 量の検討として、コロイド溶液を 56 cm^3 とし、TEOS を 0, 0.275, 0.55, 1.1, 2.0, 4.0 cm^3 とし、メソ多孔体の合成を行った。Fig. 2, 3 にそれぞれ焼成前後の試料の XRD パターンを示す。Fig. 2 より、TEOS を添加せずに得られた生成物はラメラ構

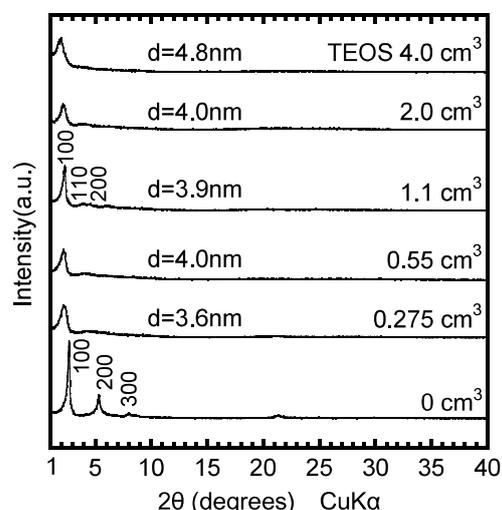


Fig. 2 コロイド溶液 56 cm^3 , 各 TEOS 量で得られた生成物の XRD パターン (焼成前)

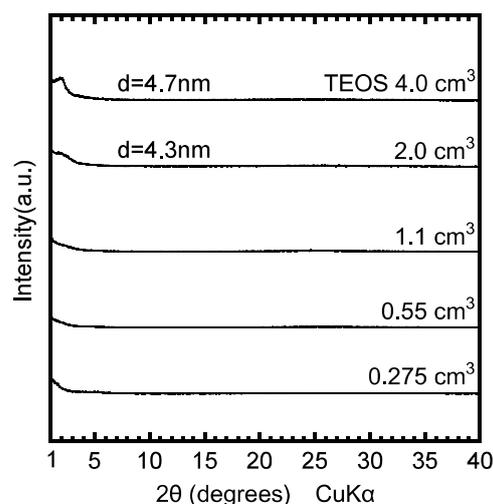


Fig. 3 コロイド溶液 56 cm^3 , 各 TEOS 量で得られた生成物の XRD パターン (焼成後)

造として指数付けできたが、TEOSを添加するとピークが低角度側に移動し1.1 cm³では2d-六方構造として指数付けすることができた。このことから、TEOS添加量によって、メソ構造に対応する長周期構造が変化することがわかった。これは、TEOS添加量が多くなることで有機無機複合体を形成する界面活性剤が減少したためと考えられる。焼成後試料のXRDパターン（Fig. 3）では、TEOS 2.0, 4.0 cm³においては低角度側にピークを確認できたが、TEOS 0.275 ~ 1.1 cm³では見られなかった。このことから、TEOSが少ない条件では熱安定性の高いシリカ骨格が形成されず、焼成によりメソ構造が崩れたと考えられる。

Fig. 4に、得られたメソ多孔体の窒素吸脱着等温線と細孔径分布を示す。TEOS 2.0, 4.0 cm³で得られたメソ多孔体は、相対圧 $p/p_0 = 0.2 \sim 0.4$ において吸着量の増加が見られた。また、DH法による解析に

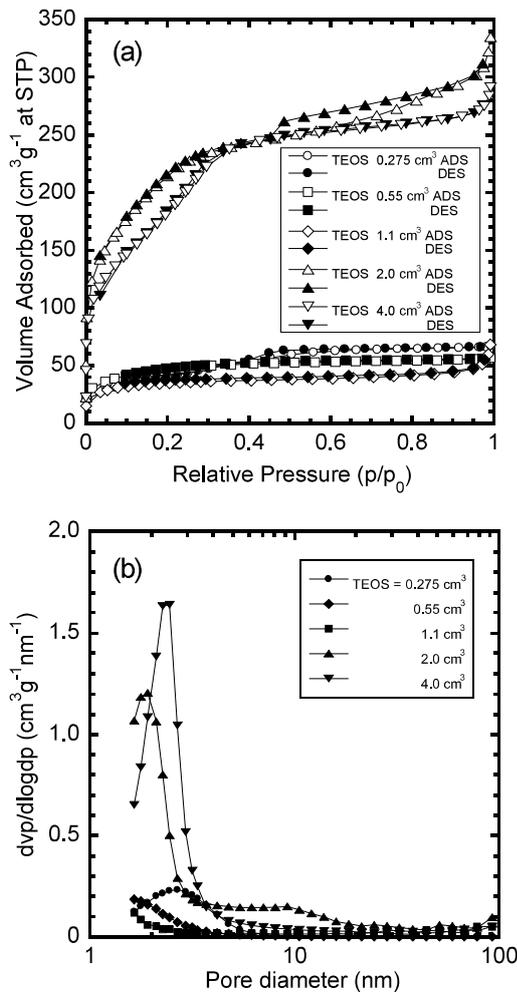


Fig.4 コロイド溶液 56 cm³, 各 TEOS 量で得られた生成物の(a)吸脱着等温線と(b)細孔径分布

よって得られた細孔径分布より約 2 nm のメソ孔を有することが確認できた。以上の結果から、燃焼による界面活性剤除去に対応出来る安定な細孔壁骨格を有するメソ多孔体を得るためには、TEOSが 2 cm³以上必要であると推察される。

次に、コロイド溶液量の検討として、TEOSを 4.0 cm³として、各コロイド溶液 14, 28, 56 cm³で得られた多孔体の細孔物性と細孔径分布を Table 1, Fig. 5に示す。いずれにおいても、界面活性剤が鋳型となって形成した 2 ~ 3 nm のメソ孔を有することが確認できた。さらに、コロイド溶液 14 cm³で得られた多孔体では、21 nm を代表細孔径とする 10 ~ 50 nm のメソ孔を有することが明らかになった。この多孔体の TEM 像を Fig. 6に示す。TEM 観察により、数十ナノメートルの一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していることが確認された。さらに、凝集した粒子には間隙が見られたことから、10 ~ 50 nm の細孔は粒子間隙に由来するものと考えられる。他方、コロイド溶液 56 cm³で得られたメソ多孔体は 100 nm 以上の一次粒子で構成されていた。コロイド溶液が少ない条件において、一次粒子のサイズが小さくなった理由について次のよ

Table 1 TEOS 4 cm³, 各コロイド溶液量で得られたメソ多孔体の細孔物性

コロイド量 (cm ³)	比表面積 (m ² /g)	代表細孔径 (nm)	
14	619	2.1	21
28	701	2.3	—
56	711	2.4	—

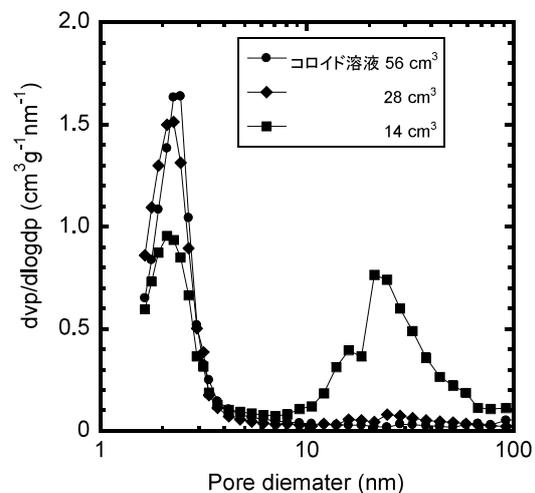


Fig.5 K₂NbO₅F コロイド溶液 14, 28, 56 cm³で得られた多孔体の細孔径分布

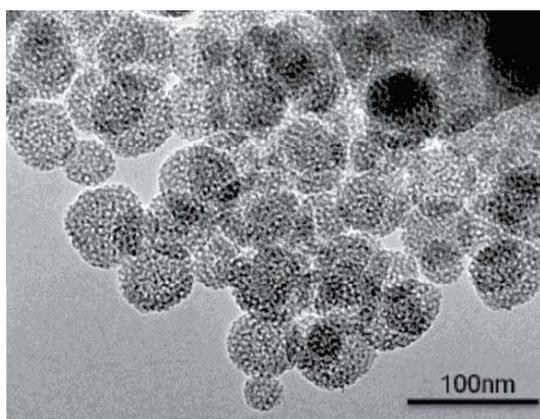


Fig. 6 TEOS 4 cm³, コロイド溶液 14 cm³で得られた多孔体のTEM像

うに考察した。コロイド溶液は、TEOSの加水分解・重縮合反応を促進する役目をもつと考えられる。そのため、コロイド溶液が多い28, 56 cm³の場合では、TEOSが迅速に反応し大きな一次粒子を形成するものと考えた。他方、コロイド溶液が14 cm³の場合では、TEOSの加水分解・重縮合に対する推進力が小さいため、粒子成長が進まずナノスケールの粒子が生成し易いものと推察した。

3.2 シクロヘキサンの液相酸化反応による触媒活性評価

Table 2に、TEOS 4.0 cm³, コロイド溶液 14, 28, 56 cm³で得られたメソ多孔体と、SiNbを触媒としたときのシクロヘキサンの液相酸化反応試験結果を示す。Table 2より、いずれのコロイド溶液量で得られたメソ多孔体においても、シクロヘキサンの転化率が約40%を示し、多孔体SiNbと比較して高い転化率となった。これは、コロイド溶液から多孔体を合成したことで、活性種であるNbが高分散したことによると考えられる。

次に、各コロイド溶液量で得られた多孔体を用いたときの結果を比較すると、いずれもH₂O₂転化

率が約80%となり、シクロヘキセン転化率よりも2倍程度高くなった。また、エポキシシクロヘキサンの選択率はコロイド溶液量の増加に伴い減少したことから、メソ多孔体に含まれるNbあるいはKによって、H₂O₂やエポキシシクロヘキサンの分解反応が起きていると考えられる。したがって、コロイド溶液から得られるメソ多孔体では、活性種が高分散したために、本来望ましくないH₂O₂の自己分解や生成物の分解を引き起こしていることが示唆される。そのため、不要な活性点の被毒などの改質や触媒活性評価条件の最適化により更に高い活性を示すことが期待される。

4. 結言

K₂NbO₃Fコロイド溶液をNb源として、新規なSiメソ多孔体を合成した。このときコロイド溶液量によって、多孔体の細孔物性を制御できることがわかった。また、得られたメソ多孔体はH₂O₂を用いる酸化触媒活性を有することから環境低負荷型の酸化触媒として期待できる。さらに、コロイド溶液から得られる触媒の方が、高い転化率およびエポキシ選択性を示すことから、今後過酸化水素の自己分解を抑制することで更なる活性の向上が見込まれる。

文献

- 1) K. Toda, S. Tokuoaka, K. Uematsu, M. Sato, *Solid State Ionics*, **154-155**, 393 (2002).
- 2) M. Ogasawara, S. Kato, H. Tsukidate, T. Akaogi, Y. Moriya, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **33**, 1138 (2004).
- 3) M. Ogasawara, S. Kato, H. Tsukidate, T. Akaogi, Y. Moriya, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **34**, 208 (2005).
- 4) I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolk, A. Lewandowska, *Catal. Today*, **78**, 487 (2003).
- 5) J.M.R. Gallo, H.O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Catal.*, **243**, 57 (2006).
- 6) 天本優作, 秋田大学大学院修士論文(2009).

Table 2 TEOS 4 cm³, コロイド溶液 14, 28, 56 cm³で得られたメソ多孔体およびSiNbを触媒として用いた時の液相酸化反応試験結果

コロイド量 (cm ³)	シクロヘキセン 転化率(%)	H ₂ O ₂ 転化率(%)	エポキシシクロヘキサン 選択率(%)	シクロヘキサジオール 選択率(%)
14	40	80	40	16
28	39	79	28	20
56	39	78	19	20
SiNb	24	60	20	21

省資源型希少金属含有自動車触媒の開発

小野富雅¹⁾、小笠原正剛²⁾、加藤純雄²⁾

(ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー¹⁾、工学資源学研究科環境応用化学専攻²⁾)

katos@gipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究では貴金属（Pt, Pd, Rh）の使用量が少なくとも高い排ガス浄化活性を示す触媒の開発、特に活性種である貴金属の機能を向上させるため、貴金属を担持する担体および助触媒として使用する酸化物材料探索を行った。本研究グループはこれまでにアパタイト型ケイ酸ランタンに着目し、La サイトにアルカリ土類金属イオンを置換することで性能が向上することを見出している。本年度はアルカリ土類金属に比べ強い塩基性を付与することが期待できる、アルカリ金属を含有したアパタイト型ケイ酸塩を担体とした貴金属触媒の炭化水素酸化活性評価を行った。

キーワード：貴金属、排ガス浄化、アパタイト型構造、触媒

実用性：

これまでに、いくつかのアパタイト型化合物に貴金属を担持した触媒を調製し、モデルガスを用いた評価を行っている。その結果、従来自動車用触媒成分として利用されているアルミナ担持 Pt 触媒よりも高い排ガス浄化活性を有することを見出しており、さらなる組成の検討、高比表面積担体の調製法の開発により高性能化が期待できる。

特許出願：「排ガス浄化用触媒」：特開 2007-144412, 「排ガス浄化用触媒」：特開 2007-144412, 「排ガス浄化用触媒及びその製造方法」：特開 2007-117852, 「排気ガス浄化用触媒及び担体」特願 2011-113859

1. 緒言

排ガス中に含まれる有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)を浄化するため、自動車には貴金属（Pt, Pd, Rh）を活性種とした三元触媒が搭載されている。近年、三元触媒の開発研究においては、“触媒活性の源となる貴金属の使用量削減”と“触媒活性レベルや耐久性などの性能向上”という、いわば相反する 2 つの課題を同時に解決することが求められている。現在、三元触媒の性能向上を目的として触媒への種々の酸化物の添加が行われており、酸素吸蔵能(OSC)を持つ CeO₂系酸化物¹⁾ や貴金属の劣化を抑制するペロブスカイト型酸化物²⁾ が注目されている。アルカリ土類金属含有アパタイト型ケイ酸塩を担体とした Pt 触媒は C₃H₆ 酸化反応に対して高い活性を示し、活性発現温度が、アルカリ土類金属の電気陰性度が低いほど低温になることが報告されている³⁾。これは、アパタイト型ケイ酸塩への塩基性の付与が C₃H₆ 燃焼活性の向上に効果的であることを示唆している。本研究では、より高活性な触媒の開発を目的とし、アルカリ土類金属よりも電気陰性度の低いアルカリ金属を含有した、アパタイト型 ALa₉Si₆O₂₆ 担持 Pt 触媒(A = Li, Na, K)を調製し、C₃H₆ 燃焼活性を評価した。

2. 実験

ALa₉Si₆O₂₆ (A = Li, Na, K)の合成は固相反応法によって行った。出発原料として、La₂O₃、SiO₂および A₂CO₃ (A = Li, Na, K)を用いた。出発原料の混合割合は La₂O₃:SiO₂:A₂CO₃ 比(mol)を A = Li, Na の場合は 4.5 : 6 : 1.3, A = K の場合は 4.5 : 6 : 2 とした。各原料を湿式混合、乾燥後にペレット成型し、空气中 800~1200°C で 6 または 12h 毎に焼成、粉碎、再成型を繰り返して行った。焼成後の生成物は粉末 X 線回折法(XRD)により相同定を行った。得られた ALa₉Si₆O₂₆ に、Pt 担持量が 1mass% となるように Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ 水溶液を含まし空气中 600°C で 3 h の焼成を行い、担持 Pt 触媒を得た。また、C₃H₆ 酸化反応における ALa₉Si₆O₂₆ 担体の役割について検討するため Al₂O₃ に同様に Pt を担持した Pt/Al₂O₃ と ALa₉Si₆O₂₆ を重量比が 1 : 1 となるよう混合した触媒を調

製した。C₃H₆-O₂反応に対する触媒活性評価は常圧固定床流通反応器を用いて、触媒 0.1 g に対して、C₃H₆(1500ppm)-O₂(9000ppm)-He(Balance)混合ガスを流量 500 cm³/min (W/F = 0.012 g · s/cm³)で流通し、200~600°Cの温度範囲で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Pt/ALa₉Si₆O₂₆を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性を示す。A = Na, K の場合に 200°C以下の低温域から活性が発現した。転化率が 50%に達する温度(T₅₀)の序列は A = Li (240°C) > Na (197°C) > K (190°C)であり、導入したアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど低温であった。

Pt/ALa₉Si₆O₂₆に CO₂を吸着処理した触媒を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。CO₂を吸着処理した触媒では未処理の場合に比べ活性発現温度が 25°C高くなった。酸性ガスである CO₂は塩基点上に吸着するが、Pt 上にはほとんど吸着しないことから、担体上の塩基点が C₃H₆燃焼活性の発現に寄与していることが考えられる。

Fig. 3 に Pt/Al₂O₃+ALa₉Si₆O₂₆混合触媒および Pt/Al₂O₃+Al₂O₃混合触媒を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性を示す。比較として KLa₉Si₆O₂₆を用いた場合の C₃H₆転化率の温度依存性を同時に示す。KLa₉Si₆O₂₆を混合した触媒において Al₂O₃を混合した触媒よりも低温で C₃H₆酸化活性が発現した。また、ALa₉Si₆O₂₆を混合した触媒の C₃H₆酸化活性の発現温度の序列は A = Li (275°C) > Na (250°C) > K (200°C)であり、Pt/ALa₉Si₆O₂₆を用いた C₃H₆-O₂反応における T₅₀の序列と同じであった。このことから ALa₉Si₆O₂₆の塩基点において C₃H₆が活性化され、300°C以下の低温で C₃H₆酸化反応を促進していることが考えられた。

4. 結言

アルカリ金属含有アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒を調製し、C₃H₆燃焼活性を評価した結果、300°C以下の低温において Pt/Al₂O₃よりも高い C₃H₆転化率を示すことが明らかとなった。また、アパタイト型ケイ酸塩担体の塩基点上で C₃H₆が活性化されていることが示唆された。本研究によりアパタイト型ケイ酸塩担体の組成を変えることで触媒活性の制御が可能であることが示された。

文献

- 1) M. Ozawa, *J. Alloys Compd.*, **275-277**, 886 (1998).
- 2) H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata and J. Mizuki, *Catal. Today*, **117**, 321 (2006).
- 3) A. Ono, M. Abe, S. Kato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Catal. B.*, **103**, 149 (2011).

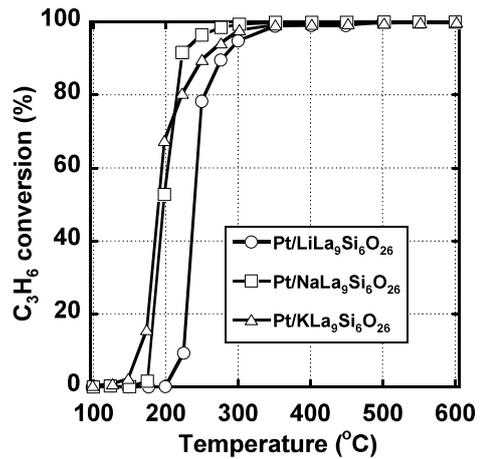


Fig. 1 Pt/ALa₉Si₆O₂₆(A=K, Na, Li)を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性

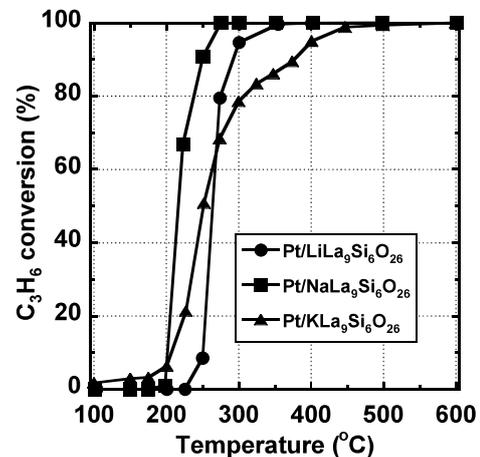


Fig. 2 CO₂吸着処理後の Pt/ALa₉Si₆O₂₆(A=K, Na, Li)を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性

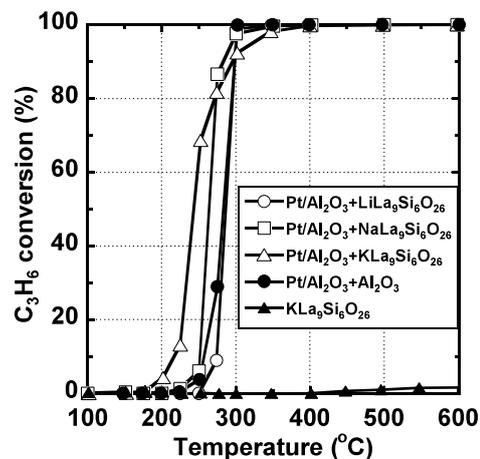


Fig. 3 Pt/Al₂O₃+ALa₉Si₆O₂₆混合触媒(A=K, Na, Li)を用いた C₃H₆-O₂反応における C₃H₆転化率の温度依存性

活性金属元素を含むNi アルミナイド膜の作製と耐サイクル酸化性

田端一輝，佐藤菜花，福本倫久，原 基

(第2研究グループ)

hara@ipc.akita-u.ac

概要：Ni 基合金上に溶融塩を媒体とした Hf ならびに Al の電析により耐酸化性の高い Ni アルミナイド膜の作製を行った。とくに，Ni アルミナイド膜中における Hf の含有深さの制御を試みた。さらに，作製した Ni アルミナイド膜コーティング試料について超高温，熱サイクル下での耐酸化性を調べた。その結果，Hf を内部に含有させた Ni アルミナイド膜が高い耐サイクル酸化性を有することがわかった。

キーワード：溶融塩電析法，Ni アルミナイド，耐酸化コーティング，ハフニウム

実用性：

現在，タービンプレードなどに施す耐酸化コーティングは，合金粉末を原料とし，真空プラズマ溶射法で作製されている。しかし，この方法は工程数が多いばかりではなく，設備コストが高く，ランニングコストも高い。一方，本研究で採用する溶融塩電析法は，低コストで活性金属，Al から成るコーティング膜を作製できる。したがって，本方法で耐酸化性の高いコーティングが作製されるならば，工業的に実用化されることが大いに期待される。本課題は，平成 23 年度，JST の FS ステータスタイプに採用され，現在，この手法を特許申請中である。

1. はじめに

高温エネルギー変換機器では，熱効率を上昇させるため，燃焼ガス温度の高温化が図られている。燃焼ガスの高温化に伴い，機器を構成する耐熱合金に耐酸化性を付与するコーティングが必要となっている。

耐酸化コーティング材料としては，保護性の高い Al_2O_3 皮膜を生成する Ni アルミナイドが有望である。しかし，Ni アルミナイドについては，熱サイクルを受ける環境で Al_2O_3 皮膜が剥離し，耐酸化性が悪くなる¹⁾という問題がある。この問題を解決するには，Ni アルミナイドへの少量の活性金属の添加が有効である²⁾。したがって，少量の活性金属を含む Ni アルミナイドは熱サイクル下で高耐酸化性を有するコーティングとして期待される。

Ni アルミナイドのコーティングには，これまで PVD 法，溶射法，拡散浸透法が利用されている。しかし，いずれの方法も装置が複雑で設備コスト，ランニングコストが高いという問題がある。一方，著者らはこれまで安価なコーティングプロセスである電析法により Ni アルミナイドのコーティングを試みてきた。電析法は水溶液を媒体とすることが一般的であるが，活性金属や Al は水溶液から電析されない。したがって，著者らは溶融塩を媒体にして活性金属および Al を電析し，活性金属を少量含む Ni アルミナイド膜を形成してきた³⁾。

本研究では，活性金属の一つである Hf に着目し，溶融塩を媒体とした段階的電析法により Hf を含む Ni アルミナイド膜の作製を目指した。とくに，Ni アルミナイド膜中における Hf の含有深さを制御することを試み，耐サイクル酸化性に及ぼす Hf の含有深さの影響を調べた。

2. 実験方法

基材試料には，アーク溶解法により作製した Ni-10at.%Cr-8at.%Al 合金を使用した。

図1に、Hfの含有深さを変えたNiアルミナイド膜の成膜プロセスを示す。(a)はHfの含有層を最も深くするプロセスで、合金上にHf電析を0.6 ks行った後、Ni電析を3.0 ks行い、その後Al電析を3.6 ks行った。(b)は含有層を2番目に深くするプロセスである。合金上にNi電析を0.9 ks行い、次いでHf電析を0.6 ksを行い、その後Ni電析を2.1 ks行い、最後にAl電析を3.6 ks行った。(c)は含有層を3番目に深くするプロセスである。合金上にNi電析を1.8 ks行い、次いでHf電析を0.6 ksを行い、その後Ni電析を1.2 ks行い、最後にAl電析を3.6 ks行った。(d)は含有層を最も浅くするプロセスで、合金上にNi電析を2.7 ks行い、次いでHf電析を0.6 ksを行い、その後Ni電析を0.3 ks行い、最後Alに電析を3.6 ks行った。

AlおよびHfの電析は電解浴に当モル組成のNaCl-KCl中に AlF_3 および HfF_4 を3.5 mol%添加した熔融塩を使用した。浴温度は750°Cとした。Al、Hfの電析は、分極電位をそれぞれ-1.4 Vおよび-1.8 V (vs. Ag/Ag^+ (0.1))として定電位電解により行った。Ni電析においては、電解浴にワット浴(50°C)を使用し、20 mA/cm²の定電流電解により行った。

サイクル酸化試験は、1150°Cの大気中で行った。試料を1150°Cまで昇温後、この温度に3.6 ks保持し、その後試料を電気炉から取り出すことにより急冷した。これを1サイクルとし、最長60サイクルまで試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 作製したNiアルミナイド膜の形態および化学組成

図2(a)~(d)に、図1(a)~(d)に示した電析プロセスで作製したNiアルミナイド膜の断面写真(SEM反射電子線像)と点線部のライン分析結果を示す。各試料とも基材合金上に50~60 μm厚さの均一な膜が形成された。(a)プロセスにおいては、Hfを含む領域がNiアルミナイド膜と下地合金界面に形成された。Hfを含む領域はHfとNiで構成され、Alはほとんど含まれなかった。Hfを含む領域の外側に Ni_2Al_3 層が形成された。(b),(c),(d)プロセスでは、Hfを含む層が、この順番で表面に近づいた。Hfを含む層には約8 at%のHfが含まれた。Hfを含む層の両側には Ni_2Al_3 層が形成された。

3.2 サイクル酸化挙動

図3に、(a)~(d)プロセスで作製したNiアルミナイド膜をコーティングした試料の1150°C、大気中でのサイクル酸化試験の結果を示す。比較のために、未処理Ni-10at.%Cr-8at.%Al合金とHfを含まないNiアルミナイド膜をコーティングした試料の結果も示す。未処理合金およびHfを含まないNiアルミナイド膜をコーティングした試料では、酸化皮膜の剥離による質量減少を示した。(b),(c)および(d)プロセスで作製した試料では、同様に質量減少が観察された。しかし、これらの質量減少は、未処理合金およびHfを含まないNiアルミナイド膜をコーティングした試料よりも小さかった。一方、(a)プロセスで作製された試料では、質量減少が起らず、良好な耐サイクル酸化性を示した。以上の結果から、Niアルミナイド膜中にHfを含有させ、Hf含有深さを深くすることにより、Niアルミナイド膜コーティング試料の耐サイクル酸化性が高くなることがわかった。

3.3 サイクル酸化試験後のNiアルミナイド膜および生成する酸化皮膜の形態

図4に、(a)および(d)プロセスで作製したNiアルミナイド膜コーティング試料の60サイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果を示す。最も高い耐サイクル酸化性を示した、(a)プロセスで作製した試料には厚さ約60 μmのコーティング膜が形成され、この上に緻密な Al_2O_3 から成る酸化皮膜が生成したことがわかる。このコーティング膜中には約20 at%のAlが含まれている。Ni-Al 2元状態図より、この膜はNi固溶体と Ni_3Al により構成されていると推察される。一方、(d)プロセスで作製された試料では、厚さ約40 μmのコーティング膜が観察された。この試料ではサイクル酸化試験における質量減少が大きかったため、コーティング膜が薄くなったのは、酸化皮膜の剥離と再生成の繰り返しに起因すると考えられる。さらに、コーティング膜中におけるAl濃度は約15 at%であった。このようなAl濃度の減少は、 Al_2O_3 皮膜の剥離と再生成の繰り返しが起こったことを示唆している。最終的に、60サイクル後に形成されたスケールは NiAl_2O_4 により構成された。

3.4 サイクル酸化時間に伴うコーティング膜と酸化皮膜の変化

図5に、(a)プロセスで作製された試料の2, 5および10サイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果を示す。サイクル数とともに、基材とコーティング膜界面に形成されたHf含有層の厚さが薄くなること
 がわかる。これは、酸化試験の過程でHf含有層中のHfがこの層からコーティング膜および基材合金中に
 拡散したことを示している。この拡散により、コーティング膜に少量のHfが含有されることになる。2お
 よび5サイクル試験後のコーティング膜の表面部には約40 at%のAlが含まれ、10サイクル酸化試験後の
 コーティング膜の表面部には約30 at%のAlが含まれる。さらにコーティング膜上には緻密な Al_2O_3 皮膜の
 生成が認められる。さらに、5および10サイクル酸化試験後の酸化皮膜は局部的に皮膜直下の金属中に入り
 込んでおり、下地金属との密着性が高い皮膜となっている。このような高い密着性はコーティング膜に
 少量含まれるHfの効果によると考えられる。

図6に、(d)プロセスで作製された試料の2および10サイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果
 を示す。2サイクル酸化試験後では、コーティング膜の表面近くに薄いHfを含む連続的な層が認められる。
 Hfを含むこの層を除くとコーティング膜の表面領域にはAlが約45 at%含まれている。さらに、コーティ
 ング膜上には Al_2O_3 から成る薄い酸化皮膜が生成した。10サイクル酸化試験後では、コーティング膜の表
 面近傍に連続的なHf含有層がなくなった。酸化皮膜は厚くなり、酸化皮膜は Al_2O_3 と HfO_2 から構成された。
 この HfO_2 は表面近傍に存在したHf含有層からコーティング膜表面に拡散したHfが酸化したものと考えら
 れる。この試料では酸化皮膜の剥離が観察された。この剥離は、酸化皮膜を構成する Al_2O_3 粒子と HfO_2 粒子
 の成長速度の違いに起因する応力の発生によると推察される。

以上のように、Niアルミナイド膜の深い位置にHf含有層が含まれた試料では、膜表面部におけるHf濃
 度が低く、高い耐サイクル酸化性が認められた。これに対し、Niアルミナイド膜の浅い位置にHf含有層
 が含まれた試料では、膜表面部におけるHf濃度が高く、耐サイクル酸化性が悪くなった。

4. まとめ

本研究で得られた結言は下記のとおりである。

- (1) Hf含有層の深さを変えたNiアルミナイド膜が、Ni, HfおよびNiの3段階の電析における1回目と3回
 目のNiの電析時間を変えることにより作製された。
- (2) Hf含有層が深い位置に形成されたNiアルミナイド膜コーティング試料は高い耐サイクル酸化性を示
 した。
- (3) 高い耐サイクル酸化性を示したNiアルミナイド膜コーティング試料では、 Al_2O_3 から成る密着性の高い
 酸化皮膜が形成された。

5. 参考文献

- (1) J. L. Smialek: Metall. Trans A, 9A(1978)309-320.
- (2) F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stinger: Oxid. Met., 44(1995)133-145.
- (3) M. Hara, Y. Matsuda, M. Fukumoto and T. Narita: Oxid. Met., 70(2008)295-306.

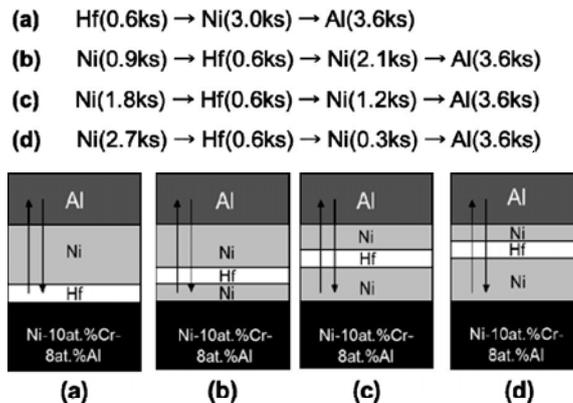


図1 Hf含有層深さを変えるためのNiアルミナイド膜の作製プロセス

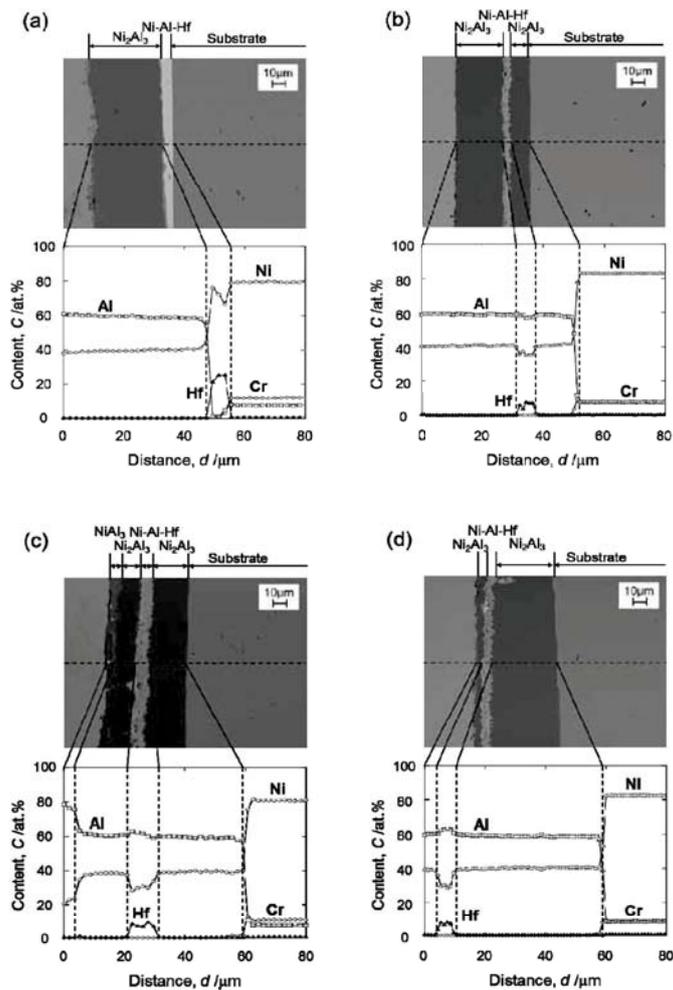


図2 図1(a), (b), (c)および(d)に示した作製プロセスで形成されたNiアルミナイド膜の断面写真とライン分析結果

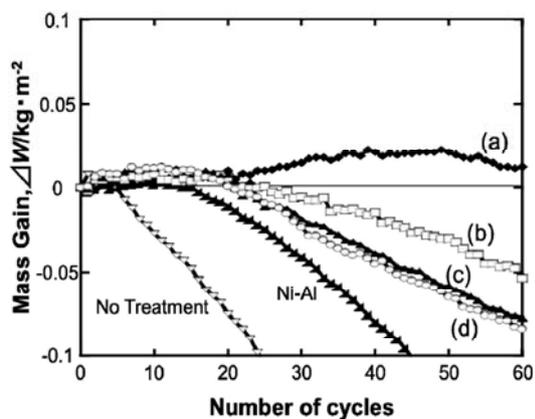


図3 (a)~(d)プロセスで作製されたNiアルミナイド膜コーティング試料のサイクル酸化試験における質量増加とサイクル数の関係

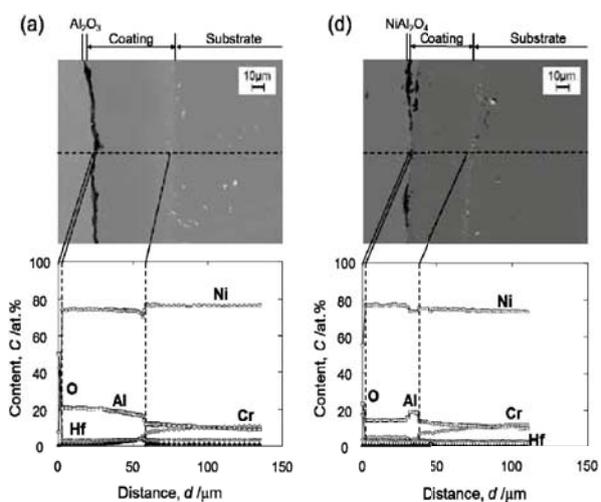


図4 (a)および(d)プロセスで作製されたNiアルミナイド膜コーティング試料の60サイクルのサイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果

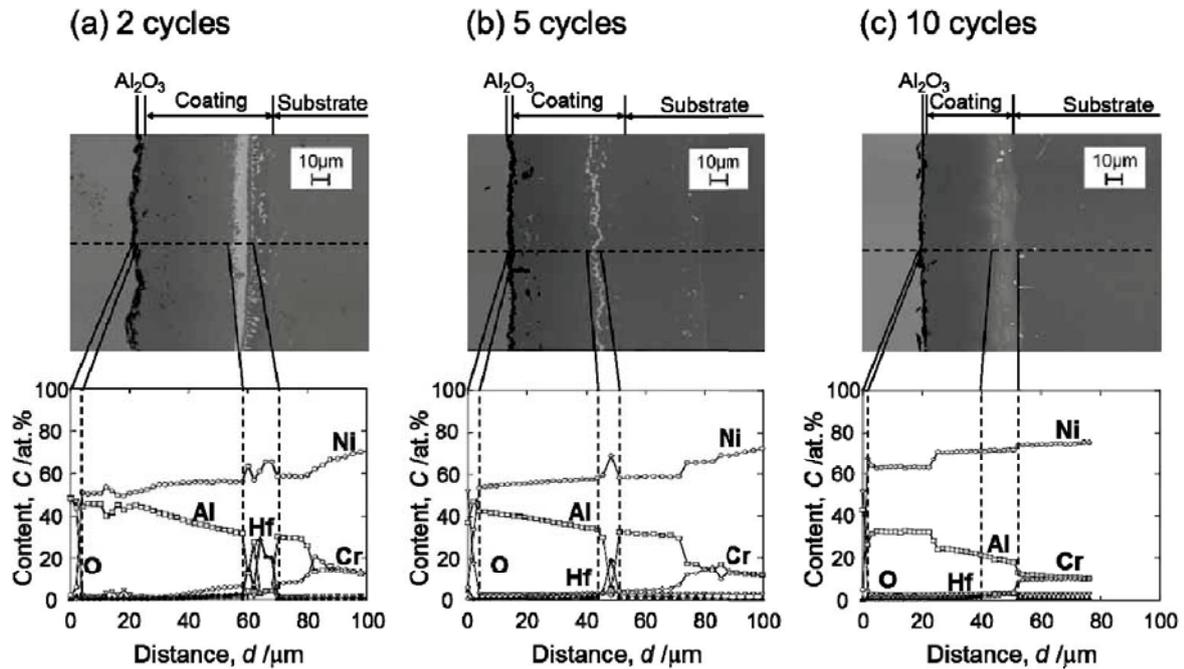


図5 (a)プロセスで作製されたNiアルミナド膜コーティング試料の2, 5および10サイクルのサイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果

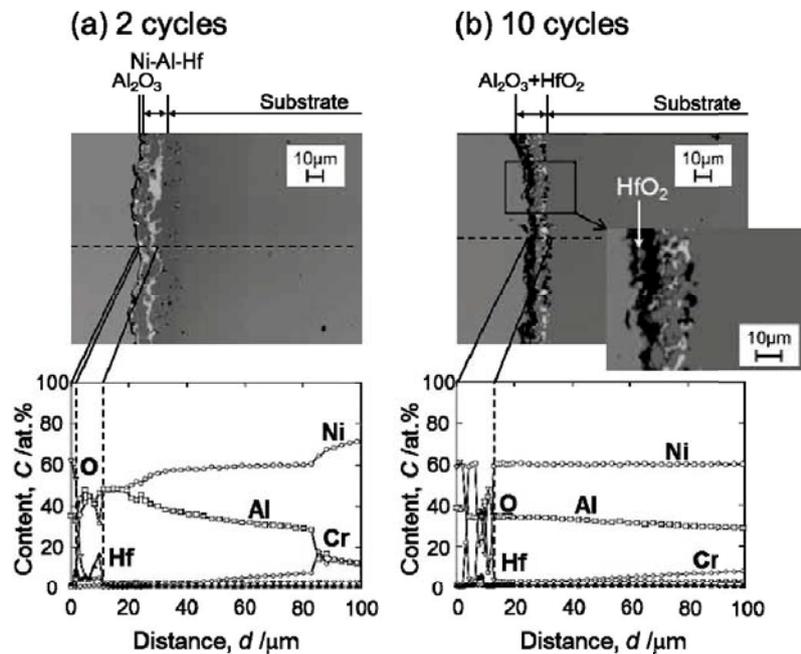


図6 (d)プロセスで作製されたNiアルミナド膜コーティング試料の2および10サイクルのサイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果

磁性薄膜や磁性ナノ微粒子の合成とその磁気応用

石尾 俊二，長谷川 崇，Liu Liwang

(工学資源学研究科材料工学専攻)

ishio@gipc.akita-u.ac.jp, takashi@gipc.akita-u.ac.jp

概要：高性能な永久磁石や次世代の超高密度磁気記録媒体の開発には、一軸磁気異方性並びに磁化の大きな材料が必須となる。本研究では、希土類フリーの高性能な永久磁石を実現するための候補材料として、全材料中で最も飽和磁化が高い FeCo 合金に注目した。本材料は、第一原理計算によって正方晶歪みを導入することで非常に大きな一軸磁気異方性を発現することが予測されている。本研究ではまず、FeCo と $L1_0$ FePt との格子整合によるエピタキシャル成長に注目し、歪みの導入を試みた。実験では単結晶 MgO 基板上に作製した FePt をバッファとして FeCo 膜を成膜し、正方晶歪みが $c/a=1.07$ 程度導入されていることを確認した。磁気特性は、FePt(10nm)/FeCo(0~3nm) では垂直磁化を有しており、いずれも高磁気異方性・高飽和磁化特性を有していることがわかった。

キーワード：遷移金属 (Fe, Co) - 希少元素 (Rh, Pt) 合金、規則合金、エピタキシャル成長、磁性ナノドット、磁性ナノ粒子

実用性：

本研究は、遷移金属 (Fe, Co) と希少元素 (Pt 族) からなる合金薄膜を複合化することで、これまでにない高磁気異方性・高飽和磁化特性を実現しようとするものである。

電気電子材料を用いた薄膜の結晶構造制御や物性制御は、電子デバイス、ナノ加工を目指す産業界にとって、重要なキーテクノロジーである。

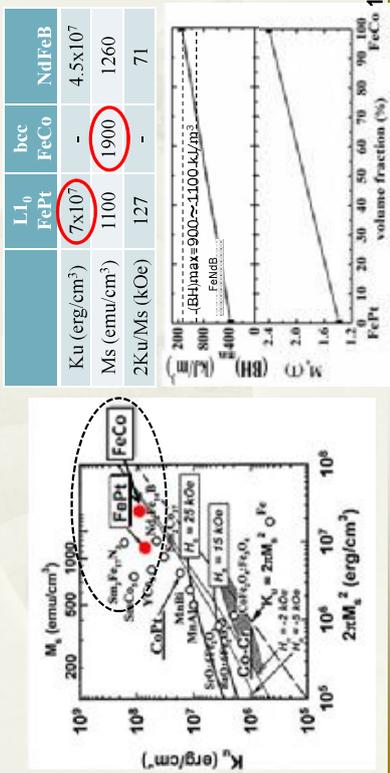
本研究グループでは、磁性薄膜や磁性ナノ微粒子の合成とその磁気応用、並びに磁気計測に注目して研究を進めている。代表的な研究課題名並びに研究項目は以下の通りである。

- (1) $L2_0$ FeCo 及び $L1_0$ FePt-bcc FeCo に着目した革新的磁石創成に関する基礎研究
(JST 産学共創プロジェクト；革新的次世代高性能磁石創製)
 - ・単結晶 FeCo 膜の作製と一軸歪の導入
 - ・ $L1_0$ -FePt-bccFeCo 複合材料の合成 (物理手法, 化学手法)
- (2) FePt 系規則合金薄膜の強磁性 - 反強磁性相変化を誘起するビット・パターンド・メディアの開発
(NEDO 若手グラント；先導的産業技術創出事業)
 - ・ $L1_0$ FePt-M (M = Rh, Ir, Ru, Mn) 合金薄膜の作製
 - ・ナノドット配列の作製 (リソグラフィ, イオン照射)
 - ・強磁性-非磁性相変化メカニズムの解明
- (3) 磁気計測技術の開発
 - ・パルス磁場印可型カー効果測定装置の開発
 - ・測定領域を $100\mu\text{m}$ スケールに狭小化したカー効果測定装置の開発

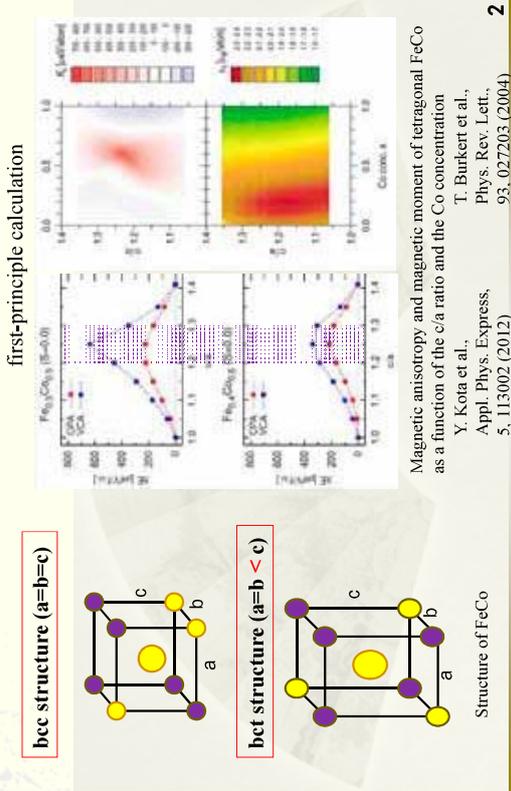
本稿では主に上記「1. $L2_0$ FeCo 及び $L1_0$ FePt-bcc FeCo に着目した革新的磁石創成に関する基礎研究」に関する成果を報告する。

Background

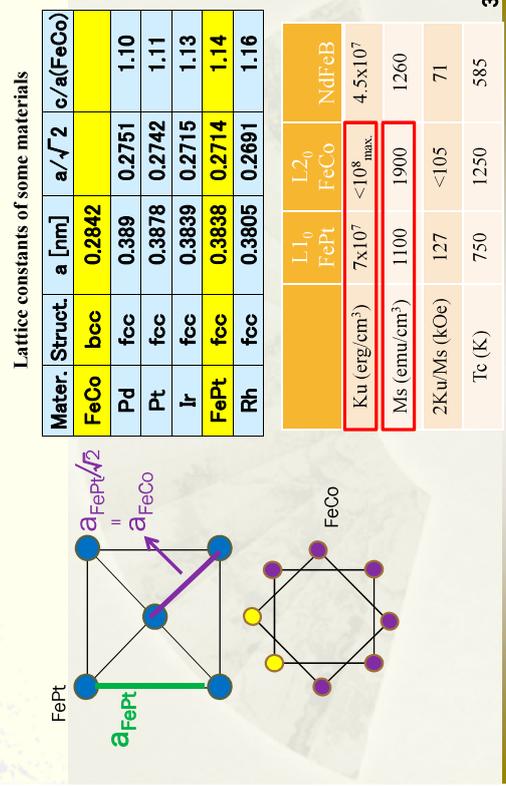
In order to develop an innovative permanent magnet or recording media, materials with large uniaxial magnetocrystalline anisotropy K_u and high saturation magnetization M_s are needed.



Background – bcc FeCo

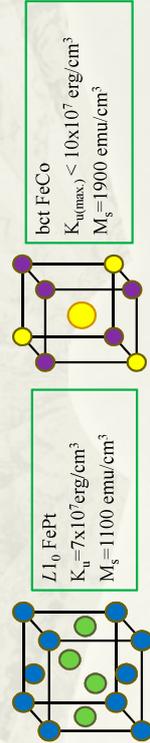


Background – FePt/FeCo



Experimental purpose

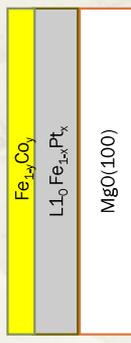
- Investigate the perpendicular magnetic anisotropy of $L1_0$ FePt/FeCo double layer film
- Create new material which combine high M_s of FeCo and large K_u of FePt in the double layer film



Sputtering conditions and evaluation

1. Structure of the film and sputtering conditions

- MgO(100) single crystal substrate
- $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x/\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y$
- FePt: 10 nm
- FeCo: 0 ~ 3.0 nm



【FePt film】 Sub. Temp. : R.T.
Sputtering rate: 2.3 nm/min
Ar gas pressure: 0.1 Pa

【Annealing】 Temp. : 640°C
Heating rate : 100°C/min
Keeping : 1 h

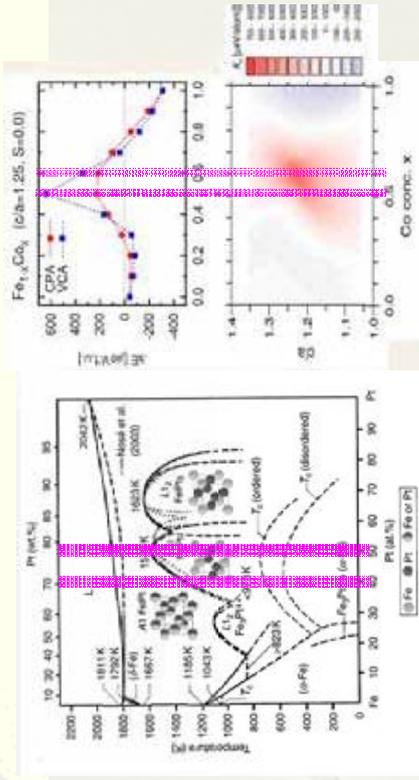
200°C cooling
200°C keeping 30min

【FeCo film】 Sub. Temp. : 200°C
Sputtering rate: 1.2 nm/min
Ar gas pressure: 0.1 Pa

2. Evaluation

- Crystal structure analysis: XRD
- Magnetization measurement: VSM polar Kerr

Composition of FePt and FeCo

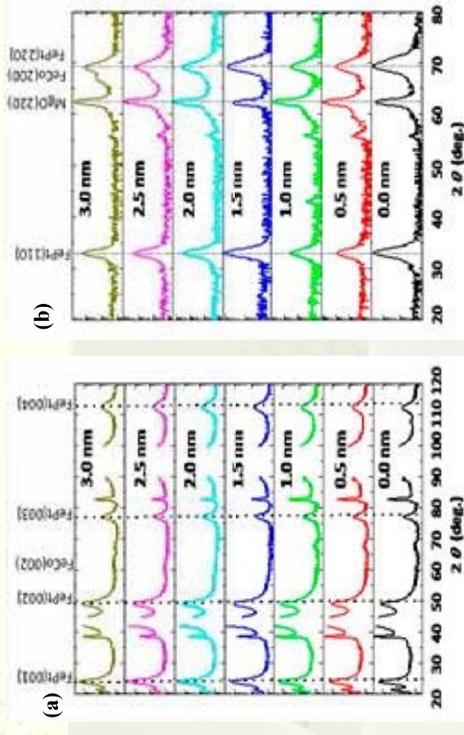


Phase diagram of FePt alloy

K_0 of FeCo as a function of the Co concentration

6

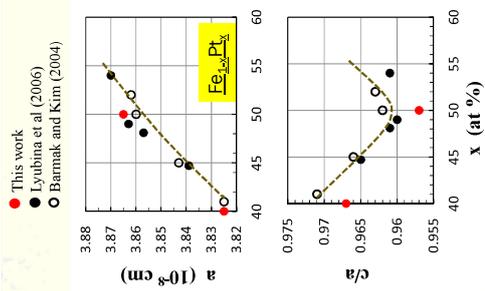
Out of plane and in-plane XRD results of $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}/\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}$



Out of plane (a) and in-plane (b) XRD spectra of $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}/\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}$

7

Lattice constants of FePt films



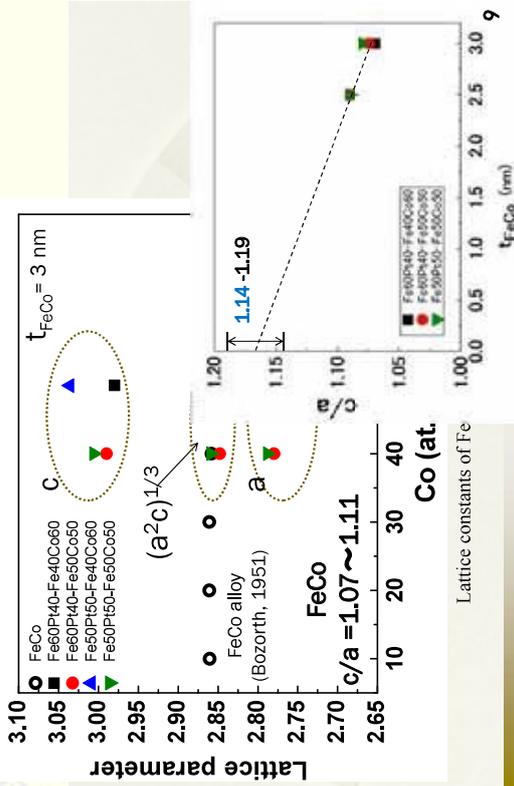
• This work
• Lyubina et al (2006)
• Barnak and Kim (2004)

Ordering parameter of FePt films

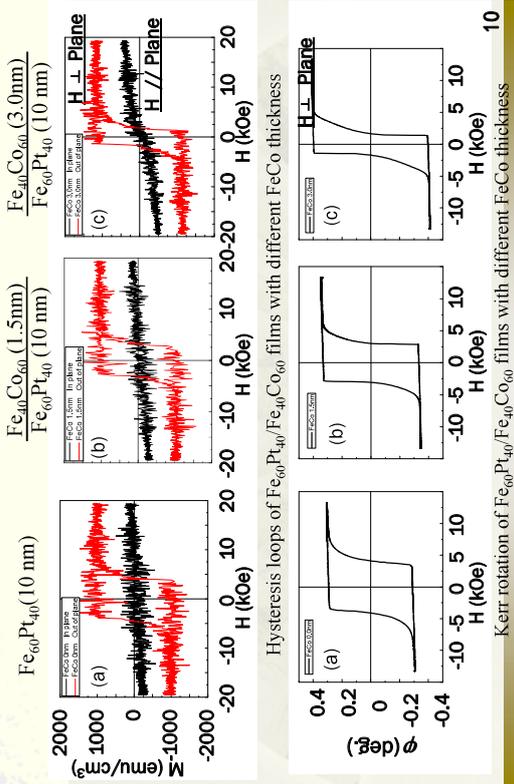
Lattice constants of FePt films

8

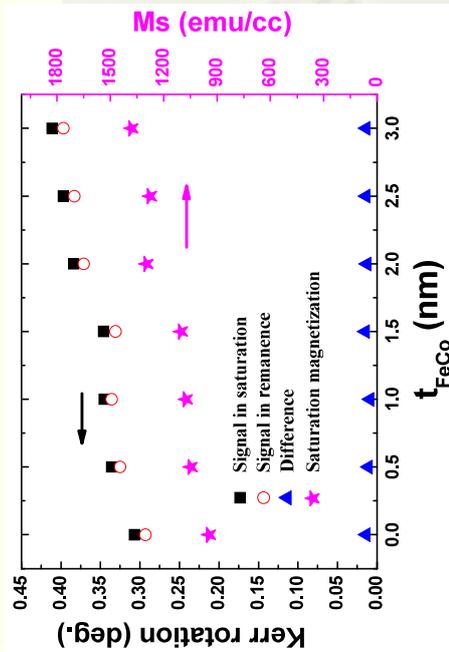
Lattice constants of FeCo films



Hysteresis loops and kerr rotation



Kerr rotation and Ms values

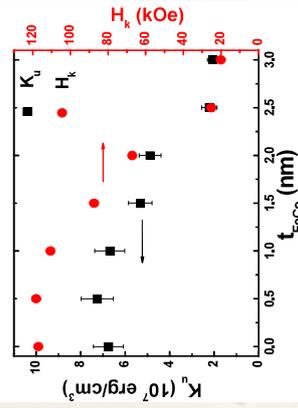


Thickness dependence of saturation magnetization and Kerr rotation in saturation and remanence for Fe₆₀Pt₄₀/Fe₄₀Co₆₀ films

H_k and K_u values

$$K_{\text{eff}} = (H_k * M_S) / 2$$

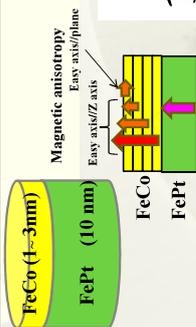
$$K_{\text{eff}} = K_u + 2 \pi M_S^2$$



Dependence of H_k and K_u for Fe₆₀Pt₄₀/Fe₄₀Co₆₀ films on FeCo thickness

K_u and M_s of some materials

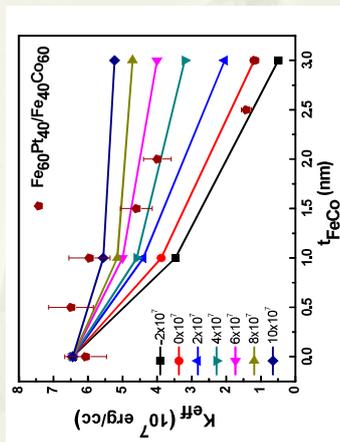
LLG simulation



FePt
Ms: 1100 emu/cm³
Ku: 7x10⁷ erg/cm³
A: 1.05 μ erg-cm

FeCo
Ms: 1900 emu/cm³
Ku: -2~10x10⁷ erg/cm³
A: 3.5 μ erg-cm

Pixel size: x: 2 nm
 y: 2 nm
 z: 1 nm
 Pixel number: 10 x 10 x 1~3



LLG simulation of FePt/FeCo films

13

Conclusion

- The FeCo film epitaxial growing on L1₀ FePt is distorted. It shows perpendicular magnetic anisotropy.
- The M_s values of FePt/FeCo films increase with increasing the FeCo thickness. The K_u values keep constant when the FeCo thickness reaches 1nm.
- FePt/FeCo double layer system combining high magnetization of FeCo and magnetic anisotropy of FePt is a candidate for use in magnetic recording media and permanent magnetic materials.

14

FePt based granular films for thermally assisted recording

L. Zhang and S. Ishio

(Venture Business Laboratory, Akita University)

zhanglr@gipc.akita-u.ac.jp

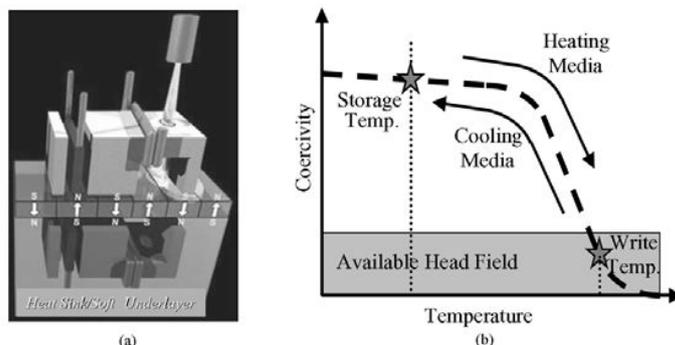
Abstract: L10 FePt has been proposed as a magnetic medium suitable for heat assisted magnetic recording(HAMR), owing to its high magnetocrystalline anisotropy and moderate Curie temperature. In this study, FePtX granular films were deposited on glass substrates at high temperature for heat-assisted magnetic recording. For segregant X, we investigated C, SiO₂, TiO₂ and their mixtures. FePtC films allows for high coercivity H_c(39.4 kOe), high degree of order parameter S(S > 0.90) and well-defined [001] crystalline growth perpendicular to the film plane. FePtSiO₂ and FePtTiO₂ films show lower coercivity than FePtC films. To enhance the phase separation and realize the isolated columnar structure, we mixed the segregant materials of SiO₂ or TiO₂ with C. FePtC/FePtSiO₂ bi-layer structure films show higher coercivity and smaller $\Delta H_c/H_c$ than FePtCSiO₂ films.

Keywords: FePt film; heat assisted magnetic recording

Practicability:

1. We successfully fabricated the FePtC films with very high coercivity on glass substrate at high temperature.
2. By using mixed segregant materials, FePtCSiO₂ and FePtCTiO₂ films show higher coercivity than FePtSiO₂ and FePtTO₂, respectively.
3. FePtC/FePtSiO₂ bi-layer structure film was found to be effective to get higher coercivity and smaller $\Delta H_c/H_c$ than FePtCSiO₂ film.

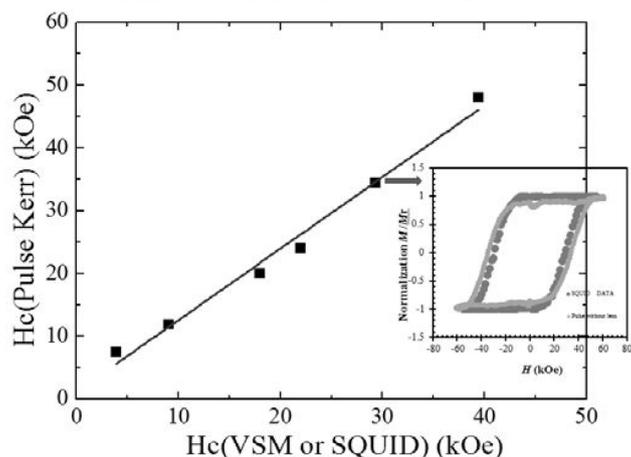
Background



(a) Schematics of a HAMR system include thermal and magnetic field delivery, as well as properly designed HAMR media; (b) illustration of HAMR recording scheme.*

*Heat assisted magnetic recording, in *Proc. IEEE* 96, pp. 1810–1835 (2008).

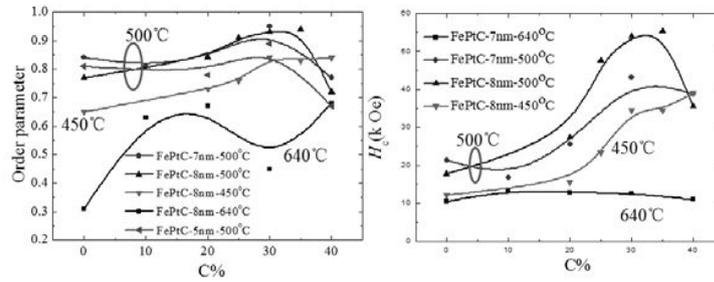
Relation between H_c measured by pulse kerr and H_c detected by VSM or SQUID



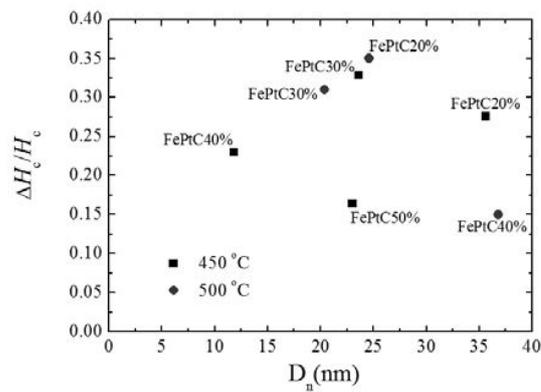
Effect of FePt doped with various additives

Additives	Reference	Effect
Ag,Au,Cu	J. Appl. Phys. 92 , 6104 (2002) Mater. Sci. Eng. B 88 , 91 (2002) J. Appl. Phys. 103 , 07D502 (2008) J. Appl. Phys. 103 , 07E116 (2008)	Increased anisotropy field and the magnetic anisotropy. Enhanced the L10 ordering of FePt thin films
BN	J. Magn. Magn. Mater. 246 297 (2002) Appl. Phys. Lett. 91 , 152502 (2007)	B doping could reduce the exchange coupling
TiO ₂	Appl. Phys. Lett. 93 , 032506 (2008)	Oxides could segregate the grain boundaries, easy to form columnar structure. H_c decreases with the fraction of oxides increases.
Cr ₂ O ₃ ; MgO;SiO ₂	J. Appl. Phys. 99 , 08F907 (2006) Appl. Phys. Lett. 92 , 132508 (2008) J. Magn. Magn. Mater. 320 3169 (2008) J. Magn. Magn. Mater. 239 310 (2002) J. Appl. Phys. 104 , 023904 (2008) J. Magn. Magn. Mater. 320 3071 (2008)	
Ta ₂ O ₅	J. Appl. Phys. 105 , 07A730 (2009)	
Al ₂ O ₃	J. Appl. Phys. 93 7166 (2003) Appl. Phys. Lett. 76 , 3971 (2000) Appl. Phys. Lett. 91 , 063120 (2007)	
C	Appl. Phys. Lett. 91 , 132506 (2007) J. Appl. Phys. 105 , 07B732 (2009) J. Appl. Phys. 108 , 083907 (2010)	

FePtC single layer films

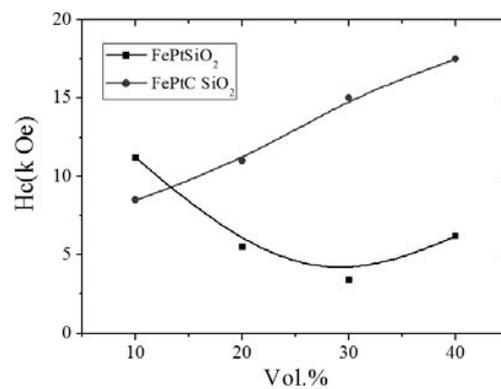


Dependences of order parameter and H_c of FePtC films on c%.

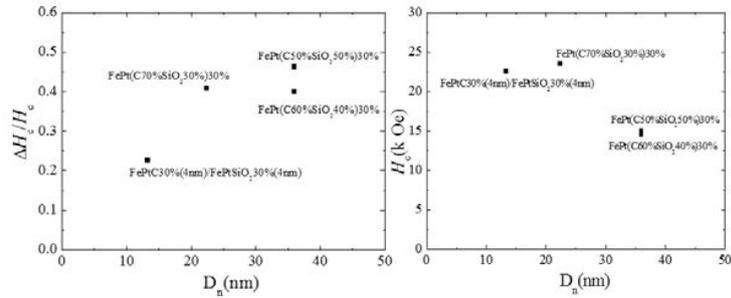


D_n vs $\Delta H_c/H_c$ of FePtC films

FePtC and FePtCSiO₂ films

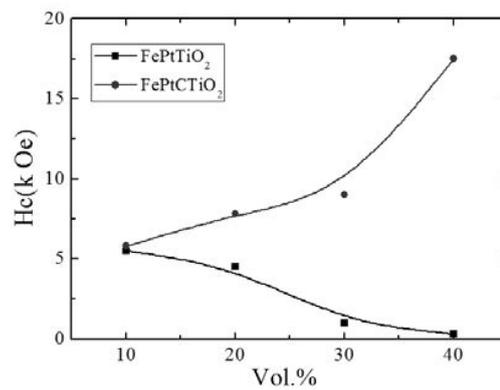


Dependences of H_c of FePt films on SiO₂% and CSiO₂%

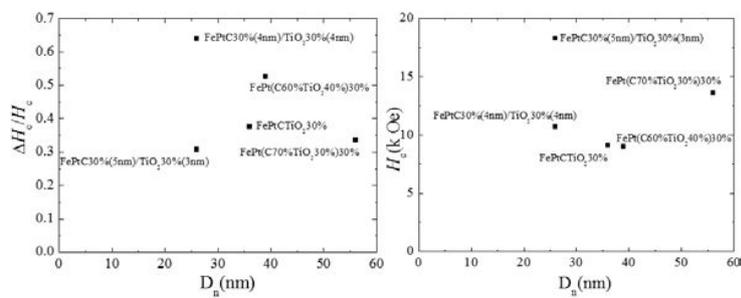


D_n vs $\Delta H_c/H_c$ of FePtSiO₂ 30% films

FePtC and FePtCTiO₂ films



Dependences of H_c of FePt films on TiO₂% and CTiO₂%



D_n vs $\Delta H_c/H_c$ of FePtTiO₂ 30% films

Summary

- FePtC films have high coercivity H_c (39.4 kOe), high degree of order parameter S ($S > 0.90$) and well-defined [001] crystalline growth perpendicular to the film plane.
- FePtSiO₂ and FePtTiO₂ films show lower coercivity than FePtC films. FePtCSiO₂ and FePtCTiO₂ films show higher coercivity than FePtSiO₂ and FePtTO₂, respectively.
- FePtC/FePtSiO₂ bi-layer structure films have higher coercivity and smaller $\Delta H_c/H_c$ than FePtCSiO₂ films.

The transformation of structure in magnetic recording material simulated by using phase field

Liwang Liu¹, Takashi Hasegawa², Shunji Ishio², Ken-ichi Ohsasa²

(¹Venture Business Laboratory, Akita University; ²Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University)

liulw@gipc.akita-u.ac.jp

概要 : As phase field method enables us to model complex microstructure changes quantitatively, and it is possible to search for the most desirable microstructure of magnetic material used to store information. So in our work, we will model the microstructure evolutions quantitatively using the phase-field method based on the currently experimental results, so as to effectively study and control microstructure of magnetic materials used in magnetic recording and other magnetic devices.

キーワード : Phase field, microstructure, magnetic materials, ordering

実用性 :

1. The phase field method is a powerful tool to simulate and predict complex microstructure evolution in materials science.
2. It is possible to search for the most desirable microstructure by using phase field method.

1. INTRODUCTON

In order to further improve magnetic recording area density, the grains used to store information must be decreased to small enough. But the shrink of the grains volumes will result in weak information stability. Thus to resolve this problem, vast of experiments have been done recently.¹⁻¹⁰ However, the work to fabricate very small magnetic grains while keep good information stability is extremely difficult in experiment. This urgently demand to improve the experiment methods and resort to be guided by simulation research, moreover, there are few simulation works especially microstructure of magnetic recording materials.^{11,12} Therefore, the purpose of our work is to simulate the microstructure of magnetic recording materials using phase field method. So as to predict and instruct the experiment work better.

As for phase field method, it is a useful and powerful tool for understanding and modeling phase transformations and microstructures evolutions across many field in materials science. The advantage of phase field is the temporal and spatial order parameter field defined in a continuum diffused interface model. At present, the phase field method has been widely and successfully applied to the formation of materials microstructures. Such as dendrite growth, solidification, spinodal decomposition, the microstructure evolutions¹² and magnetic domain switching in magnetic materials and magnetic/ferroelectric heterostructures.¹³ As for our work, we mainly focus on and will continually focus on simulating the microstructures of magnetic materials, especially the microstructures of magnetic recording materials and magnetic domains variations.

2. RESEARCH OBJECT AND COTENT

Firstly, we model the microstructure variations in FePt thin films by using phase field. Upon this basis, we further model the microstructure variations in FePt-C thin films and FePt-MgO thin films based on phase field method. And in future work, we will study the change of microstructure and magnetic domains in magnetic thins films and in magnetic/ferroelectric

thin films according on phase field method. To realize these works, we must solve the continuum non-linear evolution equations defined by equations (1) and (2).

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla(M \nabla \frac{\delta F}{\delta c(\vec{r}, t)}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta F}{\delta \phi(\vec{r}, t)} \quad (2)$$

$c(\mathbf{r}; t)$ and $\phi(\mathbf{r}; t)$ are the order parameters for the conserved and non-conserved fields, and $c(\mathbf{r}; t)$ and $\phi(\mathbf{r}; t)$ are also commonly called phase field variables in the phase field method. M and M_ϕ are the mobility terms for microstructure changes with respect to each order parameter, and these are usually described as a function of the order parameters, but in many actual calculations, the mobility is often set to a constant or to a function of temperature. F is the total free energy of the microstructure, which is defined by the sum of the chemical free energy G_c , the interfacial energy E_{surf} , and the elastic strain energy E_{str} . For the magnetic materials, the formulation of the total free energy of the system, particularly with the addition of the magnetic energy, certainly, the magnetic energy include the Zeeman energy from an external magnetic field, the excess exchange energy in the magnetic domain wall region, the magnetocrystalline anisotropy energy, the magnetostriction energy, and the magnetostatic energy.

3. RESEARCH PROGRESS

Recently, we have repeated and simulated the order-disorder transformations of Koyama's work.¹⁴ In this research, only consider chemical potential energy and interfacial energy. The calculated formula finally can be simplified to the formula (3).

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -M_s \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s} = -M_s \left(\frac{\delta G_m}{\delta s} + \frac{\delta E_{\text{grad}}}{\delta s} \right) \\ &= -4\Delta G_m s(1-s)(1+s) - \kappa_s \nabla^2 s \end{aligned} \quad (3)$$

The calculated parameters listed in Table 1.

Table1: the parameters used to calculate order-disorder transformation.

Temperature	500 K
Driving force	$\Delta G_m=200 \text{ J/mol}$
Gradient coefficient	$\kappa_s=5.0 \times 10^{-15} \text{ J}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$
Lattice constant	0.3563 nm
Partition number	400
Calculate area	400 nm \times 400 nm
Time increment	1.0

The simulated results are shown in Figure 1.

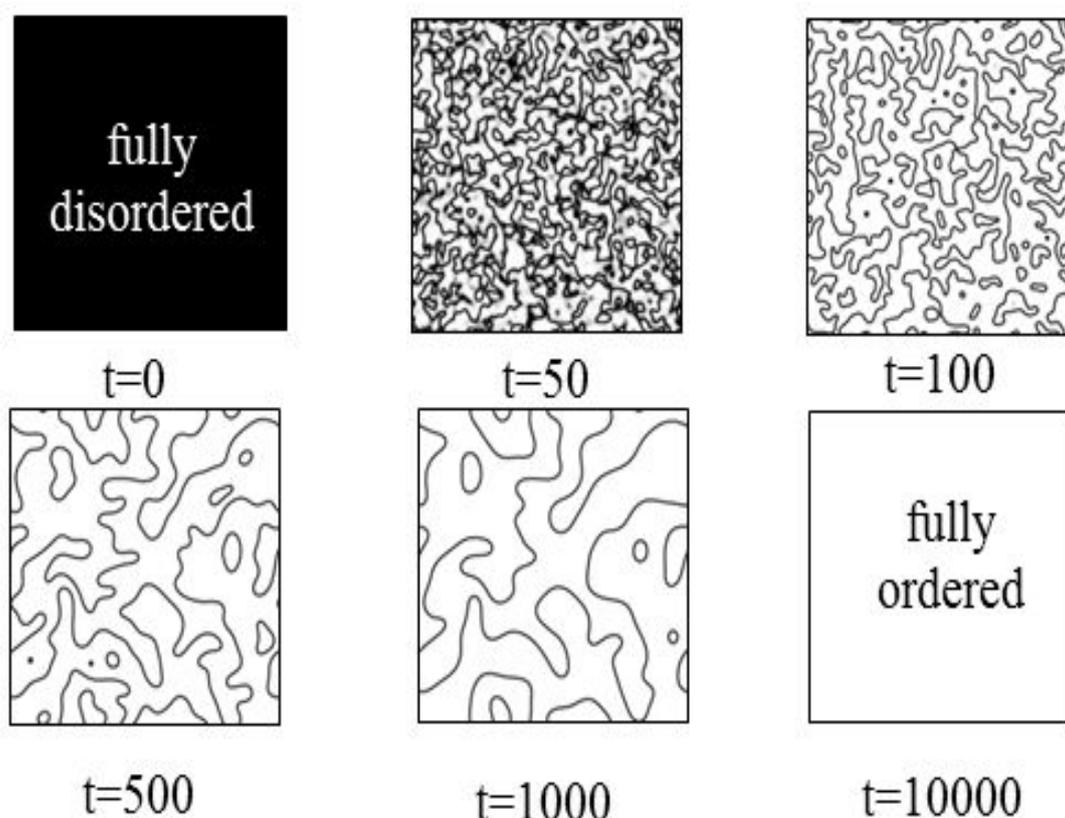


Fig. 1 the two-dimensional simulation result for the ordering of the abstract materials.

Figure 1 shows the two-dimensional simulation result for the microstructure formation and the ordering of the abstract materials. The black regions refer to the degree of disordering, while white regions refer to the degree of ordering. Numerical values ($t=0\sim 10000$) in the figure indicate the aging time. In the initial stage ($t=0$), the phase of materials is in a disordered state. With progress of aging time, the ordered phase increase gradually.

4. THE NEXT RESEARCH PLAN

In the next step, we will repeat the result of *Koyama's* work, which researched the microstructure changes in FePt nano-granular thin films using the phase-field method, as shown in Figure 2.¹¹ And then, upon this basis, we will combine currently experiments to model the microstructure variations in FePt-C thin films and FePt-MgO thin films based on phase field method. And in future, we will study the change of microstructure and magnetic domains in magnetic thin films and in magnetic/ferroelectric thin films according on phase field method.

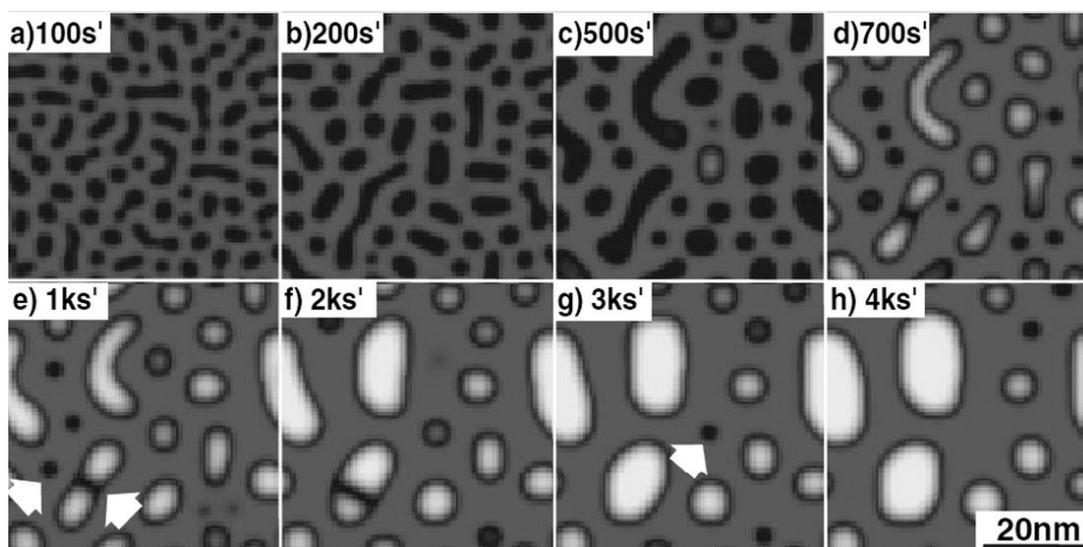


Fig. 2 Simulation result of the microstructure changes in FePt nano-granular film.¹¹

References

- [1] D. Goll, *Int. J. Mat. Res.* 100 (2009) 652.
- [2] J.P. Wang, *Member, IEEE*, W.K. Shen, J.M. Bai, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 3181.
- [3] D. Suess, T. Schrefl, S. Fähler, M. Kirschner, G. Hrkac, F. Dorfbauer, J. Fidler, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 012504.
- [4] T.A. George, Y.S. Yu, L.P. Yue, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *Magnetics, IEEE Trans. Magn.* 46 (2010) 2435.
- [5] M. Aniya, A. Shimada, Y. Sonobe, K. Sato, T. Shima, K. Takanashi, S.J. Greaves, T. Ouchi, T. Homma, *IEEE Trans. Magn.* 46 (2010) 2132.
- [6] J.J. Lin, Z.P. Pan, S. Karamat, S. Mahmood, P. Lee, T.L. Tan, S.V. Springham, R.S. Rawat, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 095001.
- [7] T. Narisawa, T. Hasegawa, S. Ishio, H. Yamane, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033918.
- [8] N. Gaur, S. Kundu, S. N. Piramanayagam, S. L. Maurer, H. K. Tan, S. K. Wong, S. E. Steen, H. Yang & C. S. Bhatia., *Scientific Reports*, 9 (2013) 01907.
- [9] D. Goll, A. Breitling, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 052502.
- [10] Y. Peng, J.G. Zhu, D.E. Laughlin, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08F907.

- [11] Toshiyuki Koyama, Hidehiro Onodera, *Materials Transactions*, 44, 8 (2003) 1523.
- [12] Toshiyuki Koyama, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 013006 .
- [13] Jia-Mian Hu, G. Sheng,, J. X. Zhang, C. W. Nan, L. Q. Chen, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 123917.
- [14] Toshiyuki Koyama., Tomohiro Takaki, *Phase field*, (2013) 58.

Nd-Fe-B 系磁石における Dy の粒界拡散

手塚正太，佐藤勝彦，齋藤嘉一

(大学院工学資源学研究科材料工学専攻
博士前期課程2年)

Email: ksaito@ipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究は、実用 Nd-Fe-B 磁石材料の極微小領域に生じた粒界組織に注目して、同材の保持力増強に必須の添加元素とされる Dy の拡散挙動に関する知見を得ることを目的とする。そこで、あえて実用焼結材とは異なる、粒界層の体積率を高めた合金を試験材に取り上げ、その試料表面から蒸着法によって Dy を供給後、600～800℃の種々の温度で一定時間の熱処理を施すことで拡散を促した。このように Dy を導入した試料に対して EPMA による定量分析を行い、トレーサー法に照らした拡散理論に基づいて種々の温度で Dy の拡散係数を算出するとともに、アレニウスプロットを作成することによって活性化エネルギーと振動数因子の決定を試みた。

実用性：

本研究は、Nd-Fe-B 焼結磁石に関連して、実際の焼結磁石材におけるナノスケールの粒界領域で生じている組織の実態と、そこを経路とする Dy の拡散挙動の本質を理解し、この情報を基に保持力強化および Dy の使用量低減に必要な合金組成や熱処理過程の最適化を図ろうとするものである。Nd-Fe-B 磁石はその高い性能から、HEV、EV の駆動／発電用モータのほか、各種の高効率モータとして広く利用されている。特にハイブリッド自動車や電気自動車など東北の企業が強みとしている次世代自動車産業技術には欠かせない材料として活用されている。近年脱レアメタルや省資源化の波に合わせ、Nd-Fe-B 磁石の小型化および保持力の強化、脱 Dy 依存などが問題となっている。本技術を確立することで、同材料の保持力増強と Dy の低減化を目指した材料設計が可能となり、新しい Nd-Fe-B 磁石の性能向上が提言できる技術の確保が期待できる。

1. 緒言

Nd-Fe-B 系永久磁石は最高性能の磁石として多くの電子機器に利用されてきた。環境対策やオイル資源の有効利用の観点から、さらなる改良と発展が期待されるハイブリッド自動車や電気自動車のモータ部分への応用に伴って、今後いっそうの市場拡大が確実視されている。自動車モータ部分への適用には、100℃以上の高温下での使用に耐えることが要求され、Nd-Fe-B 系永久磁石の欠点である低いキュリー温度と大きな保磁力の温度変化を克服するために、希少希土類金属である Dy を高濃度（5-30mass%）に添加することで性能維持が図られている。ところが、希土類金属の最大供給国である中国の輸出規制が発端となり、埋蔵量が少なく高価な Dy の添加量の削減が緊急の課題として国をあげて研究が進められている。その中で、現在最も有効な対応策として注目されているのが「粒界拡散法」である。この方法は、かつて東北大学の平賀（東北大学名誉教授）等の研究成果¹⁾が発端となったもので、Dy の拡散が磁性結晶粒内（体拡散）よりも結晶粒界（粒界拡散）において桁違いに早く進行する現象に注目して、磁石材表面から必要最低限の Dy を添加してこれを粒界拡散させ、磁性結晶粒(Nd₂Fe₁₄B)の表面に Dy に富んだ相形成((Nd,Dy)₂Fe₁₄B)を狙った製造プロセスのことである。この方法によって、Dy 使用料を減らしながら磁性

結晶粒表面の結晶磁気異方性が高められ、ひいては保持力の増大が可能になることが明らかになり、現在、Dy添加量を削減する最善策の一つとして応用研究が進められている。この粒界拡散法をより発展させるためには、DyのNd-Fe-B合金内における体拡散と粒界拡散係数の基礎データが必須となる。

本研究では、あえて実用ネオジウム磁石材とは異なる組成の合金に注目し、そこに現れる粒界を経路としたDyの拡散挙動に関する知見を得ることで、実際のネオジウム磁石材内に存在する極微小スケールの粒界領域で生じているDyの拡散挙動の実態を推定することを目標に定めた。そこで、数ミクロン幅と数100ミクロンを超える連続性と直線性に優れた粒界の形成を求め、そこを通して拡散させたDyの濃度をEPMA法によって定量分析し、拡散係数の決定を試みた。このようにして、種々の温度下で拡散係数が明らかになれば、更なる保持力特性の増強を図った材料設計が可能になるものと期待される。

2. 実験方法

(1) 試料の製造と熱処理

Nd-Fe-B磁性結晶単相からなる合金(Alloy-A: Nd₂Fe₁₄B)と同系共晶合金(Alloy-B: Nd₇₂Fe_{26.1}B_{1.9})をアーク溶解法によって作製した。これらを所定の重量比で混合し、アーク溶解によって均一合金化させた試料(例えば、重量比A:B=3:1)を作製し、そこに磁性主相とミクロンスケールにまで粗大化したNd-rich相からなる粒界層(拡大粒界層)から成る混合組織を得た。そしてこの試料表面にDyを約1μmほど真空蒸着させ、600°C~800°Cの種々の一定温度下で、所定の時間の熱処理を行うことで拡大粒界層に沿ってDyの拡散を促した。

(2) 走査型電子顕微鏡・EPMAによる組織分析

(1)で得られた合金に対して、走査型電子顕微鏡とEPMA分析システムを利用して評価した。このとき、Dy蒸着面を原点として、そこからほぼ垂直方向に伸びた拡大粒界層に沿った拡散距離に注目して、EPMAによってDyの濃度分布を測定した。

(3) 拡散係数の評価

拡散理論に基づいて、(2)で得られたデータを使用して縦軸にDy濃度の対数を、横軸を端からの距離の2乗にとってプロットし、そのときの勾配から拡散係数Dを求めた。また、拡散係数Dの温度依存性に関する理論式に従って、Dを2つ以上の温度Tで測定し、アレニウスプロットを得ることによって、その勾配から活性化エネルギーQと切片から振動数因子D₀などの物性値を算出した。

3. 実験結果

Nd-Fe-B磁性合金と3元共晶合金を重量比3:1で混合し均一合金化した試料を作り、そこにマイクロメートルスケールまでに粗大化した人工粒界(拡大粒界層)を得、Dyの拡散実験を種々の試験温度の下で実施した。このときの結果は以下のとおりである。

- 1) Dyの粒界拡散は、650°C以上の熱処理温度で顕著になる。特に750°Cを超えるとDyの侵入到達距離が急増することから、当該実験中に拡散母体が液相であったことが原因とみられた(図1)。
- 2) Dyの濃度分布は、平均的には侵入深さに応じて減少傾向を示すが、局所的には場所によって濃度分布にバラつきが目立った。このことは、3元共晶合金の組織の熱処理変化の調査結果と一致するように、拡大粒界層が異種相の混合組織から成っており、Dyの固溶限が異なることが原因とみられた。
- 3) 拡散熱処理温度が750°Cを超えた場合、特異なDyの固溶状態、つまり磁性主相と拡大粒界層との境界(界面)に偏析する傾向が強まることがわかった。これは、拡散熱処理時に液相中に溶けていたDyが、凝固時に当該部から固溶限を超えて吐き出された結果と考えられた。Dyの振動数因子D₀ [m²/s]、活性化エネルギーQ [kJ/mol]として、熱処理温度域600~650°Cのデータに対してD₀=3.22×10¹³、Q=4250が、700~800°Cのデータに対してD₀=3.22×10⁵、Q=128が見積もられた(表1、図2)。

引用文献

- 1) K.T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa: Proc. of the 16th Inter. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, 2000, pp.257-264.

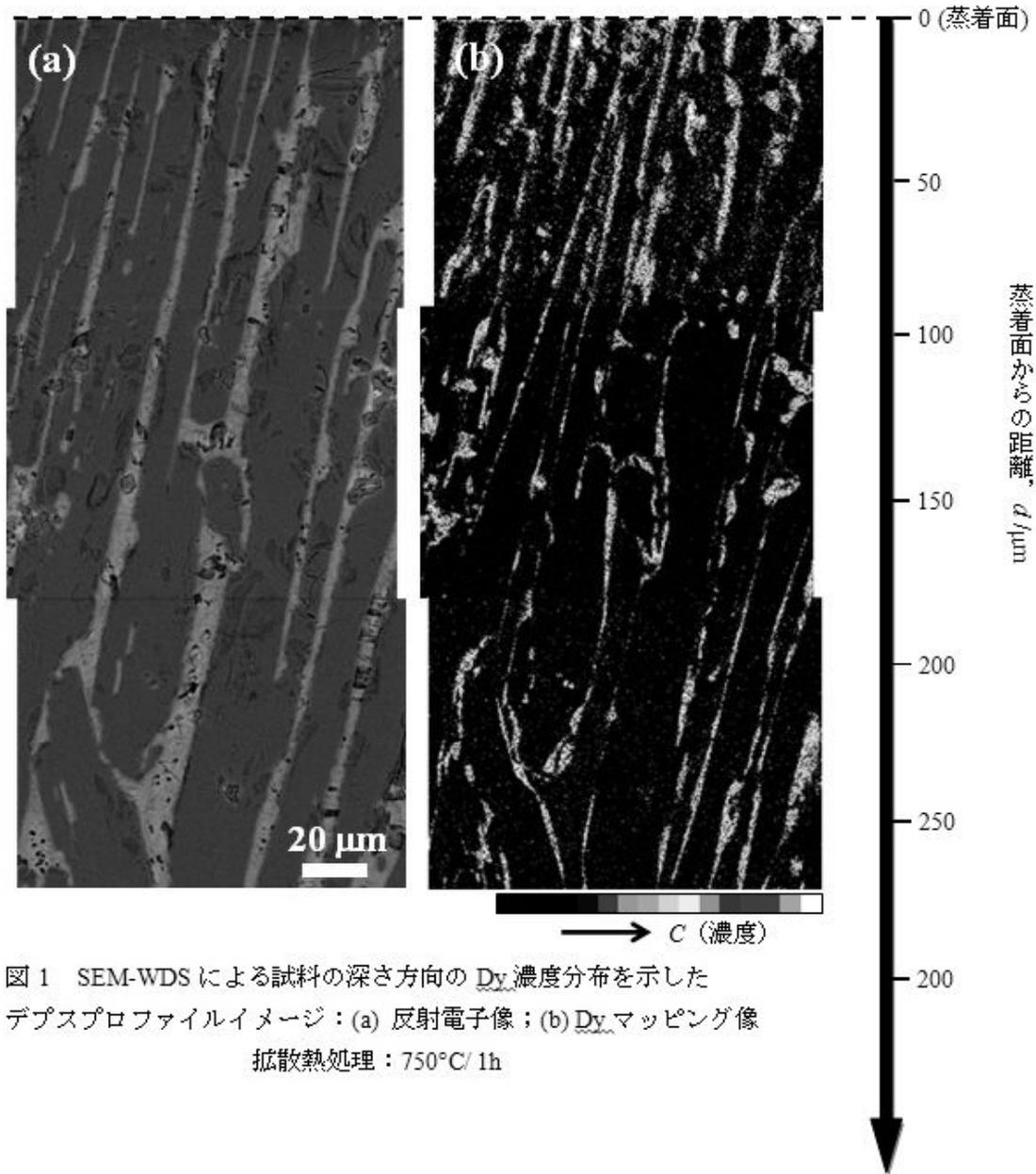


図1 SEM-WDSによる試料の深さ方向の Dy 濃度分布を示した
 デプスプロファイルイメージ：(a) 反射電子像；(b) Dy マッピング像
 拡散熱処理：750°C/1h

表1 各温度における拡散係数 D

温度, T [°C]	拡散係数, D [m^2s^{-1}]
600	1.79×10^{-13}
650	1.85×10^{-13}
700	3.58×10^{-12}
750	1.28×10^{-11}
800	1.53×10^{-11}

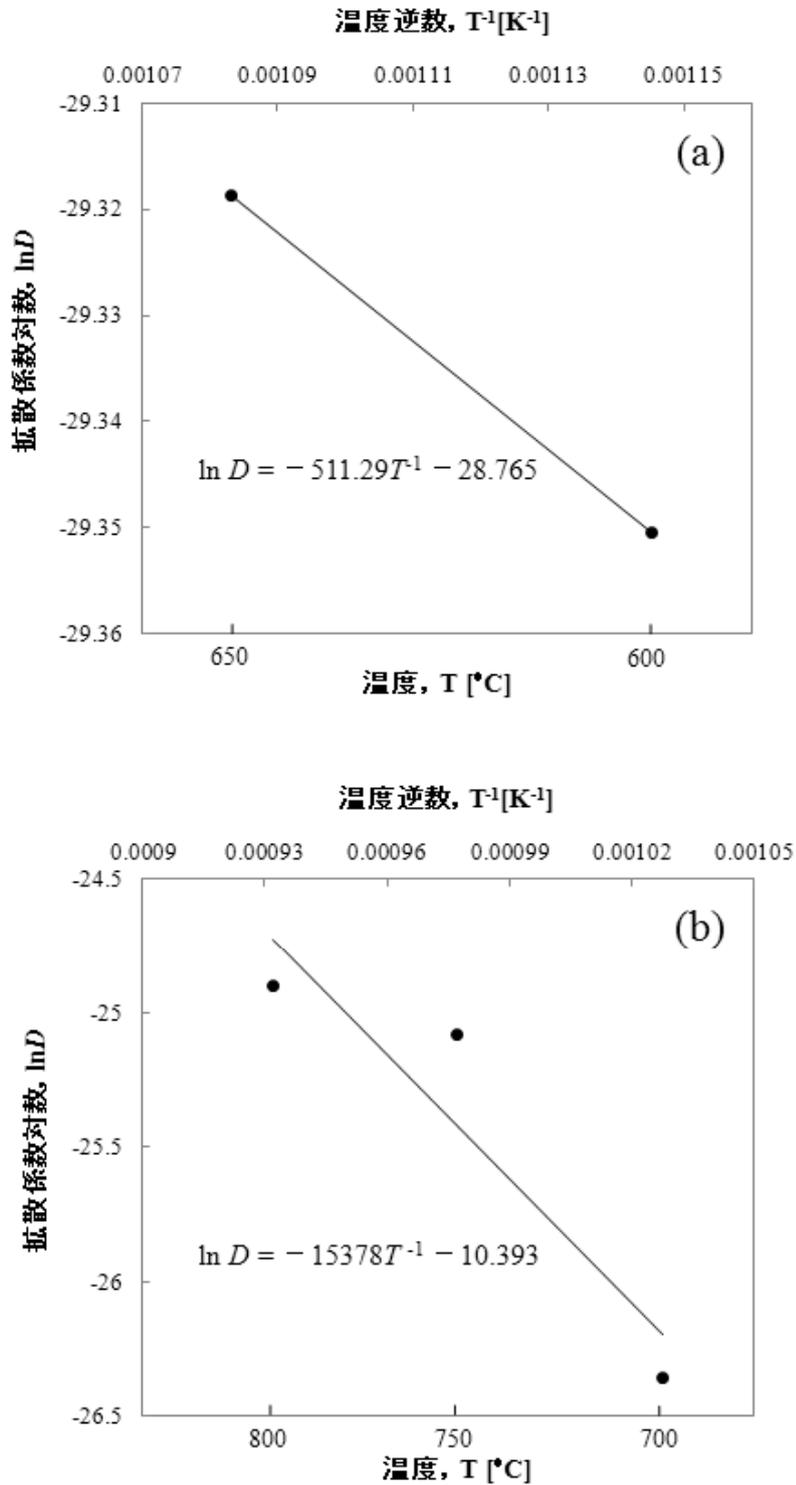


図2 温度逆数と拡散係数対数の関係（アレニウスプロット）：
(a) 600°C ~ 650°C ; (b) 700°C ~ 800°C

希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発

齊藤 準、吉村 哲、木下幸則、郑 富、祁 紅璋

(第2研究グループ)

hsaito@gipc.akita-u.ac.jp

概要：希少元素である貴金属元素等を含む磁性合金は、有用な磁気物性を示すものが多く、薄膜形態で高密度情報ストレージや高度医療等への適用が可能な高機能磁気素子への応用が期待されている。高機能性導出のためにはナノスケールでの構造制御が必要であり、またナノスケールでの磁気機能性の計測・評価技術が重要になる。本研究では、主に磁気ストレージをターゲットとした高機能磁性薄膜・磁気素子を作製し、磁気特性を評価する。あわせて次世代磁気機能素子の評価に必要な高い空間分解能を有する高機能な磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy; MFM) を開発する。

キーワード：磁気ストレージデバイス、強磁性規則合金薄膜、ナノスケール磁気イメージング手法、磁気力顕微鏡

実用性：

(A) 超低消費電力型の新規な磁気記録媒体の実現に向けた、強磁性・強誘電材料の低温スパッタリング成膜における高品位化を目的として、(111)高配向金属下地層の作製、スパッタリング成膜中の VHF プラズマ照射電力の最適化、成膜中における Ar と O₂ 分圧比の最適化、を行った結果、(Bi_xBa_{3-x})FeO₃ 薄膜を、400°Cの非単結晶基板上において、(111)高配向、低酸素欠損、に作製することに成功し、本薄膜を用いて、局所電界印加により強磁性ドメインを誘起させることに成功した [本稿 2~3 ページを参照]。

(B) 高性能磁気デバイスの機能性計測・評価に資する、交番磁気力顕微鏡 (非共振交番磁気力が誘起する探針振動の周波数変調現象を利用して高分解能、高機能化を実現) (特許第 5424404 号, US8490209 を基本特許として保有) において、さらなる機能性の向上を実現した改良特許技術である、①磁場と電場の同時イメージング技術 (強磁性・強誘電共存材料等における磁区と強誘電分域の解析に有効) (特願 2014-016131)、②磁場の絶対値計測技術 (特願 2013-069762) [本稿 4~5 ページを参照]、③GHz 帯までの高周波磁場の計測技術 (特願 2013-181710, 特願 2013-180807)、を開発した。

(C) 上記の交番磁気力顕微鏡等を用いた高空間分解能・機能性磁気イメージングを実現する、a) 超高保磁力 FePt 系ハード磁性探針、b) 高飽和磁化・低保磁力 Fe-Co 系非晶質ソフト磁性探針、c) 高磁化率 Fe 系および Co 系常磁性探針、をそれぞれ開発した。

これらの技術は、次世代高性能磁気デバイスの研究開発のスピードアップに有用である。本技術を含め、これまで開発した高空間分解能・磁気イメージング手法に係わる実用化および応用研究を、日東光器 (株)、(株)日立ハイテクサイエンス、秋田県産業技術センター、東北大学、名古屋大学、大阪大学、オランダ・トゥエンテ大学、中国・西南大学、東北大学、蘭州大学、同濟大学、等と進めている。さらに多くの研究機関に対して、開発した磁気イメージング手法等を用いた共同研究を広めていきたいと考えている。

■新技術の特徴

(A) 強磁性・強誘電材料を記録媒体に用いたハードディスクドライブでは、現行のそれと比較して、超低消費電力書込み、記録素子の微小化および構造簡略化、素子および媒体製造装置の規模縮減、が可能となる。

(B) ①複数の周波数成分を含む交流磁場および電場を個別に観察できる、②ホール素子よりも高い空間分解能で磁場値の計測ができる、③磁気記録ヘッドの発生磁場を実用周波数で観察することができる。

(C) a) 発生磁場が極めて強い現行型磁気記録ヘッドの高分解能観察に有効となる、b) 高密度磁気記録媒体の高分解能観察に有効となる、c) 発生磁場が極めて強い永久磁石の高分解能観察に有効となる。

■想定される用途

(A) 電界制御方式の超低消費電力型磁気記録デバイス。

(B) 強誘電・強磁性薄膜等の機能性薄膜の局所ドメイン解析、ホール素子よりも高い空間分解能での磁場値評価、実際の動作周波数におけるヘッド磁場計測。

(C) 磁気記録ヘッド、磁気記録媒体、永久磁石、等の磁気デバイスにおける表面磁場の高空間分解能観察。

強磁性・強誘電薄膜の低温スパッタリング成膜における高品位作製

【2013年11月7日「THE 58th MMM CONFERENCE, FS-15 (Denver, Colorado)」でのポスター発表図面】

THE 58th MMM CONFERENCE, FS-15 (Denver, Colorado)

1/12

Low-temperature fabrication of BiFeO₃ based multiferroic thin films with (111) orientation and formation of composite ferromagnetic and ferroelectric domain structure by local electric field

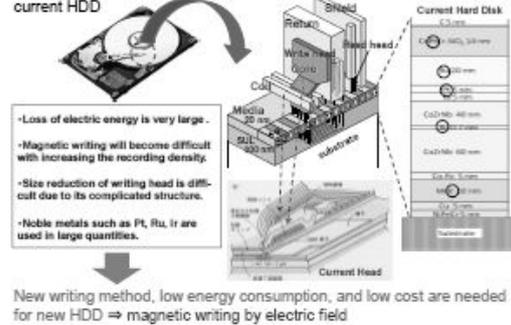
S. Yoshimura, Y. Sugawara, J. Lu, G. Egawa, Y. Kinoshita, H. Saito

AKITA UNIVERSITY

Introduction

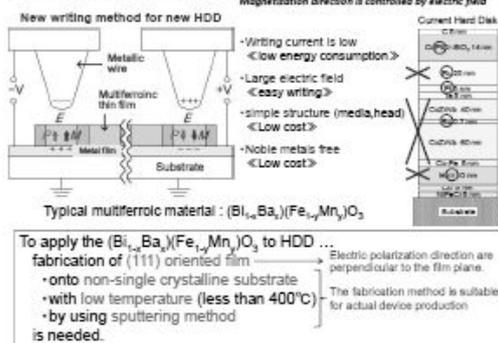
Problems about the writing system, structure, and materials of current HDD

2/12



Magnetic writing by using electric field in multiferroic material

3/12



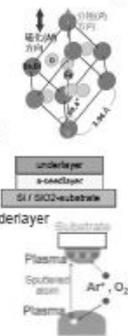
Purpose of this study

4/12

- To obtain multiferroic property for (111) oriented (Bi_xBa_{1-x})Fe_yMn_{1-y}O₃ film fabricated onto non-single crystalline substrate with low temperature (less than 400°C) by using sputtering method
- To carry out the magnetic writing by electric field

Items

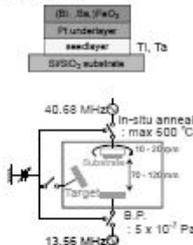
- Fabrication of (111) oriented underlayer => material of seedlayer, fabrication temperature of underlayer
- Crystallization with low temperature => VHF plasma irradiation process during sputtering optimum partial pressure of O₂ during sputtering
- magnetic writing by electric field => MFM and EFM measurement



Experimental procedure

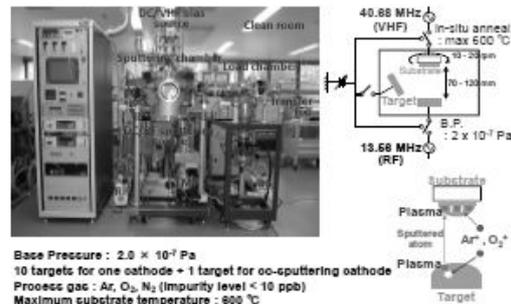
5/12

- Film preparation
- Substrate: Si/SiO₂
 - Film configuration: Ti, Ta / Pt / (Bi_xBa_{1-x})FeO₃ (x=0, 0.1, 0.2, 0.4) 5~100 nm / 100 nm / 100 nm
 - Deposition: Magnetron sputtering method
 - Target: (Bi_xBa_{1-x})FeO₃ (x=0, 0.1, 0.2, 0.4), Ti, Ta, Pt, Fe
 - Target - substrate distance: 70 ~ 120 mm
 - Ar + O₂ pressure: 10 mTorr
 - O₂ addition: 0 ~ 15 %
 - Rotation speed of substrate: 15 rpm
 - Deposition temperature: 200 ~ 500 °C
 - VHF plasma irradiation power: 0 ~ 8 W
- Measurement
- X-ray diffraction (XRD)
 - Energy dispersion spectroscopy (EDS)
 - Vibrating sample magnetometer (VSM)
 - Ferroelectric testing system
 - Scanning probe microscope (SPM)



UHV Sputtering System for Thin Films with Ordered Structure and Very Thin Multilayers

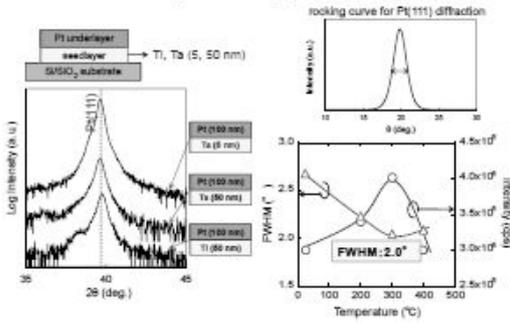
5/12



Results

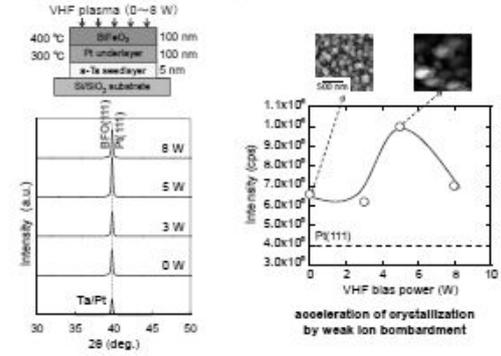
7/12

Fabrication of Pt underlayer with strong (111) orientation



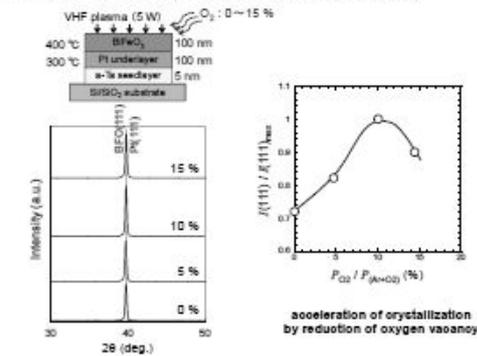
Acceleration of ordering of BiFeO₃ film by VHF plasma irradiation

8/12



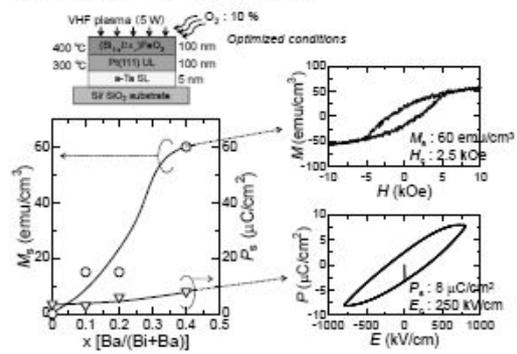
Acceleration of ordering of BiFeO₃ film by introduction of O₂

9/12



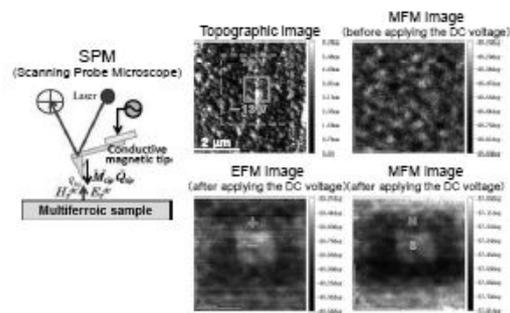
Multiferroic properties of Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ films

10/12



Ferromagnetic and ferroelectric domains by local electric field application for Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ films

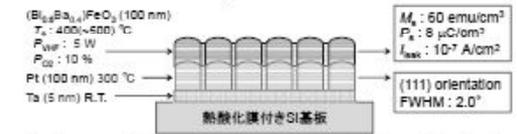
12/12



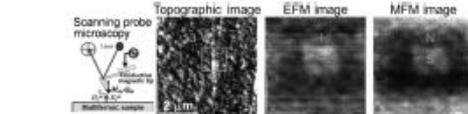
Summary

12/12

We successfully fabricated (111) oriented (Bi_{1-x}Ba_x)FeO₃ multiferroic thin films, which are suitable for device application, onto a non-single-crystalline substrate at lower substrate temperature.



We also succeeded to demonstrate the magnetic recording by applying local electric field in (Bi,Ba)FeO₃ multiferroic thin film.



磁場のゼロ位計測法を用いた磁場の絶対値計測技術
 【2013年9月3日「第37回日本磁気学会学術講演会、3pF-10（北海道大学）」での口頭発表図面】

2013年度・第37回 日本磁気学会 学術講演会 (3pF-10)

1/10

交番磁気力顕微鏡を用いた
 磁場の絶対値計測法の提案

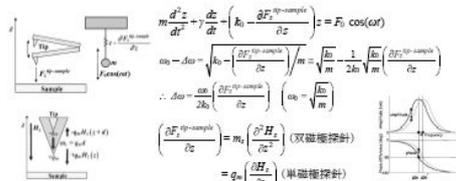
木下 幸則^{1,4}, 江川 元太^{2,4}, 吉村 哲^{2,4},
 野村 光³, 中谷 亮⁻³,
 齊藤 進^{2,4}

秋田大学 VBL¹, 秋田大学 工学資源学研究所²,
 大阪大学 工学研究科³, JST 先端計測⁴

背景

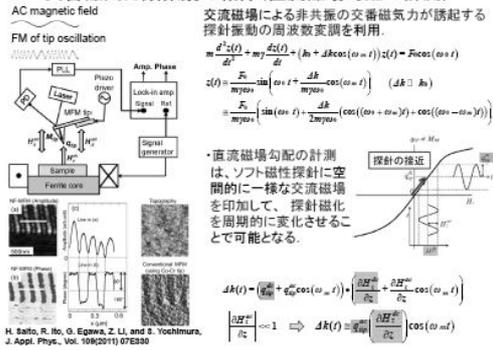
2/10

磁気力顕微鏡 (MFM) : 磁性探針を用いた非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM)
 磁場勾配を検出 (磁気力による、探針バネ定数の実効的な変化を利用)。
 磁場を検出する顕微鏡 (走査型ホール素子顕微鏡、他) と比較して、定量性に難。

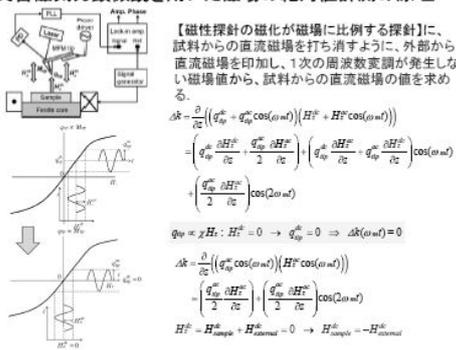


本研究:
 磁気力顕微鏡を利用した、磁場の絶対値計測法に關し、先に開発した、
 交番磁気力顕微鏡 (Alternating magnetic force microscopy, A-MFM) を用いて、
 その可能性を見いだした。
 (機器構成: A-MFM + (磁性探針の磁化が磁場に比例する探針) + (直流磁場源))

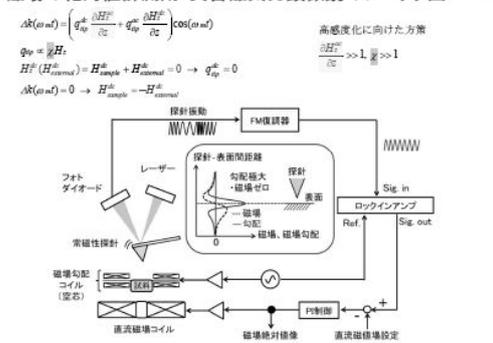
交番磁気力顕微鏡の紹介 (直流磁場勾配の計測) 3/10



交番磁気力顕微鏡を用いた磁場の絶対値計測の原理 4/10

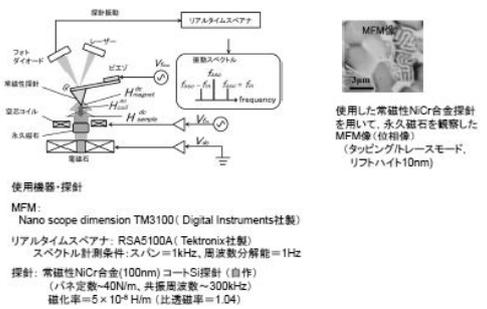


磁場の絶対値計測用・交番磁気力顕微鏡のブロック図 5/10



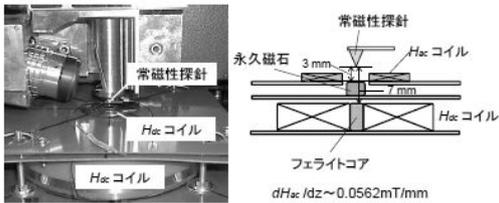
実験方法

6/10



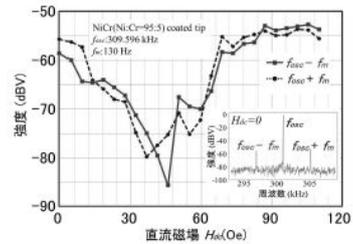
スペクトル取得時のセットアップ

7/10



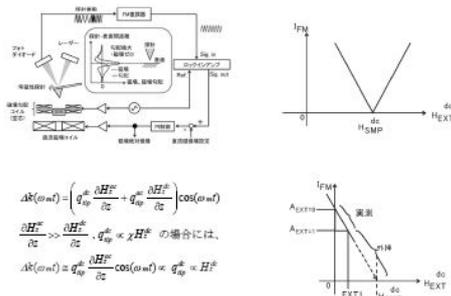
実験結果

8/10



磁場の絶対値の決定法

9/10



$$\Delta k(\omega \text{ rad}) = \left(g_{sp}^* \frac{\partial H_F^*}{\partial c} + g_{sp}^* \frac{\partial H_F^*}{\partial c} \right) \cos(\omega \text{ rad})$$

$$\frac{\partial H_F^*}{\partial c} \gg \frac{\partial H_F^*}{\partial c} \cdot g_{sp}^* \times \lambda H_F^* \text{ の場合には、}$$

$$\Delta k(\omega \text{ rad}) \approx g_{sp}^* \frac{\partial H_F^*}{\partial c} \cos(\omega \text{ rad}) \approx g_{sp}^* \times H_F^*$$

まとめ

10/10

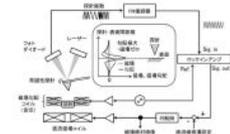
交番磁気力顕微鏡に、【磁性探針の磁化が磁場に比例する探針】として、常磁性探針と、【直流磁場源】を加えた機器構成において、磁場の絶対値計測の可能性を明らかにした。

「磁場値測定装置および磁場値測定方法」、
出願番号：特願2013-069762号（齊藤・吉村・木下・野村・中谷）

今後の展開

- ・常磁性探針の磁化率向上
- ・交流磁場勾配の増大を図る。

本開発は、JST・先端計測・機器開発タイプ「ベクトル磁場検出・高分解能・近接場磁気力顕微鏡の開発」(H23-26(予定))の支援の下で実施した。



交番磁気力顕微鏡を用いた GHz 帯の

高周波磁場計測法の開発

木下幸則¹、江川元太²、吉村哲²、斎藤準²

¹秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

²秋田大学工学資源学研究科付属環境資源学研究センター

kinosita@gipc.akita-u.ac.jp

概要：磁気力顕微鏡（MFM）は、機能性磁性材料や磁性デバイス表面からの発生磁場の可視化・解析ツールとして広く用いられている。近年、我々は試料表面近傍での磁場勾配の計測を可能にした交番磁気力顕微鏡（Alternating MFM: A-MFM）を開発し、10nm 以下の高空間分解能での直流・交流の磁場勾配の計測に成功している。本年度は、より高い周波数まで計測が可能な周波数変換を用いた交流磁場計測法を新たに考案し、A-MFM を用いて磁気記録ヘッドから発生するサブ GHz 帯の高周波磁場の計測に成功したので報告する。

キーワード：磁気力顕微鏡、磁気記録ヘッド、高周波磁場、周波数変換

▶ 従来法に対する利点

- ・高周波磁場のゼロ値、極性検出が可能
- ・磁場強度が高い表面近傍（～1nm）での計測が可能
- ・高い空間分解能（～10nm）

▶ 先端磁性材料・デバイスの評価法への応用

- ・先端磁気記録ヘッドから発生する記録磁場の検査
- ・半導体集積回路基板から発生する電磁場ノイズの可視化・解析
- ・高周波温熱治療用の磁性微粒子の発生磁場・熱特性解析

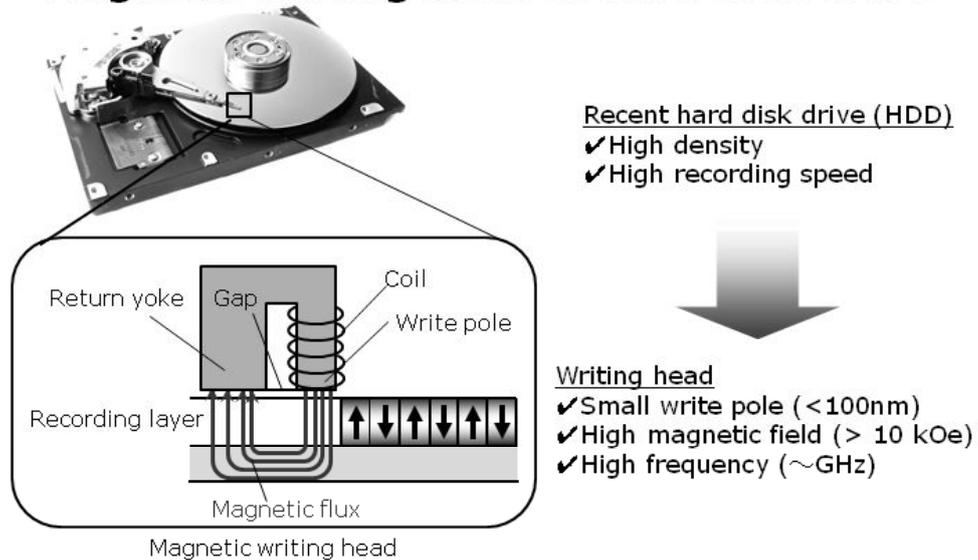
▶ 特許

- ・「磁場値測定装置および磁場値測定方法、特願 2013-069762 号」
- ・「磁性微粒子の磁気特性評価装置および磁気特性評価方法、特願 2013-004025 号」

▶ 学術論文

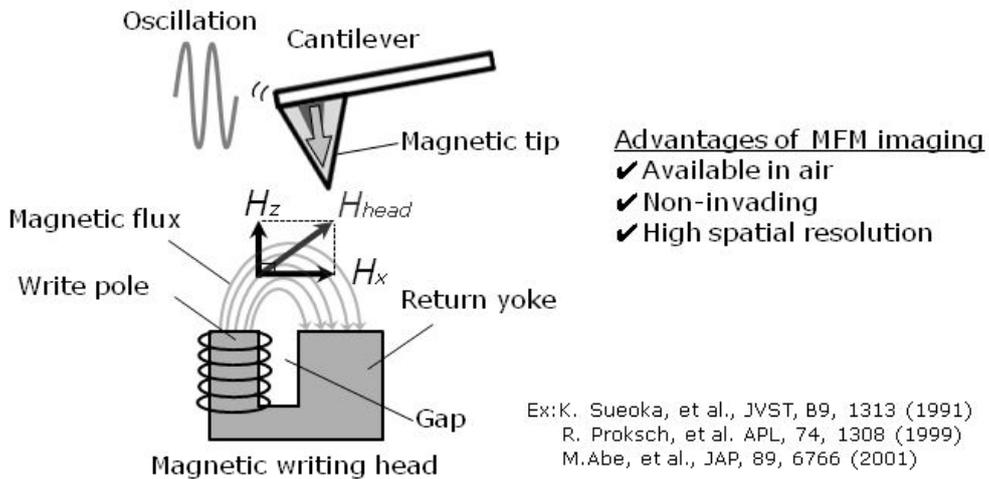
- ・ H. Saitoh, et al., J. Appl. Phys. **105**, 07D524 (2009)
- ・ W. Lu, et al., Appl. Phys. Lett., **96**, 143104 (2010)
- ・ H. Saitoh, et al., J. Appl. Phys. **107**, 09D309 (2010)

Magnetic writing head of hard disk drive



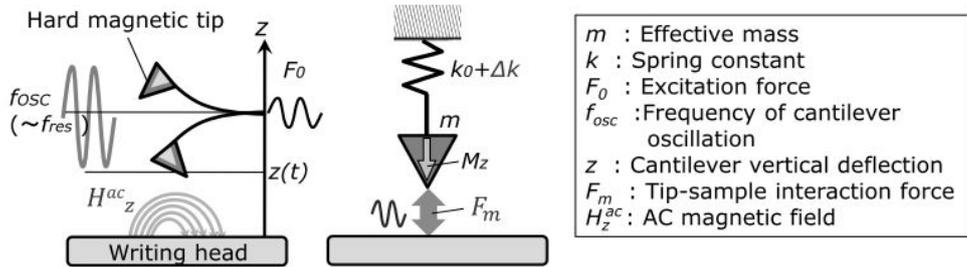
Visualizing alternating magnetic field from magnetic writing head is important for developing reliable HDDs for high speed and high density recording.

Evaluation of magnetic writing head with magnetic force microscopy



MFM is capable of detecting alternating (AC) magnetic field with a few ten nanometer spatial resolution without invading head properties.

Alternating magnetic force microscopy (A-MFM)

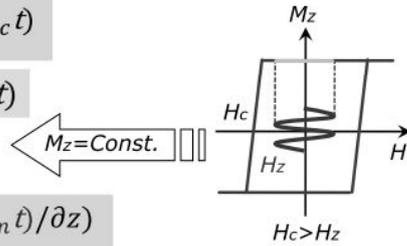


$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + m\gamma \frac{dz(t)}{dt} + k_0 z(t) = F_0 \cos(2\pi f_{osc} t)$$

Under ac magnetic field $H_z^{ac} = H_z \cos(2\pi f_m t)$

$$F_m = \bar{M}_z (\partial H_z \cos(2\pi f_m t) / \partial z)$$

$$\Delta k_m = \partial F_m / \partial z = \bar{M}_z (\partial^2 H_z \cos(2\pi f_m t) / \partial z^2)$$



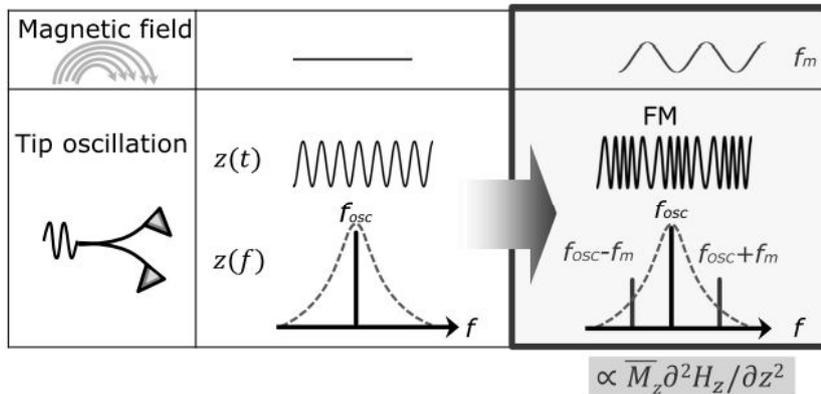
$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + m\gamma \frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \Delta k_m) z(t) = F_0 \cos(2\pi f_{osc} t)$$

Ref: H. Saito, et al., JAP, 105, 07D524 (2009)
W. Lu, et al., APL, 96, 143104 (2010)

For $k_0 \gg \Delta k$,

$$z(t) \cong \frac{F_0}{2\pi m \gamma f_{osc}} \sin(2\pi f_{osc} t + \frac{1}{2\pi m \gamma f_{osc}} \Delta k_m \cos(2\pi f_m t))$$

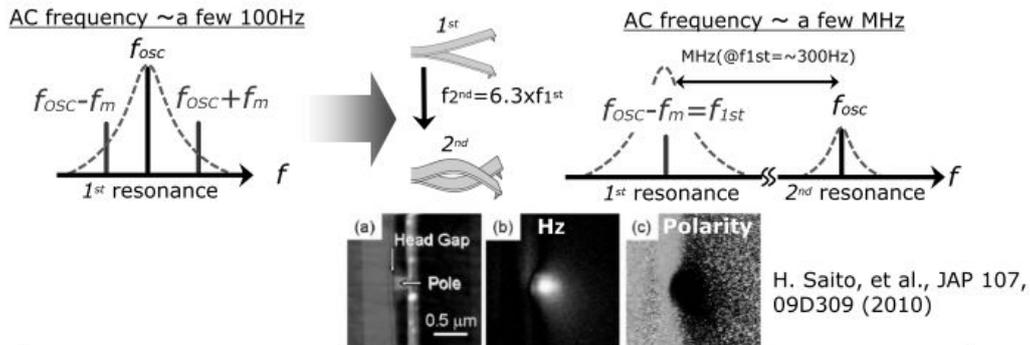
$$\cong \frac{F_0}{2\pi m \gamma f_{osc}} \sin(\underbrace{2\pi f_{osc} t}_{\text{Carrier}} + \frac{\Delta k_m}{2\pi m \gamma f_{osc}} \{ \cos(2\pi (f_{osc} + f_m) t) + \cos(2\pi (f_{osc} - f_m) t) \})$$



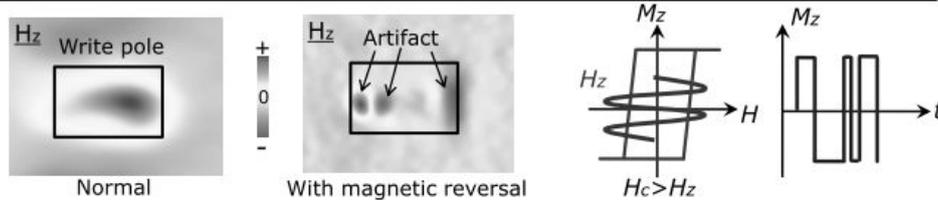
From FM side band intensity, perpendicular magnetic field of a few 100Hz can be detected.

Limitations of A-MFM in measuring AC magnetic field on a writing head

Mechanical resonance frequency (and also the bandwidth of deflection sensor) limits the detectable AC-magnetic field frequency up to a few MHz.



Magnetic moment of hard magnetic tip sometimes is reversed due to high magnetic field from the head. This causes the image artifacts.



Aim

We propose a novel technique, high frequency A-MFM enabling detection of sub GHz frequency AC magnetic field.

Key idea

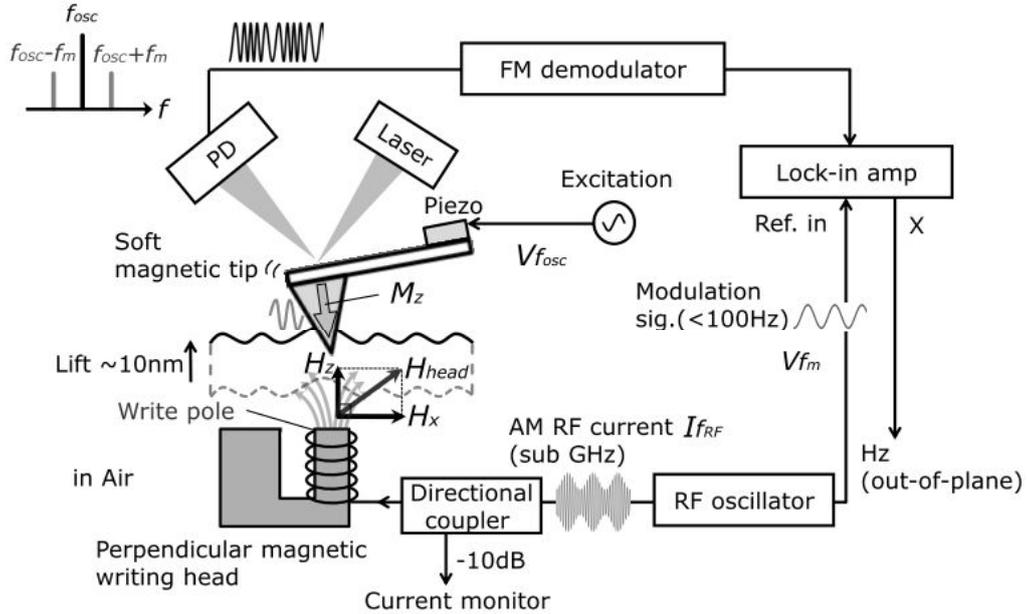
Frequency downconversion using generation of difference frequency

- ✓ AM-modulation of RF magnetic field.
 - Easy experimental setup
- ✓ Soft magnetic tip
 - Escape from the image artifacts problem
 - Easy fabrication
 - High M_s

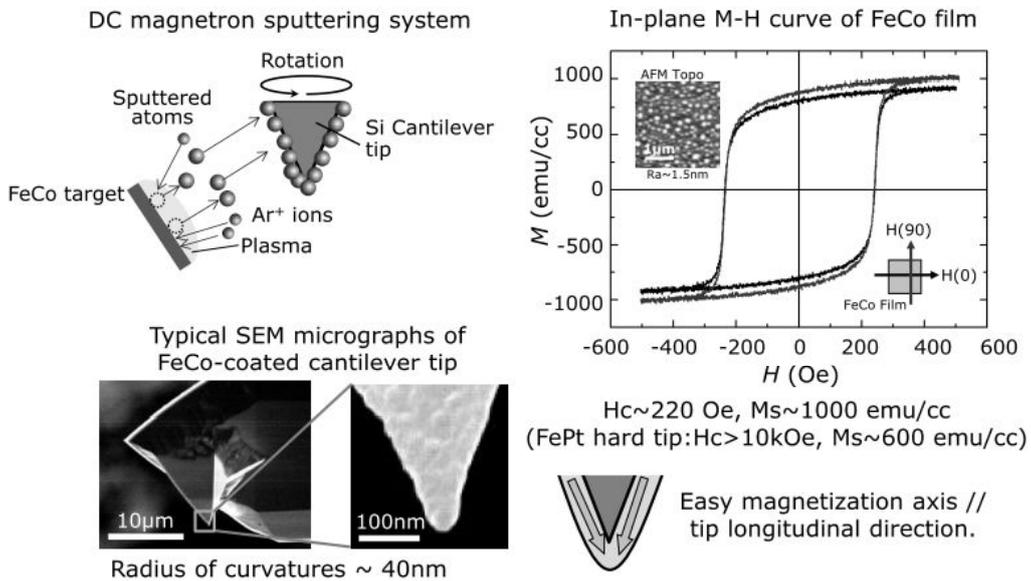
Demonstration

Imaging of perpendicular magnetic field component on a perpendicular magnetic writing head.

Block diagram for RF magnetic field measurement with A-MFM



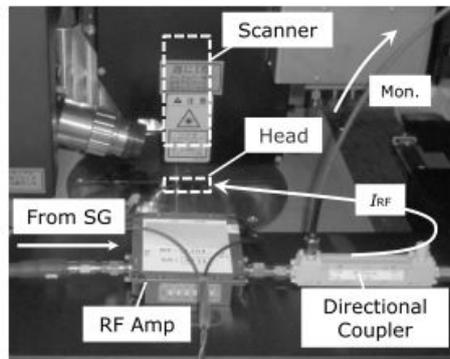
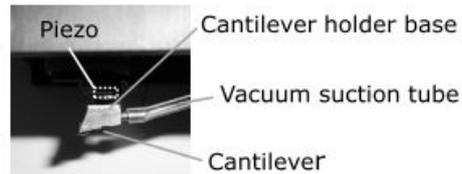
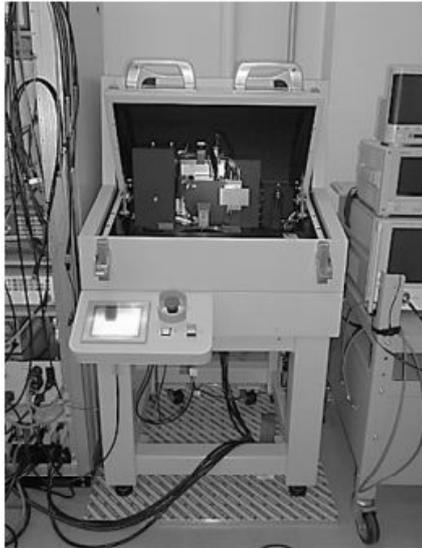
Preparation of soft magnetic tip



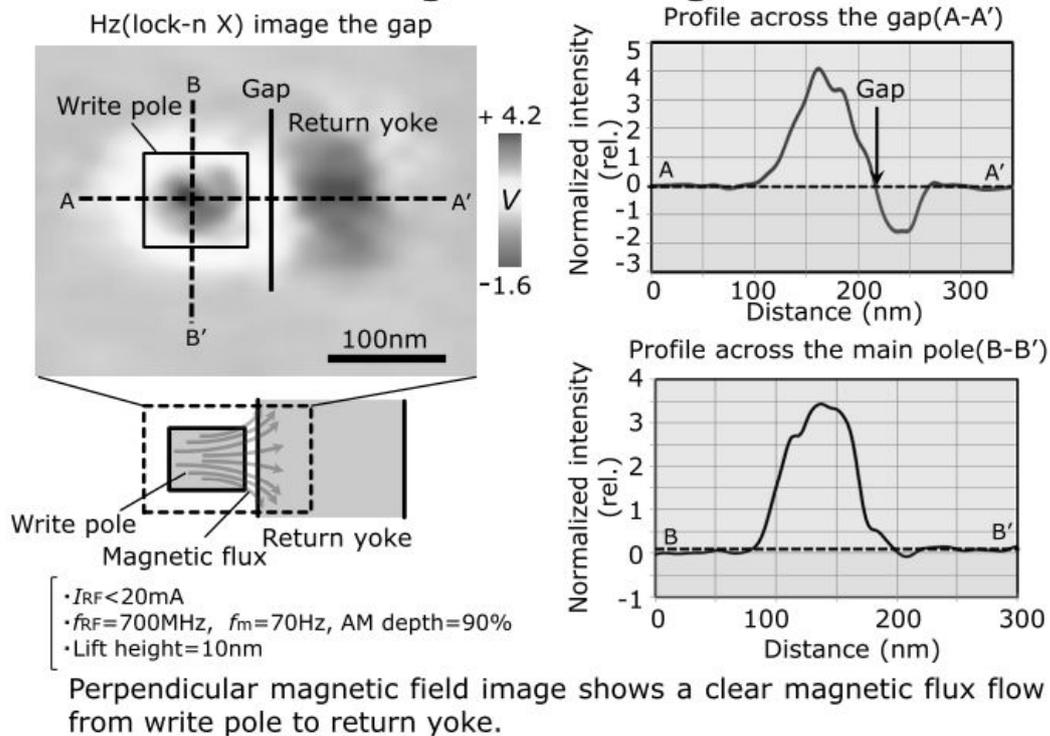
Si cantilever tip was coated by a 30nm thick soft magnetic FeCo layer.

Experimental setup

L-trace II SPM system (Hitachi-hitec-science)



A-MFM imaging of RF magnetic field on a magnetic writing head



Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip and its application to AC magnetic field imaging of perpendicular magnetic writing head by alternating magnetic force microscopy (A-MFM)

Fu Zheng¹, Shinya Yasui², Genta Egawa², Yukinori Kinoshita¹, Satoru Yoshimura², and Hitoshi Saito²

(¹Venture Business Laboratory, Akita University; ²Center for Geo-environmental Science, Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University)

fzheng@gipc.akita-u.ac.jp

概要 : FePt-MgO films were deposited on Si tips by using the very high frequency (VHF) plasma irradiation assisted magnetron sputtering, in order to improve the magnetic property of the home-made magnetic force microscopy (MFM) tips for evaluation of AC magnetic field of perpendicular magnetic writing head currently employed in hard disk drives. It is found that the MgO addition to the FePt film and the VHF plasma irradiation remarkably enhanced the coercivity of FePt-based films. The coercivity increased from 9.2 kOe for pure FePt film to 15.9 kOe for FePt-MgO film with the MgO addition of 16.0 Vol.% and VHF plasma power of 15 W. AC magnetic field images of perpendicular magnetic writing head were obtained by using alternating MFM (A-MFM). A clear amplitude image with high amplitude signal at the main pole position were observed by using FePt-MgO tip, on the other hand a blurry image with very small amplitude signal were observed by using FePt tip. This is due to the suppression of the tip magnetization rotation by head field. The FePt-MgO tip with high coercivity is found to be effective to measure the high AC magnetic field for current perpendicular magnetic writing head.

キーワード : high coercivity FePt-MgO tip, very high frequency (VHF) plasma irradiation, perpendicular magnetic writing head, alternating magnetic force microscopy (A-MFM)

実用性 :

1. We successfully fabricated the FePt-MgO films with very high coercivity by using VHF plasma irradiation.
2. The home-made MFM tips with a Si tip (DF-40, SII Co. Ltd.) deposited with a 40 nm FePt or FePt-MgO coating for observing the current perpendicular magnetic writing head.
3. The cone-shaped FePt-MgO tip was found to be effective to measure the high AC magnetic field for current perpendicular magnetic writing head by A-EFM.

I. INTRODUCTION

Magnetic force microscopy (MFM) is a popular scanning probe technique for investigation of the nano-scale magnetic domain structures of magnetic devices like magnetic recording media due to the high spatial resolution of the static magnetic field.^[1] For MFM observation, the MFM tip is the key element in detecting the magnetic signal. Therefore fabricating a high quality MFM tip is one of the essential points. Commercially available MFM tips always consist of an atomic force microscopy (AFM) tip, coated with a thin CoCrPt layer. There have been many efforts to prepare MFM tips, such as synthetic antiferromagnetic coating with sandwich structures,^{[2]-[3]} focused ion beam (FIB) trimming,^{[4]-[6]} and carbon nanotubes coated with magnetic films.^{[7]-[8]}

In addition to the fabrication techniques of MFM tips, the MFM measurement techniques also play a crucial role in MFM studies. Recently, we developed a new MFM imaging method for detecting AC magnetic field which was named as alternating MFM (A-MFM).^[9] The A-MFM uses a frequency modulation (FM) of the cantilever oscillation by applying an AC magnetic field to a mechanically oscillated tip, and can measure the perpendicular component of the AC magnetic field with respect to the sample surface. Previously, we observed AC magnetic field image for a perpendicular magnetic writing head by the A-MFM with a conventional FePt tips with high-coercivity.^{[10]-[11]} However, the amplitude signal of AC magnetic field decreased when the AC current was very large. The factor for this was due to the change of direction of tip magnetization from perpendicular to in-plane against the sample surface.

In the present study, we fabricated FePt-MgO films by using the very high frequency (VHF) plasma irradiation assisted magnetron sputtering method to increase the film coercivity. We also fabricated a new FePt-MgO MFM tip with very high coercivity for perpendicular magnetic writing head.

II. EXPERIMENTS

FePt-MgO films with the thickness of 20 nm were firstly prepared on Si substrates with thermally oxide layer to investigate the structure and magnetic properties of coated material. The FePt-MgO films were made by two different ways. In one case, a Fe₅₀Pt₅₀ target with MgO chips on it was used, in the other case, co-sputtering of Fe₅₀Pt₅₀ and MgO was used. The volume fraction (Vol.%) of MgO was adjusted by

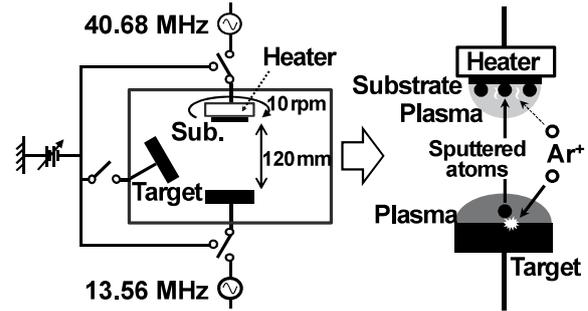


Fig. 1. Schematic image of the VHF irradiation assisted ultra-high vacuum sputtering system.

changing the numbers of MgO chips, the sputtering power of targets, or the target-substrate (T-S) distance. During the sputtering, the VHF (40.68 MHz) plasma irradiation^[12] with the electric power (P_{bias}) of from 5 W to 20 W was also used. Figure 1 shows a schematic image of the VHF irradiation assisted ultra-high vacuum (UHV) sputtering system. After deposition, the FePt-MgO films were annealed by using a rapid thermal annealing (RTA) system at 750 °C for 10 minute. The microstructures of the films were determined using x-ray diffraction (XRD) analysis. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). The MFM tips were fabricated by coating cone-shaped Si tips with FePt-based alloys under similar conditions for films preparation.

The A-MFM was based on a conventional scanning probe microscope (JSPM-5400 (JEOL Ltd.)). Figure 2 shows a schematic image of the A-MFM. The cantilever was oscillated by using a piezoelectric element, and the AC field frequency modulated the cantilever resonance. The cantilever deflections were sensed by using laser beam deflection. The AC magnetic field measurement was achieved by the lift mode after

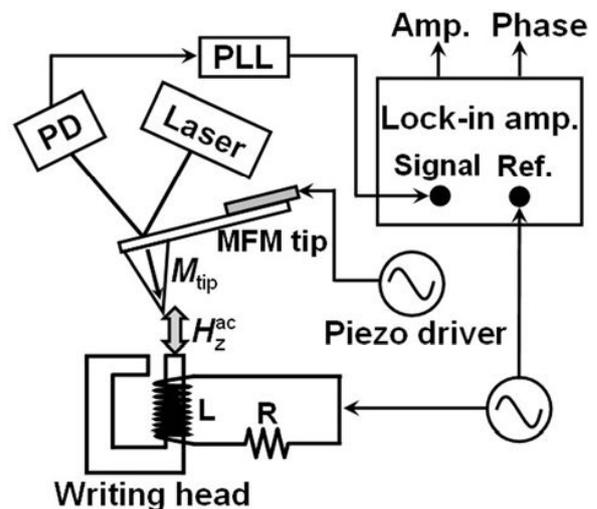


Fig. 2. Schematic image of the A-MFM system.

topographic measurement. A phase-locked loop (PLL) circuit for demodulation of the frequency modulated MFM signal and a lock-in amplifier for detection of the signal output of the PLL were used.^{[10][11]} All of the measurements were performed in an air atmosphere. The oscillation frequency of the piezoelectric element was near the resonant frequency of the tip (250 kHz). The value of the frequency of the cantilever with the MFM tip was approximately 256 kHz, and the value of Q was approximately 500. The lift height was 8 nm. A current perpendicular magnetic writing head with three surrounding shields were used. The writing head was driven by a sinusoidal AC current with a zero-to-peak amplitude of 40 mA and a frequency of 100 Hz. The amplitude of this study is larger than the case of previous work.^{[10][11]} The home-made MFM tips with a Si tip (DF-40, SII Co. Ltd.) deposited with a 40 nm FePt or FePt-MgO coating were used. The magnetization direction of the tips was vertical to the head surface.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 3 shows θ - 2θ XRD patterns of FePt, and FePt-MgO (16.0 Vol.% MgO addition) films without and with VHF plasma irradiation power of 15 W, respectively. All of the films showed strong FePt(111) peak, which means the deposited FePt-based films were preferred (111)-textured. Due to the lowest interfacial energy of FePt(111) plane, the FePt film deposited on amorphous SiO₂ substrate favored to a (111) texture growth. We also noticed that, for the pure FePt film and FePt-MgO film without VHF plasma irradiation assistance, the (001) diffraction peak was not observed. For the FePt-MgO film with VHF plasma irradiation assistance, a weak (001) diffraction peak was slightly observed. In addition, the film fabricated with VHF plasma irradiation assistance shows a little

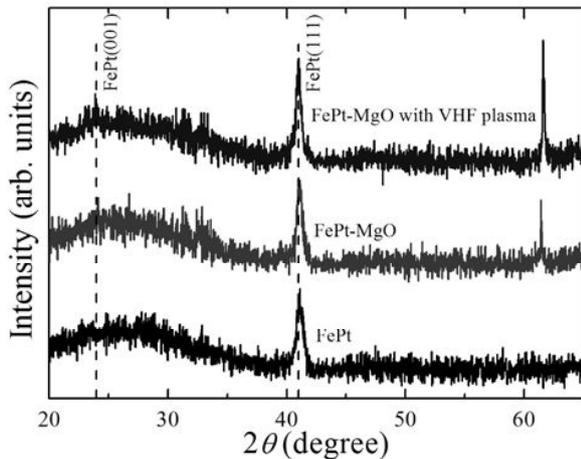


Fig. 3. θ - 2θ XRD patterns of FePt and FePt-MgO films.

enhanced (111) peak intensity comparing to the films prepared without VHF plasma irradiation assistance. In our previous study,^[12] a VHF plasma irradiation process during sputtering deposition can effectively accelerate the formation of crystallization and ordered structure of Fe₂(Mn,Cr)Si Heusler alloy film even if the film is not performed the thermal treatment, and consequently, the film formed highly ordered structure with a low thermal treatment temperature of less than 300 °C. It is believed that the VHF plasma irradiation process can also accelerate the formation of L1₀ FePt phase. As we know, the high magnetic anisotropy of FePt films is obtained only in the chemically ordered state. Therefore, the high coercivity of FePt films accompanies with the formation of chemical ordering. The dependence of the coercivity on MgO addition and VHF plasma irradiation power will be discussed.

In order to make the magnetic moment of MFM tip perpendicular to the sample plane, the easy axis of magnetization should locate in the film plane. Therefore, the in-plane hysteresis loops were concerned in this study. Figure 4 shows the dependence of the in-plane coercivity of FePt-MgO films on the volume fraction of MgO addition. The inset shows hysteresis loops of FePt and FePt-MgO film with 16.0 Vol.% MgO addition. The coercivity gradually increased from 9.2 kOe for pure FePt film to 17.0 kOe for FePt-MgO film with 35.0 Vol.% MgO addition. It can be seen that the coercivity was remarkably enhanced by MgO addition, which can be attributed to the isolation of FePt grain. Like the other kinds of additives such as SiO₂, C, TiO₂, Ag used in preparation of FePt-based films, the roll of MgO addition plays the same effect of magnetically isolate the FePt grain thus enhance the coercivity.

Figure 5 shows the in-plane coercivity of FePt-MgO films

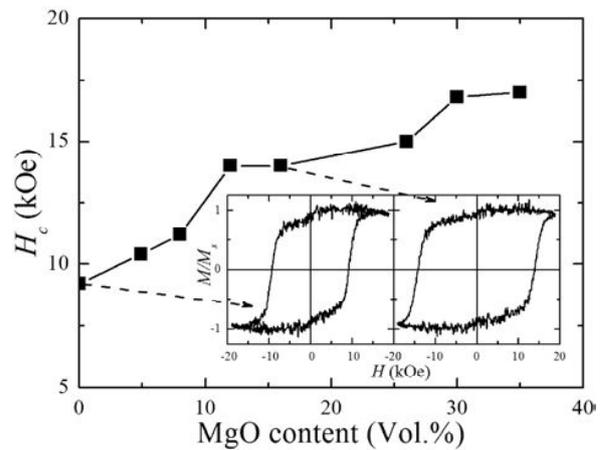


Fig. 4. The in-plane coercivity as a function of MgO volume fraction in FePt-MgO films. The inset is hysteresis loops of FePt and FePt-MgO film with 16.0 Vol.% MgO addition.

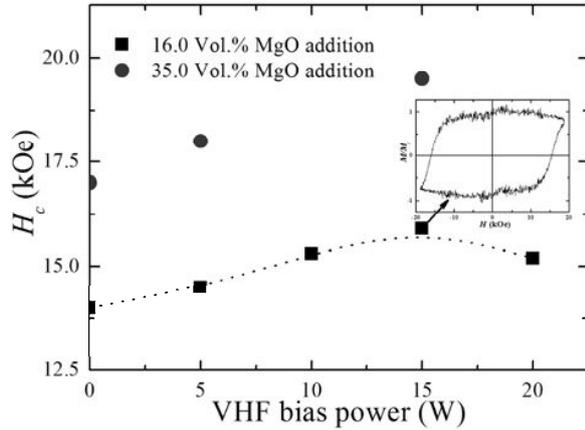


Fig. 5. Dependence of the in-plane coercivity of FePt-MgO films on the VHF bias power. The inset is hysteresis loop of FePt-MgO film (16.0 Vol.% MgO addition) with VHF plasma irradiation power of 15 W.

dependence on the VHF bias power. The inset shows hysteresis loops of FePt-MgO film (16.0 Vol.% MgO addition) with VHF plasma irradiation power of 15 W. For the FePt-MgO films with 16.0 Vol.% MgO addition, the coercivity gradually increased from 14.5 kOe to 15.9 kOe with increasing the VHF bias power of from 5 W to 15 W. Further increasing the VHF bias power of up to 20 W, the coercivity decreased to 15.2 kOe. The lower power (power density) of VHF bias might cause the enhancement of atomic mobility along the film plane, consequently the ordering transformation of $L1_0$ FePt phase was accelerated. This result supports the results of XRD measurement of the films as shown in Fig. 3. The higher power (power density) of VHF bias might cause the damage by relatively high ion bombardment, consequently deteriorated the crystal structure and promoted the formation of disordered FePt phase, as reported in the FePt-TiO₂ (Ref. [13]) system. It is noted that the coercivity of FePt, FePt-MgO film (16.0 Vol.% MgO addition) without VHF plasma irradiation assistance, and FePt-MgO film (16.0 Vol.% MgO addition) with VHF plasma irradiation power of 15 W were 9.2, 14.0, and 15.9 kOe, respectively. These results indicated that in order to obtain the high coercivity of FePt-MgO films, formation of highly ordered FePt phase and isolated FePt grain are needed. The dependence of the coercivity on the bias power for FePt-MgO films with 35.0 Vol.% MgO also was investigated. As shown in Fig. 5, the high coercivity of 18.0 kOe for $P_{\text{bias}} = 5$ W and 19.5 kOe for $P_{\text{bias}} = 15$ W were obtained. These values were much higher than the value of 17.0 kOe for FePt-MgO films without substrate bias. From these results, we can say that the VHF plasma irradiation with low power density seems to be applicable for acceleration of FePt ordering transformation.

The FePt and FePt-MgO (with 16.0 Vol.% MgO addition

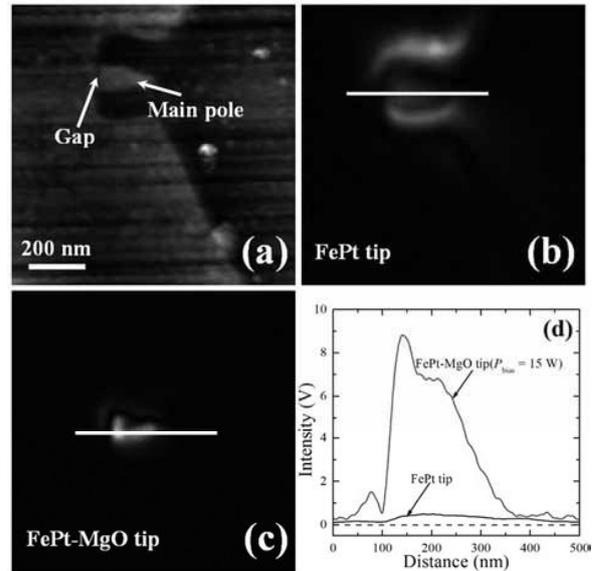


Fig. 6. (a) is topographic images, (b) and (c) are amplitude images of the AC magnetic field for a magnetic writing head, (d) is down track line profiles of amplitude signal of the white line in (b) and (c). The images (b) and (c) are obtained by using the FePt tip and FePt-MgO tip, respectively.

and VHF plasma irradiation power of 15 W) films were coated on Si tips under similar conditions for films preparation. The A-MFM technique was used for the measurement. Figure 6(a) shows the topographic image of the perpendicular magnetic writing head around the main pole region. The main pole and the gap were clearly observed. The amplitude images of AC magnetic field measured by the FePt tip and FePt-MgO tip are shown in Figs 6(b) and 6(c), respectively. Figure 6(b) is the corresponding image of Fig. 6(a). Figure 6(d) is the down track line profile of amplitude signal of the white line shown in Figs. 6(b) and 6(c), respectively. The amplitude image measured by using FePt-MgO (with 16.0 Vol.% MgO addition and VHF plasma irradiation power of 15 W, $H_c = 15.9$ kOe) tip was clear and had high amplitude signal at the main pole position. On the other hand the amplitude image measured by using FePt tip (the FePt film with coercivity of 9.2 kOe) had very low amplitude signal at the main pole position compared with the case of FePt-MgO tip. These results indicate that the FePt-MgO tip with very high coercivity can effectively image the AC magnetic field without signal decay due to the rotation of tip magnetization. Consequently, the clear amplitude image was obtained by using FePt-MgO tip.

IV. CONCLUSIONS

(111)-textured FePt and FePt-MgO films were prepared on

naturally oxidized Si substrates for the study of MFM tip in this paper. The coercivity of FePt-MgO films increased with increasing the MgO addition and also increasing the VHF plasma irradiation power, which can be attributed to the improvement of magnetically isolation of FePt grain and acceleration of chemical ordering of FePt crystal. FePt and FePt-MgO (with 16.0 Vol.% MgO addition and VHF plasma irradiation power of 15 W) tips (relatively films with coercivity of 9.2 and 15.9 kOe, respectively) were fabricated. For measuring the perpendicular magnetic writing head, the clear amplitude image and high amplitude signal at the main pole position were observed by using this FePt-MgO tip. We conclude the cone-shaped FePt-MgO tip with high coercivity was found to be effective to measure the high AC magnetic field for current perpendicular magnetic writing head.

ACKNOWLEDGMENT — This work was supported by JST/SENTAN.

References

- [1] Rugar D., Mamin H. J., Guethner P., Lambert S. E., Stern J. E., McFadyen I., and Yogi T., *J. Appl. Phys.* **68**, 1169 (1990).
- [2] Wu Y. H., Shen Y. T., Liu Z. Y., Li K. B., and Qiu J. J., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1748 (2003).
- [3] Amos N., Ikkawi R., Haddon R., Litvinov D., and Khizroev S., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 203116 (2008).
- [4] Liu Z. Y., Dan Y., Qiu J. J., and Wu Y. H., *J. Appl. Phys.* **91**, 8843 (2002).
- [5] Gao L., Yue L. P., Yokota T., Skomski R., Liou S. H., Takahoshi H., Saito H., and Ishio S., *IEEE Trans. Magn.* **40**, 2194 (2004).
- [6] Hyun C., Lee A. K. H., and Lozanne A. d., *Nanotechnology* **17**, 921 (2006).
- [7] Deng Z. F., Yenilmez E., Leu J., Hoffman J. E., Straver E. W. J., Dai H. J., and Moler K. A., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6263 (2004).
- [8] Wolny F., Mühl T., Weissker U., Lipert K., Schumann J., Leonhardt A., and Büchner B., *Nanotechnology* **21**, 435501 (2010).
- [9] Saito H., Ikeya H., Egawa G., Ishio S., and Yoshimura S., *J. Appl. Phys.* **105**, 07D524 (2009).
- [10] Lu W., Li Z. H., Hatakeyama K., Egawa G., Yoshimura S., and Saito H., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 143104 (2010).
- [11] Lu W., Hatakeyama K., Egawa G., Yoshimura S., and Saito H., *IEEE Trans. Magn.* **46**, 1479 (2010).
- [12] Yoshimura S., Kobayashi H., Egawa G., Saito H., and Ishida S., *J. Appl. Phys.* **109**, 07B751 (2011).
- [13] Jiang C. J., Chen J. S., Hu J. F., and Chow G. M., *J. Appl. Phys.* **107**, 123915 (2010).

Development of Soft magnetic thin films for tips of Near-field MFM by frequency-modulated magnetic force microscopy

H. Qi¹, F. Zheng¹, S. Yoshimura^{2,3}, S. Okayasu², G. Egawa^{2,3}, Y. Kinoshita^{1,3}, and H. Saito^{2,3}
(¹Venture Business Laboratory, Akita University; ²Center for Geo-environmental Science,
Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University, ³JST/Adv. Meas. &
Analysis, Japan)

qhzhshwh@gmail.com

概要：Several kinds of soft magnetic thin films had been successfully fabricated by ultra-high vacuum(UHV) sputtering system, which can be coated on MFM tip with high spatial resolution of near-field MFM (NF-MFM) system for observing high-density magnetic recording media. And compared the the magnetic properties of different soft magnetic thin films by vibrating sample magnetometer(VSM) and atomic force microscope(AFM), the proper amorphous soft magnetic film with high moment had been obtained, which was one of candidate materials for high-resolution tips. By taking advantage of these films, the present near-field MFM method combined with the new soft magnetic tips open a possibility to detect magnetic field near sample surface with high spatial resolution and gives a very useful feedback for the development of advanced high-density magnetic recording media.

キーワード： Near-field MFM、soft magnetic films、tips、hard disk

実用性：

- Amorphous soft magnetic film with high moment is one of the candidate materials for high resolution tips
- Provide an effective way for detect magnetic field near sample surface with high spatial resolution
- Gives a very useful feedback for the development of advanced high-density magnetic recording media

Introduction of Near-field MFM

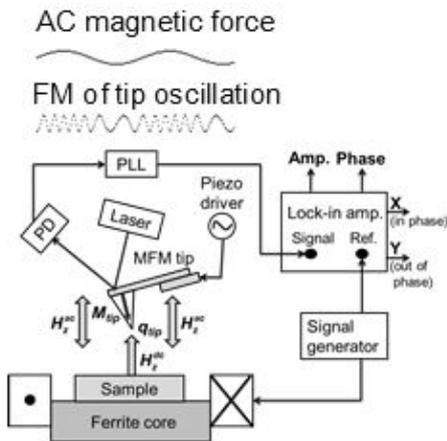
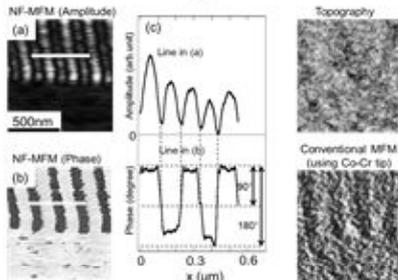


Fig. Schematic figure of NF-MFM.



- Near-field Magnetic Force Microscopy (NF-MFM) is one of our newly developed Alternating Magnetic Force Microscopy which uses a frequency modulation (FM) of cantilever oscillation induced by alternating magnetic force with off-resonance.

$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + m\gamma \frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \Delta k_m \cos(\omega_m t)) z(t) = F_0 \cos(\omega_0 t)$$

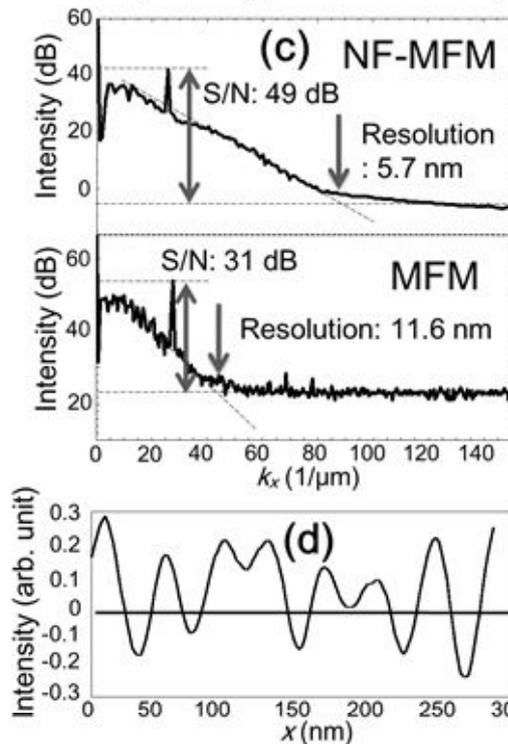
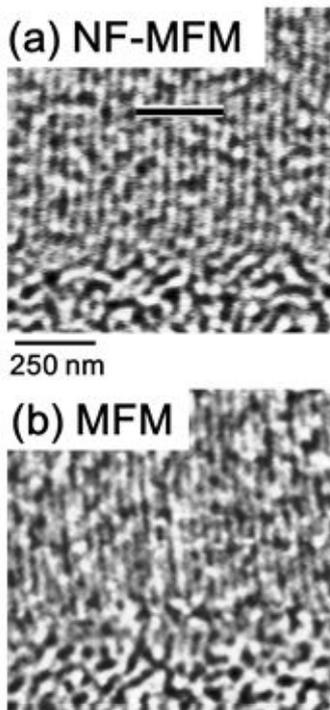
$$\Delta k_m = \frac{\partial F_m}{\partial z} \ll k_0 \quad z(t) \cong \frac{F_0}{m\gamma\omega_0} \sin\left(\omega_0 t + \frac{\Delta k_m}{m\gamma\omega_0} \cos(\omega_m t)\right)$$

- NF-MFM uses soft magnetic tip which is driven by AC magnetic field.
- NF-MFM can detect magnetic field near sample surface with high spatial resolution less than 10 nm and high sensitivity.
- NF-MFM can detect the direction of perpendicular magnetic field and polarity of surface magnetic charge.

H. Saito, R. Ito, G. Egawa, Z. Li, and S. Yoshimura,
J. Appl. Phys., Vol. 109(2011) 07E330²

Performance of NF-MFM

1400 kfcI PMR Media (Bit length = 18.1 nm)



NF-MFM:
20 nm Fe-Co tip
in air atmosphere

MFM:
20 nm Fe-Co tip
in vacuum
atmosphere

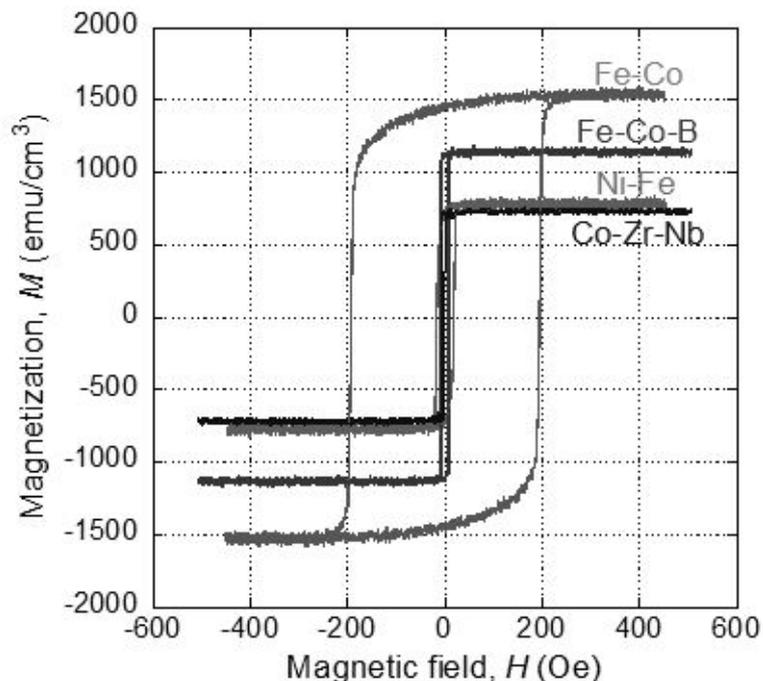
Purpose

- To fabricate several kinds of soft magnetic thin films for MFM tips with high spatial resolution of Near-Field MFM (NF-MFM) system
- To compare the magnetic properties of different soft magnetic thin films
- To get the proper amorphous soft magnetic film with high moment as a candidate material for high-resolution tips

Experimental

- ✓ **Materials:** FeCo, FeCoB, NiFe, CoZrNb
- ✓ **Preparation system:** Ultra-high vacuum(UHV) sputtering system
- ✓ **Method:** Different kinds of soft magnetic films with the thickness of 30 nm were prepared on Si substrates with thermally oxide layer
- ✓ **Characterization:** Vibrating sample magnetometer(VSM), Atomic force microscope(AFM)

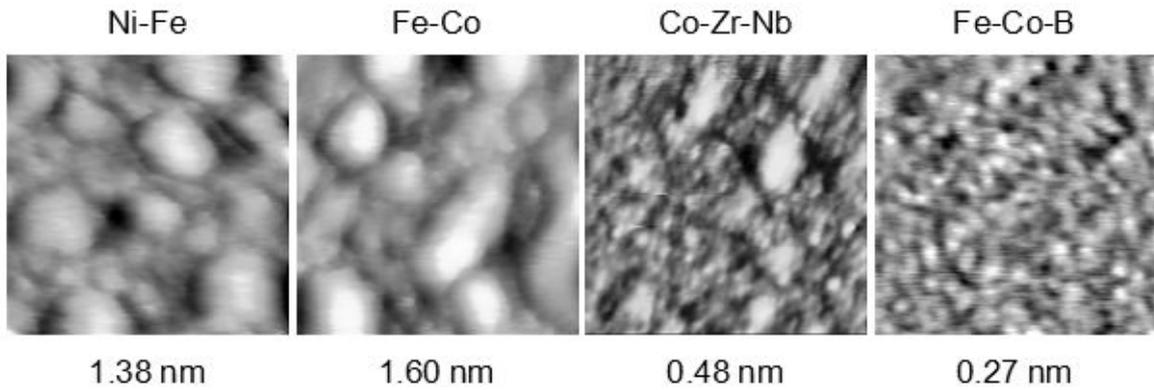
M-H curves for several films fabricated on Si substrate



5

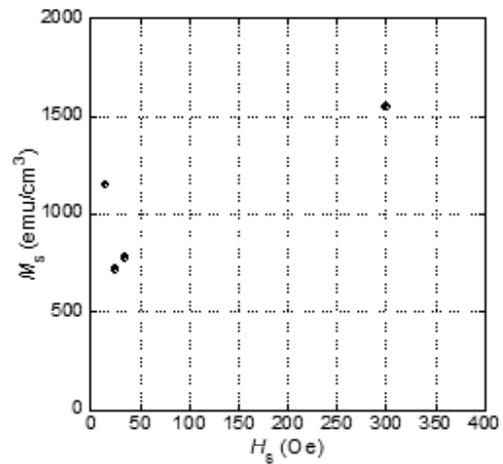
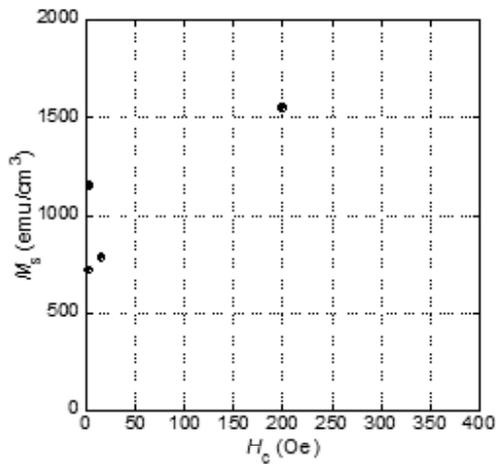
Surface roughness for several films

(300nm X 300 nm)



H_c , H_s , M_s , R_a for several films

Film	H_c (Oe)	H_s (Oe)	M_s (emu/cc)	R_a (nm)
Ni-Fe	15	35	780	1.38
Co-Zr-Nb	3	25	720	0.48
Fe-Co-B	4	15	1150	0.27
Fe-Co	200	300	1550	1.60



Summary

We have fabricated soft magnetic thin films for tip with high spatial resolution of Near-Field MFM (NF-MFM) system for observing high-density magnetic recording media.

- Amorphous soft magnetic film with high moment is one of the candidate materials for high-resolution tips.

Future plan

- Development of a new evaluation system of magnetic property of MFM tip.
- Development of high-resolution tips is also in progress.
- Observation of high-density magnetic recording media.

フェライト-マルテンサイト二相ステンレス鋼を対象 とした摩擦攪拌接合（FSW）に関する研究

宮野 泰征、神谷 修、高橋 聖人

（第3研究グループ）

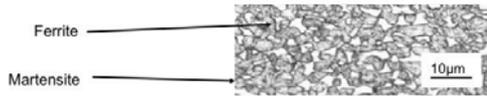
y.miyano@gipc.akita-u.ac.jp

概要：摩擦攪拌接合は、高速運動する回転工具の摩擦熱を熱源に利用し、材料を塑性軟化させ、一体化させることで接合を実現する新規の固相接合プロセスである。接合温度は、対象とする金属の融点よりも通常かなり低い温度となるため、特に鉄鋼材料を対象とした場合は、相変態、析出物の発生を任意に制御できる効果が期待されている。一方、近年の金属構造材料には、強度、耐久性のみならず、資源、地球環境に配慮した合金設計が求められている。たとえば、レアメタルであるニッケルなどの元素に依存しない材料設計が求められている。このような新しい高強度・高機能材料においては、既存の溶融溶接では健全な継手の作製が不可能となるケースも報告されている。本検討で対象とした材料は、鉄鋼の熱処理により、硬質のマルテンサイト相と、加工性に優れるフェライト相を調質した高強度二相ステンレス鋼であり、合金元素の添加のみに依存せず、鉄鋼材料の調質により高強度・高機能を実現した材料であるが、難溶接材料としての一面も報告される材料である。通常の溶融溶接では、相変態、HAZ（熱影響部）の軟化により機械的特性を大きく劣化させてしまうことが知られている。本検討では、摩擦攪拌接合の適用、さらには接合実施時の液体CO₂添加による強制冷却法の導入により、上記、高強度フェライト・マルテンサイト二相ステンレス鋼の継手特性の向上について検討した結果について報告する。

実用性：摩擦攪拌接合はAl合金等を対象とした接合プロセスとして現在急速に実用化が進んでいる。鉄鋼材料を対象とした接合プロセスとしては研究段階といえるが、接合時の入熱量の制御性が期待できることから、相変態、析出物の発生による接合継手特性の劣化を回避可能なプロセスとして期待される。資源戦略の中でこれからの材料は必ずしもレアメタルに依存しない材料開発が要請されている。このような材料は、難溶接材料となる場合もあるため、摩擦攪拌接合のような固相接合による溶接性の確保が求められている。

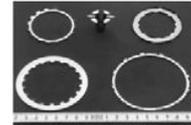
フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼

- ・NSS431DP-2は複相化処理により適度な強度と加工性を有する高強度複合組織ステンレス鋼
- ・硬質なマルテンサイト相(α')75%:軟質なフェライト相(α)25%の微細混合組織(粒径約5μm)を呈す



高強度複合組織ステンレス鋼

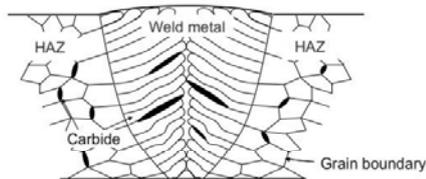
- ・ステンレスフレーム、自動車用特殊ワッシャー、ガスケットなどの高強度が要求される分野で使用
- ・耐食性があり、同等の強度を有する他のステンレス鋼より製造コストが安価
- ・部品だけでなく構造材料への適用に期待



【引用】日新製鋼社のカタログ 月産印ステンレス p.21

NSS431DP-2の熔融溶接

熔融溶接などの熱履歴下では溶接金属、熱影響部(HAZ)の結晶粒の粗大化や相変態による硬度低下が懸念されている

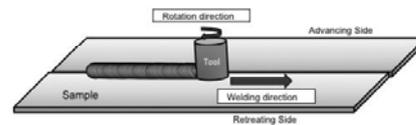


⇒ 非熔融(固相)接合プロセスの適用を検討

摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding : FSW)

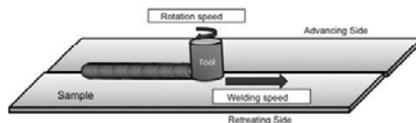
固相接合プロセス

1. ツールと呼ばれる工具を高速回転させ材料に接触
2. 接合界面を摩擦熱により軟化 ⇒ 塑性流動
3. 最高到達温度が融点に達せず、固相状態での接合が可能



FSWの特徴

- ・入熱量の制御幅が大きい
ツールの回転速度と接合速度を制御
⇒ 相変態・析出物の発生を回避可能
高回転速度 → 入熱量増加 高接合速度 → 冷却速度上昇
- ・接合組織は超塑性変形により微細化
材料によっては母材よりも強度が上昇する可能性



摩擦攪拌接合試験

・供試材

NSS431DP-2 (フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼)

C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Fe
0.070	0.60	0.30	2.00	16.30	0.010	Bal

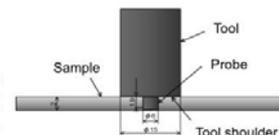
寸法 150L×35W×2t mm

継手形式 突合せ

・接合ツール

材質 Si₃N₄

寸法 ショルダ 15mm
プローブ長 1.9mm
プローブ径 φ6mm



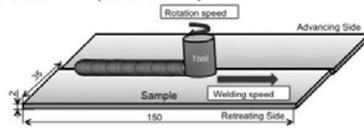
摩擦攪拌接合試験

・接合条件

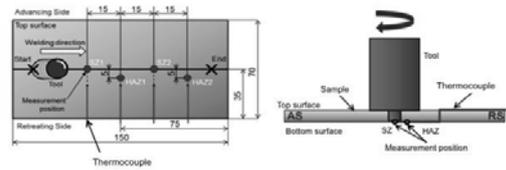
ツール回転速度 Rotation speed (rpm)	接合速度 Welding speed (mm/min)
1000	100
400	100
400	200

・FSW 3条件
 入熱量が多い
 入熱量が低い
 高冷却速度

ツール回転方向 時計まわり
 シールドガス Ar (流量20l/min)



接合時温度測定



- ・熱電対 Kタイプ(+脚:クロメル, -脚:アルメル)
- ・測定位置 裏面の攪拌部(SZ)と熱影響部(HAZ)
- ・測定間隔 15mm
- ・サンプリングレート 0.1sec

継手断面観察

・継手断面

- 湿式研磨
 #400→#600→#800→#1000→#1200→#1500
- バフ研磨
 6μ→3μ→1μ
- 化学エッチング
 フッ酸:硝酸:グリセリン(1:1:2)混合液

- ・断面マクロ観察/ミクロ観察
 光学顕微鏡

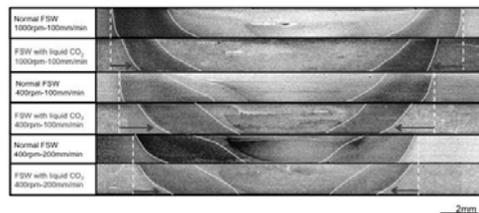
継手外観観察

Rotation speed Welding speed	Normal FSW		FSW with liquid CO ₂	
	Front side	Back side	Front side	Back side
1000rpm 100mm/min	Bead 14.0mm	Bead 14.0mm	Bead 14.0mm	Bead 11.5mm
400rpm 100mm/min	Bead 14.0mm	Bead 14.0mm	Bead 14.0mm	Bead 10.0mm
400rpm 200mm/min	Bead 12.5mm	Bead 10.0mm	Bead 12.5mm	Bead 10.0mm

冷却FSW

全条件で良好な継手外観

継手断面マクロ観察



・全条件で攪拌部が裏面まで到達

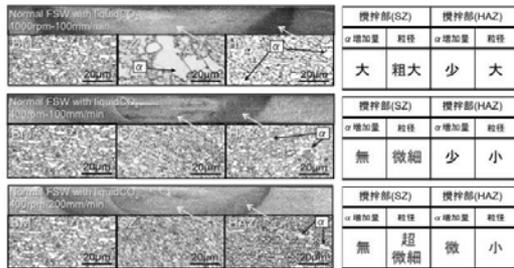
- FSW 低入熱量, 高冷却速度 ⇨ 熱影響領域が縮小
- 冷却FSW FSWよりも熱影響領域が縮小

FSW継手断面ミクロ観察

Normal FSW 1000rpm/100mm/min	攪拌部(SZ)		攪拌部(HAZ)	
	α増加量	粒径	α増加量	粒径
	顕著	粗大	多	大
	多	大	多	大
	微	大	少	大

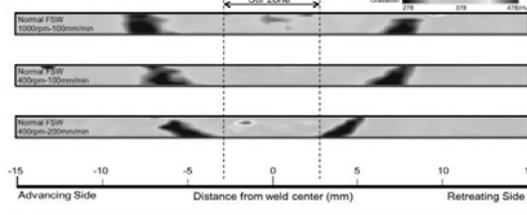
入熱量の抑制 ⇨ 相比・粒径を維持

冷却FSW継手断面マイクロ観察



FSWよりも相比維持の傾向がより顕著, SZでは微細化

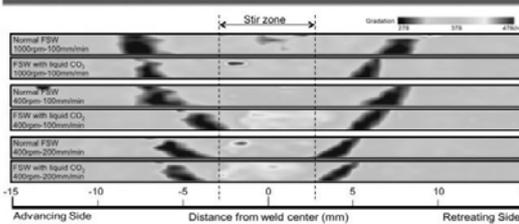
継手断面ビッカース硬度



接合条件	100rpm-100mm/min	400rpm-100mm/min	400rpm-200mm/min
	FSW	FSW	FSW
搅拌部平均 (Hv)	344.18	350.41	379.96
軟化点(か所)	50	42	28

FSW 低入熱量, 高冷却速度 → 硬度特性向上

継手断面ビッカース硬度



冷却FSW

- ・SZは極めて微細な粒径, 母材よりも高硬度
- ・HAZの相比維持による軟化域の縮小
- 冷却によりFSW継手の機械的的特性の向上を期待できる

結言

フェライト・マルテンサイト複合組織鋼の摩擦搅拌接合継手評価

1. フェライト・マルテンサイト複合組織鋼の FSWと液体CO₂を用いたFSWで継手の作製に成功
2. FSW継手硬度特性が最も優れる接合条件は 冷却FSW 400rpm-200mm/min
3. 液体CO₂を用いて強制冷却させたFSWは 冷却速度の大幅な向上により接合継手の 搅拌部の硬度を向上させるだけでなく 熱影響部の軟化も抑制させることが可能

タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎 によるはく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜合成

高橋 護

(第3研究グループ)

mtaka@ipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究は、アセチレン-酸素燃焼炎によりタングステンカーバイド（WC）表面へダイヤモンド皮膜の合成を行い、WC表面の硬質処理を行うことを目的とする。しかしながら、WC表面上へのダイヤモンド皮膜合成には、ダイヤモンドの合成が難しく、また、接着強度が低いため界面はく離が発生しやすい等の問題がある。したがって、これらの問題を解決するために、WC表面上にダイヤモンド皮膜を合成することが可能な諸条件を提案して実験を行い、はく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜の合成法の検討を行う。

キーワード：ダイヤモンド皮膜、燃焼炎、界面はく離、タングステンカーバイド

実用性：

本研究により得られた結果から、燃焼炎法によりダイヤモンドを直接タングステンカーバイド表面上に成膜し、その接着強度が高ければ、省エネルギー型燃焼炎による硬質コーティング処理として耐摩耗性のある寿命の長い部材を形成することが可能となる。このことにより、研削・切削工具等への応用が可能となり、様々な分野での利用の拡大が推測される。

緒言

ダイヤモンドは高硬度、耐摩耗性、低い摩擦係数、高い熱伝導率等の優れた性質を有するため、研摩や切削工具等の工業用に幅広く利用されてきている。また、近年、超硬合金であるタングステンカーバイド（WC）を用いた切削工具が使用されている。このWC切削工具上に、切削性能や工具寿命の向上、高速切削かつ切削時間の短縮を目的に、化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition : CVD）法によりダイヤモンド皮膜を施す技術が開発されている。しかしながら、一般にWC基材上にダイヤモンド皮膜を施した場合、ダイヤモンドの核密度がとて低く皮膜と基材の接着強度が低い等の理由から皮膜が容易に基材からはく離しやすいという問題がある。さらに、CVD法等においては装置が大掛かりなものとなり、ダイヤモンドを成長させる時間が非常に長時間にわたるといった問題もある。

著者らは、CVD法の一つであり、大気中でアセチレン-酸素の省エネルギー型燃焼炎によるダイヤモンド合成に着目してきた。燃焼炎法は、様々な工業的に有利な特長を有しており、この燃焼炎によるダイヤモンド合成法を用いて、モリブデン（Mo）基板表面上にダイヤモンド皮膜の合成を試みてきた^{1)~4)}。しかしながら、ダイヤモンド合成後において、合成皮膜が熱応力により界面はく離してしまう問題がある。そこで、界面はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を3段階に変化させる3段階合成法を提案してきた。この方法を応用して、WC基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら接着強度の高いダイヤモンド皮膜の合成を行ってきた。しかしながら、ダイヤモンド合成中に、基板表面の温度コントロールが難しくなりダイヤモンド合成を十分に行えず、さらに、熱応力による界面はく離を抑制することが難しいといった問題が発生した。そこで、燃焼炎によってWC基板表面上へのダイヤモンド皮膜を合成することが可能な諸条件を提案して実験を行うことで、基板表面の温度コントロールが容易となり、安定した品質のダイヤモンド皮膜を得られることが可能な2段階

合成法を提案した。この2段階合成法は、皮膜合成途中に基板表面温度を2段階に変化させダイヤモンドの合成を行う方法である。この方法により、ダイヤモンド皮膜を合成することが可能となったが、界面はく離については十分な検討を行っておらず、さらなる界面はく離に関する調査が必要である。

そこで、本研究では、WC基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら、接着強度の高いダイヤモンド皮膜を合成することを目的とし、2段階合成法を用いダイヤモンド合成を行い、その際に発生する界面はく離について検討を行った。ここで、WC基板表面の前処理による基板表面形態の変化が、合成された皮膜のはく離に影響を及ぼすと考え、前処理として化学処理を行い基板表面の形態を変化させた基板にダイヤモンド合成を行ってきた。さらに、2段階合成法における燃焼炎中の白心からWC基板表面までの距離（白心距離）を各段階において変化させ合成を行ってきた。ここで、新たな前処理時間の条件を設定し白心距離を変化させ合成を行い、この前処理時間と白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか調査し検討を行った。

実験装置

実験装置を図1に示す。皮膜の表面温度を一定に保つため、銅製のボックスに通水し冷却する。皮膜の表面温度は、非接触型の赤外線放射型温度計により測定することができる。冷却用装置は100×100×55mm³の銅製ボックスを使用し、このボックスの中に冷却水を流し込み、反対方向から小型ポンプで吸い出した。ここで、直径10mmのタングステン（W）円柱棒を冷却用の支柱としてボックスの中央に通し、テーブルにフランジで固定した。この支柱の上にWC基板を接着させ合成を行った。この際、冷却を効率良く行うため基板と支柱の間に熱伝導性の良いAgペーストを塗布し、473Kで炉内において熱し接着した。

冷却用のボックスは上下移動可能なステージ上にあり、冷却水面と皮膜表面の距離を変えることで皮膜表面温度を変化させることができる。ステージにはステップモータが取り付けられおり、ドライバを介してステージコントローラによって上下移動を制御することができる。

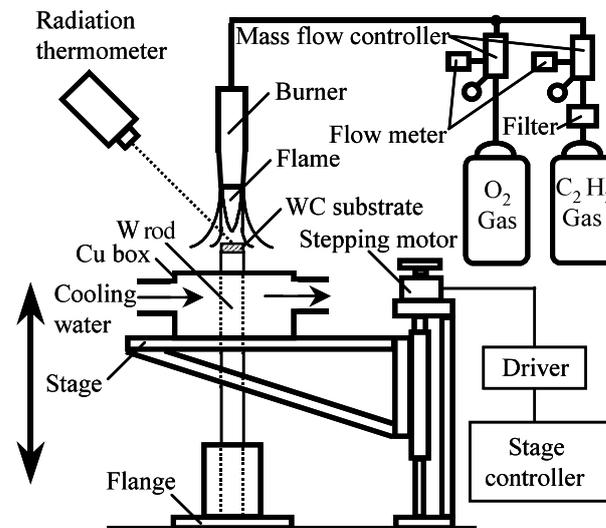


Fig. 1 Experimental set up for synthesizing diamond on the WC substrate by acetylene-oxygen combustion flame.

基板

本実験において、基板として直径10mm、厚さ3mmの円盤状のタングステンカーバイド（WC）を使用した。

2段階合成法

燃焼炎法によるWC基板表面上へのダイヤモンド皮膜合成において、基板表面の温度コントロールが容易となり、安定した品質のダイヤモンド皮膜を得られることが可能な2段階合成法を提案してきた。この2段階合成法は、皮膜合成途中に基板表面温度を2段階に変化させダイヤモンドの合成を行う方法である。この方法により、基板表面の温度コントロールが可能となり、基板の急激な温度上昇を抑制することがで

き、かつ安定した品質のダイヤモンド皮膜を合成することが可能となる。この際、WC の材料特性より第1段階を 1273K、第2段階を 1223K と変化させダイヤモンド合成を行った。この際、第1段階である初期段階に中間層を合成して接着強度を高め、はく離を抑制することが可能になると考えた。

実験条件

本実験で用いるダイヤモンドの合成条件を表1に示す。ここで、酸素ガス、アセチレンガスの流量比をはく離抑制のための最適流量比である 0.90 とした。

Table 1 Conditions for diamond syntheses on the WC substrate.

Reaction gas	$C_2H_2 + O_2$
Film surface temperature	1223~1273[K]
Pressure	10^5 [Pa]
C_2H_2 Flow rate, F_a	70.9[cm ³ /s]
O_2 Flow rate, F_o	63.8[cm ³ /s]
Flow ratio, $R_f = F_o / F_a$	0.90

ここで、WC 基板表面の前処理による基板表面形態の変化が、合成された皮膜のはく離に影響を及ぼすと考え、前処理として化学処理を行い基板表面の形態を変化させ合成を行った^{5), 6)}。化学処理は、WC 表面をエッチングすることが可能な Murakami 溶液（ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$: 10g, 水酸化カリウム KOH : 10g, 水 : 100ml）に WC 基板を浸しエッチングを行った。ここでは、Murakami 溶液に WC 基板を浸透させ、基板表面上を意図的に粗くした。このことにより、WC 基板と合成皮膜の接触面積を増加させ、はく離を抑制することが可能になると考えられる。また、Murakami 溶液による基板表面処理後、酸溶液（硫酸 H_2SO_4 : 3ml, 過酸化水素 H_2O_2 : 88ml）を用いて化学処理を行った。これは、コバルト(Co)の除去を行うためである。Co は、ダイヤモンド合成時に基板表面と皮膜の間の表面領域に拡散し、皮膜の接着強度の低下の原因となるグラファイトを生じさせるということがわかっており⁷⁾、酸溶液による化学処理によって Co を除去することで、グラファイト層の生成を抑制することが可能になると考えられる。この際、化学処理を行う時間の違いによる表面形態の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか検討するため Murakami 溶液による処理を 10min と 20min, 酸溶液による処理を 10sec と 20sec と変化させた。この際の基板の前処理を行う実験条件を表2に示す。Murakami 溶液による基板の処理時間を 10min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 10sec としたものを Case A とし、Murakami 溶液による基板の処理時間を 20min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 20sec としたものを Case B とし、Murakami 溶液による基板の処理時間を 20min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 10sec としたものを Case C とした。ここで、新たな前処理時間の条件として Murakami 溶液による基板の処理時間を 20min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 20sec としたものを設定し、これを Case D とした。また、酸溶液によるエッチングの後、ダイヤモンド合成の成長核とし粒径 0.25 μ m のダイヤモンドペーストを溶かし込んだアセトンの中に基板を入れて、30min 超音波洗浄器で種付け処理を施した。

Table 2 Conditions of pretreatments for the WC substrate.

	Treatment periods by Murakami's reagent	Treatment periods by acid solution
Case A	10[min]	10[sec]
Case B	20[min]	20[sec]
Case C	20[min]	10[sec]
Case D	10[min]	20[sec]

ここで、2段階合成法を用いて合成を行う際、図2に示すようなアセチレン-酸素の燃焼炎中の白心から WC 基板表面までの距離（白心距離） d を変化させてダイヤモンド合成を行った。この際、表3に示すように白心距離を各段階において変化させて合成を行った。この白心距離が変化すると、ダイヤモンド皮

膜を合成することが可能な領域である内炎の部分に変化し、合成された皮膜および界面はく離に影響を及ぼすことがわかっている²⁾。

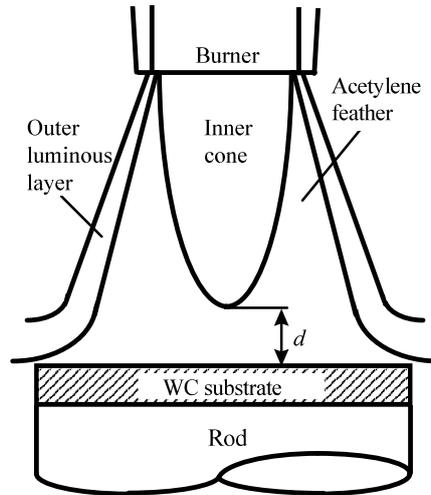


Fig. 2 Distances of the flame inner cone from WC substrate.

Table 3 Conditions of the two-step synthesis method for the WC substrate surface.

	Film surface temperature	Inner cone-to-substrate distances : d		
		Case 1	Case 2	Case 3
1 st . step:1200[sec]	1273[K]	7.0[mm]	7.0[mm]	7.5[mm]
2 nd . step:1200[sec]	1223[K]	7.0[mm]	7.5[mm]	7.0[mm]

実験

本実験で用いる2段階合成法の合成時間は、第1段階を1200sec、第2段階を1200secとし合成を行った。この際、表2、3の条件によりダイヤモンド皮膜合成の前処理であるWC基板表面の化学処理の時間（Case A、Case B、Case CおよびCase D）と、各段階における白心距離（Case 1～3）を変化させて燃焼炎法によるWC基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行い、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか調査し検討を行った。

ここで、前処理をCase A、B、C、Dの条件で行った際の合成皮膜のはく離性についての結果をそれぞれ表4、5、6、7に示す。この際、Case Aの前処理条件において、各段階の白心距離をCase 1～3の条件で変化させ合成を行ったものをCase A-1、Case A-2、Case A-3とした。また、Case B、C、Dの前処理条件において、同様に、各段階の白心距離をCase 1～3の条件で変化させ合成を行ったものをCase B-1～3、Case C-1～3、Case D-1～3とした。表中において、はく離無しとは、はく離が発生せず基板上に皮膜が残っている状態である。半はく離とは、皮膜が基板上に半分以上残っている状態である。はく離とは、はく離が発生し基板上に皮膜がほとんど残っていない状態である。また、異常成長とは皮膜の結晶が成長し過ぎた状態である。

表4から、Case A-1では完全にはく離を抑制することができた。Case A-2では、84.6%の確率ではく離を抑制でき、非常に高い確率ではく離を抑制することができたが、15.4%の確率ではく離が発生するという結果となった。次に、Case A-3では、92.3%の確率ではく離を抑制でき、Case A-2同様、非常に高い確率ではく離を抑制できたが、7.7%の確率ではく離が発生するという結果になった。また、表5、6、7からCase B-1～3、Case C-1～3ならびにCase D-1～3においては、完全にはく離を抑制することができた。以上のことから、すべてのCaseにおいて高い確率ではく離を抑制することができた。

次に、合成した皮膜の物質の特定を行うためX線回折装置システム（XRD）を用いて特定を行い、合成された皮膜がどのような影響を受けているか考察を行った。Case A-1、B-1、C-1、D-1で合成された皮膜のXRD結果を図3、4、5、6に示す。図より、合成された皮膜は、ダイヤモンドの存在を示すダイヤモンド(111)、(220)面のピークを確認することができる。しかしながら、Case B-1で合成された皮膜では、Case A-1、Case C-1およびCase D-1で合成された皮膜よりダイヤモンド(111)面のピークが鈍くなっ

ていることがわかる。このことより、Case A-1，Case C-1 および Case D-1 で合成された皮膜が Case B-1 で合成された皮膜よりダイヤモンドの質が良いことがわかった。

Table 4 Results of delamination of the synthesized films in Case A.

	Case A-1	Case A-2	Case A-3
Non delamination	100.0%	84.6%	92.3%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	15.4%	7.7%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

Table 5 Results of delamination of the synthesized films in Case B.

	Case B-1	Case B-2	Case B-3
Non delamination	100.0%	100.0%	100.0%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

Table 6 Results of delamination of the synthesized films in Case C.

	Case C-1	Case C-2	Case C-3
Non delamination	100.0%	100.0%	100.0%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

Table 7 Results of delamination of the synthesized films in Case C.

	Case D-1	Case D-2	Case D-3
Non delamination	100.0%	100.0%	100.0%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

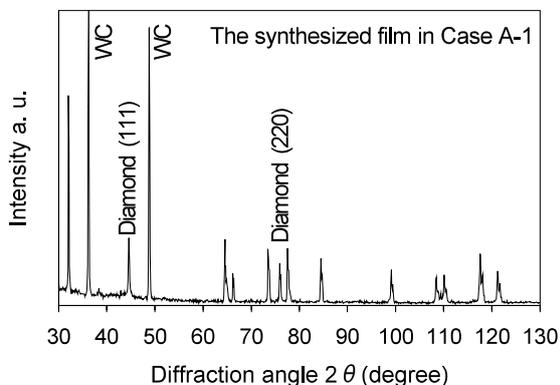


Fig. 3 XRD patterns of the synthesized film in Case A-1.

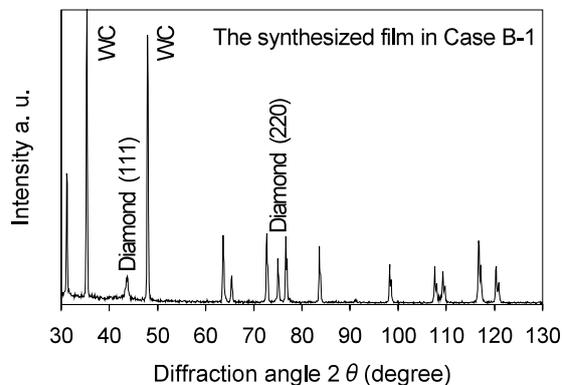


Fig. 4 XRD patterns of the synthesized film in Case B-1.

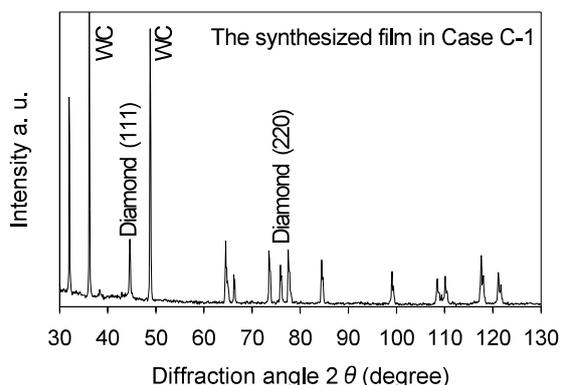


Fig. 5 XRD patterns of the synthesized film in Case C-1.

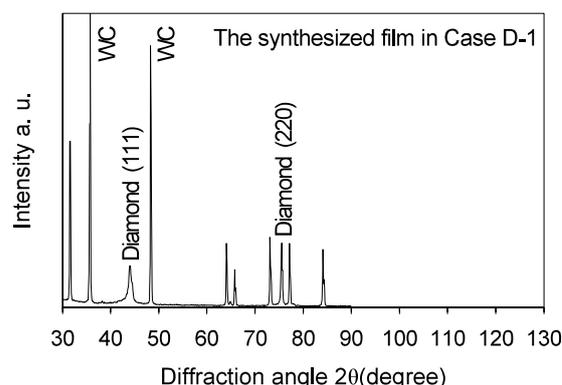


Fig. 6 XRD patterns of the synthesized film in Case D-1.

以上のことから、ダイヤモンド皮膜合成の前処理である WC 基板表面の化学処理の時間と、各段階における白心距離を変化させて燃焼炎法による WC 基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行った結果、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離に影響を及ぼすことがわかった。

結 言

WC 基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら、接着強度の高いダイヤモンド皮膜を合成することを目的とし、2段階合成法を用いダイヤモンド合成を行い、その際に合成された皮膜と界面はく離について検討を行った。ここで、ダイヤモンド皮膜合成の前処理である WC 基板表面の化学処理の時間（Case A, Case B, Case C および Case D）と、各段階における白心距離（Case 1~3）を変化させて燃焼炎法による WC 基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行った結果、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離に影響を及ぼすことがわかった。

参考文献

1. 高橋 護, 伊藤俊一, 神谷 修, 大好 直, 日本機械学会論文集A編, **71-703**, (2005), 578-583.
2. 高橋 護, 神谷 修, 大好 直, 高温学会誌, **31-3**, (2005), 154-159.
3. 高橋 護, 神谷 修, 大好 直, 日本機械学会論文集A編, **73-725**, (2007), 125-130.
4. Takahashi, M., Harada, Y., Kamiya, O. and Ohyoshi, T., *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 3, No. 6, (2009), pp. 853-864.
5. Polini, R., Allegri, A., Guarino, S., Quadrini, F., Sein, H. and Ahmed, W., *Thin Solid Films*, Vols. 469-470, (2004), pp. 161-166.
6. Geng, C. L., Tang, W. Z., Hei, L. F., Liu, S. T. and Lu, F. X., *International Journal of Refractory Materials and Hard Materials*, Vol. 25, No. 2, (2007), pp. 159-165.
7. Neto, M. A. and Pereira, E., *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, Nos. 4-8, (2006), pp. 465-471.

超音波照射を用いたオイルサンドからの

ビチューメンの分離とその回収

大川 浩一 加藤 貴宏 菅原 勝康

(第3研究グループ)

okawa@uws47.mine.akita-u.ac.jp

概要：非在来型資源であるオイルサンドは、地表で採取したものに関しては、ビチューメンと砂に分離する必要がある。課題は熱水・熱水蒸気を使用するためエネルギー消費が大きいこと、また、抽出薬剤を使用するため、使用後の水の処理が困難なことである。薬剤量の削減と低温度における処理を目指してJOGMEC、カナダ IMI/NRC とアルバータ大学の協力の元、カナダ・アルバータ産のオイルサンドをターゲットに研究を進めてきた。過酸化水素を添加したアルカリ溶液中のオイルサンドへ超音波を照射することで、有機溶剤の使用なしにビチューメンの回収率は80%以上を示した。本年度は、過酸化水素と超音波照射の併用が分離と回収に寄与した要因を検討した。

キーワード：報告書の様式、研究概要、結果紹介、4つのキーワード

キーワード：オイルサンド、ビチューメン、分離、超音波

実用性と発展性：

- 重質油と砂の分離に利用が可能である。また、油による汚染土壌の浄化にも適応が期待できる。
- ・石油技術協会春季講演会 石油技術協会優秀発表賞（平成24年6月）
齊藤知直, 大川浩一, Tayfun Babadagli
「高周波数および低周波数超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン分離効果」
 - ・齊藤知直、大川浩一、Tayfun Babadagli, 石油技術協会誌、第77巻、第5号、(2012) pp.394
 - ・Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Shinobu Koda:
Recovery of Bitumen from Oil Sand by Sonication in Aqueous Hydrogen Peroxide, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 07HE12
 - ・Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Katsuyasu Sugawara :
Effects of different ultrasound irradiation frequencies and water temperatures on extraction rate of bitumen from oil sand , Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 07HE12
 - ・特願 2010-142041 高周波の超音波を使用したオイルサンド由来のビチューメンの抽出方法

外部資金：

- ・科学研究費 若手(B) 平成 22-23 年度採択
- ・JOGMEC 石油基礎研究 平成 22-23 年度採択

その他の研究：

資源開発に伴う環境負荷の低減、リチウムイオン電池用正極材料の開発、超音波を使用した化学反応を中心に下記のようなテーマの研究を行っています。

- ・酸性鉱廃水のヒ素の除去に関する研究（科学研究費基盤(C)平成 24-26 年度）
- ・CCSに関する研究（受託研究）
- ・リチウムイオン二次電池用正極材料の開発(民間企業と共同研究中)
- ・発色に関する研究（民間企業と共同研究中）

1. はじめに

現在、非在来型燃料の1つとしてオイルサンドが注目されている。オイルサンドは主にカナダのアルバータ州とベネズエラのオリノコ地域に分布している。オイルサンドは砂、粘土、水とビチューメンの混合物であり、ビチューメンが10～15wt.%含まれるとされる。そのビチューメンは燃料エネルギーのみではなく、炭化水素資源として製品原料などに利用が見込まれるため、効率的に分離し、回収する必要がある。

オイルサンドが地表付近にある場合は、露天掘りで採掘され、熱水や加熱蒸気を利用し、砂とビチューメンを分離している。さらに、分離促進のため、有機溶剤やアルカリ試薬の添加が行われている。この方法は熱水および薬剤添加を行うため、高エネルギー消費と環境負荷が懸念される。

最近では、ビチューメンの分離過程で超音波を利用することで、回収効率の向上および低エネルギー回収が可能であると報告されている。特に、ラジカル源となる過酸化水素添加と20～40kHzの低周波数超音波照射を組み合わせることで、回収効率の向上とエネルギー消費が軽減すると報告されている。そこで、昨年度までラジカル生成が期待できる200kHz以上の高周波超音波を用いてオイルサンドからのビチューメン回収の検討を行ってきた。しかしながら、その回収量に際立った特徴が見られなかった。本研究では超音波照射下における過酸化水素の役割を確認するため、200kHz超音波と過酸化水素の併用を検討した。また、スターラーを用いた機械的攪拌方法や28kHz超音波を用いて分離を行い比較検討した。

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。超音波照射には超音波発生装置と28kHzおよび200kHzの超音波振動子を用いた。超音波発生装置の出力は200Wとした。また、熱水法はスターラーを用いた攪拌で行った。カナダ・アルバータ産のオイルサンド（粒径3～5mm）を実験試料として用いた。溶液は、85℃のイオン交換水60mlにオイルサンド2.97gとNaOH 0.03gを入れることで作成した。また、溶液の温度は温水循環装置を利用して維持した。まず、スターラー攪拌および超音波照射を行う前に、処理溶液をアルゴンガス（Ar）で20分間置換した（100ml/min）。その後、スターラー攪拌（750RPM）および超音波照射（28kHz、200kHz）をAr雰囲気中で15分間行った。また、H₂O₂（0-1000ppm）は超音波照射前に添加した。処理後、

水面に浮遊したビチューメンを回収し、乾燥させた後に重量を測定した。その後、熱重量分析にて、純度を算出した。

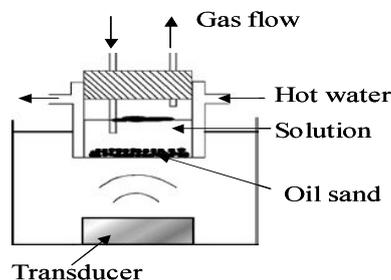


図1 実験装置の概略図



図2 実験で使用したアルバータ産オイルサンド

3. 実験結果

3.1 ビチューメン含有量

本実験で使用するオイルサンド中のビチューメン含有量を熱重量分析にて算出した結果、12.3wt%であることがわかった。

3.2 スターラー攪拌による分離

処理により、水面に上昇して分離されたビチューメンは、わずかながらの微細な砂を含む。そのため分離されたビチューメンの純度を算出した（純度が1に近いほど、微細な砂の含有量が少ないことを意味する）。回収した水面浮遊物（ビチューメン+砂）に純度をかけたものをビチューメン回収量（微細な砂を含まない）とした。添加したオイルサンドに含まれるビチューメン量（12.3wt%）に対するビチューメン回収量を回収率とした。

85℃におけるスターラー攪拌処理の場合（図3）、4）、回収率は約6%程度であった。また、H₂O₂の濃度を100, 1000ppmと増加させても、分離促進効果は見られなかった。以上の結果より、両温度においてスターラー攪拌において過酸化水素との併用効果は見られない。

3.3 超音波照射における分離

85°Cにおいて、アルゴン雰囲気にて超音波照射を行った場合のピチューメン回収結果を図3に示す。H₂O₂無添加の場合は、28kHzにおける回収率は39.3%で、純度は0.90であった。一方、200kHzの場合は、回収率24.2%、純度0.89であった。本稿では記載していないが、溶液温度を上昇させることで回収率および純度の向上が見られた。この理由として、温度上昇に伴いピチューメンの粘度が低下したことで、砂の脱離が促進されたためと考えられる。また、超音波照射を行う溶液のH₂O₂濃度を高くするにしたがって回収率は増加した。H₂O₂濃度を1000ppmとすることで28、200kHzどちらにおいても回収率は80%を超えた。特に28kHzでは、純度も0.81と良好な値を示した。この理由として、H₂O₂がオイルサンド表面で反応することで生成される気泡がピチューメンの周りに付着することにより、見た目の比重が小さくなり、ピチューメンの水面への上昇および浮遊を促したと考えられる（図4）。これにより、溶液中に分散したオイルサンドは超音波による剥離作用を受けやすくなり、回収率が向上したと考えられる。H₂O₂100ppmにおいて28kHzと200kHzの回収率の差は小さくなった。200kHzは波長が短いため、ある一定の領域において過酸化水素から生成した気泡がより多く関与する。その結果、28kHzに比べて200kHzは気泡の一つ一つによる剥離作用が弱いとされているが、その作用する気泡数が多いため、総合すると28kHzと変わらない結果になったと推測される。最後に、ピチューメンの表面に付着したガスについて検討した。図5はピチューメンを塗布したガラスプレートを溶液の上部におき、その下から酸素ガスを注入したものである。溶液はpH11のアルカリ溶液である。接触角を確認したところ、過酸化水素から生成した気泡がオイルサンド上のピチューメンに付着した様子と、酸素ガスがピチューメンに付着した状態がよく似ていることから、ピチューメン表面に付着した気泡は過酸化水素の分解から生成した酸素ではないかと考えている。この付着した酸素ガス気泡が超音波の作用により圧壊することで剥離や破碎といった物理作用を生み出し、オイルサンドからのピチューメンの剥離を促進すると思われる。また、付着した気泡の存在が剥離したピチューメンを浮上させる補助的役割を担っていると考えられる。

3 結論

超音波と過酸化水素の併用はオイルサンドからのピチューメン分離に効果的であり回収率は、有機溶剤を用いずに回収率80%以上、純度0.8以上を達成

した（28kHz, H₂O₂ 1000ppm）。過酸化水素の分解から生成する酸素ガス気泡の寄与が大きいと思われる。

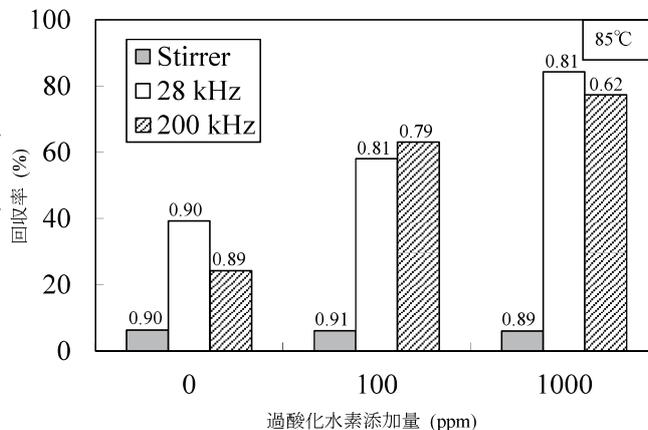


図3. 85°Cにおける超音波および攪拌を用いたピチューメン回収率（数字は純度）

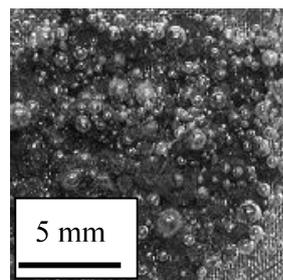


図4. ピチューメン表面に生成付着した気泡（H₂O₂ 1000ppm）

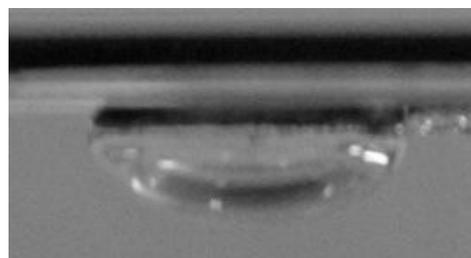


図5. ピチューメンに付着した酸素ガス気泡の様子（pH11）

動電現象を用いた塩害土壌からの除塩に関する研究

鈴木 雅史, カビール ムハムドウル

(工学資源学研究科)

suzuki@gipc.akita-u.ac.jp

概要：東日本大震災では、津波により東北地方の太平洋沿岸地域を中心に、およそ2万4千ヘクタールの農地に海水が侵入し、甚大な塩害が発生した。特に、土壌中に残留した塩分による生育障害が懸念されており、営農再開に向けた除塩が急務である。従来の除塩方法では、除塩処理に長期間かかり、多量の水が必要とされる。本研究では、動電学的浄化技術である動電現象を用いて、塩害を模擬した土壌から短期間かつ少水量での除塩が可能か検討した。

キーワード：動電処理，除塩

実用性：

除塩を行うには流水の流量を多くすることが有効であるが、総排水量が増大する。しかし、動電処理を施すことで、総排水量を抑えながら、比較的短期間の除塩が可能であることが分かった。

本研究では、市販の赤玉土 300g に NaCl を 6.12g 添加した土壌を、人工汚染土壌として実験に用いた。次ページに実験で使用した土壌充填装置を示す。電極は陽極にカーボン、陰極にはステンレスメッシュを使用した。実験は、ポンプを用いて陽極室にイオン交換水を供給し、土壌中を通して陰極室から排水した。24 時間毎に排水を回収し、動電処理後、土壌と排水に含まれる塩分量を測定した。実験中は、土壌中の観測孔から溶液を採取し、pH 及び導電率を測定した。土壌中の塩分量が、土壌 300g の 0.1% に当たる 0.3g 以下になることを目指し実験を進めた。

はじめに流水のみによる除塩効果を確認するため、陽極室にイオン交換水を滴下し、水量の違いが塩分除去速度に及ぼす影響を調べた。滴下する水量はそれぞれ 0.2mL/min, 1.0 mL/min, 2.0mL/min, 4.0mL/min の条件で実験した。結果より、水量が多いほど実験期間は短くなるが、滴下水量が増える分排水量が増加した。

次に、動電現象における電流値の違いが塩分除去速度に及ぼす影響を調べるため、水量を 0.2mL/min 一定にし、電流値をそれぞれ 10mA, 30mA, 50mA 一定に設定し実験した。電流を流さない場合は、29 日で塩分濃度が 0.1% となったが、電流 10mA の場合 24 日、30mA 及び 50mA では 18 日でこの割合に達した。電流を流すことで、除去速度が向上し、排水量も減少した。また、30mA と 50mA は同日で実験を終了したが、消費電力量が 30mA の方が小さいことが分かった。

これらの結果より、除塩を行うには流水の流量を多くすることが有効であるが、総排水量が増大する。しかし、動電処理を施すことで、総排水量を抑えながら、比較的短期間の除塩が可能であることが分かった。

研究背景

東日本大震災の津波
↓
農地に海水が侵入
↓
～塩害～
残留塩分による生育障害発生
↓
農業再開に向けた除塩が急務

従来の除塩方法
* 溶出法
農地を代掻きし、塩分を湛水中に拡散溶出させ、静置後に排水する。一塩分が除去されるまで長期間かかる。

●:塩分(海水由来)

動電処理

* 電気分解
* 電気泳動
* 電気浸透

動電現象 * 塩害の主な原因であるNaClを対象
Cl⁻:陽極へ移動
Na⁺:陰極へ移動

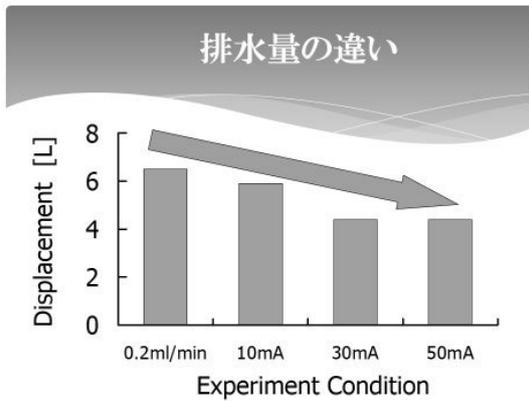
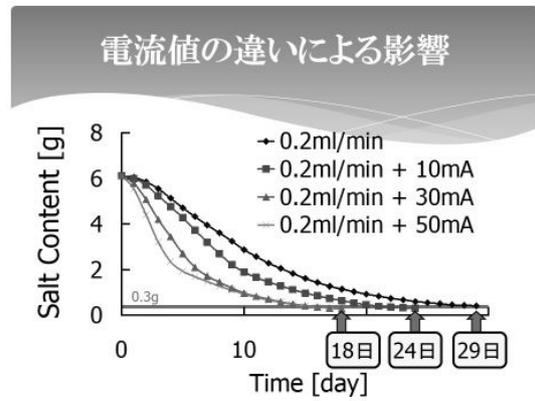
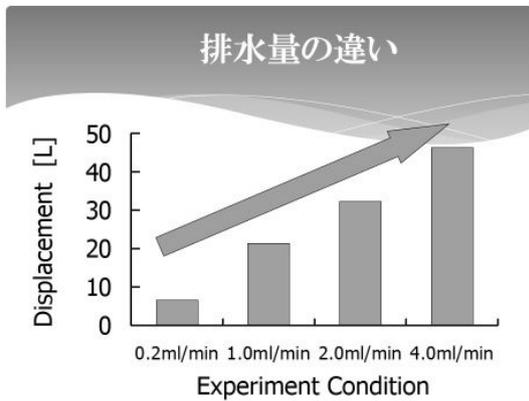
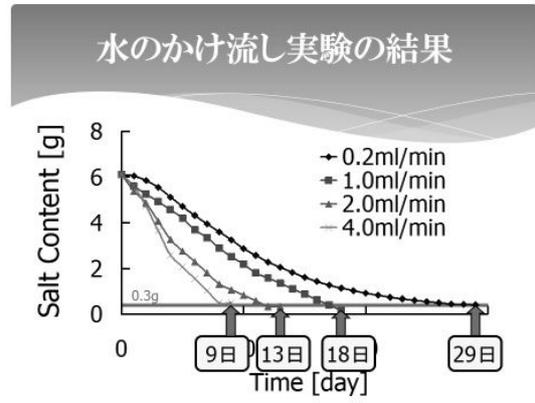
排水

実験装置

* 人工塩害土壌
⇒ 土壌300gに対し 海水を模擬したNaCl水180mlを添加 (NaCl量: 6.12g)
⇒ 乾燥 & 攪拌

陽極 入水 陰極 排水

300g 土壌



まとめ

供給する水量が塩分除去速度に大きく影響する。つまり、供給する水量が多いほど、塩分除去速度が向上した。しかし、供給する水量が増加すると共に、得られる排水量も増加するため、単に水量を増やせば良いとはいえない。

動電処理における通電条件が、塩分除去速度に大きく影響する。つまり、電流値が高いほど除去速度が向上するが、消費電力量を考慮すると、通電条件には最適値があると考えられる。

人工塩害土壌に動電処理を適用することで、水をかけ流した場合と比較すると、短期間かつ少量での除塩が可能であり、動電処理による除塩技術の有用性が確認された。

民俗芸能の舞踊のバーチャル体験システム

玉本 英夫， 横山 洋之， 柴田 傑

(第3研究グループ)

tamamoto@ie.akita-u.ac.jp

概要：民俗芸能の舞踊は貴重な無形文化財であり，モーションキャプチャ（MoCap）とVR技術を使って伝承を支援するための研究がなされている．これまで，舞踊動作のみに着目していたが，舞踊は動作だけでなく，舞台，周辺の環境，衣装，音楽，踊り手のような舞台環境を含む複合的な芸能である．伝承のためには，舞踊動作だけでなく舞台環境も体験しながら学習することが重要であるとの観点から，今回，MoCapとVR技術を使って，舞台環境も含めて舞踊を体験できるシステムを開発した．

キーワード：民俗芸能の舞踊、伝承技術、バーチャル体験、舞台環境

実用性：

筆者らはこれまで，舞踊の動作に着目し，VR技術を用いて民俗芸能の舞踊の伝承を支援するための技術開発を行ってきた．今回，伝承には動作だけでなく，舞台，音楽，衣装，踊り手などの舞台環境の体験も大切であるとの観点から，舞台環境をバーチャル体験できる学習支援システムを開発した．

今後，この研究成果を活用し，都市鉱山における資源の回収効率向上を目的として，仮想的な資源回収拠点を設けることにより，リサイクルと循環型社会の形成をサポートするシステム（都市鉱山のバーチャル採掘拠点）の構築を行う．

1. はじめに

民俗芸能の舞踊は貴重な文化財であり，伝承の努力をする必要がある．筆者らは，モーションキャプチャ（MoCap）を用いて熟練者の舞踊動作を記録・保存し，VR技術を用いて3DCGアニメーションで動きを再現するシステム[1]，舞踊学習支援システム[2][3][4]を提案している．

伝承のためには，舞踊動作の記録・保存，舞踊動作の学習支援だけでは不十分である．舞踊は，動作だけでなく，舞台，周辺の環境，衣装，音楽，踊り手のような舞台環境を含む複合的な芸能であるからである．伝承のためには，舞踊動作だけでなく舞台環境も記録・保存し，両者を体験しながら学習する必要がある．

3DCGで舞踊を表現する場合，舞踊動作を適応した3Dの人物モデルだけでなく，舞台など舞台環境を再現した3Dモデルも用意する必要がある．しかし，3Dモデルの制作に熟練していない人にとって3DCGで舞台環境を再現することは難しい．そこで，本研究では，3DCG制作の専門家でなくても容易に舞踊の舞台環境の作成ができ，作成したコンテンツとMoCapを用いて舞踊の体験ができるシステムの開発を目指す．

このシステムを用いることによって，VR空間に舞踊の舞台環境を作成でき，またVR技術を用いて舞踊動作の再現ができるだけでなく，舞台環境をインタラクティブに操作して舞台環境に没入しながら，舞踊の体験学習ができる．

2. MoCapシステムと身体動作データの形式・モデル形式

2.1 MotionStar WirelessTMシステム

本研究では，舞踊の身体動作データを取得するために，Ascension Technology社製のMotionStar WirelessTMシステ

ムを用いる。このシステムはトランスミッタ・センサからなる磁気式の MoCap で、イーサネット経由で身体動作データを記録する PC と接続される。身体動作データは、トランスミッタに対するセンサの位置 (x, y, z) および、センサの相対角度 (Azimuth, Elevation, Roll) の 6 自由度で記録される。

2.2 Kinect

簡易型の MoCap として、マイクロソフト社より提供されているゲームデバイスである Kinect を用いた。Kinect は RGB カメラや 3D 深度センサを有し、人の位置や骨格の動き、顔などを認識することができる。

Kinect の深度センサより、Kinect を原点とする 3 次元座標系で、人の骨格の位置 (x, y, z) および、骨格の回転角度のデータを取得できる。取得したデータは 1/30 秒ごとに USB ケーブルでつながれた PC に送られる。

2.3 身体動作データの形式

本研究では MoCap システムより取得する身体動作データの形式として、BVA 形式と Kinect から取得される骨格の動作データを用いる。Kinect からリアルタイムで取得したデータは、独自に考案した KMO (Kinect Motion Data) 形式に変換してファイルに保存する。

BVA 形式には、各関節の名称、フレームレート、総フレーム数と時間ごとの関節の位置 (x, y, z) 、関節の角度を示すオイラー角 (Azimuth, Elevation, Roll)、およびセンサのスケール (x, y, z) の情報がまとめられている。KMO 形式も BVA 形式と同様に各関節の名称、フレームレート、総フレーム数と時間ごとの関節の位置 (x, y, z) 、関節の回転角度 (回転行列) の情報がまとめられている。

2.4 3D 人物モデルの形式

本研究で使用する 3D 人物モデルのデータ形式として、pmd 形式を使用する。pmd 形式は MikuMikuDance (MMD) [6] で用いられている 3D モデルを表す形式である。3D モデルの形を表す頂点データと 3D モデルの姿勢を制御するための骨格のデータを持っていて、骨格データに BVA 形式や KMO 形式のデータを適応することで 3D 人物モデルを動かすことができる。

3. 開発システム

3.1 システム概要

舞踊を構成している要素として、舞踊動作の他に、舞台、周辺の環境、衣装、音楽、自分以外の他の踊り手のような舞台環境がある。このため、舞踊を表現する場合、舞踊動作を適応した 3D の人物モデルだけでなく、舞台環境を再現した 3D モデルも用意する必要がある。しかし、3D モデル制作に熟練していない人には 3DCG で舞台環境を再現することは難しい。そこで、本研究では GUI を用いて VR 空間に舞台環境を容易に構築できる機能を用意する。

本研究で制作したシステムの構成を図 1 に示す。作るモードと体験モードの 2 種類のモードがあり、相互にモードを切り替えることができる。メインシステムでは各モードの管理と Kinect の制御を行う。

作るモードは、舞台環境を表現した VR 空間を構築することが目的である。あらかじめ用意された 3D 人物モデル、MoCap データ、3D 舞台モデル、音楽といった素材を VR 空間上に配置することで舞台環境を表現した VR 環境を構築する。人物モデルは GUI 上で操作し、舞台の 3D モデルの中に配置する。VR 空間の中で、設定した舞台環境を再現するためのファイルをシーナリーファイルと呼ぶ。

体験モードでは、Kinect を用いて VR 空間をインタラクティブに操作して没入感覚を得ることができる。作るモードで設定したシーナリーファイルを用いて VR 空間の中に舞台環境を再現し、VR 空間の中に配置された一つの人物モデルに対し Kinect を使ってリアルタイムに自分の動きをさせることができる。この人物モデルの視点でカメラを動かして、没入感覚を得ることができる。

3.2 3DCG 表現方法

本節では、図 1 に示す画面を構築するために用いた 3DCG 表現手法を示す。なお、本研究では 3D グラフィックス表現および計算を行うために、フリーのライブラリである DX ライブラリを使用した。

3.2.1 3D 人物モデルの表現

本システムでは、BVA 形式、KMO 形式、リアルタイムで Kinect より得られるデータ形式の 3 種類の身体動作データを同時に扱う。

身体動作データはそれぞれ使用する MoCap システムによって 3D の収録形式や座標系が異なるため、人物モデルに適応させるには、(i) 3D 空間での姿勢の表現形式の違い、(ii) 身体動作データと人物モデルの初期姿勢の違い、により生じる問題を解決する必要がある。

(i) に対しては、身体動作データの姿勢の表現形式を、親関節から子関節の相対角度を回転行列で表す DX ラ

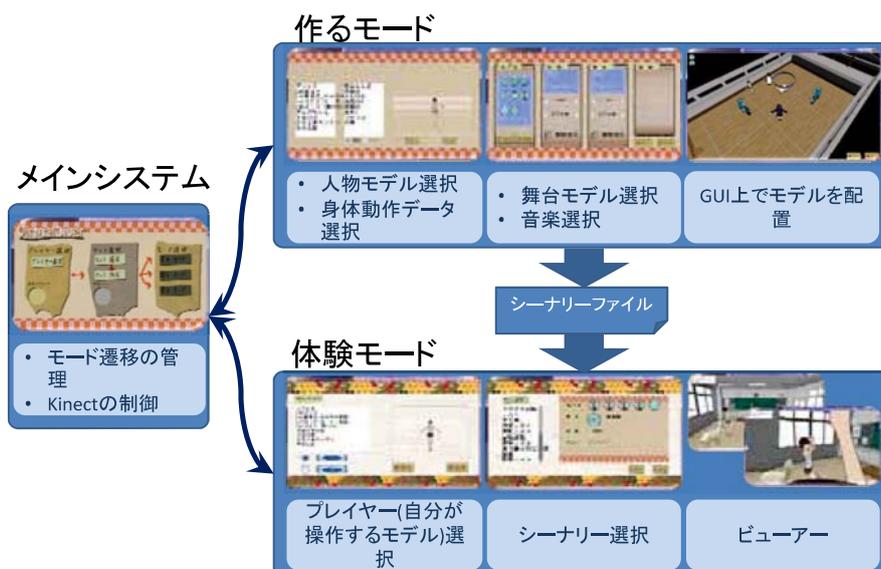


図1 システム構成図

イブラリの表現形式に計算しなおすことで人物モデルの姿勢制御を行う。

(ii)に対しては、人物モデルの初期姿勢を身体動作データに応じて変更することでこの問題を解決する。

3.2.2 シーナリーファイルを用いた VR 空間の表現

舞踊を表現するためには、3D 人物モデルと MoCap データによって再現された舞踊動作の CG アニメーションだけでなく、舞台環境も再現しなければならない。舞踊動作と舞台環境の要素を VR 空間上に再現するために、3D 舞台モデル、音楽、3D 人物モデル、MoCap データ、3D モデルの位置、拡大率、角度を記述したファイルをシーナリーファイルと呼ぶ。

シーナリーファイルの情報は、図2に示す4つのフィールドに分け、スペース区切りのテキストファイル形式で記述している。シーナリーファイルには、同図に示すように、ファイルの名称、人物モデルの情報、舞台として使用する3Dモデルの情報、BGMとして流れる音楽ファイルの情報をそれぞれ記述する。

シーナリーファイルには舞踊空間を再現するために必要な、舞台と人物の3Dモデルの位置・回転角度・拡大率の情報が記述されている。これらの情報はPC上では数値データとして表現されており、ユーザがテキストエディタなどを使って直接データを作成することは難しい。そこで、作るモードにはGUIを用いて、直感的に舞

(a)	シーナリー	シーナリーファイルの名前
(b)	舞台 Dance/model/stage/test/test.mqo 0.000000, 0.000000, 0.000000 0.000000, 0.000000, 0.000000 0.300000, 0.300000, 0.300000	舞台ファイルの名前 モデルデータのパス 位置・回転角度・拡大率
(c)	2 モデル Dance/model/DefaultGirl_pmd8/DefaultGirl_master8.pmd 48.957878, 0.000000, -34.554512 0.000000, 0.432946, 0.000000 1.000000, 1.000000, 1.000000 どんぱん Dance/motionData/tPose/Donpan.bva BVA OPOSE	配置する人物モデルの数 人物モデルの名前 モデルデータのパス 位置・回転角度・拡大率
(d)	角間川 Dance/music/BGM/Kakumagawa.wav 0, 2342, 0, 0, 1749	使用する音楽の名前 使用する音楽のパス 音楽とMoCapデータのフレームの対応

図2 シーナリーファイルの書式

台環境を構築し、自動的にシーナリーファイルを作成できる環境を作成する。

作るモードの画面を図3に示す。同図(a)は人物モデル、伴奏（楽曲）、舞台のモデルを選択するメイン画面である。モデルの項目を選択することで、同図(b)の人物モデル・身体動作データ選択画面に遷移する。ここでは人物モデルを選択し、選択した人物モデルに身体動作データを適応する。適応した結果は赤枠で示したプレビュー画面で確認ができる。人物モデルと身体動作データの選択が終わるとメイン画面のモデルの項目に人物モデルを表したアイコンが追加される。アイコンの場所を赤枠で示す。人物モデルの追加や削除の管理はアイコンで行う。メイン画面の伴奏の項目では、伴奏用の楽曲を設定する。舞台の項目では舞台の3Dモデルを選択する。赤枠で示した場所に舞台モデルのプレビューが表示されるので、視覚的にどのような舞台モデルかがわかるようになっている。配置の項目を選択すると、同図(c)の人体モデル配置画面に遷移する。ここでは3D空間に配置した舞台モデルの上に人物モデルを表したアイコンをドラッグアンドドロップして、舞台に人物モデルを配置する。すべての人物モデルを配置するとメイン画面に戻り、決定ボタンが押せるようになる。決定ボタンを押すと、同図(d)のシーナリーファイル名前設定画面に遷移し、シーナリーファイルの名前を記述できる。名前を記述し、決定ボタンを押すとシーナリーファイルが生成される。



図3 GUIを用いたシーナリーファイルの生成画面

3.2.3 カメラワーク

本システムでは三人称視点のカメラに加え、一人称視点のカメラを実装している。一人称視点のカメラではよりVR空間に入り込んだような没入感覚が強いカメラワークを作り出すことができる。

一人称視点のカメラワークの生成手法は、身体動作データが適応されている人物モデルから、顔の位置と向きの情報を回転行列の形式で取得する。取得した回転行列に合わせてカメラの位置、回転を新たに決定し、一人称視点のカメラワークを生成している。身体動作データからではなく身体動作データを適応した人物モデルの情報をカメラの制御に利用する利点は、VR空間に配置している全ての人物モデルの一人称視点を設定できるということである。人物モデルの顔の位置と向きの情報をカメラの制御に利用することで、身体動作データで動いているモデルでもKinectを用いてリアルタイムで動いているCGモデルでも同様にカメラを制御できる。これにより、舞台に配置している全ての人物モデルに対して一人称視点カメラを設定することができる。

4. 開発システムによる舞踊のバーチャル体験

本研究で作成したシステムが、提案手法の通りに動作するか、舞踊の体験を行うことができるかを確認する

ために実験を行った。体験する舞踊として秋田県大仙市の無形民俗文化財である角間川盆踊りを取り上げる。実験を行ったときの本システムの表示画面を図4に示す。実際の舞踊を模した舞台環境を表示させ、実際の舞踊を録画したDVD教材[4]の画面と比較する。

はじめに、図4(a)に示すように舞台モデルを3Dモデリングのソフトを用いて制作する。舞台モデルは屋内と屋外の2つを用意した。また、同図(b)に示すように、3Dモデリングのソフトを用いて、角間川盆踊りの衣装を着た人物モデルを作成する。次に、作成した舞台と人物の3Dモデルを用いて、作るモードでシーナリーファイルを作成する。最後に作成したシーナリーファイルを体験モードで確認する。体験モードのビューアに表示される舞踊を表現した画面とDVD教材の画面を比較する。

実験を行った際の本システムの表示と舞踊を録画したDVD教材とを比較した結果を図5に示す。同図(a)では屋内舞台で人物モデルを動作させている。舞台の光や、周辺の楽器隊が再現されていることが確認できる。人物モデルの動作も、MoCapデータを用いて表現できることから、DVD教材とほぼ同じ画面を構築することができるといえる。

同図(b)では屋外舞台で人物モデルを動作させている。複数の踊り手に加えて、周辺の白壁ややぐらといった舞台環境が再現されていることがわかる。屋外を再現するときは、現実に近い形で画面を表現するには大規模な3Dモデルや草木や空といった自然物も表現する必要がある。また、光の表現なども行う必要があり、DVDと全く同じ画面を再現することは難しい。

以上より、実際の舞踊を再現した舞台環境で、一人称視点のカメラワークや、Kinectを用いて人物モデルを操作することができ、舞踊を体験することができるシステムになっていることがわかった。

5. おわりに

民俗芸能の舞踊を構成している要素として、舞踊動作以外にも、舞台、周辺の環境、衣装、音楽、自分以外の他の踊り手といった舞台環境の要素が挙げられる。このため、3DCGで舞踊を表現する場合、舞踊動作を適応した3Dの人物モデルだけでなく、舞台環境を再現した3Dモデルも用意する必要がある。しかし、3Dモデルの制作に熟練していない人にとって3DCGで舞台環境を再現することは難しい。

本研究では民俗芸能の舞踊の舞台環境の作成と体験を支援するために、舞台環境を再現したVR空間の構築をすることができ、また、Kinectを用いて、構築したVR空間をインタラクティブに操作できるようにすることで舞踊の体験ができるシステムを開発した。

構築したシステムで、踊り手の動きの表現だけでなく他の踊り手や舞台、音楽を設定し簡単にVR空間を構築することができる。また、Kinectを用いてVR空間の中でリアルタイムに、人物モデルの姿勢の制御や一人称視点のカメラワークを生成し、VR空間をインタラクティブに操作できる没入感覚が得られる環境を作ることができることを示した。また、実際に角間川盆踊りの舞台、踊り手を模した3Dモデルを作成し、本システムを用いて舞踊の舞台環境を再現したVR空間を作成した。角間川盆踊りを撮影したDVD教材と比較した結果、同じような舞台環境を構築することができた。また、作成したVR空間で舞台環境や舞踊動作の観察、一人称視点のカメラを用いた没入感のある表示を行うことで舞踊の体験に役立てられることがわかった。

今後は、HMDやプロジェクタなどを利用し、より没入感を得られる舞踊の体験方法の検討があげられる。

謝辞

本研究の一部は、平成23～25年度科研費基盤研究(C)（課題番号23500108）の支援によって実施した。

参考文献

- 1) 玉本英夫, 湯川崇, 海賀孝明, 水戸部一孝, 三浦武, 吉村昇, "産学連携による民俗芸能伝承のためのデジタルコンテンツ制作技術の開発," 電子情報通信学会誌, Vol.91, No.4, pp.303-308, 2008-04.
- 2) 齋藤龍一, 柴田傑, 玉本英夫, 横山洋之, 海賀孝明, 三浦武, 松本奈緒, 桂博章, "モーションキャプチャを用いた民俗芸能の舞踊習得支援システムの開発," 平成23年度情報処理学会東北支部第2回研究会報告, Vol.2010-2.
- 3) 柴田傑, 海賀孝明, 横山洋之, 玉本英夫, "モーションキャプチャを用いたリアルタイム舞踊学習支援システムの検討," 平成23年度日本素材物性学会年会講演要旨集, pp.11-12, 2011-06
- 4) 柴田傑, 玉本英夫, 松本奈緒, 三浦武, 横山洋之, "学習者中心のインタラクティブ舞踊学習支援システムの開発," 電子情報通信学会論文誌(D), 平成26年5月号掲載決定.
- 5) 株式会社わらび座 DAF, "DVDで学ぶ覚えるシリーズ"
- 6) VPVP <http://www.geocities.jp/higuchuu4/index.htm>



図4 角間川盆踊りのモデル作成



図5 角間川盆踊りを本システムで再現した画面

VR技術を用いた分解作業トレーニングシステムの検討

柴田 傑，玉本 英夫，横山 洋之

(第3研究グループ 博士研究員)

shibata@ie.akita-u.ac.jp

概要：近年、使用済みの製品から金属を回収してリサイクルする都市鉱山に注目が集まっている。都市鉱山では散在している資源を回収するので、製品使用者の積極的なリサイクルへの参加が不可欠である。そのためには、製品使用者がリサイクルの意識を持つと同時に、製品を分解・分別できることが必要と考えられる。そこで本研究では、VR技術を用いて分解作業をトレーニング可能な分解作業トレーニングシステムを提案する。提案するシステムによって、より多くの製品使用者が安全に製品の分解技術を学べる環境を提供できると考えられる。

キーワード：分解容易化設計、作業支援、バーチャルリアリティ

実用性：

筆者らはこれまでにVR技術を用いて民俗芸能の舞踊の伝承に資する技術の研究を行ってきた。本研究では、これまでの研究の成果を製品の分解作業に応用し、分解作業のトレーニングシステムの検討を行った。VR技術を用いて製品の分解作業を再現する手法は、分解作業のトレーニング限らず、作業現場での支援、リサイクル工程の可視化やシミュレーションへの応用が期待できる。

1. はじめに

近年、希少元素の確保や環境問題にともなって、使用済みの製品を鉱石とみなして回収し、製品に含まれる資源を再利用する都市鉱山に注目が集まっている。使用済みの製品は製品使用者のもとに散在しており、各製品に含まれる資源も異なっている。そのため、使用済みの製品を鉱石とみなして再利用するためには、製品の回収、分解・分別の仕組みが重要であり、製品に含まれる資源を濃縮して貯蓄する人工鉱床と呼ばれる構想が提案されている[1]。

製品の回収後の分解・分別作業を効率的に行うための手法として、分解しやすいように製品を設計する分解容易化設計の研究[2, 3, 4]、分解手順の最適化を行う研究[5, 6]、分解作業者の作業支援の研究[7, 8, 9]、機械破碎の特性についての検討[10]、製品中の資源の回収性の推定の検討[11, 12, 13]などが行われている。しかし、依然として使用済み製品の回収は十分ではなく、特に携帯電話をはじめとする小型家電は、希少元素の使用率が高いにもかかわらず退蔵の割合が高く、回収方法が課題として指摘されている[14]。

都市鉱山において効率的に資源を再利用していくためには、回収やリサイクルの業者だけでなく、製品使用者がリサイクルに参加し、使用済みの製品を分解・分別できるようになることが不可欠である。使用

済みの製品を分解・分別する際には、まず、作業が安全に行われることが重要である。さらに、分解された部品が、再利用に適した高品質なものであることが望ましい。

使用済みの製品を安全に高品質な部品に分解するためには、適切な手順で製品を分解する必要がある。そのため、分解容易化設計を推し進めるだけでなく、製品利用者が分解作業をトレーニングできる環境が必要と考えられる。また、製品利用者が回収された製品のリサイクルの工程の一部について学ぶことができれば、リサイクルへの意欲を高める効果も期待できると考えられる。

そこで本研究では、VR 技術を用いて、分解作業をトレーニング可能なシステム(分解作業トレーニングシステム)を提案する。分解作業トレーニングシステムでは、分解の対象となる製品(分解対象)を CG で再現し、コンピュータ上で分解作業をトレーニングできるようにする。CG を用いて効果的にトレーニングするためには、トレーニングを行う人(練習者)に、分解対象の CG を高い没入感で提示できることが必要である。また、分解作業は手技であるので、トレーニングのためには、練習者の三次元の手指の動きを計測し、動きに合わせてCGを操作できることが必要である。

分解作業トレーニングシステムでは、高い没入感で CG を提示可能なヘッドマウントディスプレイ(HMD)と、練習者手指の動きを計測可能な手指用のモーションキャプチャ(手指 MoCap)を用いる。これによって、練習者は CG を指で操作してトレーニングすることが可能となる。また、CG を用いてトレーニングするので、手元に製品がなくてもトレーニングすることが可能となり、多くの製品利用者が安全に分解技術を学べる環境を提供できると考えられる。

2. 製品構造・分解手順の表現手法

製品の分解作業をコンピュータで再現するためには、製品を構成する部品と各部品の接合関係(製品構造)や、製品を分解する手順(分解手順)を表現する手法が必要となる。本章では、製品構造を表現するための J-P マトリックス(joint part matrix)と分解手順を表現するための AND/OR グラフ(AND / OR Graph)について述べる。

2.1 J-P マトリックス

製品を構成する部品と各部品の接合関係を表現する手法として J-P マトリックスが利用されている[2]。図 1 に示すような構造を持つ製品の J-P マトリックスを表 1 に示す。同表では、製品構造とともに、分解作業するさいの条件も併記している。J-P マトリックスでは列が部品、行が部品の接合関係を表現する。J-P マトリックスの 1 つの行では、互いに接合される部品に 1、それ以外の部品に 0 が記入される。また、条件の項は、その行が示す接合を分解するために、あらかじめ分解しておくべき接合の番号が記入される。あらかじめ分解しておくべき接合がない場合には、条件の項は 0 が記入される。

表 1 の(1)行では、A と B が 1、他の部品が 0 となっており、条件の項は 0 である。したがって(1)行は、図 1 の製品では A と B が接合されており、この接合は他の接合を分解しなくても分解可能であることを示している。また、同表の(3)行では、B と D が 1 で他の部品は 0 となっており、条件の項は 1 である。したがって、(3)行は B と D が接合されており、この接合を分解するためにはあらかじめ(1)行が示す接合が分解されていることが条件であることを示している。

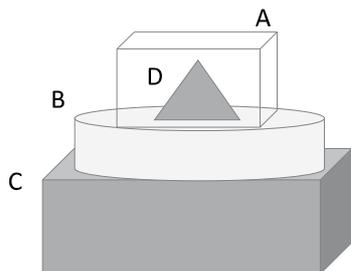


図 1. 製品の例

表 1. J-P マトリック

	A	B	C	D	条件
(1)	1	1	0	0	0
(2)	0	1	1	0	0
(3)	0	1	0	1	1

2.1 AND/OR グラフ

J-P マトリックスは静的な製品構造を表現する手法であり、分解手順を表現することはできない。実行可能な分解手順をすべて列挙し、図示する手法として AND/OR グラフが利用されている[2,5]。AND/OR グラフは、始端が製品を表すノードとなる有効グラフで、複数部品が接合された部品(複合部品)を表すノードが中間、1つの部品を表すノードが終端となる。グラフのエッジは解体プロセスを表し、分解された部品の数に応じて階層構造をとる。

図1で示した製品について、表1のJ-P マトリックスに従って生成した AND/OR グラフを図2に示す。この製品は、A、B、C、Dの4つの部品で構成されているので、AND/OR グラフのノードとなる製品および複合部品をAからDの組み合わせで表現することとする。図2の AND/OR グラフの始端となる製品は ABCD と表記される。

表1のJ-P マトリックスの条件の項から(1)の接合と(2)の接合は、他のどの接合を分解しなくても分解が可能であることがわかる。はじめに、(1)の接合を分解する場合を考える。(1)の接合を分解すると、製品 ABCD は A という部品と、BCD という複合部品に分解される。図2の AND/OR グラフでは、製品 ABCD から A のノードと BCD のノードにエッジが接続することによって、この分解作業が表現される。このように1つの分解作業を表現する複数のエッジの組み合わせを AND 関係と呼び、AND/OR グラフでは図2の#1に示すように、エッジの間に弧を記入して表現する。

次に、製品 ABCD に対して、表1のJ-P マトリックスの(2)の接合を分解する場合を考える。この分解作業は図2の#2が示す ABCD から C へ向かうエッジと ABD に向かう AND 関係のエッジで表現される。#1と#2は異なる分解作業を表しているので、同時にこの2つの分解作業が行われることはなく、#1の遷移か#2の遷移のいずれか一方のみが発生する。このようないずれか一方の遷移のみが発生するエッジの組み合わせを OR 関係と呼ぶ。

AND/OR グラフでは、単体の部品を表すノードを省略した表記も提案されている。簡略表記された AND/OR グラフを図3に示す。簡略表記された AND/OR グラフを用いて、ある製品を分解可能なすべての手順を1つのグラフに表現することができる。

3. 分解作業トレーニングシステム

3.1 分解トレーニングシステムの概要

都市鉱山では製品使用者のリサイクルへの参加が不可欠である。製品の分解作業は手技であるので、製品使用者が分解対象を安全に高品質な部品に分解できるようにするためにはトレーニングが必要である。また、製品使用者が回収された製品のリサイクルの工程の一部について学ぶことができれば、リサイクルへの意欲を高める効果も期待できると考えられる。

そこで、製品使用者が安全に分解作業をトレーニングし、リサイクルについて学ぶことができるようにするために、分解対象を CG で再現し、コンピュータ上で分解作業のトレーニングが可能な分解作業トレーニングシステムを提案する。

分解作業のトレーニングでは、トレーニングを行うときの視線や手指の動きと、製品を分解するときの視線や手指の動きが類似しているほどトレーニングの効果は高くなると考えられる。そこで、分解作業ト

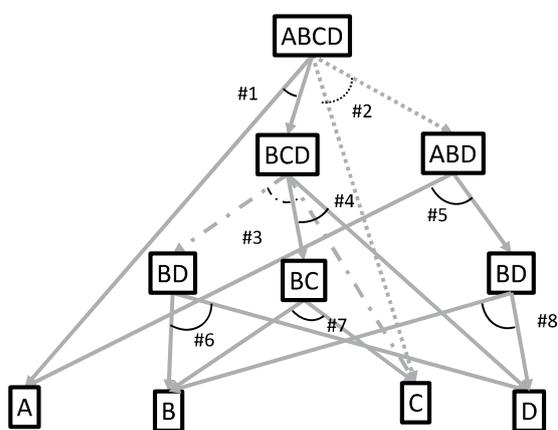


図2. AND/OR グラフ

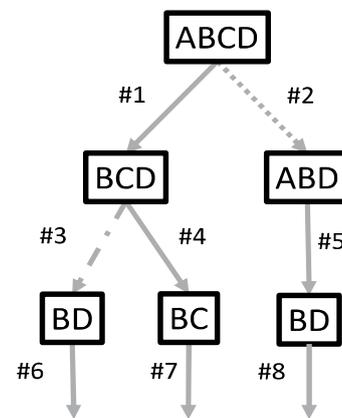


図3. 簡略表記された AND/OR グラフ

レーニンシステムでは、VR 技術を用いて、実物を観察するときと同様の視点で観察できるような高い没入感での分解対象の CG 提示と、手指を動かして CG を操作しながらトレーニングできる機能を実現する。

3.2 分解トレーニングシステムの構成

提案する分解作業トレーニングシステムでは、図4に示すように、高い没入感で分解対象の CG を提示するために、高視野角でかつ練習者の頭の動きに合わせた CG 表示が可能な HMD を用いる。さらに、手指を動かして CG を操作できるようにするために、手指 MoCap を用いて練習者の三次元の手指の動きを計測し、計測した手指の動きをリアルタイムに CG に反映させる。

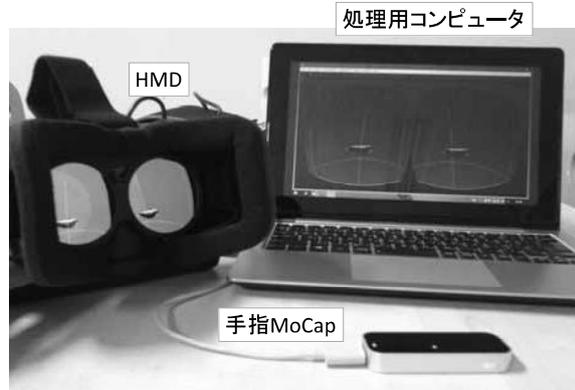


図4. 分解作業トレーニングシステムの構成

処理用のコンピュータでは、あらかじめ作成された分解対象を構成する各 부품の CG と、J-P マトリックスに記述された接合を分解するための条件(分解条件)を読み込む。読み込んだ各 부품の CG は、HMD に提示される。このとき、分解条件を満たしている部品を赤く表示し、練習者に次に分解可能な部品を指示する。練習者が HMD を装着すると、頭の動きに合わせて視点が変わり、実物を観察するときと同様の視点で CG を観察することができる。

練習者の手指が手指 MoCap の計測範囲に入ると、HMD には指先の位置を示す球体の CG が表示される。手指 MoCap によって練習者の指が 1 本だけ検出されたとき、指先を表す球体は赤く表示される。指先を表す球体が分解可能な部品の CG に接触すると、CG の部品は分解される。分解された部品が単一の部品であった場合、簡略表記された AND/OR グラフと同様に、分解された単一部品は HMD に表示されないようにする。分解された部品が複合部品であった場合、分解途中の分解対象の CG の隣に複合部品を表示する。このような操作によって、指先で部品を分解する動作をトレーニングすることができる。

手指 MoCap によって練習者の指が 2 本検出されたときは、指先を表す球体は青く表示される。指 2 本で分解対象の右側か左側を指し示すと分解対象の CG は横、上か下を指し示すと分解対象の CG は縦に回転する。この操作により、透明な回転台を回して、分解対象を観察するような操作を行うことができる。

3.3 ボールマウスの分解作業のトレーニング

小型の電子デバイスであるボールマウスを分解対象とし、基板を取り出す作業をトレーニングするシステムを実装した。本実装では、HMD として高視野角で頭の動きに合わせた映像表示が可能な Oculus Rift を用い、手指 MoCap として小型で設定が用意な Leap Motion を用いた。

分解対象を構成する各 부품の名称と CG を図 5 に、J-P マトリックスを表 2 にそれぞれ示す。図 6 は表 2 から求めた AND/OR グラフの一部と、グラフの(ア)、(イ)、(ウ)の状態のときの CG のスクリーンショットを示している。なお、図 6 では、説明のため、各ノードで分解可能な部品を太字で表示し、各エッジは分解する部品から次のノードへ向かうように記述している。

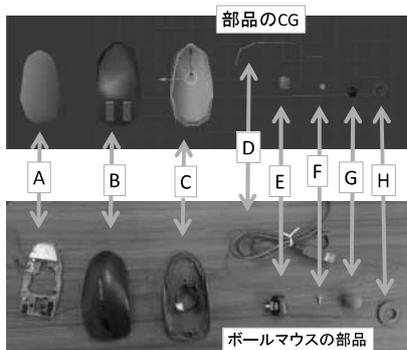


図5. ボールマウスの部品と名称

表2. ボールマウスの J-P マトリックス

	A	B	C	D	E	F	G	H	条件
	(基板)	(上カバー)	(下カバー)	(ケーブル)	(ホイール)	(ネジ)	(ボール)	(ボールカバー)	
(1)	1	1	0	0	0	0	0	0	5
(2)	1	0	1	0	0	0	0	0	5
(3)	1	0	0	1	0	0	0	0	1
(4)	0	0	1	0	1	0	0	0	3
(5)	0	0	1	0	0	1	0	0	0
(6)	0	0	1	0	0	0	1	0	7
(7)	0	0	1	0	0	0	0	1	0

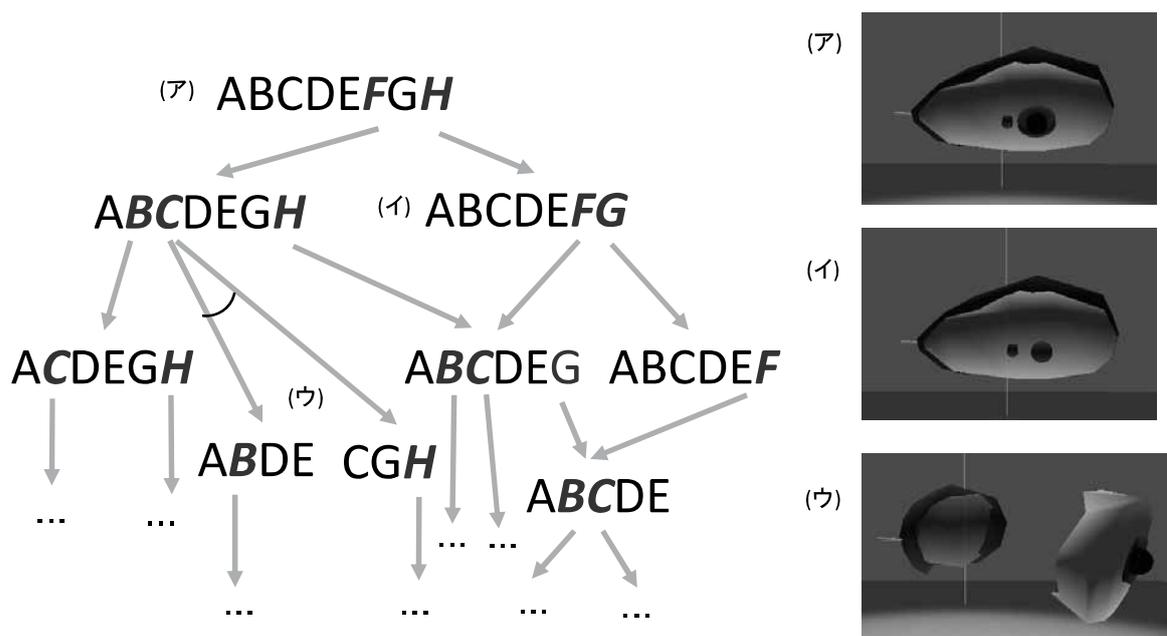


図6. ボールマウスの AND/OR グラフの一部

表2のJPマトリックスの条件の列で0となっているのは、(5)の分解作業(下カバーからネジを外す)と(7)の分解作業(下カバーからボールカバーを外す)であり、(5)の作業と(7)の作業がORの関係であることを示している。これは、図6の(ア)の状態に対応している。

同図(ア)に示されているスクリーンショットでは、分解作業トレーニングシステム中でF(ネジ)とH(ボールカバー)のみが赤く表示され、練習者にこの2つの部品が分解可能であることを示している。同図(ア)の状態、練習者の指先を示す球がH(ボールカバー)に触れると、(イ)の状態に遷移する。ここでは、F(ネジ)とG(ボール)が分解可能であることが示されている。

同図(ウ)の状態は、AND遷移であり、分解対象が2つの複合部品に分解された状態となる。同図(ウ)のスクリーンショットでは、画面内に分離した2つの複合部品が表示され、それぞれ分解可能な部品が赤く表示されていることがわかる。

提案手法を用いることによって、文章やAND/ORグラフを用いて分解の手順を提示する場合とは異なり、VR技術によって練習者はあたかも目の前にある分解対象を指で操作して分解するようにトレーニングを行うことができる。また、CGを用いているので、実際の製品が手元になくても、状態を確認しながら繰り返し分解作業のトレーニングを行うことができる。そのため、製品使用者が安全に分解作業のトレーニングを行うことができる。

4. おわりに

希少元素の確保や環境問題にともなって、使用済みの製品を鉱石とみなして再利用する都市鉱山が注目されている。都市鉱山において効率的に資源を再利用していくためには、製品使用者のリサイクルへの参加が不可欠であり、分解作業のトレーニングができる場が必要である。

そこで、本研究ではVR技術を用いて、製品使用者が製品を安全に高品質な部品に分解できるようなトレーニングを行うための分解作業トレーニングシステムを提案した。分解作業トレーニングシステムでは、高視野角のHMDを用いて高い没入感で練習者にCGを提示し、手指MoCapを用いて練習者の指の動きを計測することによってCGを指で操作してトレーニングすることを可能とした。提案した分解作業トレーニングシステムによって、手元に製品がなくともトレーニングを行うことが可能となり、多くの製品使用者が安全に分解技術を学べる環境を提供できると考えられる。また、製品使用者が回収された製品のリサイクルの工程の一部について学ぶことができれば、リサイクルへの意欲を高める効果も期待できると考えられる。

今後の課題としては、CG や手指の動きの再現性の向上や、より複雑な製品の分解作業のトレーニングについて実験や検討が必要である。また、AR やプロジェクションマッピングの技術を応用し、分解作業中に手順を提示するなど分解作業支援への応用が考えられる。

参考文献

- [1] 白鳥寿一, 中村崇, “人工鉦床構想—Reserve to Stock の考え方とその運用に関する提案—”, 資源と素材, Vol.122, pp.325-329 (2006).
- [2] 醍醐市朗, 佐々木正憲, 藤崎克己, 松野泰也, 足立芳寛, “易解体設計の導入による環境負荷削減効果の評価手法の構築”, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.21, No.5, pp178-191 (2010).
- [3] T. Harjula, B. Rapoza, W.A.Knigh, G. Boothroyd, “Design for Disassembly and the Environment”, Annals of the CIRP, Vol.45, No.1, pp.109-114 (1996).
- [4] 渡部春夫, “家電業界の環境負荷軽減への取り組み”, 資源と素材, Vol.117, pp.697-701 (2001).
- [5] A.J.D. Lambert, “Optimizing disassembly processes subjected to sequence-dependent cost”, Computers & Operations Research 34, pp.536-551 (2007).
- [6] 館野寿丈, 清水慶子, 上坂暢幸, “作業者の技能と教育を考慮した動的作業スケジューリング”, 日本機械学会 関東支部第 12 期総会講演論文集, pp.189-190 (2006).
- [7] 館野寿丈, 近藤伸亮, “製品モジュールのリユース・リサイクルを促進するエコ・エージェント・システム”, 日本機械学会 生産システム部門研究発表講演会 2010 講演論文集, pp87-88 (2010).
- [8] 館野寿丈, 清水慶子, “技能レベルおよび習熟忘却の影響を考慮した作業分配のためのシミュレーション手法”, 産業技術大学大学院紀要, No.2, pp.23-30 (2008).
- [9] 館野寿丈, “作業モニタリングに基づく作業支援システムの研究—モバイルエージェントによるネットワーク環境でのシステム構築—”, 精密工学会誌, Vol.71, No.6, pp.767-773 (2005).
- [10] 姉崎正治, 三好恵真子, “都市鉦山開発に関する実践的研究—使用済み携帯電話の破碎特性に関する基礎的検討—”, 大阪大学大学院人間科学研究科紀要 38, pp.129-154 (2012).
- [11] 関悠一郎, 中島崇史, 若林英祐, 小野田弘士, 永田勝也, “分解性評価指数 DPI を活用した小型家電の資源回収性, 経済性の検討”, 日本機械学会第 21 回環境工学総合シンポジウム 2011 講演論文集, pp.329-332 (2011).
- [12] 山末栄嗣, 南埜良太, 醍醐市朗, 奥村英之, 石原慶一, “使用済み家電製品からの素材リサイクルに伴う関与物質総量(都市鉦石 TMR)の推算と評価”, 日本金属学会誌 Vol.74, No.12, pp.811-819 (2010).
- [13] 中村謙一, 山本圭介, 中野加都子, 黒田光太郎, 原田幸明, 長坂徹也, “関与物質総量(TMR)に基づく使用済み携帯電話リサイクルフロー解析”, Journal of Life Cycle Assessment, Japan, Vol2, No.4 pp.341-346 (2006).
- [14] 村上進亮, 大杉仁, 村上(鈴木)理映, 向田愛子, 辻村洋則, “携帯電話の寿命及び退職動向の調査とストック量の推定”, Journal of Life Cycle Assessment, Japan, Vol.5, No.1 pp.138-144 (2009).

Pt 酸化物アノードのアルカリ雰囲気における エタノール酸化特性

高橋 弘樹、鷲原 正直、田口 正美

(第2グループ)

tkhshrk@gipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究では、直接エタノール型燃料電池（DEFC）における高活性なアノード触媒の探索を目的としている。本研究グループでは、電気化学還元を施した Pt 酸化物が、酸性溶液中におけるメタノール酸化反応に対して非常に高い活性を示すことを見出している。本年度は、電気化学還元を施した Pt 酸化物のアルカリ溶液中におけるエタノール酸化特性を評価した。また、その活性要因を明らかにするために、サイクリックボルタンメトリーによる電気化学活性表面積の測定及び XPS による化学結合状態の調査を行った。

キーワード：Pt 酸化物，エタノール酸化，電気化学還元，DEFC

実用性：

現在、燃料電池の燃料にはメタンの水蒸気改質から製造される水素が主に用いられている。しかしながら、水素は貯蔵や運搬が困難であるという問題点がある。本研究では、燃料としてエタノールを直接供給する燃料電池である DEFC に着目し、電気化学還元を施した Pt 酸化物が高いエタノール酸化活性を有することを見出した。この高いエタノール酸化活性発現機構を解明することで、触媒設計の指針が見出され、ひいてはさらなる高活性触媒開発へとつながり、燃料電池の普及の一助となると期待される。

1. 諸言

化石燃料の枯渇や地球環境問題が深刻化している昨今、クリーンかつ高効率な発電手法として、燃料電池の研究が精力的に進められている。燃料電池の燃料には水素が用いられているが、貯蔵や運搬が困難であることが指摘されている。そこで、エタノールを直接燃料として用いる燃料電池である DEFC が注目されている。本研究グループでは、メタノール酸化触媒として Pt 酸化物に着目し、電気化学還元を施した Pt 酸化物が高いメタノール酸化活性を有することを見出した。そこで、本研究では、メタノール酸化反応の知見をエタノール酸化反応に適用し、Pt 酸化物のアルカリ溶液中におけるエタノール酸化特性を評価した。

2. 実験方法

電極の作製には高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。基板である Ti 棒を試料ホルダーに設置した後、チャンバー内を真空排気し、マスフローコントローラーにより流速を調整した反応ガスを流入させた。この時、Pt 薄膜を作製する場合には、反応ガスに Ar を、Pt 酸化物薄膜を作製する場合には、O₂を用いた。

ターゲットにはPt（純度 99.99mass%）を用い、出力 100 W でプラズマを発生させ、5 min プレスパッタを実施した。その後、20 min の本スパッタを行い、試料薄膜を析出させた。

作製した電極は回転ディスク電極システムに設置し、アノード分極測定を行った。対極には Pt スパイラル、参照極には Ag/AgCl、電解液には (1.0 M KOH + 0.5 M C₂H₅OH) 混合溶液を用いた。掃引速度は 5 mV s⁻¹、溶液温度を 298 K に保持して計測した。電気化学還元は、0 から -0.6 C の範囲で行った。

3. 結果と考察

図 1 に、(a) 電気化学還元した Pt 酸化物薄膜のアノード分極曲線と、(b) 最大エタノール酸化電流と還元電荷量の関係を示す。Pt 酸化物薄膜では、エタノール酸化に起因する電流が 34.3 mA cm⁻²程度と低い値であった。しかしながら、Pt 酸化物薄膜は電気化学還元を行うことでエタノール酸化活性が急激に上昇し、-0.1 C において 475 mA cm⁻²もの最大電流密度が観測された。即ち、Pt 酸化物薄膜に-0.1 C の電気化学還元を施すことで、Pt 薄膜 (16.7 mA cm⁻²) に比べて 28 倍のエタノール酸化電流が観測されることがわかった。

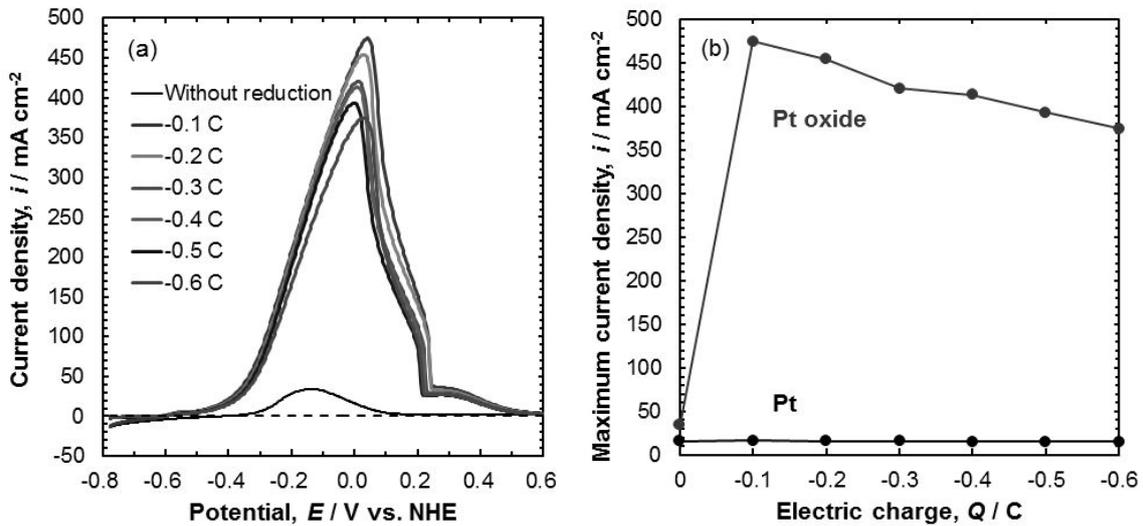


図 1 (a) 電気化学還元した Pt 酸化物薄膜のアノード分極曲線と(b) 最大エタノール酸化電流と還元電荷量の関係 (1.0 M KOH + 0.5 M C₂H₅OH, 298 K, 900 rpm)

図 2 に、Pt 酸化物薄膜の KOH 溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。Pt 酸化物薄膜は、-0.3 V vs. NHE 以下の電位領域において、水素の吸脱着による酸化還元波が観測されなかった。そのため、Pt 酸化物薄膜は電気化学活性表面積を有していない。一方、電気化学還元を施した Pt 酸化物薄膜においては、-0.3 V vs. NHE 以下の電位領域において、水素の吸脱着による酸化還元挙動が観測されたため、電気化学還元された Pt 酸化物は電気化学活性表面積を有している。Pt 酸化物薄膜に電気化学還元を施すと、Pt 酸化物 (PtO や PtO₂) が還元されて金属状 Pt に近づき、活性表面が出現すると考えられる。

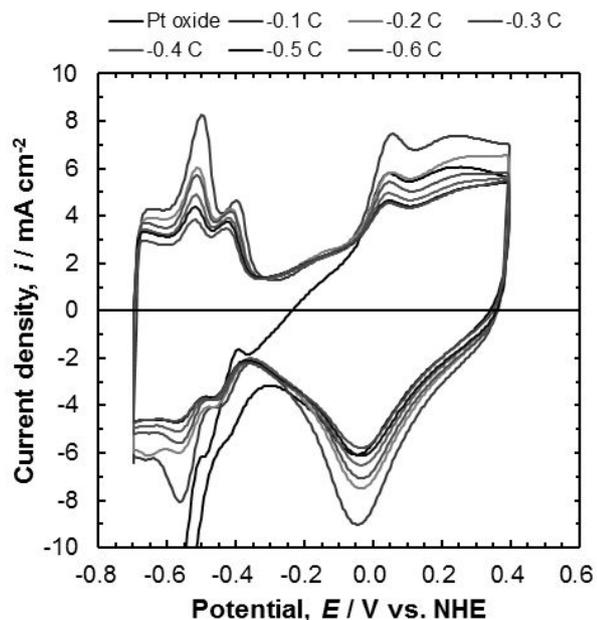


図 2 Pt 酸化物薄膜のサイクリックボルタモグラム (1.0 M KOH, 298 K, 900 rpm)

図3に、KOH溶液中のサイクリックボルタモグラムの0.3 V vs. NHE以下の電位領域における水素脱着に起因するアノード電流から算出された電気化学活性表面積を示す。ここでは、図2(b)のエタノール酸化電流と還元電気量の関係を併記した。-0.1 Cで電気化学還元を施したPt酸化物薄膜の電気化学活性表面積は16.2 cm²であり、Pt薄膜の電気化学活性表面積(2~5 cm²)よりも大きな値であった。この大きな電気化学活性表面積が、電気化学還元されたPt酸化物薄膜の高いエタノール酸化活性の要因であると考えられる。しかしながら、Pt薄膜と電気化学還元されたPt酸化物薄膜を比較すると、電気化学活性表面積の相違に比して、エタノール酸化電流の相違が非常に大きい。そのため、電気化学活性表面積以外の要素もエタノール酸化活性に影響していると推察される。

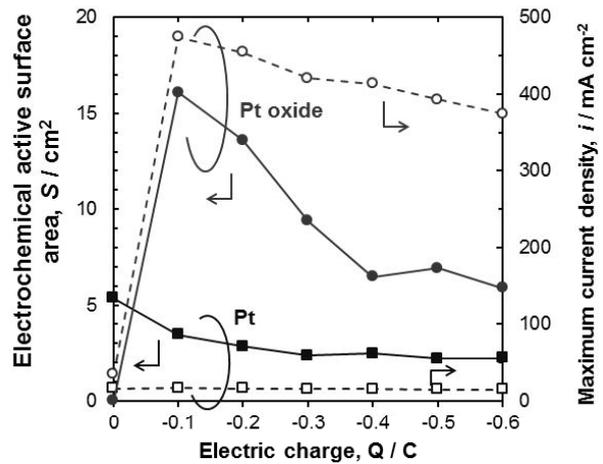


図3 Pt及びPt酸化物薄膜の電気化学活性表面積と還元電気量の関係

図4に各種薄膜の(a) Pt4f及び(b) O1s準位のX線光電子スペクトルを示す。Pt4fスペクトルより、Pt酸化物薄膜は、Pt⁴⁺のピークが主体のスペクトルとなっているが、-0.1 Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜においては、Pt⁴⁺のピークが減少し、Pt薄膜と類似のスペクトルとなった。しかしながら、-0.1 Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜の方がPt薄膜よりもPt²⁺の割合が多い。O1sスペクトルより、Pt薄膜のPt-Oに起因するピークの強度は非常に小さかった。一方、Pt酸化物薄膜の光電子スペクトルは、-0.1 Cの電気化学還元を施すことでPt-O結合に起因するピークの強度が減衰するものの、Pt薄膜のそれよりも強度が大きかった。このことから、Pt-O結合として残存する酸素の存在が、エタノール酸化反応の律速段階に影響を与え、エタノール酸化活性の高低を決める要因となると推察される。

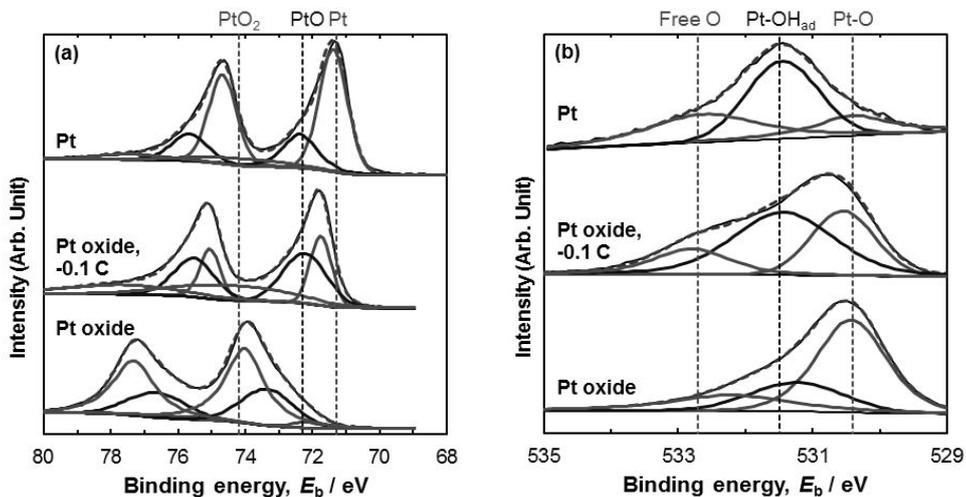


図4 Pt薄膜、Pt酸化物薄膜ならびに-0.1 Cで電気化学還元されたPt酸化物薄膜における(a)Pt4f及び(b)O1s準位のX線光電子スペクトル

4. 結言

Pt酸化物薄膜に対して電気化学還元を施すことにより、エタノール酸化活性は大幅に向上した。電気化学還元を施したPt酸化物薄膜は、Pt薄膜よりも電気化学活性表面積が大きく、またPt-O結合に起因する酸素がPt薄膜よりも多く残存し、これらがエタノール酸化活性に影響を与えていると推察される。

貴金属ナノ粒子を利用した生体分子検出法の開発

岩崎史始，藤原一彦，小川信明

(工学資源学研究科，第2研究グループ)

kfuji@gipc.akita-u.ac.jp

概要：医療現場において酵素免疫検定法(ELISA)などの生体分子検出法は重要な役割を果たしているが，近年，試料の微量化に伴い，より高感度かつ簡便な検出法が求められている．一方，金や銀をはじめとした貴金属ナノ粒子は可視領域において光を吸収・散乱する性質をもつ．この現象は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)とよばれ，LSPRに基づく分光特性は粒子近傍の誘電率(屈折率)に強く依存する．本研究は，LSPR分光測定を生体分子検出法に拡張し，新規なラベルフリー検出法の開発を目指している．今年度は生体分子就職を施したナノ粒子の分離精製法に関して重点的に研究を行った．

キーワード：金ナノ粒子，LSPR，タンパク質，ラベルフリー検出

実用性：

これまでの研究により，ガラス基板へのナノ粒子固定化法，基板上ナノ粒子へのタンパク質結合法，LSPR分光測定の最適化を行ってきた．

「センサチップ及びセンサチップ製造方法」特願 2006-132860

「センシング装置」特願 2008-030725

本研究で提案する手法は，蛍光物質や酵素等でラベル化する必要が無いため，被検体を「そのまま」の状態での測定可能である．さらには蛍光や化学発光よりも非常に強度の強い散乱光測定をベースとするため，微量にしか採取できない生体分子を高精度に検出可能とする．

背景

タンパク質の相互作用
細胞内分子挙動の観察

⇒ 蛍光分子
⇒ 蛍光退色
→ 測定時間が制限

新奇顕微観察プローブの開発

金ナノ粒子

局在表面プラズモン共鳴

- 特定の光波長により増強された散乱光の発生
- 退色しない
- 長時間の測定が可能

入射光 → 吸収 → 散乱光

容易な化学修飾

粒子分散液とタンパク質溶液混合することで容易に修飾可能

金ナノ粒子 + タンパク質 → 修飾された金ナノ粒子

タンパク質結合金ナノ粒子の精製

遠心分離による精製

遠心分離時の極端な濃縮

共存する化合物による金ナノ粒子の不可逆的な凝集

ゲル濾過クロマトグラフィー

ゲル濾過クロマトグラフィー

大きな分子 細孔を通る (より長い通過時間)

小分子 (より短い通過時間)

サイズによる分離

研究目的

ゲル濾過クロマトグラフィーによるタンパク質結合金ナノ粒子の分離・精製法の確立

報告内容

- 金ナノ粒子(AuNP)に対するウシ血清アルブミン(BSA)結合量の最適化
- ゲル濾過クロマトグラフィーのカラムの条件検討
- BSA結合金ナノ粒子(BSA-AuNP)の精製
- 精製したBSA-AuNPの解析

金ナノ粒子の透過スペクトル解析

タンパク質修飾
粒子表面の屈折率が変化 → ピーク波長がレッドシフト
スペクトル幅
金ナノ粒子の存在状態に依存
→ 凝集体 or 単分散の判断に利用可能

BSA結合量の最適化

ウシ血清アルブミン(BSA) 血液中における物質輸送

AuNP : 0.10 nM

吸収極大のピークシフト・スペクトル幅

BSA濃度の上昇に伴い増加 → 約 1.52×10^3 nM で一定

ゲル濾過クロマトグラフィーに利用するBSA濃度
BSA : 1.26×10^3 nM

ゲル濾過クロマトグラフィーによる分離

0.10 nM 金ナノ粒子 (d = 50.5 ± 8.0 nm) + 1.26×10^3 nM BSA

↓ 1時間反応

ゲル濾過クロマトグラフィーによる精製

使用担体 TOYOPEARL HW-65F(TOSOH)

排除限界 40,000~5,000,000Da

粒子径 : 30~60μm

中心細孔径 : 100nm

移動相: リン酸緩衝液 (10mM pH7.0)

オープンカラム使用時

クローズカラム使用時

オープンカラムによるBSA-AuNPの精製

測定波長 200nm

time / sec vs gel volume / mL

- 少ないゲル量 → 分離が不十分
- ゲル量の増加 → 分離能の改善
- 溶出時間の増加

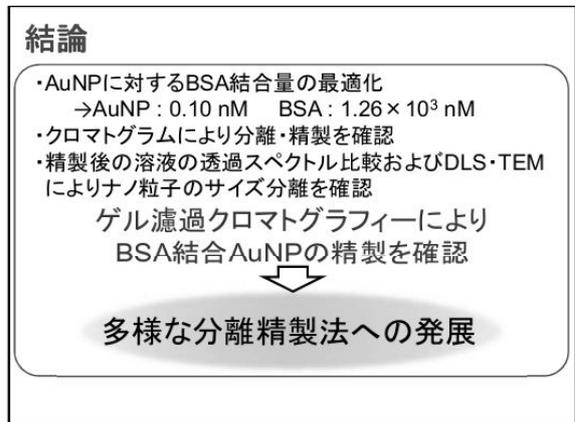
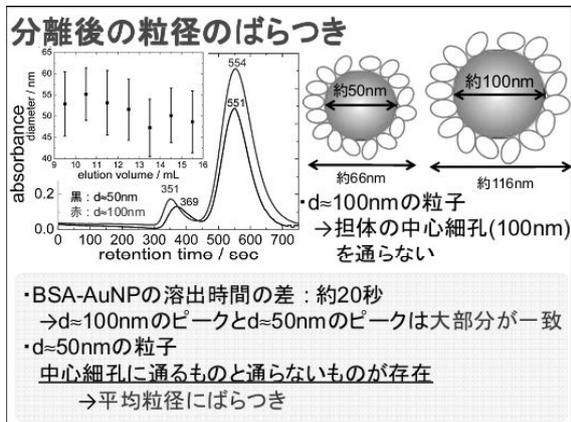
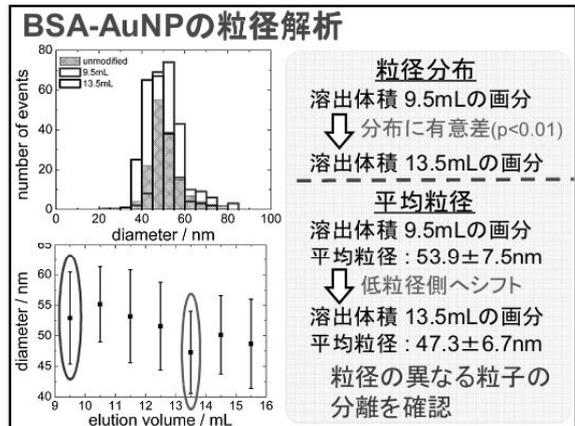
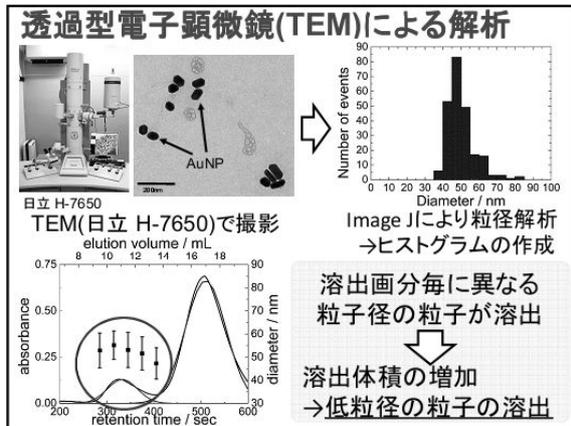
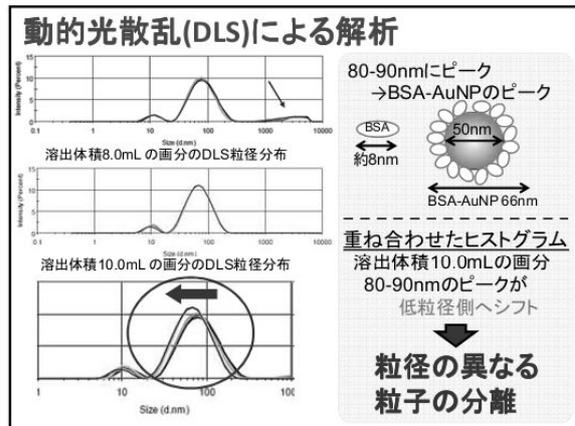
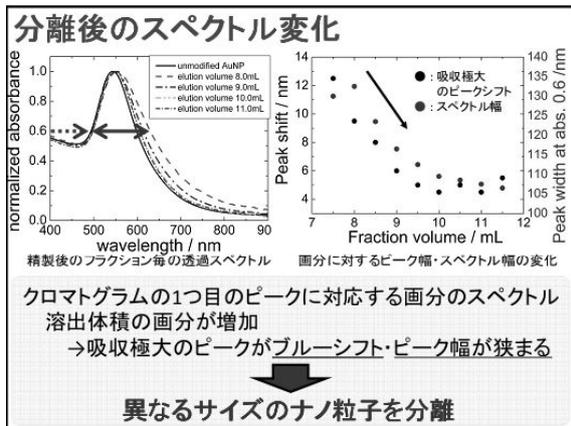
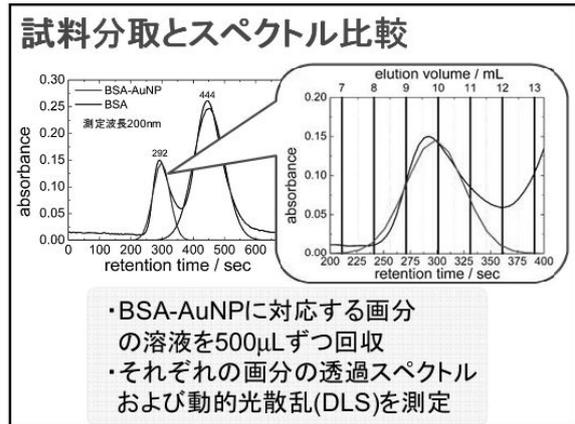
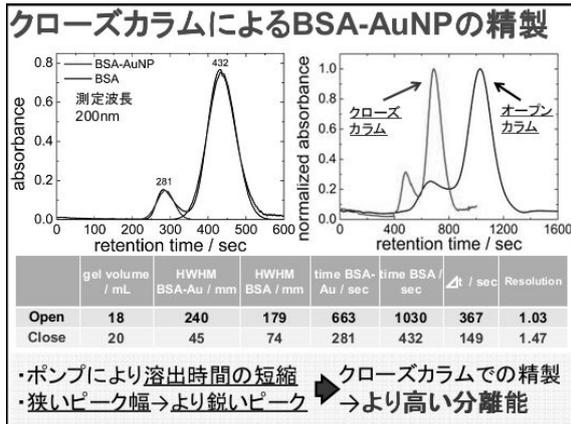
時間の短縮・より高い分離能での精製 → クローズカラムによる分離

オープンカラムのクロマトグラムの解析

測定波長 200nm

- 1つ目のピーク → 可視部に金ナノ粒子に対応するスペクトル
- 2つ目のピーク → 粒子に対応するスペクトルなし

BSA結合金ナノ粒子の精製を確認



ナノ状レアメタルの生体に及ぼす影響についての検討

今井 由美子，久場 敬司，鈴木 享

(秋田大学大院医学系研究科情報制御学・実験治療学講座)

imai@med.akita-u.ac.jp

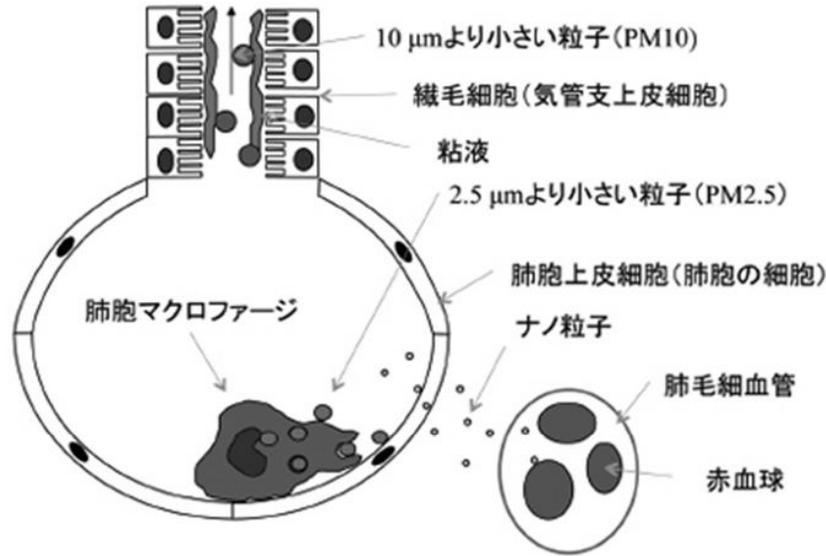
概要：医療用のドラッグデリバリー剤や電子デバイスの基盤などに多用されている樹状ナノ粒子（ dendリマー）は、工業的な有用性が高い一方で、高い生物活性を有しているために、生体への悪影響が懸念されている。最近では、中国から飛来して来る微小粒子状物質(PM2.5)からも dendリマーが検出されている。しかし、 dendリマーの生体、特に呼吸器系への影響に関しては不明な点が多い。今回、ポリアミドアミン（PAMAM） dendリマー（エチレンジアミンコア、5.0 世代(G5)）を用いて、蛍光標識した dendリマーを、マウスに投与して、肺を含む主要臓器への分布を検討している。さらに PAMAM dendリマーのインフルエンザの病態への影響を検討するために、ウイルス非感染あるいは感染した野生型マウスに、PAMAM dendリマーを経気道的に投与し、呼吸機能、肺病理、脂溶性代謝物への影響を検討している。また、インフルエンザウイルスの感染に伴って、宿主のエピゲノム、とくにヒストン修飾状態がダイナミックに変化することが分かった。今後、PAMAM dendリマーのエピゲノム応答への影響を検討していく予定である。

キーワード： dendリマー、吸入、インフルエンザ

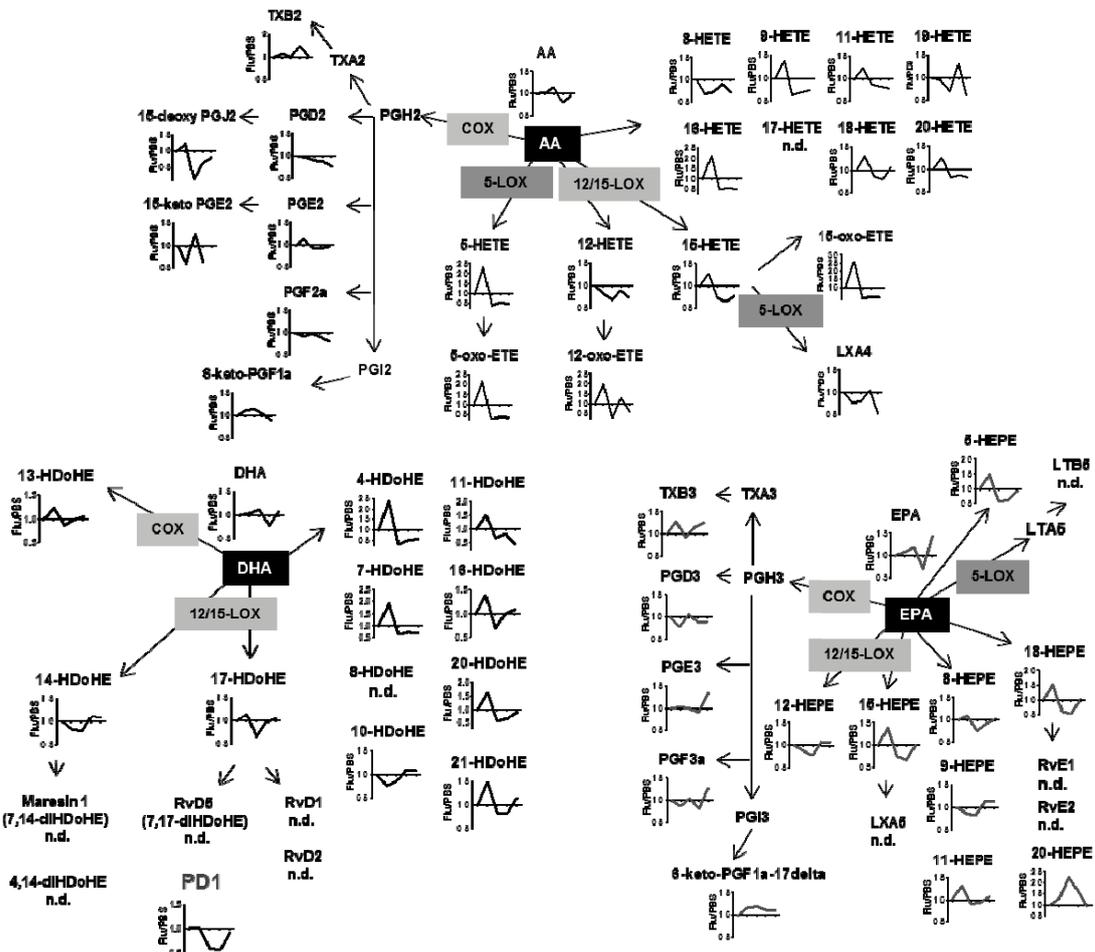
実用性：

樹状ナノ粒子（ dendリマー）は、ドラッグデリバリー剤や電子デバイスの基盤などに多用されているが、工業的な有用性が高い一方で、生体への悪影響が懸念されている。しかし、これまでのところ、 dendリマーの生体、特に呼吸器系への影響に関しては不明であった。 dendリマーの呼吸器系への影響を、脂溶性代謝シグナル、エピゲノムの観点から検討する研究であり、ナノ状レアメタルの生体への毒性の発現機構の解明、その軽減に繋がることを期待される。

気道における微小粒子の吸着



インフルエンザウイルス感染におけるマウス肺組織のリピドミクス解析



ナノ状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響についての検討

鈴木 享, 久場 敬司, 今井 由美子

(秋田大学大学院医学系研究科情報制御学・実験治療学講座)

tsuzuki@med.akita-u.ac.jp

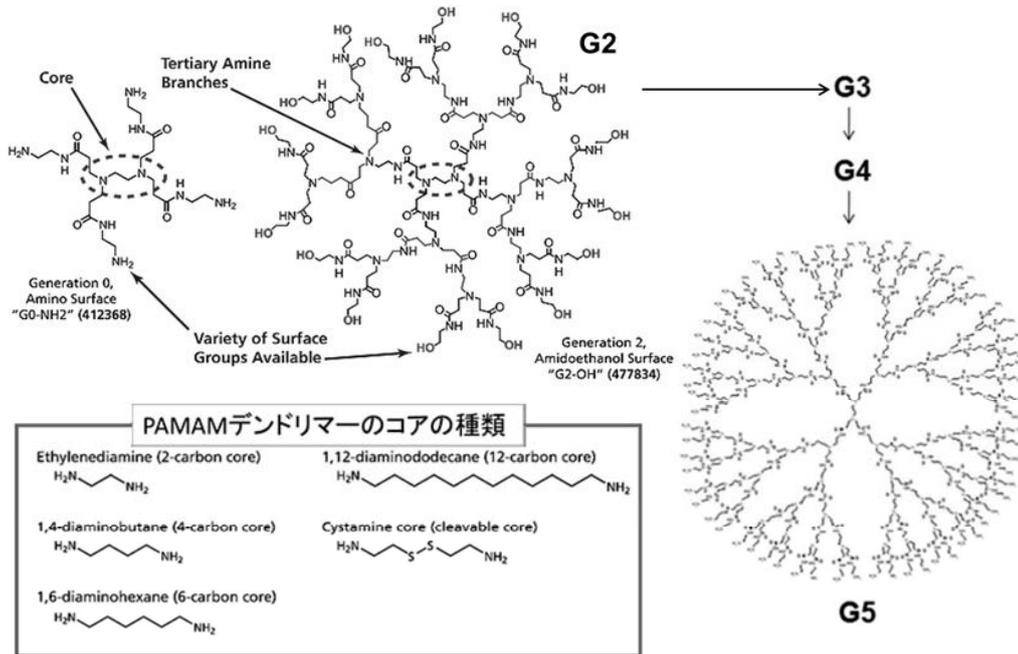
概要：ポリアミドアミン（PAMAM） dendroliマーは最も一般的な dendroliマーで、材料科学やバイオテクノロジーにおいて多く用いられている。今回私達は、ナノ状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響を検討するために、PAMAM dendroliマー（エチレンジアミンコア、5.0 世代(G5)）を用いて、呼吸・循環器系に及ぼす影響についての検討を行った。野生型マウスに PAMAM dendroliマーを腹腔内投与すると、10 日間で 70% 近くのマウスが呼吸・循環不全により死亡した。現在、レニン-アンジオテンシン系(RAS)関連遺伝子であるアンジオテンシン変換酵素 2（ACE2）や Apelin の発現レベルを解析している。また、一方でアンジオテンシンペプチドのメタボローム解析から、Apelin 遺伝子欠損マウスでは血漿中の ACE2 活性や Angiotensin 1-7 ペプチドの発現量が低下していることが分かった。今後、PAMAM dendroliマー（G5）の毒性作用を ACE2 遺伝子欠損マウスなどで解析していく予定である。

キーワード：心不全、ナノ粒子、アンジオテンシン

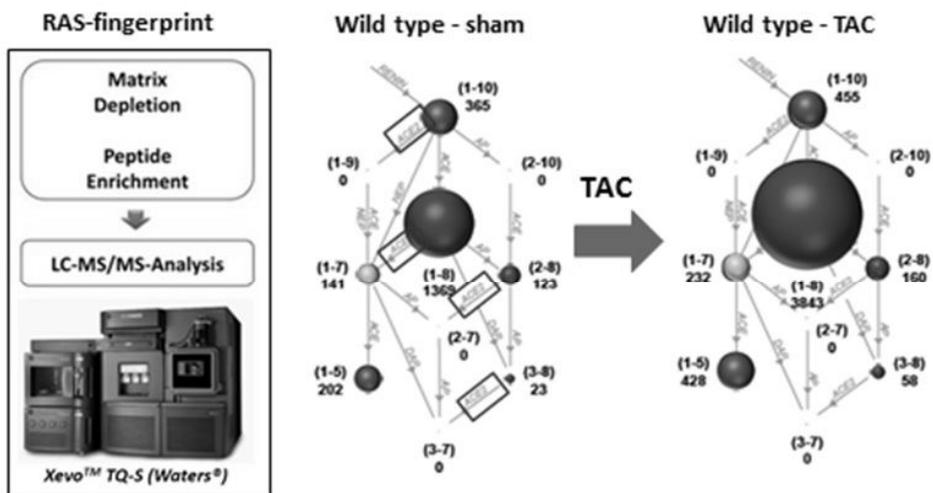
実用性：

ACE2 は、アンジオテンシン II (Ang II) をアンジオテンシン 1-7 に変換することによりレニン-アンジオテンシン系（RAS 系）を負に調節することにより心機能、呼吸機能を調節する。本研究の課程で、Apelin 系と RAS 系の 2 つのシステムを ACE2 が共役させることが初めて明らかになったことから、今後 Apelin-ACE2-Ang 1-7 経路が新しい治療法の開発につながることを期待される。現在、Apelin 投与や ACE2 阻害、活性化などにより、ナノ粒子やナノ状レアメタルの毒性を軽減、制御できることを期待して研究に取り組んでいる。

Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer



Metabolomics of Angiotensin peptides



Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems

Graduate School of Resource Sci & Eng., Akita Univ.

Nobuhiro Yamazaki

Hiroki Suzuki

Ryohei Matsueda

and

Yutaka Tsujiuchi

tsuji71@gipc.akita-u.ac.jp

Abstract: Our targets are to study methodology how to produce unknown functional organic / inorganic composite materials and to establish systems using those materials, without using rare-earth elements or rare-metals. Here, three topics on our outcomes in this year, i.e., "From a bio membrane system to an artificial film system", "From artificial gel system to human body in a highly safe way", and "From ultra violet light to visual light" are mainly reported.

Keywords: Bio-molecule, Protein, Fatty Acid, Lipid, Amino Acid, Gel, Functional Organic / Inorganic Composite Materials, Bio sensor, Thin Film, Fluorescent compound, Ultra Violet to Visual Light Conversion

Applications: Protein structural research, Bio-sensor, Bio molecular device, Solar cell, Ultra violet to visual light conversion material, UV shield material, etc.

1. Purposes

1-1. Application of bio-molecules for construction of functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-2. Using ubiquitous elements for construction of those materials and systems.

1-3. Design of photo functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-4. Design of electro chemical functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-5. Contribution to a high potential elemental recycling technique and concentrating technique.

2. Method

2-1. Organic thin film technique for an artificial bio-polymer functionality.

2-2. Organic thin film for controlling an organic nano molecular device on semiconductive, or conductive materials.

2-3. Construction of new designed systems using fluorescent molecule and its application.

2-4. Design of electro chemical devices using amino acids dispersed in gels, and junction of those gel systems.

2-5. Design ultra violet light to visual light conversion systems using those materials.

3. Outcomes

3-1. From a bio membrane system to an artificial film system.

Membrane protein crystal particles in a film structure, has a huge possibility for solution to the problem how to design an artificial bio molecular device, because of its advanced functionality, or how to design a quantum dot structure by self assembled organic molecules. However the complicity of membrane protein has been existed toward against researchers.

To provide an effective way to construct an artificial bio film, we have been researched on composite Langmuir Blodgett film of membrane protein and phospholipid by using our recent method. As

one model case, we have studied bacteriorhodopsin (BR), which is a light driven proton pump, and phospholipid. A method, provides an organic film to be a support for a biomolecular element or a biosensor molecule is fabricated by forming a layer of lipid molecules above a layer of fatty acid molecules that is a first type thin film layer, formed on an inorganic substrate. A thin film, having both strength and flexible structural characteristics, enabling formation of a planar structure of lipid molecules and a curved membrane surface structure for fabricating such a thin film must thus be devised. By selection and combination of fatty acid molecules, a thin film structure with a characteristic pattern structure can be obtained. Furthermore, a bottom substrate for depositing bio molecular thin film makes a different effect on surface structural feature of the film.

In this year, second patent that its application was done in 2006 year, was established in the Japan patent office in addition to the first patent established in European Patent office.

Patent

Yutaka Tsujiuchi

"MULTILAYER MOLECULAR THIN FILM OF FATTY ACID AND LIPID TO BE SUPPORT FOR BIOMOLECULAR ELEMENT OR BIOSENSOR MOLECULE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME"

EP 2006684

JP 5162748

3-2. From artificial gel system to human body in a highly safe way.

We have been investigated in the problem how to design an artificial bio molecular gel film for constructing a bio molecular device that has a highly controllable interfacial ion conductive property onto organisms. To provide an effective way to construct an artificial bio film that can be safely attached to a

living body or an organism and can transport ion into them, recently, we have been designed a gel-gel interfacial ion conduction system using different two amino acid molecules as additives.

Firstly, glutamic acid(Glu), aspartic acid(Asp), glutamine(Gln), proline(Pro), and glycine(Gly) were used as additives to agarose gel. Gel-gel interfacial ion conduction was analyzed by voltage - current measurement. Several patterns, Glu-Gly, Glu-Gln, Glu-Pro, Asp-Gly, Asp-Gln, or Asp-Pro, of gel-gel interfacial ion conduction were compared.

Secondly, interfacial ion conductivity between acidic or basic gels containing amino acid. Aspartic acid(Asp) and arginine(Arg) were used as additives to agarose gel. Gel-gel interfacial ion conduction was analyzed by voltage - current measurement. The direct current measurement of the case of (+)Asp-Arg(-) and the case of (-)Asp-Arg(+), resulted gel-gel interfacial ion conduction has a rectification property. Especially, current of the laminated gels patterned as (-)Asp-Arg(+) with thickness of 2 mm, showed 20 mA at the voltage 4.0 V.

Furthermore, photo-controllability of current by semiconductor film under gel systems was found.

In this year, a patent that its application was done in 2011 year, was established in the US patent office.

Patent

Yutaka Tsujiuchi

"Solid Electrolyte and Electro Chemical Element"

US 8,470,478 B2

3-3. From ultra violet light to visual light.

This study focuses on the application for a design of not only light transparency and also ultra light to visual light conversion materials. In this year, as one

the START projects which was promoted by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, we studied a lot on the newly found superior materials for the purpose of application onto cosmetic materials.

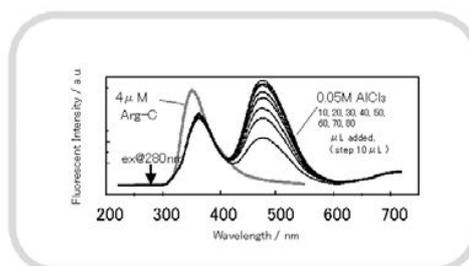
And also we have been studied the other diversified application in the field of materials for sensor system, molecular electronics, and so on, and exhibited and demonstrated in detail, in a exhibition "Innovation Japan 2013" held in Tokyo Big Cite during August 29 - 30.

Patent Application

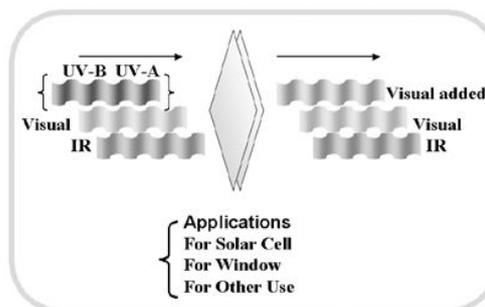
Yutaka Tsujiuchi

METHOD OF SHIELDING ULTRAVIOLET LIGHT AND INCREASING VISIBLE LIGHT, AND ULTRAVIOLET-LIGHT-SHIELDING AND VISIBLE-LIGHT-INCREASING MATERIAL WHICH ENABLES IMPLEMENTATION OF THE METHOD

Publication No. US 2013/0221239A1



UV Visual Light Conversion



UV Visual Light Conversion Material

6. 平成 25 年度 VBL の研究業績

6. 1. 学術論文

- 1) T. Hasegawa and S. Ishio, Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt 多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan (素材物性学雑誌), Vol. 25, No. 1/2, pp. 5-12 (2013).
- 2) T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, IEEE Trans. Magn., Vol. 49, No. 7, pp. 3604-3607 (2013).
- 3) T. Wang, Y. Wang, G. Tan, F. Li, S. Ishio, Microwave magnetic properties of the oriented CoIr soft magnetic film with negative magnetocrystalline anisotropy, Physica B: Condensed Matter, Vol. 417, pp. 24-27 (2013).
- 4) Z. J. Yan, S. Takahashi, T. Hasegawa, S. Ishio, Y. Kondo, J. Ariake, Towards an understanding of microstructure of patterned FePt dots by magnetometry using pulse fields, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 349, pp. 5-8 (2014).
- 5) S. Ishio, S. Takahashi, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, Z. Yan, X. Liu, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Switching field distribution and magnetization reversal process of FePt dot patterns, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 360, pp. 205-210 (2014).
- 6) T. Hasegawa, T. Yamazaki, Y. Kondo, and S. Ishio, Fabrication of dot pattern using magnetic phase change on Pt ion-implanted $L1_0$ FePtRh film with high magnetocrystalline anisotropy, J. Appl. Phys., Vol. 115, No. 17, pp. 17B721-1-3 (2014)
- 7) 長谷川 崇, 石尾 俊二, フラット・パターニング法により作製した $L1_0$ FePtRh パターンにおけるナノスケール組成分布と磁気特性, 電子情報通信学会技術研究報告; 信学技報 (IEICE Technical Report), Vol. 113, No. 102, pp. 27-31 (2013).
- 8) 柴田 傑, 玉本 英夫, 松本 奈緒, 三浦 武, 横山 洋之, “学習者中心のインタラクティブ舞踊学習支援システムの開発,” 電子情報通信学会論文誌, 平成26年5月掲載決定
- 9) Miyano, Y., Fujii, H., Sun, Y. F., Katada Y., Kuroda, S., Kudou, G. and Kamiya, O. (2012) : Mechanical Properties of Friction Stir Welded High Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steel, Proceedings of the 1st International Symposium on Joint Symposium on Joining and Welding, p. 95-100.

- 10) Miyano, Y., Honjo, K., Kamiya, O., Takahashi, M. and Kiuchi, M. (2012) :
New Bioassay to Evaluate the Minimum Antibacterial Mass of Metallic Copper
Using Cu Thin Coating, Proceedings of the 7th International Conference on
Material Engineering for Resources, p.237-8.
- 11) Saito, A., Takahashi, M., Miyano, Y. and Kamiya, O. (2012) :
Resource-saving Twisted Diamond Saw Wire (ADW) with High-speed Cutting
Performance, Proceedings of the 7th International Conference on Material
Engineering for Resources, p. 422-6.
- 12) Pasang, T., Miyano, Y., Tao, Y., Kamiya, O. and Kudo, G. (2012) : Research
on Various Welding Methods on Titanium Alloys for Aircraft Applications:
Collaboration between Akita University and AUT University, Proceedings of
the 7th International Conference on Material Engineering for Resources,
p. 77-81.
- 13) 藤井永人, 佐藤菜花, 原 基 (2013) : 溶融塩電析法による Y の含有深さを変
えた Ni アルミナイド表面層の作製とその耐サイクル酸化性, 日本金属学会誌,
Vol. 77, No. 5, pp. 177-184.
- 14) 福本倫久, 力石 健, 杉田聖英, 原 基 (2013) : Hf を固溶させた NiAl 表面
層の作製と耐サイクル酸化性, 日本金属学会誌, Vol. 77, No. 6, pp. 218-224.
- 15) 3. 阿部拓平, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 (2013) : 溶融塩電析法による TiAl
上への Ni アルミナイド/Ni および TiAl₃ 2 層コーティングの作製と耐サイクル
酸化性, 日本金属学会誌, Vol. 77, No. 6, pp. 245-252.
- 16) Masami Taguchi, Toshihiro Sasaki, and Hiroki Takahashi: Discharge-Charge
Property of Lead-Acid Battery Using Nano-Scale PbO₂ as Cathode Active
Material, Materials Transactions, Vol.55, No. 2, pp. 327-333 (2014).
- 17) Hosoi, A., Takasaki, Y. and Shibayama, A. (2013) : Pressure Acid Leaching
of Printed Circuit Board Waste and Selective Metal Recovery from Extracted
Solution, *Journal of MMIJ (The Mining and Materials Processing Institute
of Japan)*, Vol.129, No.2,3 p.65-71 (in Japanese). (2013)
- 18) Shibayama, A., Tongamp, W., Altansukh, B., Haga, K. and Hosoi, A. (2013):
Electronic waste treatment: Part 1. Autoclave oxidation-leaching using
pyrite waste from mine tailing, *Hydrometallurgy*, Vol.137, p.92-100. (2013)
- 19) Fumiyuki Takasaki, Kazuhiko Fujiwara, Yasushi Nakajima, Taku Nishikawa and
Nobuaki Ogawa, “Nanometer-sized Polynuclear Cluster and Oxide Nanocrystal
Formation via Aging-condition-dependent Hydrolysis of Zirconium
Oxychloride”, *Chem. Lett.*, 43(2) p.196-198 (2014).
- 20) 大川浩一, 齊藤知直 : オイルサンドからのビチューメン分離回収における超音
波の利用, ケミカルエンジニアリング, Vol.59, No.1, p.79-83, (2014)

- 21) Manabu Yamada, Fumio Hamada, *CrystEngComm*, 15, 5703–57122 (2013).
- 22) Yoshihiko Kondo, Munkhtuya Ulzii, Shinichi Itoh, Manabu Yamada and Fumio Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, in press.
- 23) Muniyappan Rajiv Gandhi, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, Ryo Sato and Fumio Hamada, *Int. Eng. Chem. Res.*, 53, 2559–2565 (2014).
- 24) Manabu Yamada, Ryo Kanazawa, Fumio Hamada, *CrystEngComm*, 16, 2605–2614 (2014).
- 25) Manabu Yamada, Muniyappan Rajiv Gandhi, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, *Supramol. Chem.*, in press.
- 26) F. Zheng, S. Yasui, G. Egawa, Y. Kinoshita, S. Yoshimura, and H. Saito, “Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip and its application to AC magnetic field imaging of perpendicular magnetic writing head by alternating magnetic force microscopy (A-MFM)”, Proceedings of the 7th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR 2013 AKITA), 2013, pp. 239–243 (2013).

6. 2. 書籍

- 1) 「シクロデキストリンの科学と技術」 濱田文男、近藤良彦 CMC 出版 (2013)
- 2) 齊藤 準: 「ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の開発とその磁性材料・磁気デバイスへの応用」, THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, Vol. 57, No. 1, pp. 3–7 (2014).

6. 3. 学会発表・国際会議報告等

- 1) 長谷川崇, 石尾俊二, フラット・パターンニング法により作製した $L1_0$ FePtRh パターンにおけるナノスケール組成分布と磁気特性, 電子情報通信学会, 磁気記録・情報ストレージ研究会, 仙台, 2013年6月21日.
- 2) 長谷川崇, 石尾俊二, $L1_0$ 型 FePt 規則合金薄膜における Fe, Pt サイトの 3d-5d 遷移金属置換に伴う非磁性相の安定化, 第 23 回日本素材物性学会, 秋田, 2013年6月27日.
- 3) 長谷川崇, 川戸宏紀, 近藤祐治, 石尾俊二, [001] $L1_0$ -FePtRh 薄膜への Pt 照射による強磁性-反強磁性パターンと Fe 照射による強磁性-常磁性パターンの作製, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 4) 山田紘己, 笠原諒亮, 長谷川 崇, 上林一彦, 荒川明, 石尾俊二, [001]垂直配向した $L1_0$ 型 $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 規則合金薄膜における強磁性 - 非磁性相変化, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 5) 山崎隆史, 佐々木香, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, $L1_0$ 型 $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 薄膜への Mn イオン照射による強磁性-常磁性フラットパターンの作製, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 6) 福士雄祐, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, 7 T パルス磁場を用いた磁気光学カー効果の測定, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 7) 大宮裕之, 王博羽中, 吉田真司, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, MgO (001) 単結晶基板上に成長させた [FePt/FeCo] 積層膜の垂直磁気異方性, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 8) 王博羽中, 大宮裕之, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, Investigation of magnetization and magnetic anisotropy of tetragonal distorted FeCo alloy epitaxially grown on $L1_0$ FePt film, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 札幌, 2013年9月3日~9月6日.
- 9) T. Hasegawa, H. Yamada, T. Yamazaki, K. Uebayashi, S. Ishio, Ferromagnetic-nonmagnetic transition on FePt-M films with M=3d-5d transition metals, The 7th Joint European Magnetic Symposia (JEMS2013), Rhodes, Greece, October 25-30, 2013.
- 10) B. Wang, M. Kobayashi, H. Oomiya, T. Hasegawa, S. Ishio, Combining high magnetization of FeCo and magnetic anisotropy of FePt in an epitaxial FePt/FeCo film, The 7th Joint European Magnetic Symposia (JEMS2013), Rhodes, Greece, October 25-30, 2013.

- 11) T. Hasegawa, T. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Kondo, S. Ishio, Fabrication of ferromagnetic-paramagnetic pattern by Mn ion implantation into [001]-oriented $L1_0$ $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ film, The 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2013), Denver, USA, November 4-8, 2013.
- 12) B. Wang, M. Kobayashi, H. Oomiya, T. Hasegawa, S. Ishio, Combining high magnetization of FeCo and magnetic anisotropy of FePt in an epitaxial FePt/FeCo film, Denver, USA, November 4-8, 2013.
- 13) 大宮裕之, 王博羽中, 吉田真司, 荒川明, 長谷川崇, 石尾俊二, MgO(001)基板上に成長させた[FePt/FeCo-X(=C, B)]の垂直磁気異方性, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京, 2014 年 3 月 21 日~23 日.
- 14) Bochong Wang, Hiroyuki Oomiya, Akira Arakawa, Takashi Hasegawa, Shunji Ishio, Hiroaki Nemoto, Magnetic property of FeCo film grown on $L1_0$ FePt, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京, 2014 年 3 月 21 日~23 日.
- 15) かご型シルセスキオキサンをコアとした芳香族ポリアミド dendron の合成, 松本和也, 西邦雄, 安藤木美子, 寺境光俊, 第 62 回高分子討論会 (金沢)
- 16) Synthesis of amine-terminated aromatic polyamide dendrimers with polyhedral oligomeric silsesquioxane cores, K. Nishi, K. Matsumoto, M. Jikei, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (Sendai)
- 17) Investigation of dispersibility of multi-walled carbon nanotubes using polysulfones with various structures, K. Matsumoto, T. Takahashi, M. Jikei, ICMR2013 (Akita)
- 18) Conductivity enhancement of PEDOT/PSS films by solvent vapor treatment, M. Jikei, T. Yamaya, S. Uramoto, K. Matsumoto, ICMR2013 (Akita)
- 19) 柴田傑, 加賀谷侑, 玉本英夫, 横山洋之, “民俗芸能の舞踊の舞台環境バーチャル体験システム,” 日本ミュージーレーション&ゲーミング学会 2013 秋期全国大会, 2013 年 12 月 7-8 日 (一般講演)
- 20) SHIBATA Takeshi, KAGAYA Yuu, TAMAMOTO Hideo, YOKOYAMA Hiroshi, “A Handing-Down Method for the Japanese Folk Dances Using Virtual Reality Technique,” 国際ワークショップ「人文・社会科学と脳科学との連携に向けて」, 仙台, 2014 年 2 月 20 日, 一般講演
- 21) “Preparation of K-containing Mesoporous Materials as a Solid Base Catalyst Using Layered Perovskite Type K_2NbO_3F ”, Ogasawara, M., Amamoto, Y., Ono, Atsunori, Saito, K., Kato, S., The Seventh International Conference on Materials Engineering for Resources, BP-10, Akita, Japan, Nov. 20-23, 2013.

- 22) “Acid-base properties of organic-inorganic composite synthesized from HLaNb_2O_7 and quaternary ammonium salt”, Saito K., Ogasawara M., Kato S., International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 3P194, Abst. p.470, Sendai, Japan, Sep. 28-30, 2013.
- 23) “Preparation of organic-inorganic composites as a solid base catalyst using HLaNb_2O_7 and quaternary ammonium”, Ogasawara, M., Saito, K., Kato, S., Nakata, S., The 14th Korea-Japan Symposium on Catalysis, GP-11, Abst. p.161, Nagoya, Japan, July 1-3, 2013.
- 24) “K 含有メソ多孔体の合成と塩基触媒活性”, 小笠原正剛, 天本優作, 小野富雅, 加藤純雄, 第 23 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, A-2, pp.3-4, 秋田, 2013 年 6 月 27 日.
- 25) “第四級オニウムを含んだ H 型層状ペロブスカイト型化合物の塩基触媒活性”, 齋藤和也, 小笠原正剛, 加藤純雄, 第 23 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, A-3, pp.5-6, 秋田, 2013 年 6 月 27 日.
- 26) “第四級アンモニウムを含む有機無機複合体の調製と酸塩基特性, 小笠原正剛, 齋藤和也, 千田凌, 伴拓人, 加藤純雄, 中田真一, 第 29 回ゼオライト研究発表会, 講演予稿集, B8 p.44-45, 仙台, 2013 年 11 月 27~28 日.
- 27) 柴田傑, 玉本英夫, “VR を用いた民俗芸能の体験/学習システム,” 産学官連携フェア 2014winter みやぎ, 2014 年 1 月 28 日, ポスター発表
- 28) SHIBATA Takeshi, KAGAYA Yuu, TAMAMOTO Hideo, YOKOYAMA Hiroshi, “A Handing-Down Method for the Japanese Folk Dances Using Virtual Reality Technique,” 国際ワークショップ「人文・社会科学と脳科学との連携に向けて」, 仙台, 2014 年 2 月 20 日, 一般講演
- 29) 菅原功司, 原 基, 佐藤芳幸, 福本倫久: Ni-5 および 10 at%Al 合金の高温酸化に及ぼす微量 NaCl 蒸気の影響, 日本金属学会 2013 年春期 (152 回), 東京, 2013 年 3 月 27 日~29 日 (講演概要集 p. 484)
- 30) 2. 田端一輝, 藤井永人, 佐藤菜花, 原 基: Hf 含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性, 日本素材物性学会平成 25 年度 (第 23 回) 年会, 秋田, 2013 年 6 月 27 日 (講演要旨集 p. 29)
- 31) 3. 田端一輝, 藤井永人, 佐藤菜花, 原 基: Hf の含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性, 日本金属学会 2013 年秋期 (153 回), 金沢, 2013 年 9 月 17 日~19 日 (講演概要集 p. 648)
- 32) 4. 福本倫久, 横堀亜衣, 原 基: 熔融塩を媒体とした Al と Hf の同時電析に及ぼす温度の影響, 日本金属学会 2013 年秋期 (153 回), 金沢, 2013 年 9 月 17 日~19 日 (講演概要集 p. 649)

- 33) 5. 山下拓宏, 原 基, 福本倫久: 電析法による Ni-5mass%Cr 合金への Ni-Al-Pt 合金コーティングの作製と耐サイクル酸化性, 日本金属学会 2013 年秋期 (153 回), 金沢, 2013 年 9 月 17 日~19 日 (講演概要集 p. 651)
- 34) 6. 金児紘征, 中川時子, 福本倫久, 原 基: NaCl-H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 溶液中における SA533B/インコネルのガルバニック腐食の形態, 日本金属学会 2013 年秋期 (153 回), 金沢, 2013 年 9 月 17 日~19 日 (講演概要集 p. 675)
- 35) K. Tabata, H. Fujii, N. Sato and M. Hara: Preparation of Ni-Aluminide Surface Layer Containing Hafnium at Different Depth by Molten Salt Electrodeposition and Cyclic Oxidation Resistance, Proceedings of the 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, (2013) p. 390-394.
- 36) 2. Y. Sato, K. Sugawara, and M. Hara: High Temperature Oxidation of Ni-5Al and 10 at%Al Alloys in Air with A Trace Amount of NaCl Vapor, Proceedings of the 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, (2013) p. 398-401.
- 37) Hiroki Takahashi, Yoshihide Kametani, Masanao Sagihara, and Masami Taguchi: Hydrogen oxidation activity of Pt oxide catalyst in the presence of carbon monoxide, ICMR2013 (2013. 11. 20-22, Akita, Japan). (一般講演, 国際会議).
- 38) Masami Taguchi, Hiroki Takahashi, Masaya Nagai, Kazunari Suzuki, and Rie Sato: Creep resistance and oxygen evolution overpotential of Pb-based insoluble anode prepared by powder rolling method, ICMR2013 (2013. 11. 20-22, Akita, Japan). (一般講演, 国際会議).
- 39) 高橋弘樹, 鷺原正直, 亀谷理秀, 田口正美: Pt 酸化物アノード触媒のアルカリ溶液中におけるエタノール酸化活性, 第 112 回触媒討論会 (2013. 9. 18-20, 秋田). (一般講演, 国内会議).
- 40) 亀谷理秀, 高橋弘樹, 高橋知也, 田口正美: Pt 酸化物の CO 共存下での H₂酸化触媒活性, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会 (2013. 9. 17-19, 金沢). (一般講演, 国内会議).
- 41) 鷺原正直, 高橋弘樹, 高橋知也, 田口正美: 電気化学還元された Pt 酸化物のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性 (2013. 9. 17-19, 金沢). (一般講演, 国内会議).
- 42) 永井雅也, 高橋弘樹, 田口正美, 鈴木一成, 佐藤理恵: 酸化物触媒を分散させた Zn 電解採取用 Pb 基粉末圧延アノードの酸素過電圧. 資源・素材 2013 (2013. 9. 3-5, 札幌). (一般講演, 国内会議).

- 43) 永井雅也, 高橋弘樹, 田口正美: 酸化物触媒を分散させた Pb 基粉末圧延アノードの酸素過電圧, 平成 25 年度日本素材物性学会 (2013. 6. 27, 秋田). (一般講演, 国内会議).
- 44) 亀谷理秀, 高橋弘樹, 田口正美: 電気化学還元された Pt 酸化物触媒の CO 共存下における H₂酸化特性(2013. 6. 27, 秋田). (一般講演, 国内会議).
- 45) 鷺原正直, 高橋弘樹, 田口正美: Pt 酸化物触媒のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性 (2013. 6. 27, 秋田). (一般講演, 国内会議).
- 46) K. Mishima and N. Mishima, A Study on Consumers' Behaviors at End-of-life stages of small-sized EEE, Proceedings of Ecodesign2013, Jeju, Korea, Dec. 2013.
- 47) K. Mishima and N. Mishima, A Basic Study on the Effectiveness of Counterplans to Promote Take-back of Mobile Phones, Proceedings of CIRP/LCE2013, Singapore, April 2013.
- 48) Han, B., Kotake, N., Altansukh, B., Haga, K., Hosoi, A., Takasaki, Y. and Shibayama, A. (2013) : Comparison of beaker leaching and high-temperature and high-pressure acid leaching of PCBs for valuable metals recovery, *Proceedings of International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2013, Zhangjiajie, China)*, p. 426-9. (2013. 11)
- 49) Haga, K. and Shibayama, A. (2013) : Investigation of Chlorination-Volatilization Behavior of Valuable Metals in Jewelry Grinding Sludge, *Proceedings of International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2013, Zhangjiajie, China)*, p.950-3. (2013. 11)
- 50) Nyamdelger, S., Burmaa, G. and Altansukh, B. (2013) : Chemical-Technological properties of Silver-lead ore, *Proceedings of International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013, Akita, Japan)*, p.193-6. (2013. 11)
- 51) Haga, K., Bessho, M., Muniyappan, R. and Shibayama, A. (2013) : A Study of Enrichment Process of Rare Earth Elements from Tamagawa Hot Spring Water, *Proceedings of International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013, Akita, Japan)*, p.196-202. (2013. 11)
- 52) Han, B., Altansukh, B., Haga, K., Stevanovic, Z., Radojka, J., Marcovic., R., Avramovic, L., Obradovic, L., Takasaki, T., Masuda., N., Ishiyama, D. and Shibayama, A. (2013) : Investigation of the Cu concentration process from tailings flotation, *Proceedings of International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013, Akita, Japan)*, p.203-8.

- (2013.11)
- 53) Nishioka, K., Haga, K., Altansukh, B. and Shibayama, A. (2013) : Floatability and bubble behavior in seawater flotation for the recovering copper mineral, *Proceedings of International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013, Akita, Japan)*, p.209-14. (2013.11)
- 54) Altansukh, B., Burmaa, G., Nyamdelger, S., Ariunbolor, N., Shibayama, A. and Haga, K. (2013) : Sequential process of leaching and sorption for recovery of gold from its flotation concentrate, *Proceedings of International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013, Akita, Japan)*, p.230-4. (2013.11)
- 55) Shibayama, A., Altansukh, B., Haga, K. (2013): Investigation of tennantite/tetradrite treatment process by alkaline leaching and precipitation, *Proceedings of Copper 2013 (Santiago, Chile)*, p. 55-65. (2013.12)
- 56) 西岡 昂祐, 佐藤 瞳, 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : 銅鉱物の回収を目的とした浮選プロセスにおける海水成分の影響, 資源素材学会春季大会講演要旨集 2013 年, p.143-4 (2013.3)
- 57) 芳賀 一寿, 池田 春美, 柴山 敦 (2013) : Enargite と Chalcopyrite の浮遊挙動と分離条件の最適化, 資源素材学会春季大会講演要旨集 2013 年, p.145-6 (2013.3)
- 58) 佐々木 裕, 高崎 康志, 柴山 敦, 芳賀 一寿, 細井 明, 佐藤 理恵, 鈴木 一成, 愛知 太郎 (2013) : 亜鉛電解採取用 Pb 合金アノードの酸化皮膜形成に及び巢断続通電と電解液中 Mn の影響, 資源・素材学会東北支部平成 25 年度春季大会講演要旨集, p.75 (2013.5)
- 59) 西岡 昂祐, 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : 銅鉱物の浮選分離に及ぼす海水成分の影響, 資源・素材学会東北支部平成 25 年度春季大会講演要旨集, p.76 (2013.6)
- 60) 芳賀 一寿, 別所 昌彦, 柴山 敦 (2013) : 各種吸着材を用いた玉川温泉水からのレアアース濃縮法の検討, 日本素材物性学会平成 25 年度 (第 23 回) 年会講演要旨集, p.11-2 (2013.6)
- 61) 別所 昌彦, 芳賀 一寿, 上野 聡, 柴山 敦 (2013) : 高分子ハイドロゲルシートを用いた希薄溶液からのレアアース濃縮, 日本素材物性学会平成 25 年度 (第 23 回) 年会講演要旨集, p.13-4 (2013.6)
- 62) 韓 百歳, 芳賀 一寿, バトナサン アルタンズック, 高崎 康志, 柴山 敦 (2013) : 高温・高圧浸出方による選鉱尾鉱からの Cu 浸出条件の検討, 日本素材物性学会平成 25 年度 (第 23 回) 年会講演要旨集, p.19-20 (2013.6)

- 63) 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : 選鉱・湿式分離技術を用いたヒ素含有銅鉱石処理に関する研究と現状, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 303-6 (2013. 9)
- 64) Rajiv Gandhi, M., Yamada, M., Kondo, Y., Haga, K., Shibayama, A. and Hamada, F (2013): Synthesis, characterization and Pd(II) ions extraction capabilities of p-tert-butyl dimethyl(thiocarbamoyl) thiocalix[n]arenes, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 383-4 (2013. 9)
- 65) 柴山 敦 (2013) : 秋田大学における資源学教育と人材育成へのチャレンジ, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 425-6 (2013. 9)
- 66) 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : アルカリ浸出-沈殿処理による四面銅鉱処理プロセスの検討, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 537-8 (2013. 9)
- 67) 西岡 昂祐, 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : 海水を用いた動鉱物の浮選分離に関する基礎的研究, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 539-40 (2013. 9)
- 68) 佐々木 裕, 高崎 康志, 柴山 敦, 芳賀 一寿, 細井 明, 佐藤 理恵, 鈴木 一成, 愛知 太郎 (2013) : 亜鉛電解採取における電流密度変化が Pb-Ag 合金の腐食に与える影響, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 597 (2013. 9)
- 69) 韓 百歳, バトナサン アルタンスック, 芳賀 一寿, 柴山 敦 (2013) : 浮選及び加圧浸出を用いた浮選尾鉱からの Cu 回収プロセスの検討, 資源・素材 2013 (札幌) 講演資料, p. 635 (2013. 9)
- 70) 黒沢 基成, 加賀谷 史, 林 滋生: 「電気泳動堆積法による天然ゼオライト膜の作製 —シロキサンポリマー添加の影響—」, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 長岡グランドホテル, 2013 年 10 月 24 日~25 日
- 71) 林 滋生, 黒沢 基成, 加賀谷 史: 「天然ゼオライト微粉末の電気泳動堆積に及ぼすシロキサンポリマーのバインダー効果」, 日本セラミックス協会年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2014 年 3 月 17 日~19 日
- 72) 動電現象を用いた塩害土壌からの除塩に関する研究, 鈴木雅史・千葉達也・カビールムハムドゥル・吉村 昇, 電気学会全国大会, 4-210, 2013
- 73) 動電処理用イオン吸着性電極の開発, 高橋宏太郎, カビールムハムドゥル, 鈴木雅史, 静電気学会全国大会, 10pA-8, 2013
- 74) Fumio Hamada, Manabu Yamada, Collaborative Conference on Crystal Growth (Cancun, Mexico, 6.10-13, 2013) p71-72
- 75) Fumio Hamada, Munkhtuya Ulzii, Shino Takagi, Manabu Yamada and Yoshihiko Kondo, 7th Asian Cyclodextrin Conference, (Bangkok, Thailand, 11.27-11.29, 2013) IL-11, p-26.
- 76) Fumio Hamada, Manabu Yamada International Conference on Materials and Characterization Techniques 2014 (ICMCT 2014) (March 10-12, 2014, VIT University, Vellore, India).

- 77) Fumio Hamada, Manabu Yamada, Ryo Kanazawa, 12th International Conference on Calixarene(Calix2013) (St. John' s NL, Canada, 7.14-17, 2013) p33.
- 78) Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, 12th International Conference on Calixarene(Calix2013) (St. John' s NL, Canada, 7.14-17, 2013) p75.
- 79) Takashi Kimuro, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, Fumio Hamada, 12th International Conference on Calixarene(Calix2013) (St. John' s NL, Canada, 7.14-17, 2013) p79.
- 80) Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada and Fumio Hamada, 12th International Conference on Calixarene(Calix2013) (St. John' s NL, Canada, 7.14-17, 2013) p85.
- 81) Manabu Yamada, Ryo Kanazawa, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, (Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013) p357-362.
- 82) Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada and Fumio Hamada, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, (Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013) p365-368.
- 83) Takashi Kimuro, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, (Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013) p369-374.
- 84) Munkhtuya Ulzii, Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada and Fumio Hamada, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, (Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013) p375-379.
- 85) Muniyappan Rajiv Gandhi, Sankaran Meenakshi, Manabu Yamada and Fumio Hamada, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, (Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013) p380-385.
- 86) Fumio Hamada, Munkhtuya Ulzii, Kunda Uma Maheswara Rao, Manabu Yamada and Yoshihiko Kondo, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, (Sendai, Japan, 11.28-30, 2013) p149.
- 87) 山田 学・深田伸哉・近藤良彦・濱田文男、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム(HGCS2013) (2013 年 5 月 25~26 日、和歌山大学) p. 59
- 88) 高木思野・濱田文男・近藤良彦・山田 学・松田智紗、日本素材物性学会平成 25 年度(第 23 回)年会 (2013 年 6 月 27 日、秋田ビューホテル)、p. 7-8
- 89) 木室 岳・山田 学・近藤良彦・濱田文男、日本素材物性学会平成 25 年度(第 23 回)年会 (2013 年 6 月 27 日、秋田ビューホテル)、p. 9-10

- 90) Rajiv Gandhi, M., Yamada, M., Kondo, Y., Haga, K., Shibayamada, A., Hamada, F., 資源・素材 (札幌) 2013 年 9 月 3~5 日、北海道大学)、p. 383-384
- 91) 近藤良彦・高木思野・山田 学・濱田文男、第 30 回シクロデキストリンシンポジウム (2013 年 9 月 12~13 日、くまもと県民交流館パレア) p. 116-117
- 92) 高木思野・濱田文男・山田 学・近藤良彦・松田智紗、第 30 回シクロデキストリンシンポジウム (2013 年 9 月 12~13 日、くまもと県民交流館パレア)p. 178-179
- 93) 胡 野天・山田 学・ムニヤパンラジブガンジー・近藤良彦・柴山 敦・濱田文男、第 48 回秋田化学技術協会研究技術発表会 (2014 年 3 月 4 日、秋田大学) p. 383-384
- 94) S. Yoshimura, Y. Sugawara, J. Lu, and H. Saito, “Low-temperature fabrication of BiFeO₃ based multiferroic thin films with (111) orientation by sputtering deposition process with VHF plasma irradiation”, The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2013), Taichung, Taiwan, July 21-25, 2013 (一般講演・国際)
- 95) 吉村 哲, 菅原祐輔, 芦 佳, 江川元太, 木下幸則, 齊藤 準: 「(111)配向高品位 BiFeO₃ 系マルチフェロイック薄膜の低温形成 □スパッタリング成膜中における VHF プラズマ照射の効果□」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 北海道大学, 2013 年 9 月 3 日~6 日 (一般講演・国内)
- 96) 木下幸則, 江川元太, 吉村 哲, 齊藤 準: 「交番磁気力顕微鏡を用いた探針磁化励磁による高周波磁場計測」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 北海道大学, 2013 年 9 月 3 日~6 日 (一般講演・国内)
- 97) 木下幸則, 江川元太, 吉村 哲, 野村 光, 中谷亮一, 齊藤 準: 「交番磁気力顕微鏡を用いた磁場の絶対値計測法の提案」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 北海道大学, 2013 年 9 月 3 日~6 日 (一般講演・国内)
- 98) Kinoshita Yukinori, Egawa Genta, Yoshimura Satoru, Saito Hitoshi, “Alternating magnetic force microscopy: high-frequency magnetic field measurement by excitation of soft magnetic tip.”, 58th MMM Conference, Denver, Colorado, November 4-8, 2013 (一般講演・国際)
- 99) S. Yoshimura, Y. Sugawara, J. Lu, G. Egawa, Y. Kinoshita and H. Saito, “Low-temperature fabrication of BiFeO₃ based multiferroic thin films with (111) orientation and formation of composite ferromagnetic and ferroelectric domain structure by local electric field.”, 58th MMM Conference, Denver, Colorado, November 4-8, 2013 (一般講演・国際)
- 100) F. Zheng, S. Yasui, G. Egawa, Y. Kinoshita, S. Yoshimura, and H. Saito, “Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip and its application to AC magnetic field imaging of perpendicular magnetic writing head by

- alternating magnetic force microscopy (A-MFM) ” , 7th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR 2013 AKITA), November 20-22, 2013 (一般講演・国際)
- 101) H. Saito, “Development of alternating magnetic force microscopy and its application to advanced magnetic materials and devices” , 2nd International Powder Metallurgy and Advanced Materials Conference, Shanghai, China, December 6-8, 2013 (招待講演・国際)
- 102) S. Yoshimura, Y. Sugawara, J. Lu, G. Egawa, Y. Kinoshita, H. Saito, “Low-temperature fabrication of BiFeO₃ based multiferroic thin films with (111) orientation and its local magnetization reversal by electric field from conductive tip” , 2nd International Powder Metallurgy and Advanced Materials Conference, Shanghai, China, December 6-8, 2013 (招待講演・国際)
- 103) 吉村 哲, 菅原祐輔, 芦 佳, 江川元太, 木下幸則, 齊藤 準:「(111)配向 BiFeO₃系マルチフェロイック薄膜の低温形成と局所電界印加による強磁性・強誘電ドメイン誘起」, Bi系マルチフェロイクス研究会, 東北大学, 2014年1月6日(一般講演・国内)
- 104) 齊藤 準:「交番力顕微鏡を用いた(Bi_{0.6}Ba_{0.4})FeO₃マルチフェロイック薄膜の電場・磁場の同時イメージング」第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014年3月17日~20日(一般講演・国内)
- 105) イオン液体塩橋を備えた新型 pH 電極による環境試料測定と従来型 pH 電極による測定値の比較検討 B200 小川 信明・飯渕 雄太・藤原 一彦・芝田 学・野村 聡 第73回分析化学討論会(北海道大学函館キャンパス)
- 106) 局在表面プラズモン共鳴センサに利用する金ナノ粒子固定化表面状態の詳細検討 藤原 一彦・田中 未都・小川 信明 D2001 第73回分析化学討論会(北海道大学函館キャンパス)
- 107) 有機結晶の相転移のテラヘルツ分光 丹野 剛紀・勝亦 いくみ・藤原 一彦・小川 信明 F1019 第73回分析化学討論会(北海道大学函館キャンパス)
- 108) オキシ塩化ジルコニウム水溶液中のジルコニウム化学種の構造へのエージング条件の影響 高崎 史進・藤原 一彦・中島 靖・西川 拓・小川 信明 J1003 日本分析化学会第62年会(近畿大学東大阪キャンパス)
- 109) ゲル濾過クロマトグラフィーによるタンパク質結合金ナノ粒子分離法の開発 岩崎 史始・藤原 一彦・小川 信明 D2001 日本分析化学会第62年会(近畿大学東大阪キャンパス)
- 110) ペプチド被覆金ナノ粒子の細胞毒性の検討 永野 友貴・藤原 一彦・小川 信明 Y1159 日本分析化学会第62年会(近畿大学東大阪キャンパス)

- 111) 細胞内に導入したペプチド修飾金ナノ粒子の存在状態の解析 小田島 拓哉・日登 圭宣・藤原 一彦・小川 信明 Y1156 日本分析化学会第 62 年会 (近畿大学東大阪キャンパス)
- 112) “Purification of a Protein-Modified Gold Nanoparticle by Gel Permeation Chromatography” Hideaki Iwasaki, Kazuhiko Fujiwara and Nobuaki Ogawa International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2P010 (東北大学川内キャンパス).
- 113) ” Effect of a Chemical Functionalization for Cytotoxicity of Gold Nanoparticle” Yuki Nagano, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2P011 (東北大学川内キャンパス)
- 114) “Introduction of a Peptide Functionalized Gold Nanoparticles into a Biological Cell Probed by Confocal Light Scattering Microscopy” Takuya Odashima, Yoshinobu Hinobori, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2P012 (東北大学川内キャンパス)
- 115) “Localized Surface Plasmon Resonance Sensor with Light Scattering Detection for Label-free Biomolecule Sensing” Kazuhiko Fujiwara International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28D6 (東北大学川内キャンパス)

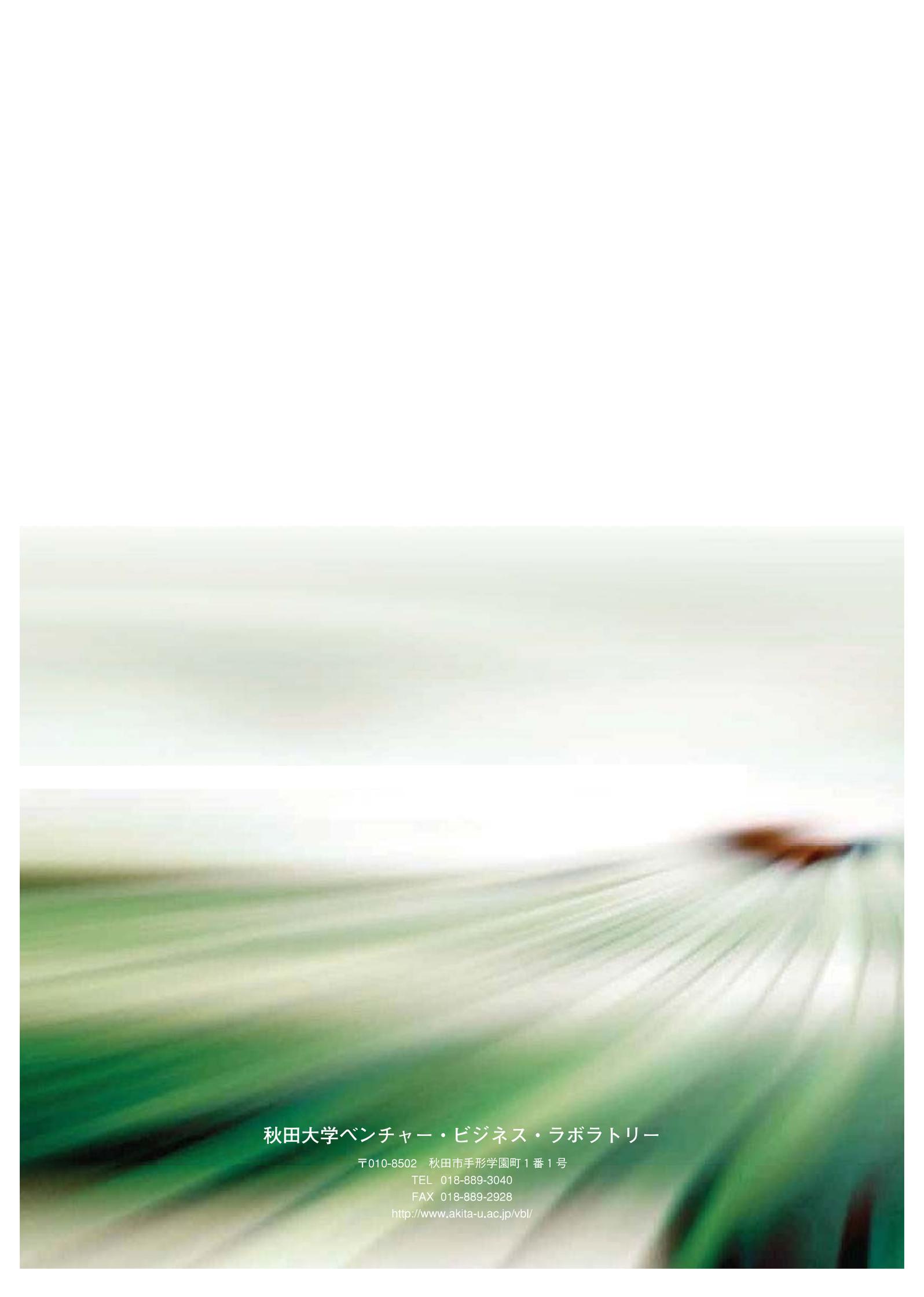
7. 秋田大学 VBL の平成 25 年度の活動実績報告

7. 1. 平成 25 年度の地域貢献・社会貢献(地域コンソーシアムへの参加等)

1. 真空成膜研究会
2. 「グローバル&イノベーション人材創生コンソーシアムあきた」理事, アドバナー教員
3. 秋田大学イノベーション創出総合研究機構「民俗芸能情報技術研究所」の設置(所長)
4. 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構「海底熱水鉱床開発委員会 選鉱・製錬技術ワーキンググループ」委員
5. 一般財団法人海外産業人材育成協会東京研修センター 「選鉱概論(ミャンマー研修・ラオス研修)」 非常勤講師
6. 秋田県「レアメタル等リサイクル資源特区地域協議会」委員
7. 一般財団法人国際資源開発研修センター 平成 25 年度「JICA 集団研修」講師
8. (一財)国際資源開発研修センター 平成 25 年度「資源開発研修(第 6 期)」講師
9. 特定非営利活動法人「秋田土壌浄化コンソーシアム」副理事長
10. 東京大学大学院工学系研究科 非常勤講師
11. 近藤良彦、第 14 回産学イブニングサロン(2013 年 5 月 23 日、秋田大学)
12. 近藤良彦、産学活性化テクノセミナー(秋田県北部テクノプラザ)(2014 年 2 月 26 日、プラザ杉の子)
13. 土壌コンソーシアム

7. 3. 平成25年度の受賞等

1. 長谷川崇, 平成 25 年 6 月 27 日 日本素材物性学会 優秀論文発表賞 (L10 型 FePt 規則合金薄膜における Fe, Pt サイトの 3d-5d 遷移金属置換に伴う非磁性相の安定化)
2. 長谷川崇, 平成 25 年 7 月 10 日 秋田大学大学院工学資源学研究科 学術支援基金研究費採択 (FePt 系規則合金の強磁性 - 常磁性相変化を誘起するイオン照射型フラット・パターンニング法によるビット・パターンド・メディアの開発)
3. (社)日本化学会東北支部平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議(International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan) 優秀ポスター賞, “Acid-base properties of organic-inorganic composite synthesized from HLaNb_2O_7 and quaternary ammonium salt”, Kazuya Saito, 仙台, 2013 年 9 月 30 日.
4. 資源・素材学会 若手ポスター賞 (平成 25 年 9 月 4 日) 韓百歳, バトナサン アルタンスック、芳賀一寿、柴山敦「浮選および加圧酸浸出を用いた浮選尾鉱からの Cu 回収プロセスの検討」
5. 環境資源工学会 優秀ポスター賞 (平成 25 年 10 月 24 日) 芳賀一寿, 柴山敦「浮選法を用いた砒素含有銅鉱石処理と分離メカニズムの検討」
6. 国際賞 (日本素材物性学会) 小川信明
7. 優秀ポスター賞 International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, (東北大学川内キャンパス) 岩崎 史始
8. 濱田文男 秋田市文化章 (平成 25 年)
9. 山田 学 ICMR 優秀ポスター賞
10. The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2013) : Best Poster Award (第 3 回 先端磁性材料と応用に関する国際シンポジウム: 優秀ポスター発表賞) (平成 25 年 7 月 23 日) 「Low-temperature fabrication of BiFeO_3 based multiferroic thin films with (111) orientation by sputtering deposition process with VHF plasma irradiation」 Taichung, Taiwan



秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

〒010-8502 秋田市手形学園町1番1号

TEL 018-889-3040

FAX 018-889-2928

<http://www.akita-u.ac.jp/vbl/>