

水曜會誌

第24卷 第6号

目 次

大会記念講演

京大・金属で学んだこと、米国大学と比較して	恩賀 伸二	703
エネルギー供給と経済成長	山本 隆三	710

談話室

私が経験したトンネル工事とこれからの研究課題	小林 寛明	717
放射光光電子分光によるMOSFETゲートスタック構造の界面電子状態解析	豊田 智史	722
低温液相合成に基づくプロトン伝導性電解質の開発	畑田 直行	727
有機分子集合体および金属酸化物ナノ構造体の設計と光電変換素子への応用	佐川 尚	733
石油工学におけるナノジオサイエンスの適用	梁 云峰	737

研究速報	743
------------	-----

会 報	767
-----------	-----

卒業者名簿	786
-------------	-----

会 則	799
-----------	-----

平成25年10月31日発行

京 都 大 学

水 曜 会

平成二十五年 水曜会大会



大会記念講演

京大・金属で学んだこと，米国大学と比較して

恩 賀 伸 二*

Looking back upon exciting Kyoto University metallurgical curriculums which we learned, with special emphasis of comparisons to some of Universities in United States.

by Shinji ONGA

1. はじめに

金属・材料の技術分野と産業との関わりを示す言葉として、「鉄は国家なり」や、「半導体は産業の米」等は、勿論、今も真実を言い当てているでしょう。この技術分野の1民間人として、限られた期間で、しかも限られた地域での経験や感想ですが、この分野への思いを「京大・金属で学んだこと，米国大学と比較して」と題して書いてみます。本当に今にして思えば、身の程知らずで、掲題の様に大変高邁な題名を付けてしまったと悔やんでいます。いずれにしても、金属・材料分野の特異な魅力、それでいて悩ましい分野、奥深さ、だけど面白い分野であることを、学生達の気持ち、学生達の迷い、それでも続けたいという学生達の言葉を借りながら、私自身の思いを綴ってみたいと思います。

2. 経歴と経緯

少し都合上、自身の経歴と本稿への経緯を簡単に述べます。昭和46年に京都大学工学部冶金工学科を卒業し、昭和48年同修士課程を終えて、神奈川県川崎市にある、(株)東芝研究開発センターに入社しました。入社以来、学習院大学理学部と共同でMOSトランジスターの歪みと伝導現象との関連を、極低温と磁場を利用して実験し解析を進め、昭和63年、同大学から理学博士を頂きました。また当時、東芝研究開発センターは通産省工業技術院からの委託研究を受け「3次元積層集積化技術開発」の作業を進めており、私は、兼務として、(財)新機能素子研究開発協会の総合調査委員を数年間務めました。平成13年東芝研究開発センターを退職、兼務として引続き同研究開発セン

ターに一室がある東芝リサーチコンサルティング(株)に所属しました。そして平成24年9月に退職し、現在はBioinformatics, Bioimaging, BioCAD分野の数学・材料・物理に関心を持ちながら勉強中です。

(株)東芝入社から退職までの約40年の間に、昭和53年には1年間、オハイオ州ClevelandのCase Western Reserve大学(図1)に留学しました。金属・材料を卒業して電機業界に就職した者として、一度は電子工学をしっかり大学で勉強したい、電気電子の「文化」もどんなものか知りたい、材料分野の様に原理を掘下げて行くのとは一味異なる分野も知りたい、そんな気持ちを抱いて留学しました。現地ではGraduate assistantshipとして



図1 オハイオ州ClevelandにあるCase Western Reserve大学。

*元東芝研究開発センター／東芝リサーチ・コンサルティング



図2 カリフォルニア州 Palo Alto にある Stanford 大学での1風景 (人物は筆者)。

月々若干の給金も頂きながら、修士コースで電磁気学、固体物理等を学生に混じって勉強し単位取得しました。非母国語としての英語の授業もとり単位取得しました。

一方、平成6年カリフォルニア州にある Stanford 大学(図2)の Center for Integrated Systems (略称CIS) から、私達に、半導体 LSI の CAD 技術及び原理計算に関する共同研究の申し出があり、(株)東芝研究開発センター内の多くの部門と吟味した結果、会社として申し出を受け、結局私が赴くことになり、平成7年から平成22年まで、当社従業員の身分はそのままで、Visiting lecturer 或いは、Visiting scholar として参画しました。ただ、参画までの準備作業としては、勿論我々は1私企業ですので、(1)参画までの当社側の知的財産の明確化、(2)参画中の知的財産の帰属等の契約文案の作成でした。これらを経て大学側と契約を交わし参画することになりました。期間中は、例えばほぼ1年間滞在して、1ヶ月程度帰国したり、また半年滞在して1ヶ月程度帰国すると言う状況をずっと繰り返していました。また一時期、滞在中に CAD ソフト開発会社の TMA 社(現 Synopsys 社に吸収)と現地で共同開発に参加しました。

本稿では、先端技術を目指す材料分野の現地学生の悩み・意気込み、それでも続けたいと言うこれらの領域の魅力、彼らの言葉を交えながら技術論と並行して書いてみたいと思います。とくに材料分野の特殊性でしょうか、電気・電子分野とはやはり大きく異なるのかも知れませんが、材料分野の奥深さや特殊性を教えてください。当時の京大金属の先生への感謝の念を含めて書いてゆきたいと思います。

3. 京大金属で学んだこと

まず京大在学当時、授業をして下さった先生のお名前をここに書きます。いまでもしっかり覚えています。村上

陽太郎先生は、背の高い非常にダンディーな先生で、金属組織学を教わりました。足立正雄先生からも金属組織学を、そして中村陽二先生からは金属物理を、またいつもニコニコされていた高村仁一先生からは転位論を教わりました。いまでも覚えているのは、高村先生が、当時パワーポイントもまだ無い時ですが、多分アルミかその合金だった様に思いますが、授業で movie で「その場観察」で転位が応力を受けて生成してゆく状況を見せてくださったのを覚えています。フランクリード源から、転位が押されてゆく不思議を教えてくださいました。この衝撃はずっと後々何度か頭の中に出てきました。

また盛利貞先生からは鉄精錬や活量のお話を授業で教えてくださいましたのをしっかり覚えています。ヘンリーの法則、ラウールの法則等です。これらは当時の大学院入試にも出題されたのを覚えています。私は答案で苦戦したのでしっかり覚えています。森田志郎先生からは鑄鉄です、そして、森山徐一郎先生からは非鉄金属、特に銅精錬について習いました。

田村今男先生からはスピノーダル分解の面白さを教えてくださいました。水野政夫先生からは溶接工学、とくに実験では水素の分離挙動などを教えてくださいました。近藤良夫先生は、反応速度論および信頼性、診断等です。全く私には当時、本当に難しく、あまり理解できなかったのですが、この分野の必要性が、あとで、じわじわと感じると同時に、統計学について米国で勉強するときに、違和感無く入れたのを覚えています。また倉知三夫先生からは電気冶金を教わりました。いつもいつも熱っぽく電解液中での反応/析出の面白さを教えてくださいました。

さらに私としては記憶にあるし、あとあと、米国大学にいたとき、何かの折に頭に出てくるのが、工業数学です。当時、確か大学本部の敷地内で木造の大きな建物でそこで大きな黒板に端から端までどンドン書いてゆかれるので必死でノートに書き取ったのを覚えています。殆ど理解も出来ないままに、Lagrangian 等もノートしました。それが結局分子動力学や ab-initio を自分で1から作ってゆく必要段階になって始めて、あの時、教えて頂いたものなのだと思います。量子力学特論も同じく、単について行くだけで精一杯でしたが、それが、結局あとで必須の道具の1つとして、使いこなさなければならぬとは、当時、思いもよらなかったことです。

当時は材料分野の広さと言うか、科目というか、それらが余りにも多くて広くて戸惑いの連続でしたが、ある意味、米国で材料系学科の学生と議論していて、改めて、自分の当時に思い出したりしました。これは材料分野の特殊性、あるいは「文化」かも知れません。一民間企業人の域を超えた言葉でお叱りを受けることと思いますが順次書いて見ます。

4. 研究開発/教育現場でのニーズと技術開発

まず早速ちょっと技術論めいたことを書いて見ます。半導体 LSI 現場から教育現場へ、或いは企業現場内での対処も同じですが、ニーズや依頼事項を順不同でほんの一部を書いてみます。

- (1) TEM (透過電子顕微鏡) 像, CBED (収束電子回折) 写真を分析したいが、これらの分野はとりわけ特別なスキルや費用がかかる。ツールとしての市販もあるし、ダウンロードもできる。でも分析分野の者だけでなく、デバイス研究者や現場技術者にも的確にしかも定量的に議論できるツール環境を構築し、迅速にフィードバックできるように出来ないか？
- (2) EELS (電子エネルギー損失分光法), XPS (X 線光電子分光法), EXAFS (広域 X 線吸収微細構造), Raman (ラマン分光) 等の測定データを誰でも深く定量的に理解でき、材料・工程に迅速にフィードバックできる技術環境が作れないか？企業内での特殊技術の伝承にも活用したい。
- (3) 例えば 10 nm 平方程度の MOS (Metal Oxide Semiconductor) 素子の閾値電圧のばらつきを、不純物の原子レベルでの不随意分布等も入れて定量的に予測し信頼性議論と結びつけられないか？
- (4) 誘電体薄膜 (Al₂O₃, HfO₂, TiO₂等) 内の結晶欠陥とトンネル電流の関連、強誘電体膜 PZT (チタン酸ジルコン酸鉛), STO (チタン酸ストロンチウム) 等の挙動を ab-initio (第一原理, 非経験的) 計算に基づいて予測し、材料設計へのコンセプトを抽出したい。
- (5) ナノ粒子を新しいメモリに使いたいが、もう少しナノ粒子そのものの挙動を知りたいが何かツールは、ないだろうか？
- (6) 有機材料を含む微細トランジスタやナノチューブの可能性を調べているが莫大な費用と時間がかかる。それで ab-initio ツールを用いしかも電流を流せる状態

で特性を予測したい。

これらはほんの一部ですが内容は非常に多岐にわたることが分かります。製造技術から物理, 数学, 第一原理に関わるものまであり、また、これらの要項事項に対応するためには、道具としての数学・物理・化学の勉強や準備作業が極めて膨大です。また別の角度から見れば、いずれの分野も専門化され深い知識や経験が必要である。しかも、現在の製品・部品開発は多くの分野をまたがった技術と理解が必須である。多くの技術者と迅速に的確に議論することこそ望まれている状況です。これらの「支援」になるツールが、どうしても必要なのが企業の現状です。

それで、大学でも企業でも同じですが、作業の着手から解決までの手順を模式化したのが図3です。まず、現場からのニーズ、即ち、転位のきっかけに関するもの、工程の最適化、素子の構造も含めた設計予測、ばらつきとその数学に関するもの等があります。

それを、回り道ですが、(2)にあるように、一旦、問題の落としこみ、すなわち、アルゴリズム開発、計算ツール開発です。必要に応じて、この様に計算を進めます。そこから、現象の背後にある「真実」を把握して、予測に基づいて、実証実験、権利化等を進めます。このとき、例えば提案やアルゴリズムの特許化も行います。ニーズへの Output として工程等提案を返します。

ところで、ちょっと話が飛びますが、ここで、Stanford 大学の Center for Integrated Systems という研究施設の概要 (図4) を書きます。この施設は1985年に出来たものです。当時から Computer 学科、化学工学科、電子工学科、材料工学科、機械工学科 (mechanical) 等の下に、所長、契約担当、以下30数名の教授と、大体いつも約100名のマスターコースやドクターコースの学生がいます。分野としては LSI 材料、素子、MEMS、ESD (静電破壊)、テレコミュニケーション、CAD 技術、最近では Bioimage, Bioinformatics, 他です。また先生方の構成は、図にもあります様に材料、化学、分析、電気・電子等の部

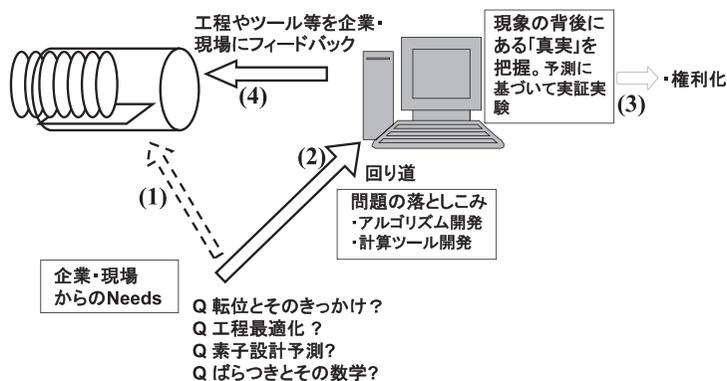


図3 企業・現場のニーズや問題点の解決手順の模式図。

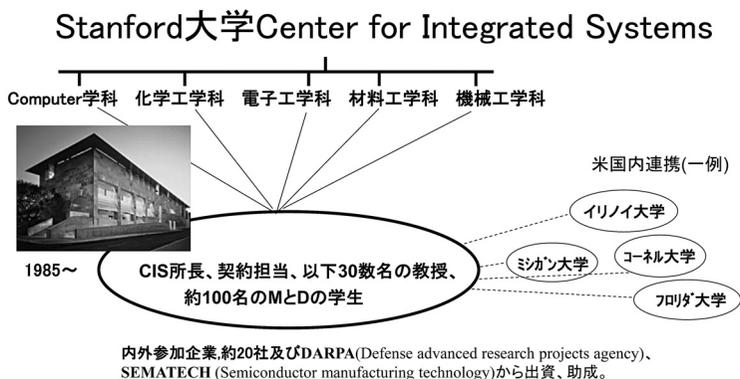


図4 Stanford 大学工学部付属研究所 Center for Integrated Systems (CIS) の構成図。

門と兼務で所属しています。

これに対して、出資といいますが参画企業が常に大体、約20社です。初期は、HP, IBM, Intel, Xerox, Motorola, GE, Philips, 等でした。現在では、1企業1年当たり1口、約1500万円のお金をおさめています。そして、卒業したら学生は、その企業に就職してゆくわけです。企業のみならず、DARPA (Defense advanced research projects agency) や、SEMATECH (Semiconductor manufacturing technology) からも資金が流れています。そして、大学間の連携先として、一例ですが、イリノイ大学、ミシガン大学、コーネル大学、フロリダ大学等です。これらの中で、先ほど記したテーマ等に関して参加企業から奨学金をもらって、先生の指導を受けながらマスターコースの仕事や、ドクターコースの仕事をしながらか委託研究の一部を遂行して行くわけです。またはそのまま卒業とともに企業に就職することも多々あるわけです。

5. 考えるヒントとしてのCAD ツール開発と原理

ところで、いま述べた企業からの要望の1, 2を例にとって、問題解決への作業と学業との関連を見てみたいと思います。作業自体の本質は企業内での活動と全く同一だと思います。転位を例に取りますと、TEM 写真から、単に、これが刃状転位だとか、これは螺旋転位だとかだけでは、情報や議論が少な過ぎます。議論を膨らませるためには、やはり材料系の人物が考えを引っ張って行くしかありません。「このTEM 写真の像は一体何を見たことになるのか」、「写真上に濃淡で映し出されている像は何なのか」、「なぜ、転位が存在する部分から離れた部分は何も映らないのか」等です。この様な発想から、議論がふくらみ解決の糸口が徐々に掴めて来ます。そして試みとしてある種の近似に基づけば、歪み場中で透過電子線に強弱が生じるはず、それならば、刃状と螺旋の違いも明確になるであろう。さらに、Two-beam 法を用いれば、実際のTEM 写真と計算結果の対比から、Burgers (バーガース)

ベクトルも分かるはず。そうすれば、塑性変形を起こした応力の方向もわかるはず。他の熱工程ツールがあれば、どの工程で誘起されたのかも推定できるはず、, , , と言う具合に進展できるわけです。一般にTEM 観測は、試料作成に時間や費用が大幅にかかるにも拘わらず、読み取り情報が少ないことが往々にしてあります。これらのように、考えるヒントがツールから提供されてくるわけです。XPS でも状況は同じでしょう。

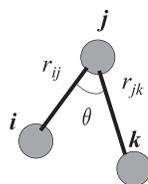
上記の作業過程部分が一番の苦労ですがそれだけに思い入れの詰まった部分になるわけです。即ち、自分の手持ちの技術では往々にして足りるものではなく、厄介な回り道に次々と遭遇するわけです。必要に応じてある場合には、Ewald の原理解、数値計算における原子軌道の表現習得、またはXPS 等の原理解とその物理表現での置き換え等一杯です。

また、上記技術カテゴリと大きく異なるものの一つとして、ばらつき・信頼性の工学があるでしょう。ばらつき・信頼性に関しては先にも触れましたが、京大金属にいたとき近藤先生から授業でその基礎・仕組みを習いました。そのときの宿題で、「身近にあるものを取り上げ、例えばその寸法が、制御されているか否か、検定せよ」と言うのがあったのを覚えています。この時の授業が、後々、大きな展開を経て、また、数学を用いて企業の中や、共同作業先の米国大学で新しい手法を考えるときの躊躇感や恐怖感、不思議と無かったのは、やはり京大・金属で学んだ基本があったからだと思っています。またこのばらつき・信頼性の数学が、結構、違った「文化」とは言え、非常に面白いものであることも知りました。

6. ヒントからフィードバック、権利への事例

6-1 原子分子の1個1個の運動からスペクトル予測や欠陥同定

現象理解には原子・分子一個一個の動きも理解必要になって来ています。分子動力学では、ニュートン力学を原



$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_i} &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} + \frac{\partial V_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \left[\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_i} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \cos \theta_{jk}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{jk}}{\partial x_i} \right) \right) \right] \right\} \\
 -\frac{1}{2} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_j} &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial V_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \left[\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_j} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \cos \theta_{jk}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{jk}}{\partial x_j} \right) \right) \right] \right\} \\
 -\frac{1}{2} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_k} &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial V_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \left[\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_k} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_k} + \sum \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \cos \theta_{jk}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{jk}}{\partial x_k} \right) \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

図5 偏微分式の展開 (一部)

子一個一個の運動に適用して行きます。即ち、「力」は「質量」と「加速度」の積です。少し詳しく見て行くと、着目した原子は、実は多数の周りの原子とポテンシャルを通して釣り合っているわけです。ところでポテンシャルは、即ちエネルギーですが、エネルギーを微分すると力になります。シリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) などの半導体の多くは、ダイヤモンド構造で、共有結合ですので、3体間の力としてあつかえます。たとえば、ポテンシャル V_{ij} を位置 x_i, x_j, x_k で偏微分して力計算の準備をします。図5に示すような偏微分の式です。今、座標 x のみについて示していますが、座標 y さらには座標 z があります。今、ほぼ大きさが一辺100の結晶の挙動を見ることを考えると、原子数は約1万個。これだけの数について、しかも x, y, z の3倍の数についての計算を進めてゆきます。

ところで、上記の話は単体の Si 結晶でしたが、酸化膜 SiO_2 についても考えてみます。 SiO_2 はイオン結合成分が大きく、そのポテンシャルの減衰は距離の逆数に比例するもので、非常にゆるやかでかなり長距離にまで及ぶ厄介者です。これには Ewald 法を使って分解して処理します。また結晶系の点群或いは空間群は Wyckoff の本を調べそれをもとに座標を作ってゆきます。この様に、一つのものを作るのには、多くの原著論文等に遭遇します。大変、手間隙かかるものですが、結構これらの論文との出会い、或いは実行結果の面白い出会いが控えているのです。実行にあたり周期境界を作成し SiO_2 クリストバライトらせん構造の確認しました。

結局これら自分のメモをもとに FORTRAN でコードを作成しました。しかし、学生たちはさらに大きな系を調べたく、初めから C 言語で記述するとともに Open ツールを持ちいて、どんどん面白い結果を出してゆきます。また厳密に色々なアンサンブルを試み、系全体としてのエネルギー、体積、系の温度等を、実時間中での挙動を追跡してゆきました。そして、Extra half 面が挿入された場合や

抜けた場合の原子の平衡位置を可視化したりして、転位周辺の形状を具体的に見て行くことができました。

ここまで進むとさらに色々な知見を、PC の上で導くことができます。その一つは、Si や Ge 等の表面の挙動や、極薄膜の挙動把握です。それから、物質の「寸法」が物質特性に大きく関係することです。もう少し、具体的に見てみます。既に議論してきた様に、Si は共有結合です。しかし表面は手をつなぐ相手が少ないわけです。これを実際に PC 上で運動させて見ると、内部と表面とで大きく挙動がちがいます。PC 上でのシミュレーションだと、いつでも繰り返し繰り返し見ることが出来ます。膜をどんどん薄くしてゆくと、また、異なった挙動が見えます。この様なことが容易に実際の実験に先立って見てゆくことができます。そうすると、新しい提案ができてきたり、問題点の真相をつかめるわけです。こういった中から権利化が生まれてきます。

上記の話は、原理に戻ったツールを構築してのちに、その動作や挙動から、新しい工程や権利化を生む過程を示しましたが、これの逆もあるわけです。即ち、ある種の現象をしっかり理解するために、一旦、原理に戻ってツールを構築したのち、現象の確認とさらにそこから、一層深い新しい工程等を生むこともあります。

図6は、実際に構築した酸化膜 SiO_2 の分子動力学の実行のスナップショットです。大きい球はシリコン、小さい球は酸素です。この様な実行で、計算から動いている原子のモーメントを計算し、それをフーリエ変換して、そこから簡単な仮定に基づき IR (赤外吸収) スペクトル等に直します。酸化膜は半導体 LSI 素子には頻繁に利用するものです。たとえば、もし酸化膜に静水圧が内在する場合と、無い場合と比較すると、スペクトルのピークの位置も形状も異なっています。ピーク位置のシフトのみならず形状そのものもがわかると、実験データの定量的な分析も容易に可能になります。

6-2 数値計算と言うやっかいなもの

ところで，今まで紹介してきた計算手法はいわゆる「粒子」を意識したものです。ほんの少し具体的な事例に入ります。例えば，不純物拡散式や，電磁気などに出てきますポアソン式を考えます。これらを実際の研究開発現場で用いるときは，いろいろな境界条件や，さらには，非常に強い非線形性を持ちますので，一般には解析的には解けない状況です。

それで，例えば図7 (a)に示す様に，立体を格子に分割して，正方メッシュにして，交点のみを代表点として数値的に解きます。しかし，この様な複雑な形状であれば無駄な格子点ができたりします。そうしますと，計算速度やメモリを無駄にすることになります。次に考えられるのが，

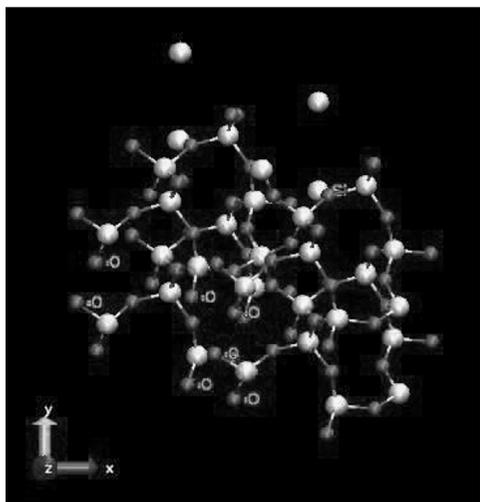


図6 SiO₂の分子動力学の実行のスナップショット

(b)に示す準正方メッシュです。ここでは必要な部分のみを細かくメッシュを切ってゆきます。それでも，もっともって複雑な形状では，(c)に示す様に3角形を組み合わせて4面体を作り，それで，柔軟に対応出来る様になります。種々大きさの異なる4面体で構成埋め尽くし，形状を再現してゆくことが出来ます。

また，一方，さらに発展させて，TEM等写真から，輪郭抽出や立体作成・視覚化技術へも使えます。この輪郭抽出のアルゴリズムはBioinformaticsへも活用できます。これらのアルゴリズムは，いろいろ権利化することも出来るわけです。この様に，計算化学自体が要求に合わせて進化するにつれて，また新しい分野へのかかわりが出てきます。これらも，やはり「材料」分野の醍醐味の一つでしょう。

6-3 権利化手続きと問題点

権利化について少し事例を書いてみます。最近では，日本の大学も，講座に配属された時点で，作業遂行上生まれた特許の帰属や，その将来の権利行使，さらには機密保持に関して，同意文書に署名を求める場合もあるように聞いています。状況は米国でも同様です。

私は図8の円内に少し見える様に作業ノートに毎日の実行，感想，思いついたことをずっと記入しました。それで一番重要なことは米国は先発明主義（当時）ですので，発明したとの事実を示す記述と日付が重要です。それと発明を抱くに至った記述，共同者のサイン等が残されていなければなりません。ノートはそのためのもので，先生たちと議論した経緯も毎日正直に記入しました。

それで，先ほどの転位に戻りますが，例の分子動力学を用いて，現象の説明を，何日も何日も試みていたところ，ある日，教授からヒントが出ました。それから，これをも

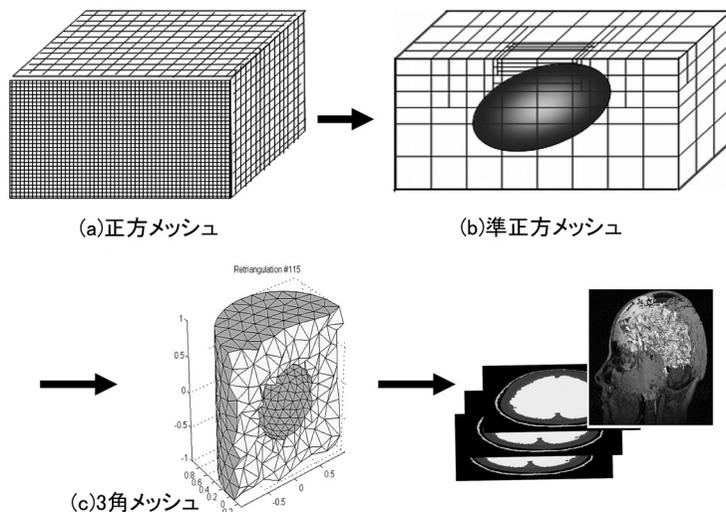


図7 数値計算とメッシュ



図8 カリフォルニア州 Palo Alto にある Stanford 大学の筆者の Office. 椅子がたくさんあるのは学生との議論に. 窓際の円内は作業ノート.

とに新しい提案が出来ることに気づきました. さっそく実験を付加し確認するとともに, 明細書作成に取り掛かりました. また大学には発明案を記録する用紙もあって, すなわち Stanford University Office of Technology Licensing Invention and Technology Disclosure です. そこに Semiconductor Manufacturing Method という形で記入して行きました. 日本語では, よくある「半導体装置の製造方法」です. そして, ここで実は2つ問題が発覚しました. まず一つ目です. 発明者とその権利の認識の違いでした. 日本では, 通常, 企業内活動の一環として発明したものは, 特許事務所の作業開始時点で直ちに発明者は権利の全て企業に譲渡します. しかし現地大学での認識は, すべての権利は発明者個人に帰属するとの考えです. ですから現地で出願する場合, 現地大学からの認識では, 現地米国籍人は当然のこと, 日本人で企業人の私に関しても, 発明者は私個人であり, 所有権も私に帰属します (Stanford Office of Technology Licensing) が, 他社にライセンス供与して得たお金は, 一旦, 分担部分の利益は, 私が頂きそれを日本の会社に納めるということになります. もう一つの問題点は共同発明者に学生を含む場合です. 学生が共同発明者に含まれた場合, 今後, その学生が競業他社に行く可能性もあります. これは, 企業としては大きな問題で, 結局この場合は, 学生の寄与のない部分に遡って考え, 分割しなおすことにしました.

ところで若干の補足ですが, 特許明細書作成には文書化費用が発生します. また, 出願にはその手続き費用, さらに成立時に初期のある一定期間分の特許維持に関わる費用を取める必要があります. これらも両者交渉で折半と言うことで進めました. この後も, 自分の作業範囲がいつも明確にしておくという観点からノートは毎日書くことを続けました.

6-4 研究の一日

私が図8に示した部屋で材料系学科の学生と議論したり雑談した内容を, 材料系学科の特有な文化を交えて代表的なものを書いてみます. すなわち, (1)材料関連の学生は博士号がなかなか取れない. 今, このあたりにいる人達ももう4年以上いる人もたくさんいる. Computer Science (CS) の人は学部卒でももう結婚して大きな家に住んでいる. なぜ僕らはこんなに多く勉強しなくてはならないのか? (2)また先生からは, 「第一原理」は, 今後必須. 根幹は実際に自分である程度作れるところまでなれ, と言われるし. (3)LSI 技術分野の技術は非常に広く, 物理化学のみならず, ある場合は Markov 過程や Focke-Plank, Ewald に戻って理解しなければいけない. それだけではなく, さらに多電子の一電子近似問題, 分子軌道, 固有値問題, 相対論も道具として使えるまで勉強しなければならない. これらでわかる様に, 材料関係の勉強は, 非常に多くの分野が有機的につながってはじめて, 面白みが出て来ます. そして洞察作業も楽しくなってくるわけです. それにしても, 学生達の事情はよくわかるけど, 他学科の友達と比較すると, すこし辛い感じを訴えてきます. それで私は, 彼らに企業からみた問題点とその背後にあるであろう真実の大きさと, それに向けた部品としての各要素技術を事例をあげて話しました. 材料関連と言うのは, やはり特殊な領域なのでしょう. 材料関連の技術は, 一見個々が遠く, 深く, 点在しているように見えて, これら要素技術が連結し, そして新しい視点が開けることがあります. まさに, 「ニューロン」と「シナプス」の様にも見えます. 事実, 最近では, 図7に示したメッシュ技術を発展させ, Bioinformatics や Bioimaging の1要素技術として関与してきています.

7. ま と め

私は, 企業で半導体 LSI の工程や素子設計, さらには材料分析等の技術開発に従事のかたわら, 米国の Case Western Reserve 大学や, Stanford 大学で, これら分野での研究に参加する経験を持ちました. 1個人としての限られた経験ですが, 京大・金属で学んだことが, 多くの場面や, 学生との議論に生かされ, さらに「材料」分野の特異性についても, 学生とも議論しました. また特許造出作業の一部や課題点についても報告しました. 限られた期間と地域での感想ですが, 「材料」の分野における, とりわけ広い「点」と「点」をいろいろ結んで, それが大きな面になってゆく様子を書きました. いま, 「鉄は国家なり」の言葉や, さらに「半導体は産業の米」と言う言葉を再度思い出す時, 「材料」はまさに「学問・学術の基盤」ということでしょう. 本稿をまとめる機会を与えてくださった酒井先生, 後藤先生に深謝いたします.

大会記念講演

エネルギー供給と経済成長

山 本 隆 三*

Energy Supply and Economic Growth

by Ryuzo YAMAMOTO

1. 諸 言

2011年3月の大震災以降、原子力発電所の停止が相次ぎ2013年9月1日現在では50基の原発のうち2基しか運転していない状況になっている。原子力の比率の高い西日本を中心に節電を前提にしなければ夏場の電力供給に問題が生じ、電力需要急増時には製造業では生産に支障が生じる事態にもなっている。一方、大半の原発が停止していることから、天然ガスと石油火力の稼働率が上昇している。化石燃料の購入増は日本の貿易赤字に繋がり経済に大きな影響を与えるが、たちまち電気料金上昇という問題を招き、日本の産業の競争力に大きな影響を与える。安価で十分な電力供給がなければ、日本の産業の国外

流失を招く。産業構造を製造業から今後市場での需要増が期待される介護・福祉あるいは宿泊・外食などに変更すれば良いとの意見もあるが、実はそれでは日本経済の成長は実現しない。

キーワード：原発、液化天然ガス、石油、貿易赤字、産業構造

Nuclear power stations, LNG, Oil, Trade deficit, Industry composition.

2. 低迷する日本経済と製造業

1990年以降の日本経済は失われた20年と呼ばれている。この間日本の名目国内総生産（GDP）は、殆ど成長しなかった。同じ期間に、中国、韓国などの新興国の経済

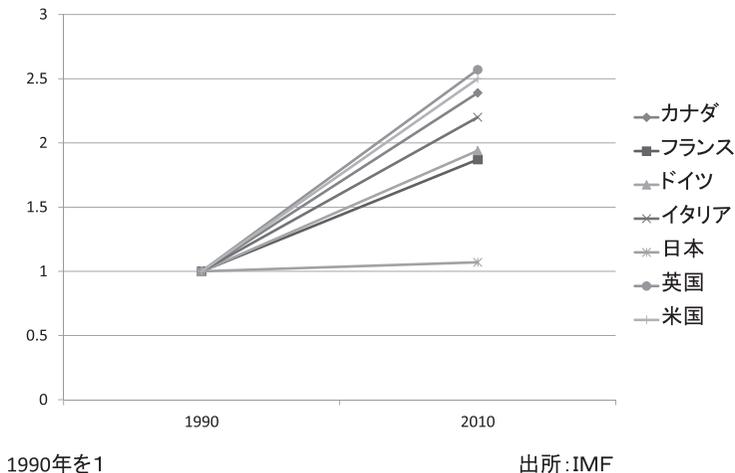


図1 主要国の名目国内総生産の伸び

が大きく成長したことは触れるまでもないが、他の主要先進諸国の名目 GDP が2倍前後に成長している中で、日本の不振は目立っている。

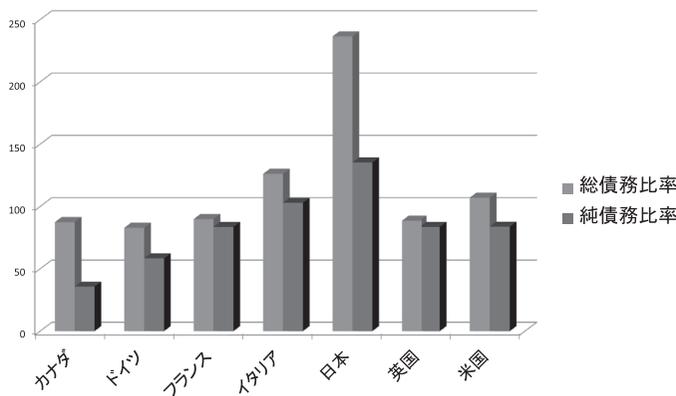
失われた20年間物価が下落するデフレの期間も長く、そのために実質 GDP の伸びは名目を上回っている。しかし、デフレは企業、家計にも、国にも大きな問題を引き起こす。物価が下落することにより、税収は減少し、名目成長率の伸びも小さくなる。このために、企業、個人、国が抱える実質負債額は増加する。

例えば、日本政府の債務は、この20年間で対 GDP 比世界最大となった。日本政府が保有する資産額は巨大であるが、資産を引いた後の純債務額でも日本の負債額は対 GDP 比で世界最大となっている。今後、経済成長がなければ、政府はむろんのこと、所得が伸びない多くの個人も負債の面で、大きな問題に直面することになる。図1が主要国の名目経済成長率を、図2が日本の純負債額を主要先進国との対比で示している。

製造業も経済不振の影響を大きく受けている。1990年以降、日本の製造業の出荷額は10%低下し、付加価値額は20%低下した。しかし、1973年の第一次石油ショック以降改善を続けてきた日本の産業界の節エネ、省エネ努力は1990年頃から頭打ちになっている。製造業のエネルギー消費と電力消費量は出荷額、付加価値額の下落にも拘わらず減少せず、エネルギー効率は悪化している。図3が日本の産業界の名目 GDP とエネルギー消費量の推移を、また図4が製造業の出荷額、付加価値額、エネルギー、電力消費量を示している。

3. 原発停止の影響

震災前に、9地域電力会社と日本原子力発電が保有する原発は日本の電力の約30%を供給していた。震災後、大飯3号機、4号機を除く原発は定期点検に入った後停止したが、原発による発電量の低下を補っているのは、液化天然ガス（LNG）と石油火力だ。このために、日本の化



注：2012年推定値

出所：IMF

図2 主要国の対 GDP 債務比率

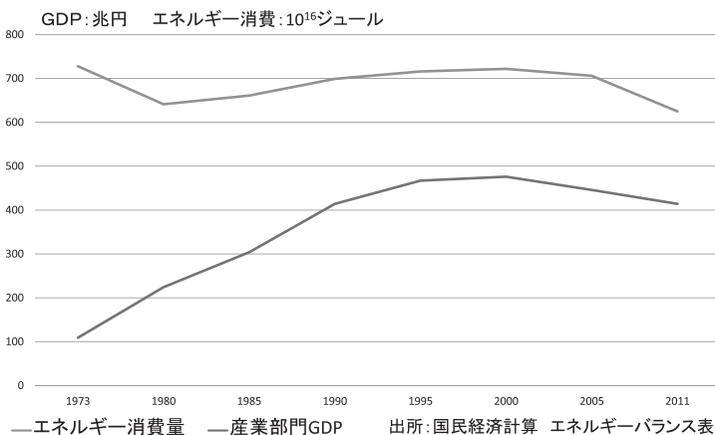
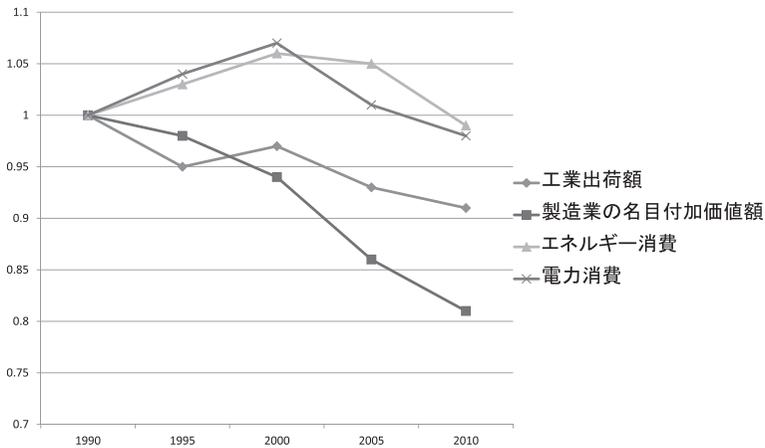


図3 産業部門の名目 GDP の伸びとエネルギー消費の推移

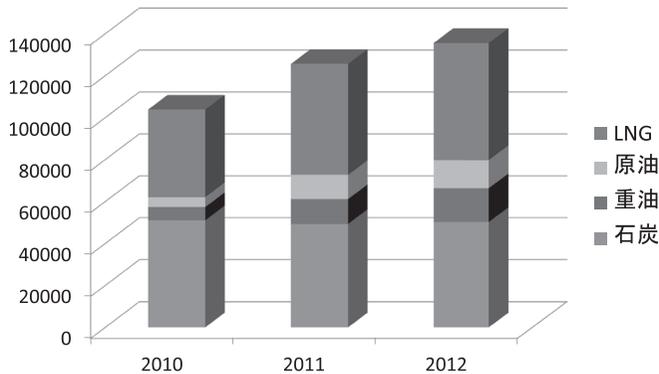
出所：国民経済計算 エネルギーバランス表



1990年を1

出所：法人企業統計、エネルギー統計

図4 付加価値額と工業出荷額とエネルギー電力消費の推移



注：石炭、LNGは千トン、石油、重油は千KL

出所：電気事業連合会

図5 電力会社の燃料消費量推移

石燃料の輸入量は増加しており、化石燃料価格の上昇と合わせ、その輸入額の増加分は3兆円にも達する事態になっている。

このためもあり、日本は貿易赤字に転落した。天然ガス、石油、石炭の化石燃料輸入額は日本の輸入総額約70兆円の3分の1に達する、年間25兆円に迫っている。図5が電力会社の燃料消費量の推移を、図6が日本の化石燃料輸入額の推移を示している。

電力業界の化石燃料の輸入量と輸入額の増加は、電気料金値上げにつながる。既に、原発比率が高い関西、四国電力などでは電気料金の値上げが行われたが、原発の停止が長引けば、やがて全電力会社が値上げに追い込まれることになる。十分な電力供給が競争力のある価格で行われなければ、エネルギー効率の改善が難しくなっているなかで、電力消費量と電気料金の削減が困難な日本の製造業は、日本での工場の立地を諦め、海外での立地を検

討することになるだろう。

4. 原発に代わる発電源は

仮に原発の利用率が将来低下すると仮定した場合に、代替の発電源としては、まず歴史的に燃料価格が安い石炭が考えられる。しかし、地球温暖化問題を考えると二酸化炭素排出量の多い石炭の使用には限度がある。このために相対的に二酸化炭素排出量の少ない天然ガスの使用が増えるものと思われる。新たな天然ガス源として期待されるのが米国のシェールガスをもとにした液化天然ガスである。

米国では、地下2000から3000メートルの頁岩のなかにあるシェールガスを、経済的に取り出す技術が21世紀になり開発され、2008年頃からシェールガスの生産が本格化した。2011年には天然ガス生産量の約30%をシェールガスが占めるほどになった。このために、天然ガスの供給

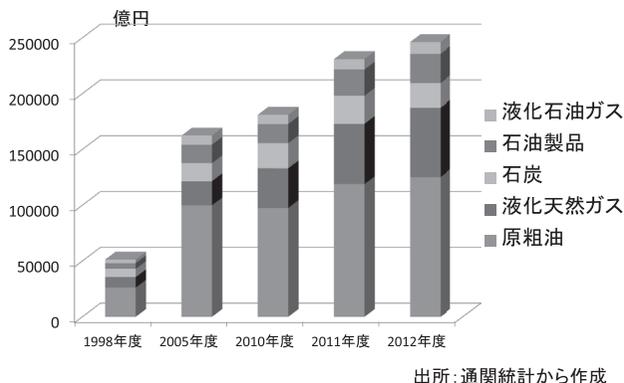


図6 日本の化石燃料輸入額推移

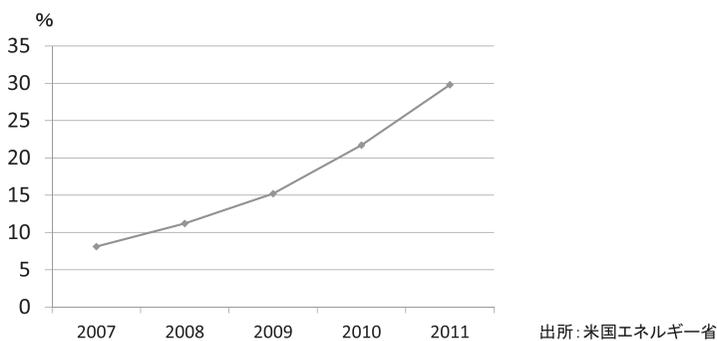
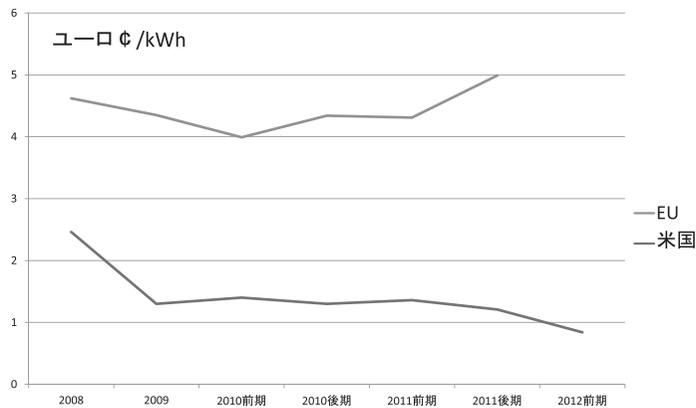


図7 米国シェールガスシェア推移



注: 欧州価格は27カ国の国内価格、米国は電力向け価格1ドル=0.8ユーロとして計算
EUStat及び米国エネルギー省データから作成

図8 欧米の天然ガス価格推移

が増加した米国では天然ガス価格の下落が続いており、現在の価格は2008年の3分の1程度にまで下落した。

一方、シェールガスの恩恵を受けないアジアと欧州諸国では、長期契約の天然ガスの購買価格が原油価格リンクで決められていることもあり、天然ガスの価格は上昇を続けている。米国政府による日本向けのシェールガス

輸出が許可されたことから、将来、米国からのシェールガスが液化され日本に安価に輸出されることを期待する向きもあるが、米国の石油・ガス業界は国内価格より輸出価格が高いことを期待していること、また、液化のコスト、輸送費などから、米国国内向け価格の3倍程度にコストがなることを考慮すると、日本向けに安価に輸出され

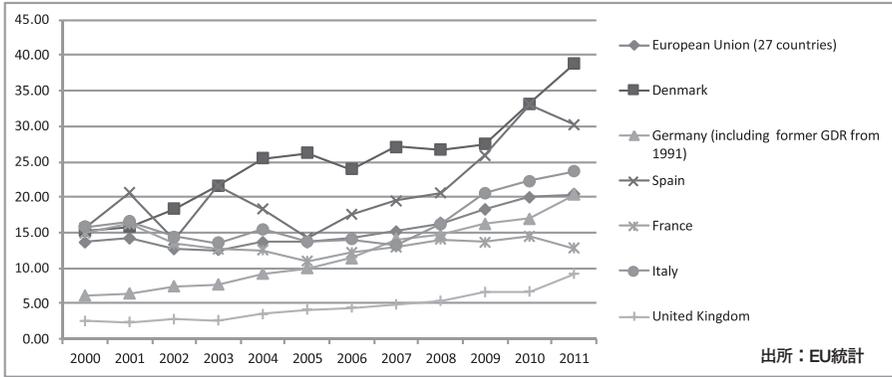


図9 再生可能エネルギー比率の推移

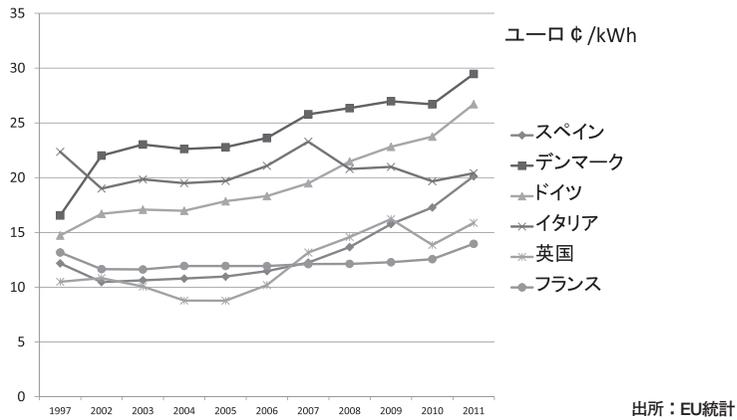


図10 電気料金推移

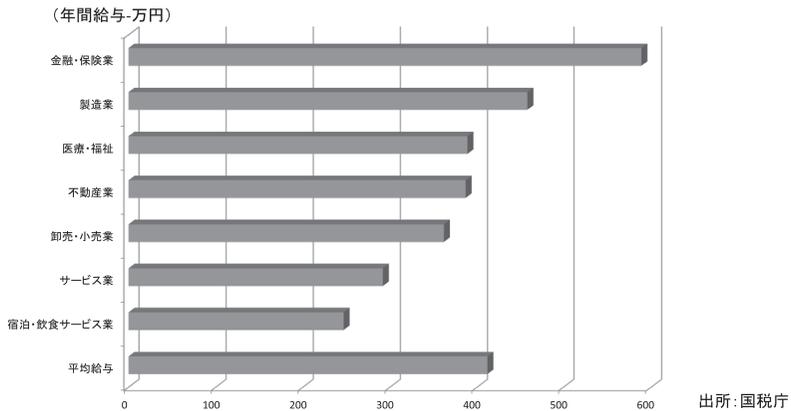


図11 業種別平均給与

るかは不透明である。

さらに、米国では、化学業界を中心にシェールガスの輸出に反対する動きが活発になってきている。シェールガスを化学品に加工し、付加価値を付けてから輸出すべきという主張だ。米国議会でも例えば上院のエネルギー委

員会委員長は化学業界の主張に賛意をしめすなど、シェールガスの輸出に反対する動きが出てきている。米国のシェールガスのシェアが図7に、米国と欧州の天然ガス価格の推移が図8に示されている。

震災後、太陽光発電、風力発電で原発の落ち込み分を埋

めるとの主張も随分あった。欧州各国で導入されていた再生可能エネルギーによる発電を買い取る制度も2012年7月から日本でも導入された。しかし、先行した欧州では再生可能エネルギーの比率が増えるにつれ電気料金も大きく値上がりすることとなり、制度の見直しが相次いでいる。図9が欧州主要国での再生可能エネルギーによる発電量の推移を、図10が欧州主要国での家庭用電力料金の推移を示している。

風力発電の比率が20%を超えたデンマークの家庭用電

気料金は1ユーロ130円とすると既に1kWh当たり40円に迫っている。また、風力の比率が8%、太陽光の比率が5%になったドイツの家庭用電気料金は35円になり、日本の平均的家庭用電気料金の40%から50%高くなっている。

また、再生可能エネルギーは不安定な電源であり、いつも発電ができるわけではなく、これだけで安定的な電源である原発の代替を行うことは不可能であり、バックアップ電源として火力発電所も維持しておく必要があり、そのコストも必要になる。そのためもあり、再生可能エネルギーによる発電コストは高くなる。

表1 原発代替電源の二酸化炭素排出量

CO2発生量は年間

LNG火力で 1億7000万トン

石油火力で 2億1000万トン

石炭火力で 2億7000万トン

原発ゼロになると1億9千万トン

5. 産業構造の変化では経済成長は難しい

エネルギー・電力消費を削減しつつ経済成長を実現するために、エネルギー消費の多い製造業から介護・福祉、サービス業に産業構造を変えればよいとの主張が聞かれるが、産業構造を製造業から変える場合には、経済成長の実現も困難と思われる。

図11は日本の業種別平均賃金を示している。製造業の年収は医療・福祉あるいは外食・宿泊を大きく上回っている。これは、1人当たりの作りだす付加価値額が産業ごとに異なるためである。GDPは付加価値額の合計である

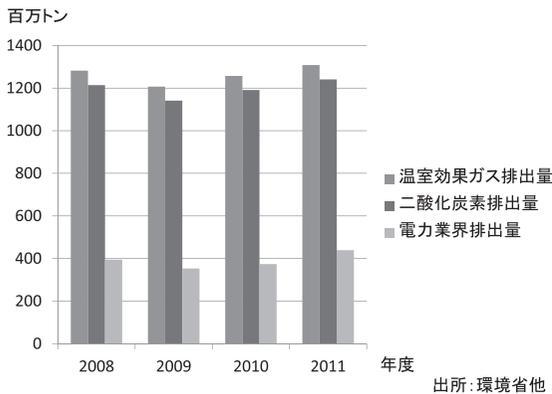


図12 日本の温室効果ガス排出量

表2 世界の原子力発電所の現状と今後の計画

設備数: 435基 (29カ国)

設備量: 3億7411万kW

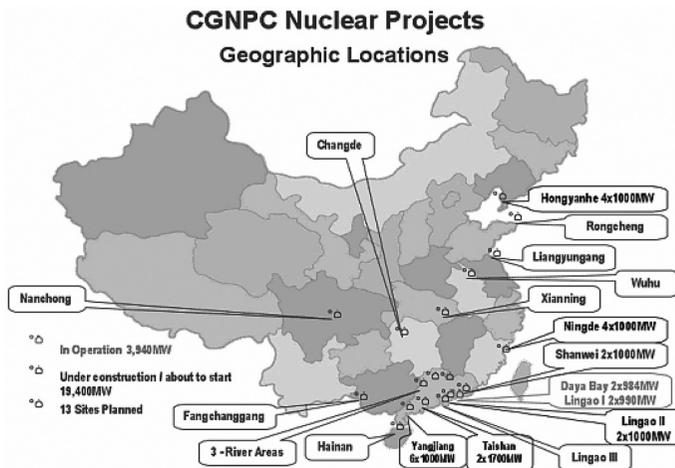
2011年発電量: 2兆5180億kWh (全体の12%)

建設中 65基 (6513万kW)

計画中 167基 (1億8441万kW)

構想中 317基 (3億5966万kW)

出所: 世界原子力協会
2013年1月現在



出所: 世界原子力協会

図13 中国の原子力発電所計画

ことから、付加価値額が相対的に大きい製造業から介護・福祉あるいは外食・宿泊などのサービス業に産業構造を変え、製造業の比率を下げた場合には、日本の経済力、GDPも減少する。

GDPの三面等価と呼ばれる生産、分配、支出を考えた場合にも、GDPの下落は明らかである。付加価値額が下落し、給与が下がり分配が減少すると、当然消費も減る。結局産業構造を付加価値額の高い製造業からサービス業に転換するとGDPは減少する。産業構造の転換によりGDPを伸ばすためには、製造業より1人当たり付加価値額が高くエネルギー消費が少ない金融業などを伸ばす必要があるが、残念ながら、日本では金融ビッグバン以降金融業の付加価値額は伸びておらず、この分野での成長実現は難しいと思われる。

6. 地球温暖化問題はどうか

原発は運転中に二酸化炭素を排出しないため、非常に有力な温暖化対策の手段であった。原発が全て停止した場合に化石燃料による発電を行うと、二酸化炭素は表1の通り増加する。燃料が最も安い石炭火力はフルに操業しており、稼働率を向上させる余地はなく、次に燃料が安い天然ガス火力も設備にそれほど余剰がないことから、短期的には、天然ガス火力と石油火力が50・50の比率で利用されることになる。この場合に二酸化炭素の増加量は年間1億9000万トンとなり、日本の二酸化炭素排出量は約15%増加することになる。

日本は2020年に向けて温室効果ガスを25%削減する目

標を、他の主要国が同様の野心的な目標を達成することを条件に、提示したが、原発の停止によりこの実行は不可能になっている。新たな目標は、エネルギー政策次第という面があり、まだ道筋は見えてこない。図12に日本の二酸化炭素排出量の推移が示されている。

7. まとめ

原発が稼働しないままでは、化石燃料の購入増により経済に影響が生じる。さらに、電気料金値上げが続き産業界、国民生活にも影響が生じる。また、温暖化対策でも日本は最も有効な手段をなくすことになる。表2の通り世界の原発は今後とも増加する。例えば、中国の原発計画は図13の通りである。日本の重工メーカーは米国、フランスメーカーとともに世界の原発技術を担っている。新興国を中心に多くの原発が今後とも建設されることを考えると、日本の原発技術の維持は重要である。また、今後とも原発の稼働がなく、安定的な電力供給と競争力のある電気料金の保証がないままでは、日本経済の成長も難しく、失われた20年が失われた40年になりかねない。

参考文献

- 佐藤雄平, 村井嘉浩, 山本隆三, 他 (2013) 「いま『原発』『復興』とどう向き合えばいいのか」PHP研究所
鈴木光司, 山本隆三 (2012) 「夢で語るな日本のエネルギー」マネジメント社
山本隆三 (2012) 「脱原発は可能か」エネルギーフォーラム社新書

談 話 室

私が経験したトンネル工事とこれからの研究課題

小 林 寛 明*

The work I experienced and
following research task from now on

by Hiroaki KOBAYASHI

1. はじめに

平成25年4月1日付で京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻の資源工学講座計測評価工学分野の助教に着任いたしました小林寛明と申します。よろしくお願いたします。私は平成12年3月に東北大学工学部土木工学科を卒業後、東北大学大学院工学研究科土木工学専攻博士課程前期の課程に進学し、構造設計学研究室にて鈴木基行教授、秋山充良助手(現早稲田大学教授)のご指導を受け、水道用プレストレストコンクリート製タンクの耐震設計法に関する研究を行いました。博士課程前期2年修了後、日本鉄道建設公団(現在の独立行政法人鉄道建設・運輸施設整備支援機構)に土木系職員として入社いたしました。入社後は、本社勤務の3年間を除き、つくばエクスプレスの都市トンネル、九州新幹線の山岳トンネル、北陸新幹線の富山駅付近の営業線に挟まれた狭隘な空間での高架橋工事と、多様な鉄道工事の現場を経験してきました。本稿ではこのうち、つくばエクスプレスのシールドトンネル工事にて行った計測等についてご紹介した後、現在取り組んでいる研究の概要についてご紹介いたします。

2. 工事の概要

(1) 南流山トンネル

私が担当した工事は、つくばエクスプレスの南流山駅からつくば駅側のシールドトンネル工事です。平面図を図1に示します。南流山トンネル全延長は約2,200mあり、シールドトンネルのほか、開削トンネル、都市山岳トンネルで構成されています。このうちシールドトンネルは655mあり、駅部のつくば方から発進し、交通量の多

い市道、民家、そして総武流山電鉄の直下を掘進するルートとなっています。トンネルの直径は内径が9.2m、外径が10.0mです。平面線形は曲線半径400m、820mの曲線と、それに伴う緩急曲線がほとんどを占め、縦断線形は-35%~35%と急勾配であり、土被りは0.8~2.2D(Dはトンネルの外径)となっています。最も問題となる総武流山電鉄との交差部は土被り1Dとなっています。

(2) 地質

地質構成は、表土、沖積層、洪積層に区分されています。沖積層は有楽町層の軟弱な粘性土層(Ac1)で、総武流山電鉄下を中心に広く分布しています。洪積層は成田層に相当し、主に洪積粘性土層(Dc4)、洪積砂質土層(Ds4)からなり、シールド通過断面にはDs4層とDc4層が概ね水平に分布しています。特にDs4層は、均等係数3と粒度が悪く、またN値が平均で50以上と、堅く締まった砂層でありました。地質縦断図を図2に、地質構成を表1に示します。



図1 位置平面図

*京都大学大学院工学研究科 社会基盤工学専攻 助教

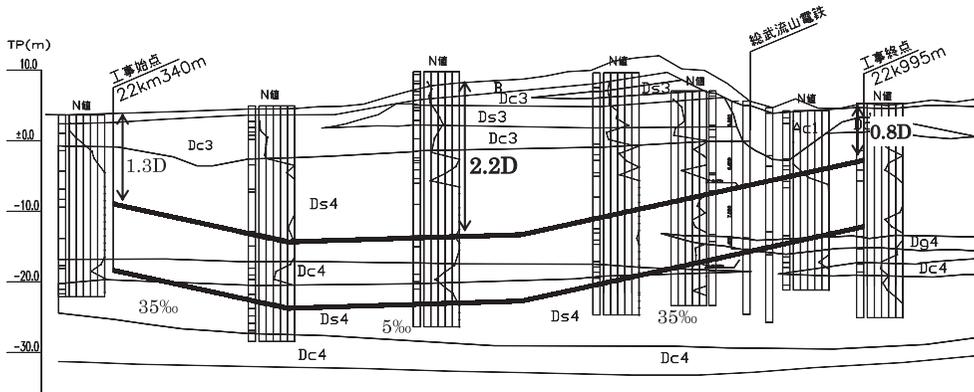


図2 地質縦断面

表1 地質構成

地質時代		地層区分		記号	
第四紀	完新世	表土		B	
		沖積層	有楽町層	砂質土	As1
				粘性土	Ac1
	更新世	洪積層	成田層	礫質土	Ds3
				粘性土	Dc3
				砂質土	Ds4
粘性土				Dc4	

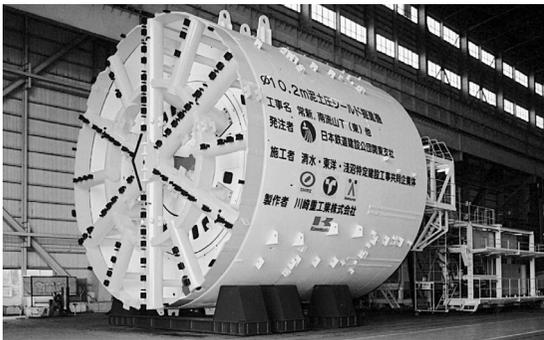


写真1 シールドマシン

(3) シールドマシン

シールドマシンの直径は、トンネルの外径に余裕を加えた10.2m、機長9.83mの泥土加圧式シールドマシンです。仮組みが完了した際の写真を写真1に示します。泥土加圧式シールド工法は、チャンパーといわれるマシンの面板と切羽の間を、塑性流動化された掘削土で埋め、切羽に圧力をかけて切羽の安定を保持する工法です。よって、切羽土圧の確認は重要な管理項目のひとつでありまして、土圧計を面板上部に3基、中部4基、下部2基設けました。

3. 総武流山電鉄直下の横断に向けて

この工事の最大の課題は、地上にある様々な施設に対して影響を極力抑えた掘削をすることです。なかでも、総武流山電鉄直下を営業線に影響を与えずに、無事に通過することです。そのためには、事前に沈下量の予測を行い、必要に応じて防護工事などの対応を取ることが非常に重要になります。一般的に鉄道の直上・直下の工事は各鉄道事業者へ委託することが多いのですが、この工事においては協議の結果、鉄道・運輸機構で施工することになりました。そこで、掘進開始当初から様々な沈下計測を行いその結果を線路横断部の施工に反映するように準備をしました。

(1) 沈下計測について

掘進の初期の区間では、地表面のレベル測量、沈下板、沈下棒、層別沈下計を設けて地盤の沈下計測を行いました。

地表面のレベル測量は、シールド直上(車道)と左右の歩道5m毎に計測点を設けました。特に層別沈下計は、図3に示すように、発進立坑から約20m毎に3箇所設置しました。各測定点ではDs4層内に、シールドマシン天端より1m直上から、上部に向かって2m毎に4段、Dc3層内に1段設置して沈下計測を行い、総武流山電鉄横断時に及ぼす影響について検討することとしました。

さらに、総武流山電鉄手前の区間では、掘進管理の最終確認として沈下棒を2本と、層別沈下計1本を設置して沈下を計測することによって、シールドマシンの通過による影響を注意深く監視し続けました。

以上これらの計測結果は、初期掘進区間に設置した3箇所層別沈下計は、最大でシールド直上1mで-3.8mm、地表面で-2.2mmとなりました。初期掘進区間に設置した沈下棒の計測結果の一例を図4に示します。図に示し

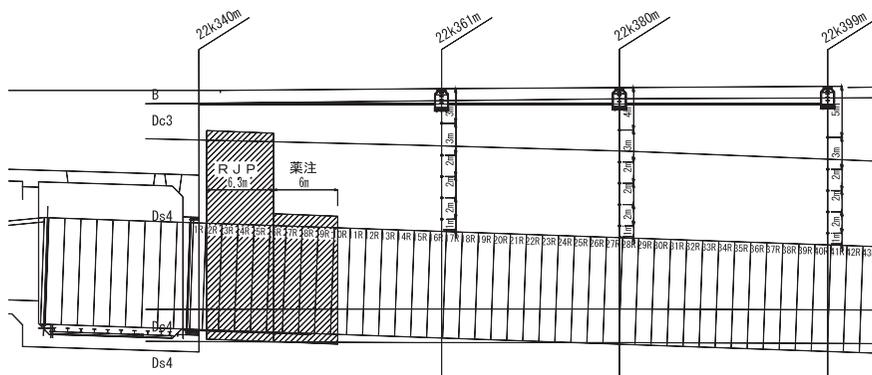


図3 層別沈下計配置図

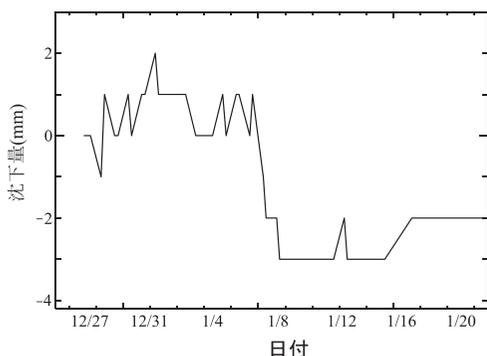


図4 沈下棒計測結果

た沈下棒以外にも全て、収束時で-2mmとなり、安全性を確認しながら掘進を行いました。

また、民地手前に設置した沈下棒では、シールド直上2.1mで-4mmとなったが、シールド直上7.5mでは-1mmと変位は小さく、総武流山電鉄直下を掘削するのにあたって、工事の方針に大きな間違いはないと判断することができました。

(2) 計測結果による解析方針の見直し

施工計画の段階より、FEM解析を行い、特に掘進開始当初の市道における沈下予測を行っていました。その条件は、表2に示す解析条件のうち、CASE1で行いました。CASE1の切羽土圧は、静止土圧+水圧+0.02MPaでした。しかし、実際の切羽土圧はこれよりも小さかったことから(詳細については省略させていただきます)、CASE2を設けて解析を行いました。しかし、切羽土圧を下げたことから、解析結果(沈下量)が実際の計測結果と比べ、CASE1よりさらに乖離が大きくなってしまいました。そこで、種々の条件を見直したところ、CASE3に示すとおり応力解放率 α を35%から10%に変更して再度FEM解析を行いました。結果の一例を図5に示す。この図のと

表2 解析ケース

		22k361m	22k380m	22k399m
CASE1	土圧(MPa)	0.28	0.27	0.26
	解放率(%)	35	35	35
CASE2	土圧(MPa)	0.20	0.20	0.20
	解放率(%)	35	35	35
CASE3	土圧(MPa)	0.20	0.20	0.20
	解放率(%)	10	10	10

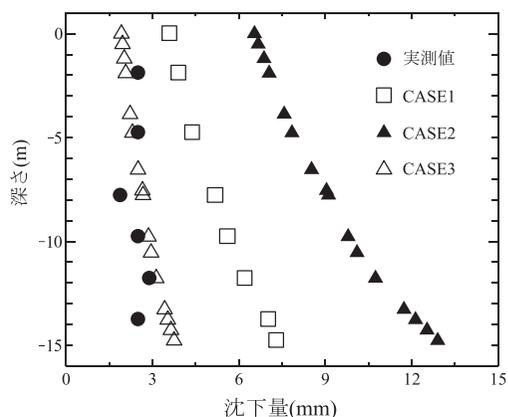


図5 FEM解析による応力解放率の確認

おり、応力解放率を10%としたFEM解析の結果が、実測値に近似するが確認できました。この応力解放率については、いくつかトライアルを行った結果であり、実測データなどから得られた情報で決定することができたものではありませんが、この地盤での応力解放率が概ね10%程度であったことが分かりました。

当初の応力解放率は、同様な解析で一般的に用いられている値でありました。そのためCASE3に至るまでは

他の要因によるものと疑い精査しましたが、結果としては時間を浪費しただけとなってしまいました。しかし、私個人としては、諸条件が現場と相違はないか、研究者の思い込みはないかなどを常に確認する重要性を認識させられた良い経験となりました。

(3) 線路横断部の沈下予測

上記のような諸条件の見直しを行い、総武流山電鉄部において、沈下予測解析を行いました。その結果を表3に示します。また、鉄道には軌道の整備基準値がありますが、総武流山電鉄での値を表4に示します。これらを比較すると、線路横断部に至るまで同様な掘進を行うことで

表3 総武流山電鉄部での予測沈下量

予測位置	沈下量
地表面	-3.36mm
シールド直上 10m	-3.66mm
シールド直上 7m	-4.42mm
シールド直上 4m	-5.15mm
シールド直上 1m	-5.77mm

表4 軌道整備基準値

	管 理 値			
	軌間	水準	高低(10m)	通り(10m)
整備基準値	±7mm	7mm	8mm/10m	6mm/10m

沈下は小さく抑えられ、軌道への影響も少ないと判断して掘進を続けました。

(4) 線路横断部の計測

上記のような解析結果とはなりましたが、万が一にも事故を起こさないために、嚴重な計測監視を実施しました。計測器の設置平面図を図6に示します。レールや敷地の境界などの合計32か所に反射プリズムを設置し、これらをトータルステーションによる自動計測により、1時間に1回、24時間体制で計測を行いました。これ以外にも、日中は道路面のレベル測量や人の目による目視確認を行いました。

さらに、施工計画段階では切羽を止めずに昼夜間の連続施工を予定していましたが、工事開始早々に、近隣の住民の方から夜間工事の音(地中から響く音)が気になるという苦情があり、施工を昼間に限定されていました。そのため、切羽が止まる間の切羽土圧管理などの懸念材料も増え、このような24時間体制での自動計測がますます重要になりました。

4. 線路横断部の施工実績

上記のように、施工時間が制限されたために切羽が鉄道の敷地内に入ってから、シールドマシンのテールが抜けるまで4日かかっての掘進となりました。22時以降の掘進停止時には、自動土圧保持装置を作動させ、切羽土圧の低下による地盤への影響を最小限にとどめるようにしました。この一連の掘進に伴う軌条の変位について図7

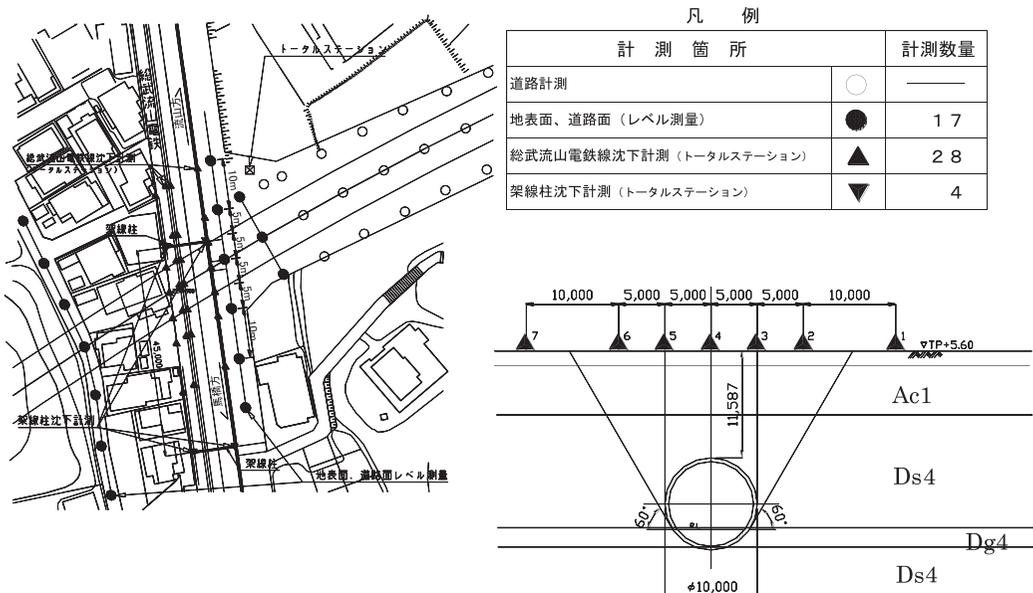


図6 計測機器設置平面図

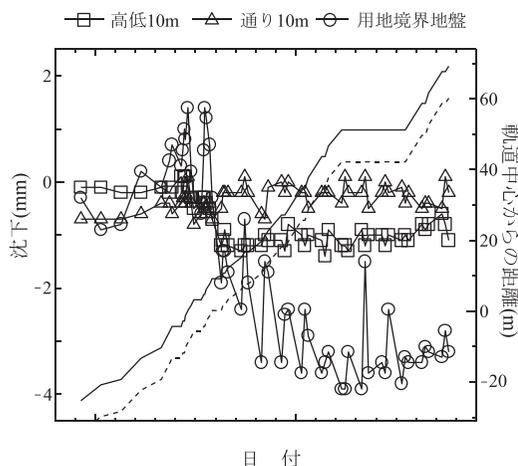


図7 軌道計測結果

に示します。このように、一般道路側敷地境界線で -3mm 程の沈下はあったものの、軌条については -1mm 以下となり、影響を与えることなく掘進を完了することができました。

5. 青函トンネルにおける計測とその評価について

ここからは、現在取り組んでいる課題の概要についてご紹介いたします。

青函トンネルは、1988年3月の開業以来、北海道と本州を結ぶ大動脈として1日に30本の旅客列車（上下線）、51本の貨物列車（上下線）が走行しています。青函トンネルの海底部においては、開業以降、覆工コンクリートのひずみや湧水量の計測が行われ、常時監視が行われています。また、地震時に必要に応じて列車を緊急停止させるために、加速度計が設置されており、この加速度計にて40 gal以上の加速度を検知すると、自動的に列車を停止させるシステムが構築されています。

青函トンネルはもともと新幹線規格で建設されており、北海道新幹線の開業時には、その路線の一部として供用され、その重要性がますます高まります。そのため、トンネルの健全性の評価は非常に重要です。土谷ら¹⁾は、青函トンネル本坑の内空変位量と湧水量に着目し、湧水量と周辺地山に作用する水圧の関係を浸透流解析により検討し、この結果に基づく水圧の変化を地盤、覆工背面への作用荷重とした変形挙動解析によって、覆工の維持管理に関する評価手法を提案しています。また秋田ら²⁾は、掘削時の止水および覆工に水圧を作用させないための地盤改良を目的として施工された、トンネル周辺の注入域が

長期にわたって健全性が保たれていることを確認しています。

私は、青函トンネルにおいて得られるデータのうち、海底部で計測されている覆工のひずみと地震時の加速度に着目しています。ひずみは覆工の現在の状態を直接判定できるものです。そのデータを確認しますと、微小な変化ではありますが、周期的に変動していることが分かっています。先山ら³⁾によりますと、覆工のひずみが月の満ち欠け（潮汐の変化）と強い相関があると報告されていますが、ひずみに影響を与える因子は、他にトンネル坑内の気温、気圧などもあると考えられるため、これらの影響因子を取り除いたうえで評価し、潮汐が覆工に与える影響について検討したいと考えています。

また、海底部に設置された加速度計においても、多くの記録が残っています。これまで沈埋トンネルなどにおける地震時の加速度記録は報告例がありますが、海面下240m、土被り100mという特殊な条件下の海底トンネルにおいて取得できた記録には、大きな価値があると考えています。これらを分析することで、これから起こり得る地震に対する健全性についても検討していきたいと考えています。

6. おわりに

これまでとは異なる環境で、戸惑いが多い日々ではありますが、周囲の方々に助けていただいていることに心から感謝申し上げます。

また、学生と話し合い、議論することは私にとってはとても新鮮で、大きな刺激を受けています。その一方で、学生に対しては、これまでの実務者としての経験を生かした助言を与えることで、彼らの研究をより良い方向へ導きたいと考えております。

元々、浅学菲才の身ではありますが、精一杯努力する所存でありますので、ご指導ご鞭撻の程よろしく願いいたします。

参考文献

- 1) 土谷, 倉川, 工藤, 小西, 小島, 東畑: 海底トンネルの覆工の長期挙動と評価に関する研究, 土木学会論文集C, Vol.63, No.3, 825-834, 2007.9
- 2) 秋田, 井浦, 朝倉: 海底トンネルで施工されたセメント水ガラス注入材の長期材料特性と性能の評価, 土木学会論文集F1 (トンネル工学), Vol.67, No.2, 95-107, 2011
- 3) 先山, 吉川, 坂井, 三谷: 重力の変化に呼応する青函トンネルの覆工コンクリート表面の歪, 土木学会第59回年次学術講演会 (平成16年9月)

談 話 室

放射光光電子分光による
MOSFET ゲートスタック構造の界面電子状態解析

豊 田 智 史*

Analysis of interfacial electronic states in MOSFET gate stack structures by synchrotron radiation photoemission spectroscopy

by Satoshi TOYODA

1. はじめに

平成25年4月付けで材料工学専攻材料設計工学分野に着任しました。これまでの経歴を簡単に述べますと、東京大学工学系研究科応用化学専攻博士課程にて尾嶋教授のご指導のもと、平成19年9月に「Electronic structure analysis of gate insulator films/silicon studied by synchrotron-radiation photoemission spectroscopy」という論文で博士（工学）の学位を取得しました。平成19年10月から平成24年10月まで同所属にて継続して研究しつつ、放射光施設にて光電子分光装置開発などを行いました。また、平成24年10月から平成25年3月まで高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所に所属し、放射光分光を用いた電子材料研究に従事しました。本稿では、これまでの研究成果の一部についてご紹介させていただきますと思います。

低消費電力、高速動作を実現する半導体デバイス開発に向けて、スケーリング則に基づき金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ（MOSFET）の微細化が進められている。しかしながら、従来用いられてきた多結晶 Si（poly-Si）/SiO₂ の構造ではゲート絶縁膜の膜厚が1 nm 以下になり、ゲート漏れ電流の問題によって微細化の限界が指摘されるようになった。このため、高い誘電率（high- κ ）を持つ Ta₂O₅、SrTiO₃、ZrO₂、HfO₂ などの酸化物材料を従来の SiO₂ に置き換えるプロセス開発が必要不可欠である。それらの材料の中では熱的安定性、高い誘電率、広いバンドギャップを持つ ZrO₂ や HfO₂、あるいはそのシリケートが特に有望視され、一部実用化され始めている。そこで私は、放射光光電子分光を武器とし、このような high- κ 材料の選択指針を得ることを目的とし、デバイス

プロセスにフィードバックするため、バンドアライメントの決定法^{1,3,8}、電荷トラップ解析法^{7,9}、high- κ 膜/シリコン界面化学反応解析^{2,4,6} などを中心に研究を展開してきた。

さらに、ここ数年のトピックとして、金属電極と high- κ ゲート絶縁膜界面の深さ方向解析に関する研究を進めてきた。金属電極は空乏層が形成されないため、従来の poly-Si に比べて実効的な電気的容量を増大できるという利点がある。しかしながら、金属/high- κ 酸化物ゲートスタック構造ではドーパント不純物の活性化アニール工程を経ると、しきい値電圧が変動し、消費電力の増大が起きてしまうという問題が残されている^{10,11}。したがって、金属/high- κ 酸化物ゲートスタック構造における界面反応メカニズムの解明が必要不可欠であり、熱処理下で元素選択的な深さ方向分布を解析するための手法の開発が急務となっている。そこで、実際のプロセスで使われうる TiN/high- κ ゲートスタック構造界面に着目し、角度分解光電子分光による深さ方向解析手法の開発を行った。本稿では実験方法、実デバイス構造試料の解析について紹介し、最後に大型放射光施設（SPring-8）東大ビームライン BL07LSU にて立ち上げたナノ集光光電子顕微鏡の装置開発に関する研究紹介を行う。

2. 実験方法

(1) 角度分解光電子分光装置の高感度化

図1に高エネルギー加速器研究機構放射光施設（KEK-PF）BL-2C ビームラインにて立ち上げた角度分解光電子分光装置の3D CAD 図を示す。装置の設計・立ち上げは平成19年から1年半ほどの期間に行った。これは、平成14年（自分は学部4年生）頃に尾嶋研究室にて開発された既存装置の「改良」であったため、比較的短期間で立ち上げることができた。モチベーションとしては、世界各国の

*京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 助教

第三世代放射光施設における軟 X 線光電子分光技術が進展し、既存システムの古さなどが目立ってきたため、新しく装置を立ち上げ直す、というものである。主な改良点としては、光電子分光アナライザーに VGScienta 社の高分解能アナライザー (SES2002: 光電子の軌道半径 200 mm) を、試料駆動に AVC 社の 5 軸マニピュレータ (*i*-GONIO) を新しく導入した点である。図 2 (a) に示すように、合計エネルギー分解能が軟 X 線領域 (600 eV) で 62 meV を達成できた。シミュレーションに用いた曲線はフェルミ-ディラック分布関数にガウス関数を畳み込んだ関数型であり、ガウス幅が合計エネルギー分解能に対応している。従来のアナライザー (SES100: 光電子の軌道半径 100 mm) では、ビームラインのスリットをいかに絞っても 100 meV 以下を達成できなかつたため、ビームラインの性能ではなくアナライザー側の問題であったと考えられる。図 2 (b) は Si 基板上に作製した 1.0 nm SiO₂ 膜

からの Si 2*p* 内殻光電子スペクトルの測定例を示す。横軸は基板からのシグナルを基準として相対結合エネルギーの値として規格化している。SES2002 で測定すると、Si 基板からのシグナル (Si⁰) の 2*p*_{3/2} と 2*p*_{1/2} スピン軌道分裂がきれいに分かれて検出されている様子が見て取れる。相対結合エネルギー 2 eV 付近を詳しく拡大すると、サブオキシド (Si²⁺, Si³⁺) も観測された。これは、SiO₂ と Si 基板の界面においてごく微量に分布する成分であるが、スペクトル形状からその存在を確認できる。このようなスペクトルが積算時間 1 分以下で取得できるため、非常に効率の良い界面計測が実現可能となった。

計測の幾何学配置としては、光軸に対して 60° の角度でアナライザーを配置しており、角度分解データを効率良く取得するために、2 軸性のマニピュレータを取り付けた。マニピュレータの垂直軸に対する方向 (θ) の回転に加えて、入射光の軸に沿って傾斜させるチルト方向 (ϕ) の回転もでき、これにより光の入射方向を斜入射条件に保ったまま角度分解測定が可能となる。図 3 に、 θ 回転と ϕ 回転で Au 4*f* 内殻光電子強度の角度分布を評価した結果を示す。光電子放出角度は垂直放射方向を基準 (0°) としている。それぞれの方式で強度減衰の度合いを調べたところ、 θ 方向の回転では検出角度 60° で 1/10、80° で 1/30 程度まで減衰する。これは検出角度を大きくすると光が垂直入射条件に近づくためである。一方、 ϕ 回転では、60° で 1/2、80° で 1/5 程度であり、強度減衰が改善されている様子が見て取れる。本改良を行うことによって、従来用いていたシステムに比べ、1~2 桁程度の高感度化に成功した。金属電極/high-*k* 膜のゲートスタック構造では、光電子の脱出深さに比べて試料の合計膜厚がかなり厚くなってしまふこともあるので、界面近傍の情報を詳細に探るためには、このように高検出角度条件でのスペクトルの S/N 比を向上させることがキーポ

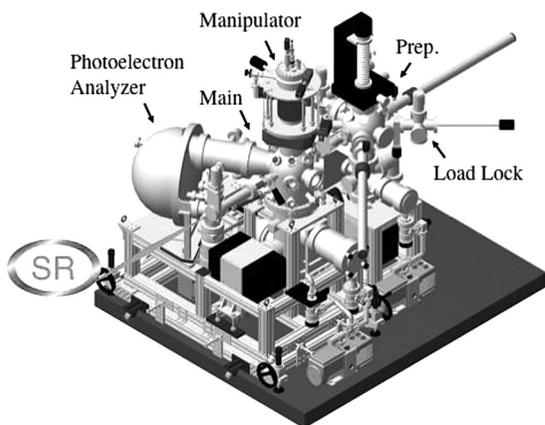


図 1 KEK-PF BL2C にて立ち上げた角度分解光電子分光装置の概略図。

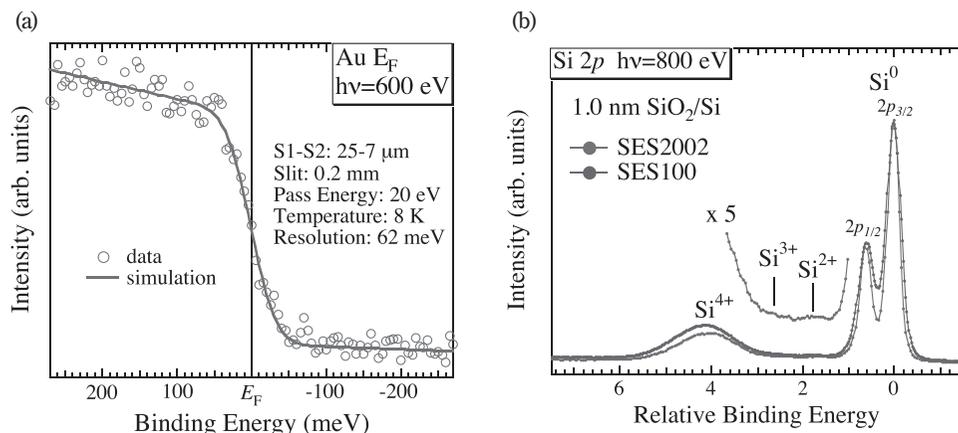


図 2 (a) 金のフェルミ端光電子スペクトルとシミュレーション曲線。(b) SiO₂/Si 試料からの Si 2*p* 内殻準位光電子スペクトルと分光器による変化。

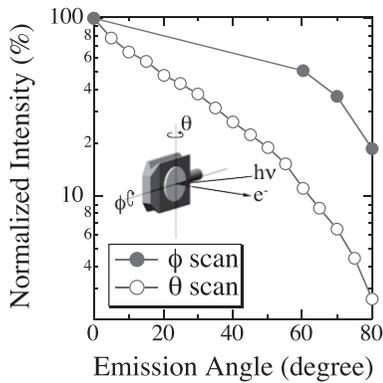


図3 (a) 光電子強度の検出角度依存性およびその幾何学配置の関係性。

イントである。

また、少し細かい改良ではあるが、装置架台のさらに下部架台にホバークラフトによる移動システムを搭載した。以前のシステムでは、ビームタイム毎に装置を全て分解して、ビームライン架台の上で組み直し、 10^{10} ~ 10^{11} Torr 台の超高真空まで排気する作業が必要であった。このため、ビームタイムが確保できても、始めの一週間はほぼ装置の組み上げやベーキング作業に追われ、疲弊きった状態で実験を始めなくてはならなかった。そこで、全ての装置とコントローラを架台に組み込んで、架台ごと光電子分光装置を移動するシステムへと改良した。装置移動中はイオンポンプでバックアップを取ることで 10^{10} Torr 台の超高真空をキープできる。そのため、ビームライン設置後は、接続用排気ダクトを軽くベーキングするだけで、ほぼビームタイムの始まりと同時に実験が開始でき、移設作業の省力化とともにビームタイムも効率良く使用することが可能となった。

(2) 解析手法

光電子分光法は固体表面に励起光を入射し、光電効果により発生した光電子を検出器によってエネルギー分光する手法である。電子の固体中の平均自由行程 (λ) は数 nm 程度であるため、材料表面の電子状態を調べるのに有力なツールである。さらに、斜め出射条件で飛び出した光電子は垂直方向に飛び出した電子に比べて、固体の表面近傍の情報に制限することができる。すなわち検出角度を変えることによって光電子の脱出深さを変えることができ、実験データと整合性を取れば深さ方向解析が可能になる。ある元素 i からある角度 θ で発生した光電子強度 $I_i(\theta)$ は原子濃度の深さ方向分布 $n_i(z)$ を用いて、

$$I_i(\theta) \propto \int_0^{\infty} n_i(z) w_i(z/\lambda_i \cos \theta) dz \quad (1)$$

と記述できる。 $w_i(z/\lambda_i \cos \theta)$ は深さ分布関数であり、光

電子回折条件や弾性散乱効果などが顕在化する $\theta > 60^\circ$ の出射条件を除けば、 $w_i(z/\lambda_i \cos \theta) \sim \exp(-z/\lambda_i \cos \theta)$ と近似できる。したがって、指数関数を積分核とした積分変換の逆問題を求めることになる。この手の逆問題の解法として、解析的な一般解を得るのが困難であるため、ある深さ j に対してデータを離散化し、行列 $n_i(z_j)$ を求める手続きを取る必要がある。数学的な表現を用いると、逆ラプラス変換に基づいた線形最小自乗解を探索する問題を解くことに帰着され、最終的には連立一次方程式を解くための逆行列を求めることになる。しかしながら、この逆行列の一次独立性が非常に悪く、ランクが落ちることによって、結果として多くの解 $n_i(z_j)$ を許容してしまう。これは、単純に積分核が指数関数の形をしているためであり、例えば、深さ z_j が λ の3倍以上の領域では、たとえ $n_i(z_j)$ にシャープな構造が含まれたとしても実験データ $I_i(\theta)$ へほとんど寄与しなくなるのが本質的な要因である。したがって、このような直接法では限界があり、データとシミュレーション曲線をうまく合わせるような $n_i(z)$ を得る解析プロセスが必要である。自分の研究の立場として、解析法のベースはあくまでも最小自乗法であり、実験データの精度や試料構造の複雑さなどの必要に応じて最大エントロピー法 (MEM) を相補的に用いている^{13,16,18,19,21}。その解析手法の詳細は先の文献^{12,13}を参照して頂き、以下では深さ方向分布から得られた知見に関して述べることにする。

3. 実デバイス構造試料の解析例

金属電極材料として、Si のエネルギーギャップの中心付近にフェルミ準位を持つ TiN を選択し、high- k 層の上部に堆積することで界面反応解析を行った。TiN 電極は high- k 層との界面に LaO_x や AlO_x を挿入することで、それぞれ NMOS (n チャネル MOS) や PMOS (p チャネル MOS) 用に仕事関数を調整することが可能であり、また、加工性の観点からも有望な電極材料であると期待されている。試料として p 型 Si (100) 基板上に high- k 層として HfSiO を原子層堆積法により堆積し、その後プラズマ窒化により窒素を添加したものを用いた。この試料の上部に、マグネトロンスパッタリングにより 1.5 nm の TiN 金属電極を堆積し、試料を光電子分光測定チャンパーまで真空を保ったまま搬送した後、内殻準位スペクトルの光電子検出角度依存性を測定した。元素濃度分布の解析結果を図 4 (a) に示す。それぞれの層の膜厚や組成もほぼ成膜の条件と一致しており、TiN/ HfSiON ゲートスタック構造が再現できた。元素濃度分布はラザフォード後方散乱法により得られた結果とほぼ一致しており¹⁵、手法の妥当性も確認することができた。また、TiN 層の表面側にも酸素が分布している。これは、TiN 成膜中

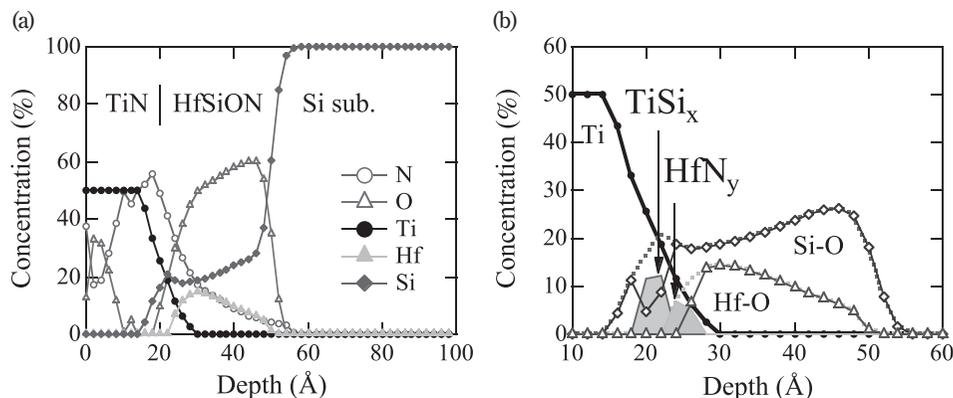


図4 (a) TiN/HfSiON/SiON/Si 構造試料の深さ方向解析結果. (b) 化学状態を識別した深さ方向分布.

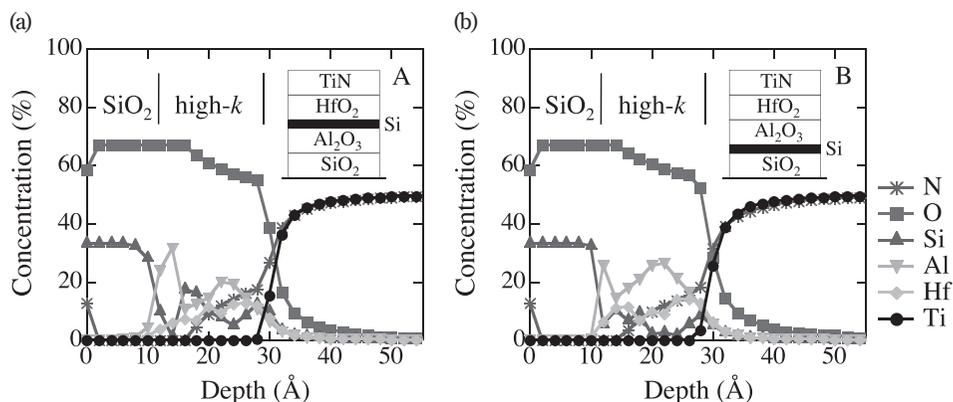


図5 (a, b) PMOS 用実用デバイス界面の深さ方向分布と構造模式図 (挿入図).

に Hf-O や Si-O 結合が切断され、押し出された酸素が表面に分布して Ti との結合を形成していると考えられる。Si 2p および Hf 4f 内殻準位スペクトルを解析し、図 4 (b) に Si と Hf の化学結合状態を識別した各成分の深さ方向分布解析結果を示す。TiSi_x および HfN_y 成分が TiN/HfSiON 界面近傍に局在していることが明らかになり、また、Si と Hf では Si のほうが TiN 層中に拡散しやすく、TiN/high-k 界面で TiSi_x 結合を形成している様子も見て取れる。

このような、化学結合状態を分解できる深さ方向分布解析手法は CMOS 用実デバイス開発においても有力な手法となる。仕事関数を NMOS 用あるいは PMOS 用に制御するため、TiN/high-k 界面に LaO_x¹⁶⁾ あるいは AlO_x¹⁸⁾ を挿入した試料に対しても深さ方向解析が可能であることを示してきた。図 5 に、回路線幅 32 nm プロセスルールで検討された PMOS 用構造試料の解析結果を示す¹⁹⁾。デバイス性能を確保するために、試料構造は TiN 電極まで含めて 5 層の積層が必要となっており、非常に複雑な構造をしている (挿入図に示す Si は非常に薄い

め積層プロセス中酸化されて SiO₂ となっている)。半導体プロセス開発の立場では、1050 °C 程度のソース-ドレイン不純物活性化熱処理を経ても、この積層構造がある程度キープでき、絶縁性と高誘電性を両立できるかどうか非常に重要である。特に、トランジスタの駆動力の観点では Si 基板と接している SiO₂ の界面が重要であり、しきい値の観点では、SiO₂ に接している high-k 側の元素濃度が重要である。図 5 では SiO₂ に接している Al の濃度の高いプロセス A の方が界面構造上はしきい値的に有利であると提案できる。そして、実際のしきい値特性は HfO₂ 層中の酸素欠損にも依存することを明らかにし¹⁹⁾、絶縁体内部の化学構造や電子構造をプロセス設計指針としてフィードバックした。これらは、容量-電圧特性からは切り分けられない界面双極子¹⁶⁻¹⁹⁾ の情報を深さ方向元素濃度分布と合わせて定量的に評価できる唯一の手法である。

4. ナノ集光光電子顕微鏡の装置開発

前述した深さ方向解析手法を先端分光開発へと生か

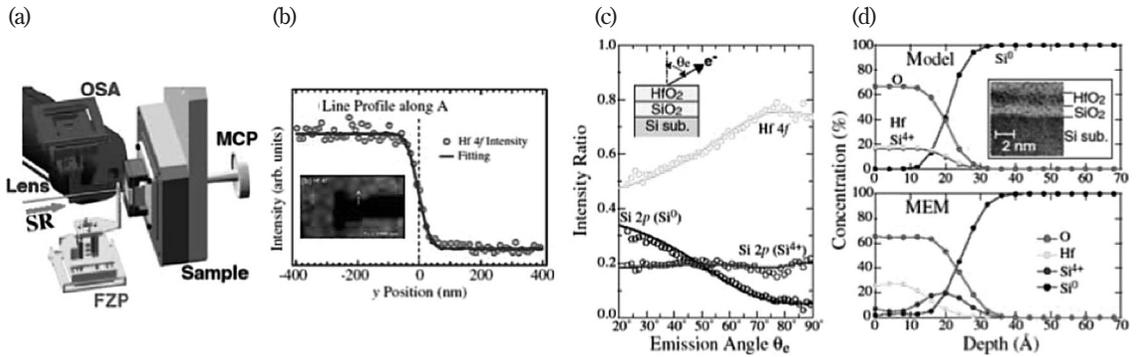


図6 (a) フレネルゾーンプレートを導入した光電子検出器内部の模式図, (b) 空間分解能評価 (垂直方向: 70 nm), (c) $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 標準試料にて得られた光電子強度の検出角度プロファイル, (d) 解析に用いた構造モデルおよび深さ方向解析結果.

し, SPring-8 にて立ち上げた装置に関して簡単に紹介したい^{20,21)}. 装置開発は平成19年10月から5年間程度かけて行った. 図6 (a) にその概念図を示すように, 放射光ビームをフレネルゾーンプレート (FZP) によってナノサイズの光源をデバイス試料上に集光し, 広角一括光電子アナライザーで $30^\circ < \theta < 90^\circ$ の内殻準位スペクトルを取得する装置である. 試料台にはピエゾステージを搭載しており走査型の顕微鏡と深さ方向解析が両立できる. 図6 (b) はその空間分解能を評価した結果であり, 垂直方向でおよそ 70 nm 程度であった. 挿入図にはハンマー状のナノパターン試料の光電子強度マッピング結果を示している. 図6 (c) は Si 基板上に作製された典型的な $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 積層膜からの内殻光電子強度の角度依存性を示しており, 図6 (d) はその解析結果である. 開発当初を思い出してみると, シグナルがほとんどゼロの状況からの出発であった. しかし, 悪戦苦闘の甲斐あって, 挿入図の断面 TEM で示したような深さ方向分布が最終的には得られるようになり, 実験データや解析手法の妥当性が議論できる段階まで到達できたと思う. この装置はいわば, 大海で船を漕ぎ始めた段階にあり, 次世代を見据えた材料開発の大幅な進展へのポテンシャルを秘めていると考えている. 今後も積極的に利用していきたい.

5. おわりに

本研究で開発した解析手法はゲートスタック形成プロセスのみに限らず, 多層膜材料界面の解析に対しても応用できる. また, 硬 X 線光電子分光に適用すれば, 深い領域の固体内部 (バルク) の情報を調べることも可能になる. 今後は, 半導体用 MOSFET プロセス開発へのフィードバックに留まらず, メモリ材料, 太陽電池, 蓄電デバイスなど応用上重要な材料界面へ視野を広げ, そこから基礎科学へ踏み込んでいけるような研究展開を模索していきたい.

材料工学専攻の助教に就任して半年になります. 精一杯研究に邁進していく所存ですので, 今後ともご指導・ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします.

参考文献

- 1) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5449 (2003).
- 2) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).
- 3) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 102901 (2005).
- 4) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 182908 (2005).
- 5) S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 014901 (2006).
- 6) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 182906 (2008).
- 7) Tanimura, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 082903 (2008), *ibid* **94**, 082903 (2009).
- 8) T. Tanimura, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 183113 (2009).
- 9) T. Tanimura, S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 162902 (2010).
- 10) P. D. Kirsh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 092901 (2008).
- 11) K. Iwamoto *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 132907 (2008).
- 12) A. K. Livesey *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 439 (1994).
- 13) S. Toyoda *et al.*, Surf. Interface Anal. **40**, 1619 (2008).
- 14) S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 064103 (2009).
- 15) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 262903 (2010).
- 16) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 042905 (2010).
- 17) S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 124103 (2010).
- 18) S. Toyoda *et al.*, J. Appl. Phys. **110**, 104107 (2011).
- 19) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 112906 (2012).
- 20) S. Toyoda *et al.*, e-j. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 224 (2011).
- 21) K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 113701 (2011).

談 話 室

低温液相合成に基づくプロトン伝導性電解質の開発

畑 田 直 行*

Development of Proton Conducting Electrolytes
by Low-Temperature Solution Synthesis

by Naoyuki HATADA

1. はじめに

平成25年4月付けで、材料工学専攻表面処理工学分野(宇田哲也准教授)の助教に着任いたしました畑田直行と申します。私は平成19年3月に京都大学工学部物理工学科を卒業した後、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻に進学し、平成24年3月に「Low-Temperature Synthesis, Thermodynamic Properties, and Electrical Conduction Properties of Lanthanum Phosphates (ランタンリン酸塩の低温合成, 熱力学特性, および電気伝導特性)」と題する論文により博士(工学)の学位を取得いたしました。京都大学に在学中は一貫して表面処理工学分野に所属し、栗倉泰弘教授(現在は名誉教授)、宇田哲也准教授のご指導のもと、無機リン酸塩・硫酸塩系のプロトン伝導体に関する研究を行いました。その後、九州大学稲盛フロンティアセンター次世代環境技術研究部門(松本広重教授)にて1年間、博士研究員として酸化物におけるナノイオニクス効果に関する研究に従事しました。本稿ではこれまでの研究のなかでも特に期間の長かった、ランタンリン酸塩に関する研究内容の一部をご紹介します。また、私はイオン伝導体に関する研究の傍ら、多元系化学ポテンシャル図作成プログラムChesta¹⁾の開発を行ってきました。表に出る機会は少ないですが、この機会に簡単にご紹介させていただきたいと思います。

2. プロトン伝導性ランタンリン酸塩 LaPO_4 、 LaP_3O_9 の低温合成

2.1 背景

近年、Sr等のアルカリ土類金属がドーブされたランタンリン酸塩($\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$, LaPO_4 , LaP_3O_9 , $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$)が比較

的高いプロトン伝導性を示すことが報告されました^{2,5)}。無機プロトン伝導体として有名であるペロブスカイト型酸化物(BaCeO_3 , BaZrO_3 等)や固体酸(CsHSO_4 , CsH_2PO_4 等)に比べるとランタンリン酸塩のプロトン伝導率は2桁低く、600°Cにおいて $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度です。しかし、高温でもプロトン輸率がほぼ1であること、化学的安定性に優れること、水に不溶であることなどの利点のため、伝導率がさらに向上できれば中温動作型燃料電池等の固体電解質への応用が期待されます。

通常これらのランタンリン酸塩は固相反応法で合成され、高温(1000–1200°C)での焼結により緻密体が得られます。しかし、高温ほどドーブ率上限が低い傾向があります^{6,9)}ことや、熱分解が起こりやすいこと³⁾等の問題点があります。また、固相反応法では結晶粒径や配向等の組織の積極的な制御も困難であると考えられ、プロトン伝導特性をさらに向上させるには多くの制限があります。

そこで私は、固相反応法に代わる合成法として、縮合リン酸溶液中での析出に着目しました。これは、1970年代にレーザー材料として、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$)の単結晶を育成するために試みられた方法です。当時、500–600°Cにおいて1 cm以上の大きさの単結晶が得られました^{10,11)}。そのような単結晶育成条件の探索の過程で、260°Cより低温では LaP_3O_9 および LaPO_4 が縮合リン酸溶液と平衡することがわかりました¹²⁾。しかし、260°Cより低温ではリン酸塩の生成が遅く結晶育成が比較的難しいこともあり¹³⁾、それらの析出挙動が詳細に調査されることはありませんでした。私は、この方法を初めて積極的に LaPO_4 および LaP_3O_9 の合成に適用し、それに基づくアルカリ土類金属ドーブ、緻密体作製および組織制御の可能性を検討しました。

2.2 LaPO_4 , LaP_3O_9 の液相合成法

本液相合成法では、リン酸塩の原料および溶媒として

*京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 助教

リン酸を使用します。リン酸は、図1に示すように室温から869°Cという広い温度域で液体として存在します。リン酸 (H_3PO_4) を100°C以上に加熱すると、式(1)のようにリン酸の縮合と水の蒸発が起こります。



上記の平衡は温度上昇に伴って右に、水蒸気分圧の上昇に伴って左に移動し、温度と水蒸気分圧によって溶液中の P_2O_5 濃度が決定されます。また溶液中の P_2O_5 濃度に依って La^{3+} の溶解度が変化し、溶液と平衡するランタンリン酸塩の種類も変化することが知られています^{12,14}。大気中では~190°Cで La^{3+} 溶解度が極大となり、それより高温でも低温でも溶解度は小さくなります。そこで図2に示すように、このような条件で La_2O_3 をリン酸溶液に高濃度に溶解させた後、溶解度の低い条件で保持することにより、各種リン酸塩を析出させることができます。

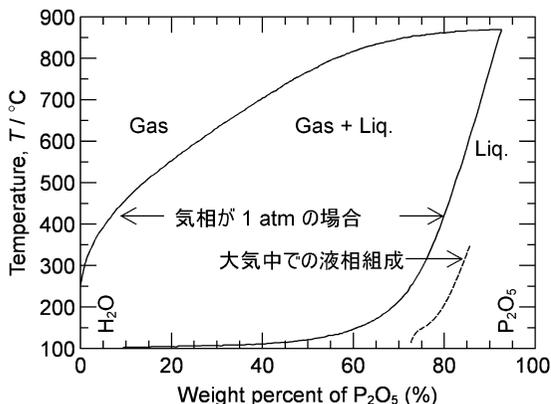


図1 $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図^{15,16}。なお、 H_3PO_4 の組成は72.4 wt% P_2O_5 である。

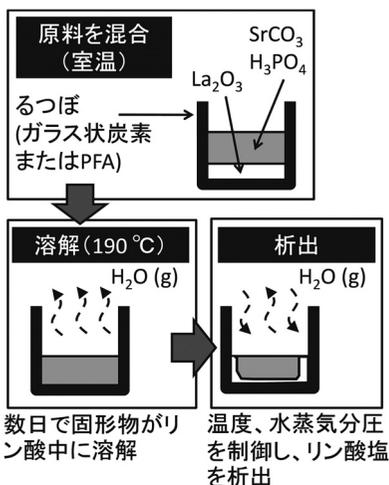


図2 リン酸溶液中でのランタンリン酸塩合成手順

本研究ではまず、各種ランタンリン酸塩を析出させることのできる条件を調査しました。La:P=1:15(モル比)の組成となるよう La_2O_3 を溶解させたリン酸溶液をの種々の温度・雰囲気で保持し、得られた析出物の相同定結果から $\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系相安定図(図3)を作成しました。これより、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 の析出温度域は水蒸気分圧の増大に伴って高温化することが確かめられました。このような加湿・高温条件では大気中に比べ析出物の結晶サイズが有意に増大し、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 の結晶育成が容易となりうることもわかりました。

2.3 LaPO_4 、 LaP_3O_9 への高濃度アルカリ土類金属ドーブと固溶限の温度依存性

ランタンリン酸塩のプロトン伝導性を発現させるには、 La^{3+} を M^{2+} (M:アルカリ土類金属)で部分置換し、プロトンを導入する必要があります。そこで、本合成法によるアルカリ土類金属ドーブの可能性を調査しました。 La_2O_3 に加えて MCO_3 (M=Ca, Sr, Ba)を溶解させたリン酸溶液から LaPO_4 、 LaP_3O_9 を析出させました。図4に、種々のSr濃度の溶液から析出した LaPO_4 および LaP_3O_9 (いずれも単相)中のSrドーブ率を示します。それぞれ、過去に固相反応法(焼結温度1200°C⁸、1050°C¹⁸)により得られたSrドーブ率(2 mol%⁸、<5 mol%¹⁸)を大幅に上回る、最高23 mol%および14 mol%のSrドーブ率が得られました。また興味深いことに、3元素(Ca, Sr, Ba)を LaP_3O_9 に共ドーブした場合、単元素の場合を上回る合計~25 mol%ものドーブ率が得られました(図5)。

併せて、図6および図7に示すように、 LaPO_4 、 LaP_3O_9

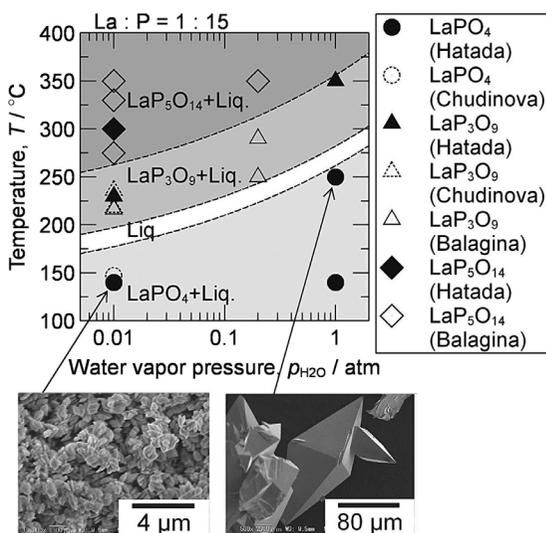


図3 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系相安定図(La:P=1:15に固定)^{12,14,17}。図中に各条件で72-75 h保持して得られた LaPO_4 析出物のSEM画像も示す。

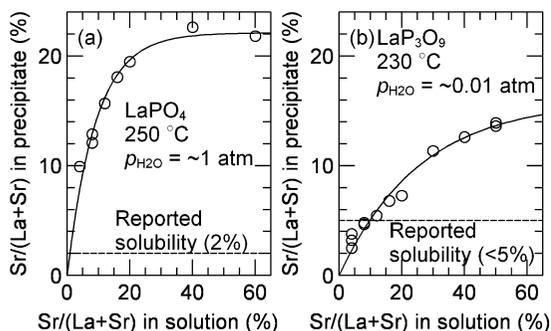


図4 種々の Sr 濃度のリン酸溶液から析出した (a) LaPO_4 および (b) LaP_3O_9 中の Sr ドープ率 $\text{Sr}/(\text{La}+\text{Sr})$ ^{17,19)}。ただし、初期溶液組成は $(\text{La}+\text{Sr}) : \text{P} = 1 : 15$ とした。また La 析出率 25% 未満のときのデータを使用した。破線は固相反応法により合成された場合の Sr 固溶限の報告値^{8,18)}。

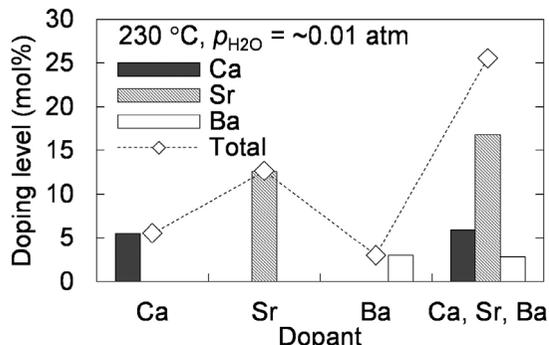


図5 リン酸溶液から析出した LaP_3O_9 中のアルカリ土類金属ドープ率。初期溶液組成は $\text{La} : \text{M} : \text{P} = 0.6 : 0.4 : 15$ とした。

の格子体積および含有水分量は Sr ドープ率と共に単調に増大することも確認されました。これは、固相反応法によるドープ率上限を超えて Sr が確かに結晶中にドープされ、プロトンも導入されていることを示しています。

このように、合成法によって Sr ドープ率上限が異なる理由としては、ドーパント固溶限に負の温度依存性があることが考えられます。実際、リン酸溶液から析出した高濃度 Sr ドープ LaPO_4 を典型的な焼結温度である 1200°C で保持した場合、第二相として $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成が確認されました。先行研究を総合しても、図8のように高いドープ率は低温で得られる傾向があります。これは一般的な固溶限の温度依存性とは逆ですが、約 600°C より高温側で LaPO_4 から脱水が起こることに起因している可能性があります。すなわち、「プロトンと Sr がペアであれば高濃度に LaPO_4 中に導入され得るが、Sr 単独では高濃度に LaPO_4 中に固溶することはできない」ことが示

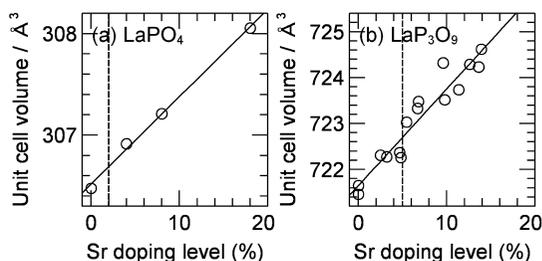


図6 (a) LaPO_4 および (b) LaP_3O_9 の格子体積の Sr ドープ率依存性。破線は固相反応法により合成された場合の Sr 固溶限の報告値^{8,18)}。

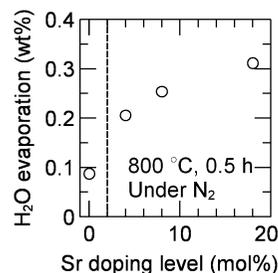


図7 N_2 雰囲気 800°C における Sr ドープ LaPO_4 からの水分蒸発量。試料は事前に大気中 600°C で 50 h 保持したものを使用した。破線は固相反応法により合成された場合の Sr 固溶限の報告値⁸⁾。

唆されます。この仮説に基づけば、高濃度ドープが難しい他のプロトン伝導体でも、低温合成が高濃度ドープとプロトン導入に有利であることが期待され、ぜひこれを検証してみたいと考えています。

2.4 焼結不要な緻密体の作製法

本研究では、リン酸溶液から緻密な電解質膜を直接析出させることも試みました。電解質は緻密であることが必須ですが、先述のように高温での焼結を行うと高濃度ドープが実現できないためです。詳細は省略いたしますが、核生成を抑制するよう溶液の初期組成、析出時の水蒸気分圧や昇降温速度を調整することにより、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 ともに、ピンセットで扱えるような強度を持つ板状の析出物がらつば底面に沿って得られました¹⁷⁾。図9に析出物の SEM 画像を示します。これらは強く配向した柱状結晶からなる多結晶緻密膜で、追加の焼結なしに電解質として使用できるものです。加えて、 LaP_3O_9 に関しては大きさ 1 mm 以上の単結晶が得られる条件も見いだされました²⁰⁾。このように、リン酸溶液中での合成は LaPO_4 や LaP_3O_9 の形態・組織を制御するうえでも利点が大きく、電解質作製までのプロセスを 400°C 以下で行うことも可能になりました。

3. 多元系化学ポテンシャル図作成プログラムの開発

最後に、多元系化学ポテンシャル図作成プログラム Chesta (図10) の開発についてご紹介いたします。化学ポテンシャル図とは、系の構成成分の化学ポテンシャル

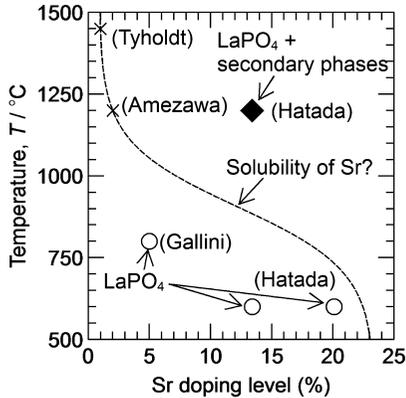


図8 LaPO_4 の相安定性の温度・Sr ドープ率依存性^{6-8,19)}

(分圧, 活量) や温度を座標軸にとって種々の化学種の安定領域を示したものです。対象とする系の相平衡関係や起こりうる反応などが鳥瞰的に把握できる利点があり、エリンガム図や電位 pH 図などの形で広く利用されています。私が Chesta の開発を始めたのは学部 4 年生のときで、卒業研究の一環として宇田哲也助教授(当時) から 4 元系化学ポテンシャル図を用いた Cs-H-P-O 系の相安定性の検討という課題を与えて頂いたことがきっかけでした。化学ポテンシャル図を作成するプログラムは既にいくつも開発されていますが、その多くは 2 次元図(座標軸が 2 本)しか作成できません。それに対して、Chesta は、3 次元図(座標軸が 3 本)の作成ができることが特徴です。当時、一般に入手可能で 3 次元図が作成できるプログラムは私の知る限り熱力学データベース MALT に含まれる CHD のみであり、無料または安価に手に入るものはありませんでした。

Chesta で扱うような多元系の化学ポテンシャル図については、横川氏による詳細な解説²¹⁾がありますが、ここで概要を説明いたします。仮定の 3 元系として A-B-C

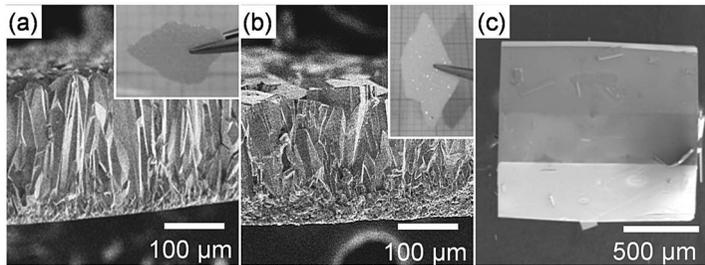


図9 リン酸溶液の徐冷または徐昇温により得られた析出物の SEM 画像と写真(挿入図)。(a) 13-18 mol% Sr ドープ LaPO_4 板状多結晶 (b) 5-11 mol% Sr ドープ LaP_3O_9 板状多結晶 (c) 5 mol% Sr ドープ LaP_3O_9 単結晶

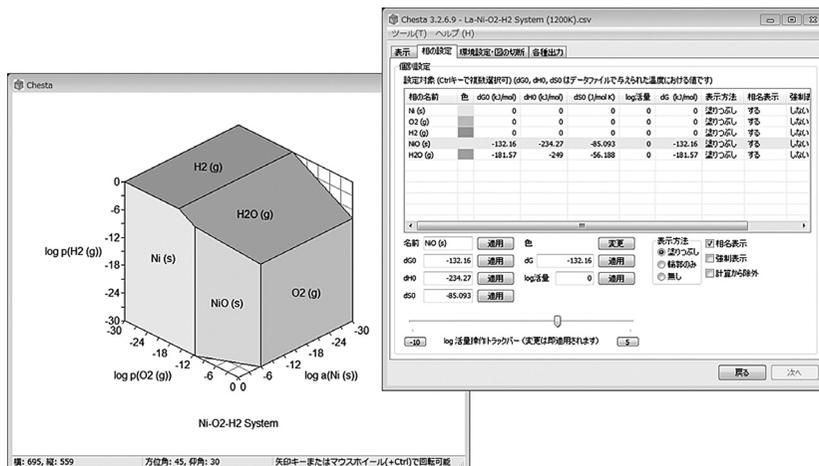


図10 Chesta 3.2.6.9 の画面

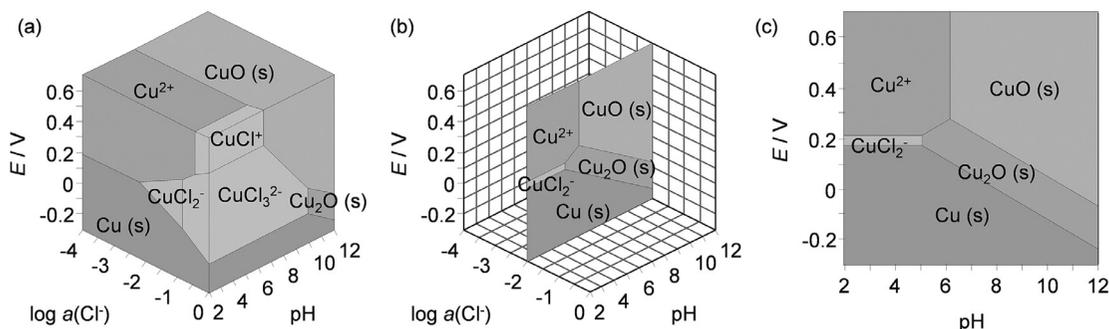


図 11 $\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-H}^+\text{-e-H}_2\text{O}$ 系ポテンシャル図 (溶存化学種の活量は 10^{-5})。 (a) : $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ で切断し, $\log a_{\text{Cu}^{2+}}$ 軸方向に投影して得られる 3次元図。 (b) (c) : (a) を $\log a_{\text{Cl}^-} = -2$ で切断して得られる 2次元図。

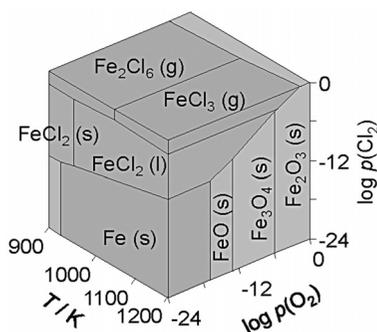


図 12 $\text{Fe-O}_2\text{-Cl}_2$ 系化学ポテンシャル図. $\log a_{\text{Fe}}$ 軸方向に投影するとともに, 温度軸を表示している。

系を考えると, 化学種 $A_i B_j C_k$ が存在するとき成分の化学ポテンシャル $\Delta\mu_A, \Delta\mu_B, \Delta\mu_C$ は式 (2) を満たす必要があります (ここでは Δ は標準状態との差を意味しています)。

$$i\Delta\mu_A + j\Delta\mu_B + k\Delta\mu_C = \Delta_f G(A_i B_j C_k) \quad (2)$$

すなわち 3 元系では, ある化学種の存在できる領域は 3 個の成分の化学ポテンシャルを座標軸とした 3 次元空間において 2 次元の面で表されます (実際には無限に広がる面ではなく, 他の化学種と比較して安定な領域のみを表示します)。これを一般化して N 元系を考えた場合には, ある化学種の存在できる領域は N 個の成分の化学ポテンシャルを座標軸とした N 次元空間において $(N-1)$ 次元の超平面として表されます。

しかし, $N > 3$ のときは人間の認識能力の限界や表現方法の制限から, これらを直接図示することはできません。そこで実際には N 次元空間を切断したり投影することにより, 2 または 3 次元まで次元数を落として図示する必要があります。具体例として, 図 11 に水溶液 $\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-H}^+\text{-e-H}_2\text{O}$ 系 (5 元系) のポテンシャル図を示します。 (a) は 1 回ずつ切断・投影して 3 次元表示したもので,

(b)(c) はそれをさらに切断して 2 次元で表示したものです。3 次元図では錯イオンが生成する領域の広がり等が明らかですが, 2 次元図では切断により情報の一覧性が失われています。このように, 多元系では 2 次元図より 3 次元図で表現したほうが系の全体像を把握しやすくなります。また, エリンガム図のように座標軸として温度を使用したい場合にも 3 次元図は有用です。図 12 では鉄の酸化物と塩化物の安定領域の温度依存性を見ることができます。(なお Chesta では図を回転したり, 一部を透明にしたり, 任意の位置を選んで切断することにより, 見やすいように表示方法を調整することができます。)

このように, 3 次元化学ポテンシャル図は系の熱力学的情報の一覧性にすぐれ, 研究の方針決定や実験条件の設定をするうえで役立ちます。しかし, 実際にはそれほど普及していないように思われます。これは, 多元系になるほど計算に労力がかかり, 図示することも難しいのが一因だと考えられます。私は, このプログラムを開発する機会を得たことで, 新しい系を扱うたびに化学ポテンシャル図で検討を行うことが習慣となりました。このような方法は, 材料工学における幅広い系の研究でも利用できるものと思います。Chesta は研究室のウェブサイトで開催しておりますので, もし機会があれば是非ご使用ください。

4. おわりに

出身研究室に戻ってきて半年がたちました。本稿で述べたリン酸塩に関する研究にも再び携わっております。長年過ごした京大ならではの居心地の良さを感じています。一方で, わずか 1 年間でしたが九大ですごし, 新しい人と文化に出会ったことも, 私にとって貴重な経験でした。このときに感じた, 幅広い知識や視点を積極的に吸収することの大切さを忘れず, 気持ちを新たに研究に取り組みたいと思います。今後はプロトン伝導体の分野を究

めるとともに、新しい研究テーマも生み出せるよう努力していく所存です。ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願ひ申し上げます。

参 考 文 献

- 1) N. Hatada, Chesta, <http://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/chestaEng.html>.
- 2) T. Norby and N. Christiansen, *Solid State Ionics* 77 (1995) 240.
- 3) K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, and N. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A511.
- 4) K. Amezawa, Y. Tomii, and N. Yamamoto, *Solid State Ionics* 176 (2005) 135.
- 5) K. Amezawa *et al.*, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2867.
- 6) F. Tyholdt, J.A. Horst, S. Jørgensen, T. Østvold, and T. Norby, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 95.
- 7) S. Gallini, M. Hänsel, T. Norby, M.T. Colomer, and J.R. Jurado, *Solid State Ionics* 162-163 (2003) 167.
- 8) K. Amezawa, Y. Tomii, and N. Yamamoto, *Solid State Ionics* 176 (2005) 143.
- 9) M.T. Schatzmann, M.L. Mecartney, and P.E.D. Morgan, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5720.
- 10) M. Marais, N.D. Chinh, H. Savary, and J.P. Budin, *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 329.
- 11) R.D. Plättner, W.W. Krühler, W.K. Zwicker, T. Kovats, and S.R. Chinn, *J. Cryst. Growth* 49 (1980) 274.
- 12) N.N. Chudinova, L.P. Shklover, and G.M. Balagina, *Inorg. Mater.* 11 (1975) 590.
- 13) K. Byrappa, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 13 (1986) 163.
- 14) G.M. Balagina, N.N. Chudinova, and E.V. Murashova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 49 (2004) 614.
- 15) E.H. Brown and C.D. Whitt, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 615.
- 16) E. Thilo and R. Sauer, *J. Prakt. Chem.* 4 (1957) 324.
- 17) 畑田直行, 博士学位論文, 京都大学, 2012.
- 18) K. Amezawa, Y. Uchimoto, and Y. Tomii, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2407.
- 19) N. Hatada, Y. Nose, A. Kuramitsu, and T. Uda, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8781.
- 20) T. Onishi, N. Hatada, A. Kuramitsu, and T. Uda, *J. Cryst. Growth* 380 (2013) 78.
- 21) 横川晴美, *まてりあ* 35 (1996) 1025.

談 話 室

有機分子集合体および金属酸化物ナノ構造体の設計と
光電変換素子への応用

佐 川 尚*

Materials designs of organic molecular assemblies
and nanostructured metal oxides for photovoltaic devices

by Takashi SAGAWA

1. はじめに

平成24年12月1日付けで、大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻量子エネルギープロセス分野の教授に着任いたしました。この場をお借りしてご挨拶申し上げますと共に、これまでの略歴と研究成果の一部をご紹介します。大久保捷敏教授のご指導の下、昭和62年3月に熊本大学工学部合成化学科を卒業後、同大学大学院工学研究科合成化学専攻修士課程、同大学大学院自然科学研究科生産科学専攻博士課程へと進学しましたが、博士課程1年次で中途退学し、平成2年4月に熊本大学工学部応用化学科大久保研究室の助手に採用され、平成12年3月まで熊本大学に10年間勤務しました。その間、マンガンポルフィリン錯体を触媒として利用したトリプトファン等芳香族化合物の環開裂酸素酸化反応（いわゆる酸素添加酵素モデル反応）に関する研究を行い、平成7年1月に博士（工学）の学位を取得しました。研究室の学生の面倒を見ながら自分自身の博士論文も書くという作業は、課程博士よりも学位取得時期が遅くなるのは不可避でしたが、いろいろな情報を吸収できるのでとても良い勉強になりました。実は平成8年11月に大久保教授は熊本大学から京都大学エネルギー理工学研究所（宇治）へ転任されましたので、平成9年4月から平成12年3月までの3年間は、伊原博隆教授の研究室で助手を勤めました。伊原研究室では、小分子同士の弱い分子間相互作用の積み重ね（すなわち高分子化）による高度に増幅された分子配向の形成と分光スペクトル特性を、ポルフィリンやピレンなどを使って調べていました。その後、平成12年4月から私自身も京都大学エネルギー理工学研究所への

転勤となり、再び大久保研究室の助手として勤務することになりました。宇治では、酸化チタンナノ微粒子からなる光触媒と遺伝子操作で変異を施したデヒドロゲナーゼなどの酵素を組み合わせたフォト・バイオリクターを用いて、CO₂をギ酸やアルデヒド、さらにはメタノールにまで還元できるようなシステムを開発するという挑戦的な研究テーマに取り組みましたが、いろいろな障壁があってなかなか上手く進めることはできませんでした。平成17年3月に大久保教授は退職され、後任として就かれた森井孝教授の下で Fischer-Tropsch 合成類似の CO₂ 固定に関わる固体触媒の作製と評価に取り組んでいました。その後、平成18年11月に同エネルギー理工学研究所内の吉川暹教授の研究分野の助教授（平成19年4月からは准教授）として異動し、ポルフィリンやポリチオフェン、フラレーンなどの有機材料と、酸化チタンや酸化亜鉛などの金属酸化物を組み合わせた色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池の作製と評価を行いました。なお、平成21年3月に吉川教授も退職され、後任に坂口浩司教授が平成22年4月に着任されました。そして冒頭にありますように、平成24年12月に私自身が宇治（エネルギー理工学研究所）から本部（大学院エネルギー科学研究科）へと異動となり、現在に至っております。一見すると学生時代から現在までの研究テーマに一貫性を見出すのは難しいようにも感じられますが、よく見るとそこには「光合成」に関わるキーワードが含まれています。本稿では、光合成における集光、光電変換、電子移動、化学反応という4つの重要な機能の発現に着目し、これまでの10年ほどの間に取り扱ってきたナノ材料のいくつかを紹介したいと思います。

2. 有機分子集合体～

ポルフィリン・フラレーン一次元分子集合体

光合成におけるバクテリオクロロフィルと共通のボル

*京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻 教授

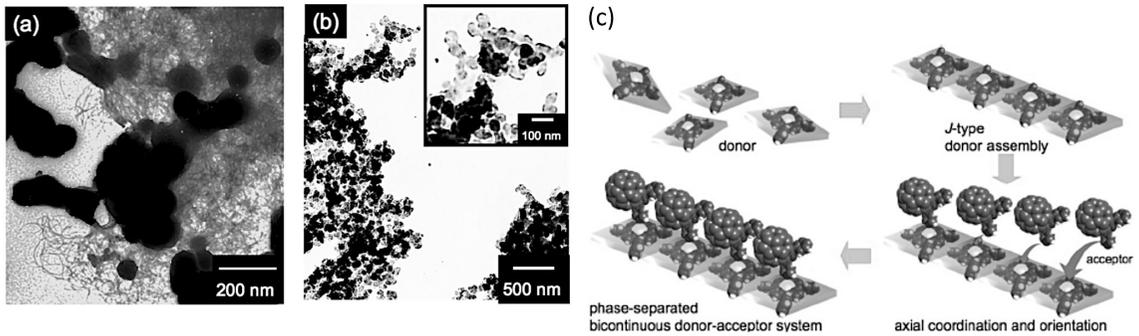


図1 自己組織化したポルフィリンの一次元分子集合体のTEM像 (a) とポルフィリン・フラーレン一次元分子集合体のTEM像 (b) および自己組織化のスキーム (c)

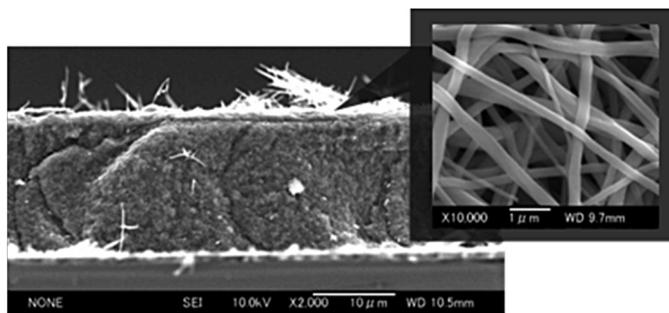


図2 酸化チタンナノファイバーを利用した色素増感太陽電池の断面 (左) と酸化チタンナノファイバーを拡大したSEM像 (右)

フィン骨格をもつテトラフェニルポルフィリンの末端に長鎖アルキル基が2本付いたグルタミド脂質には3ヶ所のアミド結合があり、シクロヘキサンなどの非極性溶媒中でこれらの部位の分子間水素結合形成により、自己組織化したポルフィリンの一次元分子集合体が形成されます (図1a)。一次元ナノ構造は、超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果、表面機能の向上、電気的特性、結晶性の向上といった様々な特異な性質から注目を集めており、多くの分野に応用されています¹⁻³⁾。さらに、上記ポルフィリンの中心金属に亜鉛を挿入し、配位性官能基としてピリジル基をもつフラーレンが配位結合を形成して並ぶ、バイコンティニュアスなキャリアパス構築に成功し (図1b,c)、ポルフィリンを集光アンテナとするポルフィリンからフラーレンへの高効率電子移動システムを実現しました⁴⁻⁶⁾。

3. 金属酸化物ナノ構造体 (1)～ 酸化チタンナノファイバーおよび チタン酸ストロンチウムナノファイバー

ソルボサーマル法とエレクトロスピンニング法を組み合わせ、結晶成長条件と紡糸条件を精密に制御することによって種々のナノワイヤー、ナノファイバーを作製し、高

い結晶性と一次元に伸びたナノ構造体に基づく電荷移動効率の増大を実現しました。すなわち、ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシドをメタノールに溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液を、印加電圧 15 kV で電界紡糸して、450 °C で3時間焼成し、直径 250 nm の均質な酸化チタンナノファイバーを得ました。酸化チタンナノファイバーを利用した色素増感太陽電池 (図2) を組み立てると、酸化チタンナノファイバー電極利用により光散乱に起因する光電流発生量の増大と電流密度の向上を実現し、最大で 8.1% の変換効率を得ました⁷⁾。

ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシドおよび酢酸ストロンチウムを酢酸に溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液を、印加電圧 15 kV で電界紡糸して、500 °C ~ 800 °C で3時間焼成し、直径 250 nm の均質なチタン酸ストロンチウムナノファイバーを得ています (図3)。このチタン酸ストロンチウムナノファイバーに異種元素を助触媒として担持させたり、ドーピングしたりすることにより、水からの水素発生 (図4) に関して、担持やドーブをしていないチタン酸ストロンチウムナノファイバーよりも7倍から15倍高い光触媒活性 1.2~2.5 mmol h⁻¹ g⁻¹ を得ています。とりわけ 700 °C で焼成した場合に最も高い水素発生光触媒活性が得られており、こ

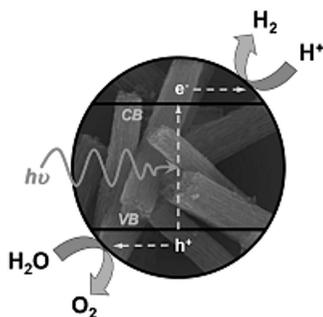


図4 電界紡糸金属酸化物ナノファイバーを光触媒として用いた水の分解反応

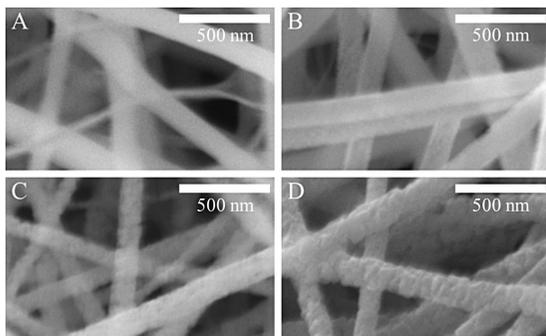


図3 種々の温度 (A:500 °C, B:600 °C, C:700 °C, D:800 °C) で焼成した電界紡糸チタン酸ストロンチウムナノファイバーのSEM像

れは、Ti/Sr 組成比，比表面積，結晶子サイズ，多孔質構造に関して光触媒作用発現に有利な材料が作製できたことに基づくことを確認しました⁸⁾。

4. 金属酸化物ナノ構造体 (2)～ 酸化亜鉛ナノ粒子とナノロッドアレイ

ソルボサーマル法を最適化して，直径 25 nm，ロッド長 240 nm の酸化亜鉛ナノロッドアレイを作製しました (図5)。すなわち，酢酸亜鉛を原料として基板となるガラス透明電極スズドープ酸化インジウム表面に，酸化亜鉛のシードを形成させておき，これを硝酸亜鉛水溶液にヘキサメチレンテトラミンを添加した混合液に浸漬して加温し，均質なナノロッドを得ました⁹⁾。この酸化亜鉛ナノロッドアレイを，導電性ポリマーのポリ (3-ヘキシルチオフェン) と組み合わせた有機・無機ハイブリッド型太陽電池の電子輸送材に応用した結果，酸化亜鉛ナノロッド表面に，インドリン誘導体やスクアリウム等の色素小分子を修飾すると，固定化色素の双極子モーメントの向きと大きさおよびモル吸光係数の大きさによって，電流密度 (4 倍増) と開放電圧 (倍増) がそれぞれ効果的に増大しました (図6)¹⁰⁾。酢酸亜鉛をアルカリ条件でかきませ

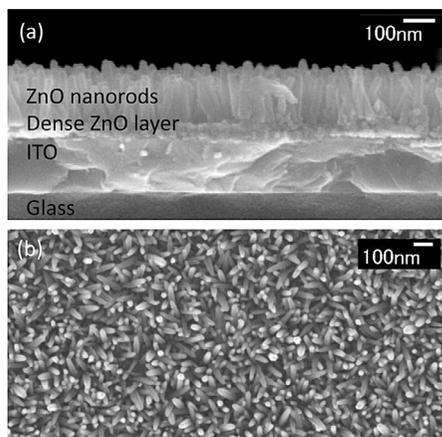


図5 ITO ガラス透明電極表面に作製した酸化亜鉛ナノロッドアレイの断面 (a) および上から観察したSEM像 (b)

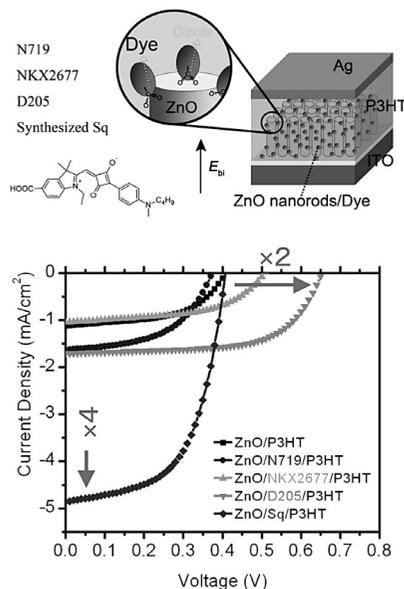


図6 色素 (ビスビピリジルテニウム錯体 N719, クマリン色素 NKX2677, インドリン色素 D205, またはスクアリウム色素 Sq) 表面修飾酸化亜鉛ナノロッドアレイ/導電性ポリマー-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) ハイブリッド太陽電池の構造 (上) と電流-電圧特性 (下)

て作製した酸化亜鉛ナノ粒子 (直径 4 nm) についても，有機・無機ハイブリッド太陽電池の電子輸送材に適用し，上記と同様の方法で色素小分子を修飾しました。その結果，ナノ粒子はナノロッドよりも表面積が顕著に大きいことによる色素の大量固定化を実現するものの，色素を用いた酸化亜鉛の表面修飾は，導電性ポリマーがナノ粒子間の空孔へ浸透するのを妨げてしまい，光電変換に寄

与しない空隙の存在により、変換効率の低下をもたらすことが明らかとなりました。ただし、ナノ粒子の方がナノロッドよりも開放電圧はやや高めになることがわかりました¹⁾。

5. おわりに

太陽光エネルギーを変換するナノ材料をいくつか紹介しました。まず、光合成におけるバクテリアオククロフィルの類縁化合物であるポルフィリン錯体を合成し、分光特性を調べつつ、分子の空間配置を工夫して並べ、電子移動や酸化還元特性を調べるといった研究は、光合成の光捕集システムならびにシトクロム類やプラスチック、プラスチックシアニンなどの電子伝達系と関連づけることができます。受け取った光を電子に置き換えて取り出すという太陽電池の機能も、光捕集と反応中心ならびに電子伝達系に対応させることができます。一方、水から水素と酸素を発生させる触媒の開発は、光化学系 II におけるマンガククラスターが関与する水の 4 電子分解システムと関連させることができます。光触媒と酵素を組み合わせる CO₂ を還元するシステムを構築したり、Fischer-Tropsch 合成用触媒を設計したりすることは、光合成における一連の CO₂ 固定化機能の人工的な再現につながります。ただし、本当に同等の機能を実現するのは、かなり挑戦的な研究テーマです。生物が実際に行っている光合成と同等の機能を人工的に再現するには、高いハードルを越える必要があります。したがって、現在までに行ってきた研究は、「人工光合成」と呼ぶには時期尚早です。あくまでも光合成という大きな枠組みの、ごく一部の断片的な機能を、生体材料とは全く異なる合成物を駆使して発現させ、さらにはその発現効率を少しでも高めるための基礎的な検討を行ってきた、という方がより正確な表現です。「量子エネルギープロセス」という分野名から研究内容を具体的に思い浮かべることがなかなか難しいかもしれません。『エネルギー持続型社会形成を目指して、理工系に人文社会系の視点を取り込みつつ、学際領域としてエネルギー科学の学理の確立をはかり、地球社会の調和ある共存に寄与する、国際的視野と高度の専門能力をもつ人材を育成する』というエネルギー科学研究科の理念を尊重しつつ、有機分子材料および無機半導体に光が照射されたときのエネルギーの高い電子状態、すなわち励起状態について理解し、熱平衡状態、すなわち基底状態に戻る過程での発光、発電、あるいはそのほかの仕事を最大限に引き出すための材料およびプロセスの設計に関する研究をさらに展開していきたいと思えます。

参考文献

1) T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara, Chirally self-

assembled nanofibrils and their applications (Chapter 2), *Bottom-up nanofabrication: Supramolecules, self-assemblies, and organic films*, Self-assemblies II, Vol. 4, ed. by K. Ariga, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 35-65 (2009).

- 2) T. Sagawa, S. Yoshikawa, H. Imahori, One-dimensional nanostructured semiconducting materials for organic photovoltaic cell, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** [7] 1020-1025 (2010).
- 3) T. Sagawa, S. Yoshikawa, Polymer based organic photovoltaics with one-dimensional nanomaterials, Part IV Organic thin film solar cells and printable technologies, Chapter 1, *Trends in Advanced Sensitized and Organic Solar Cells*, ed. by T. Miyasaka, CMC Publishing Co. Ltd., 213-219 (2012).
- 4) T. Sagawa, S. Fukugawa, T. Yamada, H. Ihara, Self-assembled fibrillar networks through highly oriented aggregates of porphyrin and pyrene substituted by dialkyl L-glutamine in organic media, *Langmuir*, **18** [19] 7223-7228 (2002).
- 5) H. Jintoku, T. Sagawa, K. Miyamoto, M. Takafuji, H. Ihara, Highly efficient and switchable electron-transfer system realised by peptide-assisted J-type assembly of porphyrin, *Chem. Commun.*, **46** [38] 7208-7210 (2010).
- 6) H. Jintoku, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara, Non-covalent one-to-one donor-acceptor assembled systems based on porphyrin molecular gels for unusually high efficiencies in electron transfers, *Chem. A Eur. J.*, **17** [41] 11628-11636 (2011).
- 7) S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Efficient dye-sensitized solar cells using electrospun TiO₂ nanofibers as light harvesting layer, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 033310/1-033310/3 (2008).
- 8) L. Macaraig, S. Chuangchote, T. Sagawa, Electrospun SrTiO₃ nanofibers for photocatalytic hydrogen generation, *J. Mater. Res.* in press.
- 9) P. Ruankham, T. Sagawa, H. Sakaguchi, S. Yoshikawa, Vertically aligned ZnO nanorods doped with Li for polymer solar cell: defect related photovoltaic properties, *J. Mater. Chem.*, **21** [26] 9710-9715 (2011).
- 10) P. Ruankham, L. Macaraig, T. Sagawa, H. Nakazumi, S. Yoshikawa, Surface modification of ZnO nanorods with small organic molecular dyes for polymer-inorganic hybrid solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **115** [48] 23809-23816 (2011).
- 11) P. Ruankham, S. Yoshikawa, T. Sagawa, Effects of morphology of nanostructured ZnO and interface modification on device configuration and charge transport of ZnO/polymer hybrid solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** [24] 9516-9522 (2013).

談 話 室

石油工学におけるナノジオサイエンスの適用

梁 云 峰*

Application of Nano-Geosciences in Petroleum Engineering

by Yunfeng LIANG

I. A Short Biography

Since July 2009, I am assistant professor in Kyoto University, initially at JAPEX Energy Resources Engineering Laboratory and now at Environment and Resource System Engineering. I earned a PhD degree in condensed matter theory from International School for Advanced Studies (Trieste, Italy) and specialized in *ab initio* and classical molecular dynamics simulations. When I was in Trieste, my research was to model the structure, phase transition, and vibrational spectroscopy of silica under high pressure. It is well motivated in geoscience community for understanding our Earth better. After that, I was postdoc fellow in University of Saskatchewan and exposed myself further in high pressure community. The task is to develop energy related materials, such as NH₃BH₃ as hydrogen storage carrier. My current research topics include: Energy Resources (Enhanced oil recovery, Shale gas and Methane hydrate) and Environment (CO₂-geosequestration). Of particular, I study the mineral surface chemistry using First-Principles molecular dynamics and large-scale interfacial and wettability phenomena with classical molecular dynamics simulations. Additional effort is to conduct Lattice Boltzmann Model (LBM) simulation for studies of fluids in porous media (in pore and core scale). In collaboration with other colleagues, I have also contributed the design of the

experiments, such as Surface X-ray Scattering, Raman and NMR experiments. As a team member of Kyoto Nano-Geoscience Group, we wish to utilize all the possible nanotechnology and related simulation tools to better understand the interfacial phenomena occurring among subsurface minerals and fluids, notably wettability, and thereby better address the underlying mechanisms of hydrocarbon recovery (hence better design of oil and gas recovery process), and to develop techniques and simulation tools to better characterize the organic contents of shale nano pores and gas dynamics through nano-scale rock structures.

II. Molecular Dynamics Simulation on Asphaltene Problems in Oil Production

Asphaltenes can precipitate with decreasing pressure in the reservoir, and clog the pore throats of reservoir rock. This fact causes the reduction of permeability and production rate. In addition, the asphaltene deposition impedes the fluid flow in the production wells and pipe lines. Stable water-in-oil emulsions may form during the production of oil, which must be resolved to fit the specified product quality. In addition, it is known that the viscosity of a water-in-oil emulsion is strongly augmented by increasing water ratio. Asphaltenes and resins in the crude oil are known as major components to stabilize the emulsions. In past two years, we have investigated the interfacial behavior of asphaltene molecules at the oil-water interface by using molecular dynamics simulations. The asphaltenes are generated by an improved quantitative molecular representation method. In this case, it is a mixture of three different

*Environment and Resource System Engineering, Department of Urban Management, Kyoto University, Kyoto 615-8540, Japan Assistant Professor

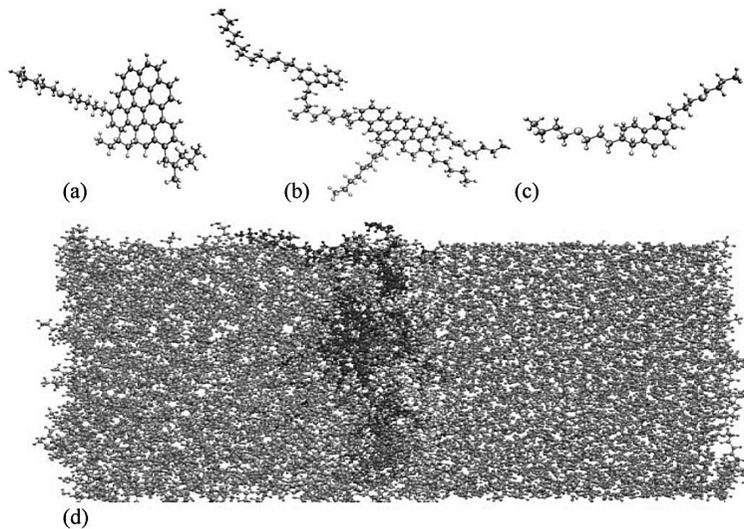


Figure 1 Asphaltene molecules employed in our study [1]: (a) island type, (b) archipelago type and (c) resin type. The interfacial system (heptane-asphaltene-water system) is shown in (d). In (a), the heteroatom is sulfur (orange). In (b) heteroatoms are oxygen (red) and sulfur, respectively. In (c), heteroatoms include nitrogen and two sulfurs (blue). In (d), Green molecules (left) represent heptane, and blue molecule (right) represent water

types of asphaltene molecules: of archipelago-type, island-type and resin-type, respectively (Figure 1a, b, and c). The oil phases are represented by heptane, toluene, and their mixtures, respectively. The interfacial behavior (studied here) includes the changes of (1) the interfacial tension, (2) the interfacial mechanical properties (such as interfacial elastic modulus) by adding asphaltenes (Figure 1d). The goal is to investigate the formation mechanisms and mechanical properties of emulsions at the molecular scale.

Just take one example, the interfacial tension (IFT) of the heptane-water interfacial system containing various amounts of asphaltene molecules was calculated, recently [1]. It was found that asphaltenes form nano-aggregates at heptane-water interface when the system contains a small amount of asphaltenes. In this case, the IFT is close to that of a pure heptane-water system. However, the IFT of the system containing a large amount of asphaltene molecules is much reduced ~ 12 mN/m. It was shown that the reduced IFT results from a complete asphaltene film formed at the oil-water interface (when asphaltenes are abundant), and from the accumulation of resin-type molecules at the interface. By increasing the mole fraction of toluene up to 66 %, the thin film is still formed but with higher threshold of asphaltenes. On the other hand, the interfacial elastic

modulus increases from 0.1 GPa to 1.3-1.5 GPa monotonically with increased amount of asphaltenes, which is in good consistence with recent experiments measured by an oscillatory drop interfacial tensiometer. Since the decrease of the IFT favors the formation of water-in-oil emulsions while the increase of the interfacial elastic modulus prevents the coalescence between two different water-in-oil emulsions, our calculation will enable us understand the stability of water-in-oil emulsion in oil production.

III. Techniques for Enhanced Oil Recovery

Enhanced Oil Recovery (EOR) techniques to increase the crude oil production from oil reservoirs are increasingly important for the energy security, as the reserves are limited. Water flooding is currently one of the most common methods to maintain oil recovery from reservoir. Either formation water (produced) or seawater is injected into the reservoir yielding recovery factor at $\sim 35\%$ in average. Interestingly, the presence, type, and concentration of salt can dramatically alter the efficiency of the oil recovery. It has been reported for a long time that low salinity water can enhance oil recovery from 5 to 38 % over conventional water flooding (see Figure 2a for an example)[2-6]. According to Regtien [4], low salinity water flooding

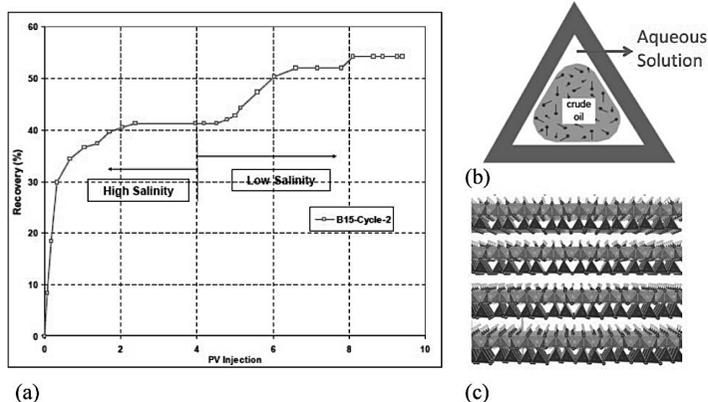


Figure 2 (a) Core flooding experiments for high salinity water followed by low salinity water [6]. The oil recovery was enhanced by 15 %. (b) Illustration of oil-water-mineral interactions. The presence, type, and concentration of salt can dramatically change the interactions and change the wettability of the minerals. (c) Snapshot of kaolinite. Clay content is an important factor to see the low-salinity effect.

EOR process is going to be matured in the following years. There are two major key barriers: one is lack of understanding mechanisms for the low salinity effect, another one is lack of knowledge for full field design. Hence, a significant amount of optimization and field trials should be conducted to de-risk the concept or get the correct full field design [2,3]. In the meantime, laboratory experiments should be performed for bettering understanding. There is a general consensus in petroleum engineering community that it may provide an opportunity to understand the underlining mechanisms to examine the crude oil, brine, and mineral interfacial system at atomic (and nano) scale [7]. As shown in Figure 2b, there is one aqueous water film between oil and mineral surfaces. Components from a crude oil can partition to the oil/water interface and can adsorb and change the wetting, if the water film has different types and concentrations of salt. In the previous studies with high permeability Berea sandstone cores [5], additional oil was recovered if and only if (1) Core contained connate water, (2) Oil phase was a crude oil, (3) Core was not “fired” to remove clays (See Figure 2c for a snapshot of kaolinite). So one of my current research is to study how the salinity of water thin film affect the interactions between water-minerals, oil-water interface and three phases.

It is shown above that the “small”, like in nanoscale or atomic scale, is very important to enhance oil recovery. There are two examples: one is oil-water or miner-

al-water interface system, which is typically less than 1 nm; the other is the three phase zone of oil-water-mineral, namely, a contact line of three-phase. Unlike the bulk materials, the interface system is a noncentrosymmetric environment about which we know very little. Experimental measurements for liquid-liquid (or liquid-solid) interfaces are challenging because of the relatively small size—typically only a few molecular diameters wide and the buried nature of the interface. Hence, molecular dynamics simulations are inevitable for such nano-scale simulations of these three phase systems [8].

In our previous studies [8], the light oil system was modeled to realize the components of the crude oil, which consists of n-Alkanes (n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane), cycloalkanes (cyclohexane, cycloheptane) and aromatics (benzene, toluene). The interface systems were prepared as follows: at first, all hydrocarbon molecules were mixed and equilibrated at the target temperature and pressure in the isobaric and isothermal ensemble. The water molecules were prepared in almost same box size with equilibrated hydrocarbon system. Then the interface system was made to combine the hydrocarbon and water system. It was found, at all thermodynamic conditions, that aromatics (benzene and toluene) concentrate on the interfacial regions, whereas the other hydrocarbons of oil are uniformly distributed along the oil slab (Figure 3a). We attributed the self-accumulation of the aromatics to the

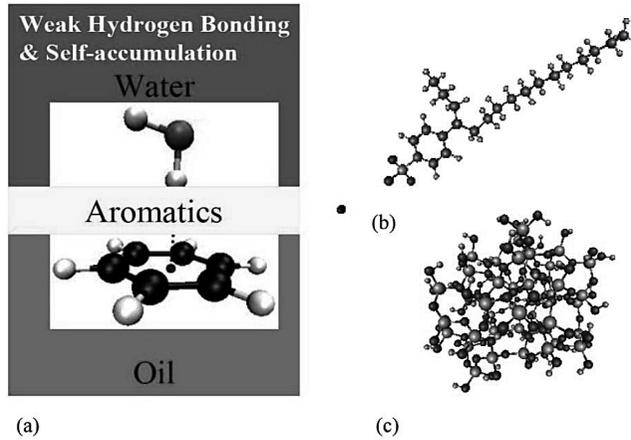


Figure 3 (a) Schematic diagram of oil-water interface on the basis of our previous work [8]. Aromatics accumulate at oil-water interface due to the weak hydrogen bonding between aromatic ring and the proton of the water. (b) Surfactants used for EOR. (c) Silica Nano Particle. It is investigated in our lab for the purpose of EOR [10].

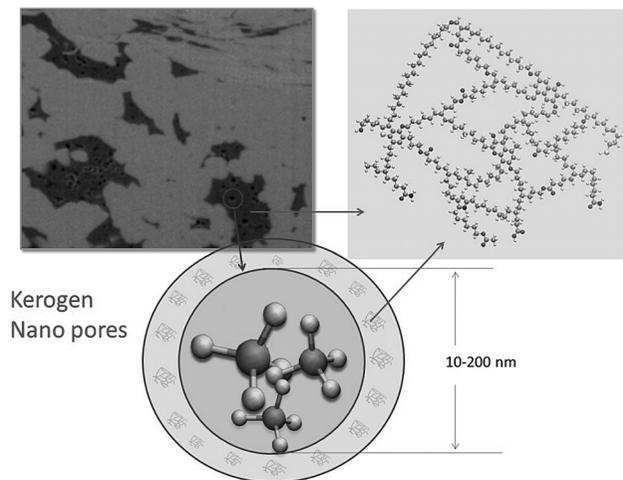


Figure 4 2D FIB/SEM image showing porosity and kerogen within shale. Black depicts pores; dark grey is kerogen; light grey is inorganic matrix (clay and quartz). A Type I kerogen molecule is shown at right [12]. The nano pores are depicted at the bottom. Methane gas is located in the nanopores. In such nanopores, adsorption is very important. The gas dynamics is complicated. The SEM image is adopted from Ambrase et al.[11]. The size is roughly estimated according to Milliken et al.[13].

favorable Gibbs free energy due to the lower interfacial tension between the aromatics-water interfaces. Further, we suggest that the “weak hydrogen bonding” between the aromatic rings and the proton of the water are the cause of the lower interfacial tension among others (Figure 3a).

There are many EOR techniques including gas injection (such as CO_2) [9], polymer injection and chemical

injection, besides the above mentioned low-salinity flooding. The chemical injection is to decrease the interfacial tension (IFT) between oil-water interface to ultra-low value using surfactant (Figure 3b) and or alkaline to react with crude oil to form the surfactant in situ. The polymer and gas injection is to reduce the viscosity ratio between the crude oil and the viscosity of the injection water phase. Additional effect of polymer

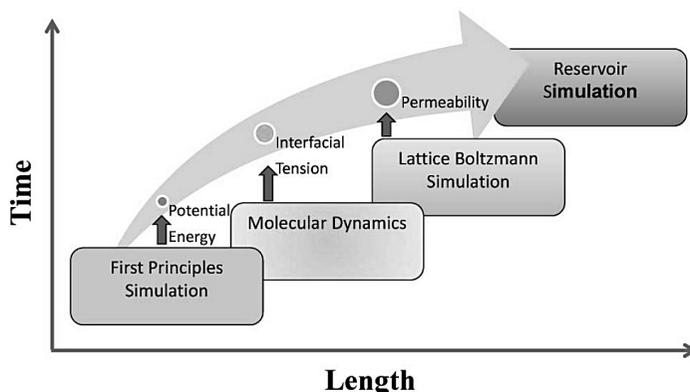


Figure 5 Schematic diagram of multiscale simulations.

injection is to modify the permeability profile of the porous media. The limit of polymer injection is, however, the degeneration of polymers at high temperature reservoirs. Nano particles (such as silica nano particles in Figure 3c) can be an alternative for polymers and may solve the difficulties for high temperature reservoirs. There have been lots of efforts on this direction, including our group [10]. It was shown that nano particle can alter the wettability of oil-water-mineral. However, the difficulty is that nano particles may coagulate in salt solutions (such as in formation and sea water). This is not a new problem but appeared in polymer injection too. Since polymer injection has been very successful in various oil fields, we believe that the problem will be remedied and nano particle injection will be practical.

IV. Improved Characterization of Shale Gas

The current explosive activities in shale gas and oil production put urgency in developing new, nanoscience- and nanotechnology-based, techniques and simulation tools to better characterize the organic contents of shale nano pores and their dynamics through nano-scale rock structures. Current state of our research and development is to better characterize the hydrocarbon contents of shale pores and their dynamics, employing the nanoscience and nanotechnology tools, such as Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) [11], X-Ray Nano-CT, Atomic Force Microscopy (AFM), NMR and others. Chemical models for kerogen are prepared on the basis of all the available experimental data [12]. Then, it is possible to construct the kerogen nano pores to investi-

gate the gas adsorption with molecular dynamics simulations. This is very important to estimate how much gas is in place and how much gas is recoverable [13].

V. Application of Multiscale Simulations

By better understanding a) oil-water interface, oil-mineral interface and oil-water-rock interface interactions at molecular level, b) the absorption and desorption of hydrocarbon molecules on surfaces of rocks and c) their diffusivity under different conditions (ambient and reservoir), it is possible to explore and assess new methods to enhance oil recovery [1,8-10,14]. In next few years, my studies will focus on the surfactant behavior, CO_2 -effects, salinity effects, and “hard” nanoparticle on the water-oil interface and the oil-water-rock wettability. Efforts will be made on development of chemical modeling of kerogen models and the gas dynamics in kerogen nano pores. Molecular dynamics, as a powerful tool, will be employed in my study. The results will be assessed in comparison with experimental measurement in our group or elsewhere. At last, but not at least, multiscale simulations will be developed for the improved prediction of computer simulations. On one hand, the First-Principles Molecular Dynamics is employed in the study of the surface chemistry of minerals and nano particles [15]. On the other hand, Lattice Boltzmann Model will be developed to investigate the fluid dynamics in porous media by including the above effects and the fluid dynamics in nano pores [16].

Acknowledgments

I acknowledge the financial support of Japan Society

of the Promotion of Science (JSPS) through Grant-in-Aid for Scientific Research A (no. 24246148), JOGMEC, JAPEX, and INPEX, and wish to thank T. Matsuoka for valuable advices. I particularly appreciate M. Kunieda, Y. Mikami, R. Li, M. Ledyastuti, D. Makimura, K. Kobayashi, S. Iwasaki, K. Tagami, N. Yoshitani, Y. Sawa, and R. Hibi for their imponderable contributions.

References

- 1) Y. Mikami, Y. Liang, T. Matsuoka, and E. S. Boek, Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: From nanoaggregation to thin-film formation. *Energy & Fuels* 27, 1838 (2013).
- 2) J. Seccombe, A. Lager, G. Jerauld, B. Jhaveri, T. Buikema, S. Bassler, J. Denis, K. Webb, A. Cockin, E. Fueg, and F. Paskvan, Demonstration of low-salinity EOR at interwell scale, Endicott Field, Alaska. *SPE* 129692 (2010).
- 3) P. L. McGuire, J. R. Chatham, F. K. Paskvan, D. M. Sommer, and F. H. Carini, Low salinity oil recovery: an exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope. *SPE* 93903 (2005).
- 4) J. M. M. Regtien, Extending the smart fields concept to enhanced oil recovery. *SPE* 136034 (2010)
- 5) G.-Q. Tang and N. R. Morrow, Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *J. Petroleum Sci. & Eng.* 24, 99-111 (1999).
- 6) T. Austad, S. F. Shariatpanahi, S. Trand, C. J. J. Black, and K. J. Webb, Condition for low salinity EOR effect in carbonate oil reservoirs. The 32nd IEA-EOR Annual Symposium and Workshop, Vienna, 17-19 October (2011).
- 7) T. Hassenkam, A. C. Mitchell, C. S. Pedersen, L. L. Skovbjerg, N. Bovet, and S. L. S. Stipp, The low salinity effect observed on sandstone model surfaces. *Colloids & Surf. A* 403, 79 (2012).
- 8) M. Kunieda, K. Nakaoka, Y. Liang, C. R. Miranda, A. Ueda and T. Matsuoka, Self-accumulation of aromatics at oil-water interface through weak hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 18281 (2010).
- 9) D. Makimura, M. Kunieda, Y. Liang, Takahashi, S., H. Okabe, and T. Matsuoka Application of molecular simulations to CO₂-EOR: Phase equilibria and interfacial phenomena. *SPE Journal* 18, 319 (2013). 163099-PA.
- 10) D. Makimura, C. Metin, T. Kabashima, T. Matsuoka, Q. P. Nguyen and C. R. Miranda, Combined modeling and experimental studies of hydroxylated silica nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 45, 5084-5088 (2010).
- 11) R. J. Ambrase, R. C. Hartman, M. Diaz-Campos, I. Y. Akkutlu, and C. H. Sondergeld, Shale gas-in-place calculations Part I: New pore scale considerations. *SPE Journal* 17, 219 (2012). *SPE* 131772-PA.
- 12) X. Ru, Z. Cheng, L. Song, H. Wang, and J. Li, Experimental and computational studies on the average molecular structure of Chinese Huadian oil shale kerogen. *J. Molecular Structure* 1030, 10 (2012).
- 13) K. L. Milliken, M. Rudnicki, D. N. Awwiller, and T. Zhang, Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin* 97, 177 (2013).
- 14) M. Ledyastuti, Y. Liang, M. Kunieda, and T. Matsuoka, Asymmetric orientation of toluene molecules at oil-silica interfaces. *J. Chem. Phys.* 137, 064703 (2012).
- 15) M. Ledyastuti, Y. Liang and T. Matsuoka, The first principles molecular dynamics study of quartz-water interface. *Int. J. Quantum Chem.* 113, 401 (2013).
- 16) H. Yamabe, T. Tsuji, Y. Liang, and T. Matsuoka, Influence of fluid displacement patterns on seismic velocity: Simulation study for evaluation of the relationship between seismic velocity and CO₂ saturation during supercritical CO₂ injection. (Under review).

研究速報

工学研究科 社会基盤工学専攻

資源工学講座 応用地球物理学分野

応用地球物理学分野は物理探査工学を中心とした地球物理学関係の研究を行っている。特に弾性波や電磁波を用いて、地下構造調査・地球計測や波動伝播メカニズムの解析を行っており、探査対象領域は海洋下の深部構造から陸上の極表層の領域まで多岐に及んでいる。

水中音響波速度の全波形インバージョン

水中の音響波伝播速度構造を推定するための手法に海洋音響トモグラフィがあるが、従来は主に波の到達時刻にのみ着目していた。当研究室では、波の到達時刻だけではなく波形そのものを用いた解析である「全波形インバージョン」を、水中音響波速度構造の推定に適用した。図1は、琵琶湖で観測された実データに全波形インバージョンを適用した結果であり、インバージョンに使用する周波数を徐々に上げていくことで、解像度の良い結果を得ることができる。また、音響波速度の鉛直プロファイルを見ると、全波形インバージョンを適用することで、従来法である走時トモグラフィよりも正確に速度構造を推定できていることがわかる。

コーダ波減衰と地殻応力との関係

地震活動を把握するには、地震発生深さでの地殻応力変化を把握することが重要となるが、測定機器や予算の限界により、地震発生深さでの地殻応力を測定することは難しいのが現状である。近年、地震波の減衰から得られる指標であり、地下不均質の度合いをあらわすといわれる Coda-Q 値と、地殻の状態量との間の関係が指摘されている。当研究室では、「Coda-Q 値と地震活動を引き起こす地殻応力変化の間には、ある一定の関係性がある」という仮説を立て、これを検証している。Hi-net より得られた

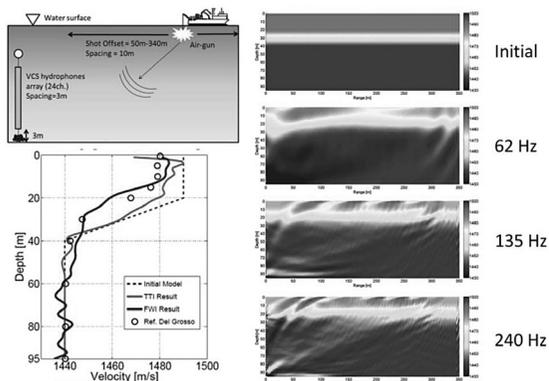


図1 音響波速度構造の全波形インバージョン結果。(左上) 探査概要, (右) 全波形インバージョン結果, (左下) 鉛直速度プロファイル。

地震記録から求められた Coda-Q 値の変化と、GPS 観測より得られた地表におけるひずみ変化を比較したところ、両者の間には良い一致が見られた。今後は、日本各地で発生した地震に対して本手法を適用していく予定である。

重力・磁気探査データの3次元同時インバージョン

近年の金属需要の飛躍的な拡大、および金属鉱物資源の減耗の結果、海底鉱物資源への期待が高まっており、その中でも、海底熱水鉱床には高い関心が寄せられている。当研究室では、密度・磁化の間に関係式を想定した重力・磁気探査データの同時インバージョン、さらに、磁化・比抵抗の間に関係式を想定した磁気・電気探査データの同時インバージョンをおこない、海底熱水鉱床をより高精度に可視化する手法を提案している。図2は、重力・磁気探査データ単独から得られたインバージョン結果と、同時インバージョンにより得られた結果である。重力や磁気探査データ単体を用いたインバージョンでは、熱水鉱床の存在は示唆されるものの、その正確な資源量までは把握できない。一方で、重力・磁気探査データを用いた同時インバージョンでは、その分布域が正確に推定されていることがわかる。

地盤内の孔隙水圧変化による応力集中の研究

近年のシェールオイルやシェールガス開発において効率的な水圧破碎をおこなうために、坑井内に流体を圧入した際の応力場の数値シミュレーションが試みられている。しかし、坑井付近に亀裂が存在している場合、亀裂先端での破碎発生に必要な水圧を推定し、破碎の拡大を制御することは難しいことが知られている。そこで当研究室では、初期地圧や注水圧を考慮して坑井付近の応力場を数値シミュレーションすることを目的としている。地殻の応力状態を一定として流体の注水圧を変化させると、亀裂の伝播経路が大きく変化するが、最終的には亀裂の伝播方向は最大主応力方向を向くことがわかった。今後は、時間項を入れた数値シミュレーションをおこなっていく予定である。

教授 三ヶ田 均
准教授 後藤 忠徳
助教 武川 順一

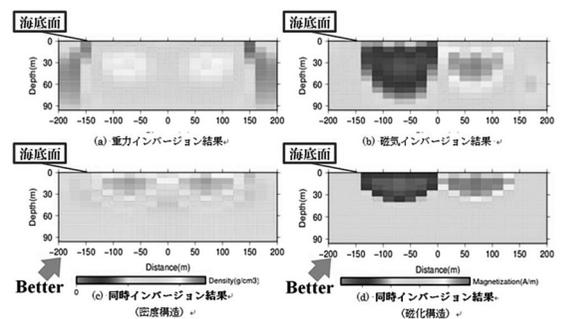


図2 重力・磁気探査データ単独のインバージョン結果(上)と、重力・磁気同時インバージョン結果(下)。左側は密度構造を、右側は磁化構造をあらわす。

工学研究科 都市社会学専攻

ジオマネジメント工学講座 環境資源システム工学分野

CO₂ 地中貯留におけるモニタリング手法及び石油増進回収法 (EOR) に関する研究

CO₂ 地中貯留は、地球温暖化をもたらす温室効果ガス削減の有効な手段として注目されており、帯水層に圧入されたCO₂挙動のモニタリングは重要な研究課題である。

・当研究室では光ファイバーにより岩石試料内のCO₂をモニタリングする手法を開発している。CO₂ フロントの到達に伴う岩石試料のひずみを光ファイバーで測定することにより、岩石中のCO₂の流れを捉えることに成功した。また、有限要素法を用いたシミュレーションを行い同様の物理現象を再現し、実験結果との比較・検討をおこなった。

・CO₂をマイクロバブル化して貯留層へ圧入することで地層水への溶解を促進する「マイクロバブル法」に着目し、マイクロバブルの圧入がモニタリングの指標の一つであるP波速度変化にもたらす影響について、溶解の効果を含めた検討を行った。また、CTを用いて従来法及びマイクロバブル法によってCO₂を岩石に圧入した際の岩石中のCO₂の挙動を撮影・比較しマイクロバブル法の有効性を明らかにした。

・EORにおいては、水-鉱物界面や油-鉱物界面における水分子及び油構成分子の集積・吸着現象の解明が必要である。放射光施設 Spring-8 にて、鉱物として自然酸化膜のある Si 基板を、油相としてヘキサン・シクロヘキサンを、水相として超純水をそれぞれ用いて、固液界面における X 線反射率の測定を行った結果、水-鉱物界面と油-鉱物界面では異なる傾向の吸着構造であることが分かった。

地震波探査手法の開発に関する研究

・S波速度構造を推定する表面波探査の空間的分解能を向上させるため、従来の二次元表面波解析手法に空間ウィンドウを組み合わせた手法を提案した。シミュレーションデータ及び愛媛県西条市で取得されたフィールドデータに提案手法を適用したところ、S波速度構造推定における空間分解能の向上が確認された。

・愛媛県西条市に走る中央構造線の岩層推定を目的として、反射法地震探査データ及びVSP探査データに対し、スペクトル比法及びピーク周波数法によりQ値の推定を行ったところ、いずれのデータからも周辺の地質に整合性の高い値が得られた。

・南海トラフにおけるガスハイドレートの空間分布を三次元的に把握するため、三次元AIインバージョンを適用した。その結果、南海トラフにおけるガスの空間分布をとらえることに成功した。さらにガスハイドレートの分布や移動量を定量的に評価するため、岩石モデルを適用することで局所的なガスハイドレートの飽和度を推定した。

干渉 SAR による地表変動解析

干渉 SAR 解析とは、合成開口レーダによって取得された2回の観測記録の位相差から、観測間に生じた地表変動を広域かつ高密度に推定する手法である。当研究室では防災・資源探査を対象とし、手法開発・地表変動現象の解明を行っている。

・タイ・バンコクでは、地下水の過度な汲み上げに伴う地盤沈下が問題となっていたが、近年の地下水汲み上げ規制に伴って地下水位が回復しつつあり、地盤沈下量の減少も報告されていた。そこで干渉 SAR 解析によって近年の地盤変動量の推定を行った結果、市中心部では年間0.1-1cm程度の地盤隆起が起きていることが明らかとなった。

・複数の SAR データを用いて高精度に時系列地表変動量を推定する PS 干渉 SAR 解析は、地盤沈下や地震、火山、資源開発等のモニタリングに有効な手法である。ある1つの偏波で取得されたデータを用いてこれまで解析が行われてきたが、地表変動の推定精度の向上を目的として複数偏波で取得されたデータを組み合わせる方法を開発した。この手法は、これまで捉えることが難しかった微小な地表変動量の推定に有効である。

モデリング手法や坑井データを用いた地質変動モデル構築に関する研究

地質構造の変形過程を観察することは、空間スケール・時間スケールの観点から困難である。そこで当研究室では、モデリング手法や坑井データ解析を行うことで地質変動メカニクスの解明に挑戦している。

・陸上スラスト帯では、降雨や生物活動による浸食作用が隆起部を削り取ることで上載荷重圧が減少する。そこで、モデリング手法 (モデル実験) を用いて浸食作用による上載荷重圧の減少が構造変形に及ぼす影響を解明した。このとき、実験結果をデジタル画像相関法で処理することで、変位量やひずみ量の時系列変化を解析し、断層形成活動における微小変形過程を可視化した。さらに個別要素法シミュレーションを行って応力変動情報を抽出した。

・南海トラフにおける坑井物理検層データを用いて、巨大分岐断層近傍の地下応力場の変動パターンを解析した結果、震探データでは捉えきれない小規模な活断層が特定できることを明らかにした。また、さらに微小なフラクチャーによる応力変動や、歪んだ形状のボアホールブレイクアウト (孔壁崩壊痕) から、より詳細な応力場を検出する手法を開発した。

格子ボルツマン法を用いた流体シミュレーションの資源工学分野への適用

格子ボルツマン法は数値流体計算手法の一つで、複雑な境界条件の適用の容易さ、並列化に適したアルゴリズムなどの観点から注目されている。当研究室では、不混和多相格子ボルツマンモデルや希薄流体モデルを適用することで以下のような資源工学分野における課題に取り組んでいる。

・不混和多相格子ボルツマンモデルを用い、岩石モデル中でのCO₂による水の置換シミュレーションを行った結果、CO₂の圧入レートの変化に伴う置換メカニズムや定常状態の飽和率変化が明らかになった。また、シミュレーション結果に均質化法を適用することで、CO₂置換に伴うP波速度の変化を計算することに成功した。

・岩石表面での濡れ性は孔隙中の流体挙動に大きな影響を与えることから、石油開発、特にリザーバー評価における重要な要因の一つである。そこで固体表面の粗さが濡れ性に与える影響について不混和多相格子ボルツマンシミュレーションを用いて検討した。

・希薄流体モデルを適用することで、多孔質媒体中を流れるガスの挙動のシミュレーションに成功した。これは昨今注目されているシェールガス開発に適用可能である。

計算化学の地質工学分野への適用

分子動力学法は、原子間ポテンシャルをもとにニュートンの運動方程式を解くことで、時々刻々すべての原子の挙動を追跡し、その軌跡から系の性質の把握や物性値の算出を行う計算化学的手法である。当研究室では、ミクロな視点からの地質現象を解明し、次に示す課題について検討を行った。

・2種類のアルカン混合系においては特殊な相挙動が生じることが知られており、石油の増進回収のためにこのような混合系の相挙動を明らかにする必要がある。そこで、モンテカルロ法と分子動力学法を用いて、アルカン混合系の相境界を求め、さらに各相について粘性・拡散係数の算出を行った。

・シェールガス開発においてターゲットとなる頁岩層は、従来の貯留層に比べて孔隙径が小さいことから、従来の水銀圧入法での孔隙径計測が難しい。我々は孔隙径情報を非破壊で取得する手法としてNMRに着目し、緩和時間と孔隙径の関係を明らかにするために水-シリカ界面での水分子運動解析によるNMR緩和時間の計算手法を開発した。

・石油の増進回収法の一つであるガスEORはメタン・CO₂を貯留層に圧入することで原油の粘性を減らし生産量増進が期待できる。メタン・CO₂が及ぼす粘性減少への影響とメカニズムの検討を行うため、原油中で高い粘性を持つアスファルテン分子を用いてシミュレーションを行った。その結果、メタン・CO₂による粘性減少を確認しガスEORの効果が確認できた。

教授 松岡俊文
准教授 山田泰広
助教 梁 云峰

工学研究科 社会基盤工学専攻

**資源工学講座
地殻開発工学分野****① CO₂(二酸化炭素)フラクチャリングによる
シェールガス開発の研究**

CO₂ 地中貯留は地球温暖化防止のための現実的な方策であり、必要コストの回収できれば実現と規模拡大が容易に進むと思われる。地下深部においては、圧力と温度条件から CO₂ は液体と気体の中間的な粘度の小さいさらさらとした超臨界状態になるため、CO₂ の岩盤中の挙動の把握が重要である。そこで1辺17cmの花崗岩立方体供試体の中央に直径2cmの円孔を穿ち、超臨界CO₂と水、粘度の大きな油で孔壁を加圧して水圧破碎を行い、亀裂発生時に生じる微小振動であるAE (Acoustic Emission) の測定を行って亀裂の特徴を調べた。その結果、超臨界CO₂で水圧破碎すると、水や油で破碎した場合に比べて分岐の多く屈曲の多い亀裂が3次元的に広い範囲に造成される傾向のあることが分かった。

この結果を米国の地球物理学学会誌 Geophysical Research Letter に発表したところ、英国の科学雑誌 New Scientist Magazine がこの論文を取り上げ、CO₂ は CH₄ (メタン) よりもシェールに対して強い親和性を有しているので、CO₂ フラクチャリングを行えば生産に有利な分岐の多い亀裂が広い範囲でできるのみならず、CO₂ の吸着に伴う CH₄ の脱着によりシェールガスが増産され、しかも CO₂ が地中に残留するので CO₂ の地中貯留も同時に実現できると指摘した。また米国の科学雑誌 MIT Technology Review もこの論文をとりあげ、CO₂ フラクチャリングは砂漠のような水を確保しにくい地域においても、シェールガス開発に有用であり、従来の水を用いた開発で問題となっている環境汚染の心配がない点でも有利であるとしている。

これらの指摘を受け、シェールガス開発に向けた CO₂ フラクチャリングの研究を進めるべく国内において、地下状態のシェール層に容易にアクセスできる釧路コールドマイン(株)の協力を得て CO₂ フラクチャリングの現地実験の準備を進めている。

**② 発破低周波音振動低減のための
最適起爆秒時差に関する研究**

本研究では、宇部伊佐鉱山の切羽及び近隣の民家において発破低周波音測定と建具の振動計測を実施するとともに、単発発破のモデル波形を重ね合わせて作成した低周波音波形の解析や強制振動モデルを用いた検討を行うことにより、まず、起爆秒時差と発破低周波音の周波数特性及び建具の振動との関係として、①発破低周波音には0~5Hzに大きなスペクトルピーク(S.P.)が見られ、このS.P.は起爆秒時差が長くなるほど小さくなること、②発破低周波音には起爆秒時差の逆数に一致する大きな

S.P.が含まれること、③発破低周波音による建具の共振を低減するには発破継続時間を短くする必要があること、を明らかにした。次に、発破低周波音振動を低減させる最適起爆秒時差設定のための必要条件として、①発破低周波音のコーダ部分を小さくすること、②発破継続時間を短くすることの2条件を示した。最後に、起爆秒時差を任意に設定できる電子雷管(i-kon)の使用を前提として、上の必要条件をできる限り満足するとともに、現場の立場からも適用可能な新たな起爆秒時差を提案し、提案した起爆秒時差の発破低周波音による建具の振動を計測した。その結果、これまでで最もガタつきが小さかった起爆秒時差17msの場合と比べて、大塊発生率等の発破効果を同じに保ったまま、総エネルギーで約60%、最大変位で約24%低減させることができた。したがって、本研究で得られた以上の知見は、石灰石鉱山近隣の民家における発破低周波音振動の低減に役立つものと期待できるものと考えられる。

**③ 周辺環境の変化を考慮した岩石の
長期強度評価に関する研究**

岩石の長期強度を評価することは、原油地下備蓄空洞や放射性廃棄物地層処分施設等の岩盤構造物の長期安定性を確保する上で極めて重要である。特に、き裂進展の時間依存性の代表的なものとして挙げられるサブクリティカルき裂進展に関する情報は、長期強度を評価する上で重要である。既往の研究より、サブクリティカルき裂進展は、応力のみならず、周辺環境にも影響を受け、特に温度上昇や水の存在により加速されることが明らかになっている。これまで行われてきた岩石の長期強度評価は、サブクリティカルき裂進展測定を基にして、周辺環境が一定であることを条件として行われてきた。しかしながら、長期安定性を考える場合、岩盤がさらされる周辺環境の変化を避けることは不可能である。したがって、岩石の長期強度を評価する上では、周辺環境の変化を考慮することは極めて重要であると考えられる。そこで当研究室では、大気及び水中環境下において測定した岩石のサブクリティカルき裂進展の結果を基にして、特に環境条件が変化する場合の長期強度を評価することを試み、岩石がさらされる周辺環境条件の変化が長期強度におよぼす影響について調べた。

その結果、周辺環境が変化することを考慮した場合でも、長期強度はき裂進展が最も促進される環境条件下にさらされ続けた条件で評価されたものに近い値となることが示された。すなわち、周辺環境の温度が変化し、水中環境になることが想定される場合は、環境条件を水中に保った条件で評価される長期強度の値が、岩石や岩盤構造物の長期安定性を考える上で極めて重要であるということが示された。

教授 石田 毅
准教授 村田 澄彦
助教 奈良 禎太

資源工学講座 計測評価工学分野

円筒形トンネルの3次元地震時応答の 簡便な評価方法に関する研究

当研究室では、山岳トンネルの地震被害メカニズムの解明を目的として、円筒地中構造物の地震時挙動に関する基礎的な研究に取り組んでいる。これまでに、弾性波動論を用いることで円筒地中構造物の地震時挙動は主にトンネル軸の伸縮変形モード、トンネル軸の曲げ変形モード、トンネル横断面の楕円変形モードの3つの変形モードの和で表されることを明らかにした。このような地震時挙動の再現や評価は、3次元FEM解析などの数値計算によって取り扱うこともできるが、精度良い結果を得るためには極めて大規模な計算が必要であって簡便な手法とは言えない。よって、単純な問題設定の場合に限られるものの、厳密な解析解を得ることができれば、耐震性の検討が簡便になるとともに、定性的な理解が容易に得られる点でも、その有用性は大きいと考えられる。そこで、本年度は、弾性波動論にもとづく厳密解を参照として、より簡便な3次元耐震計算法として相対剛性法と弾性床上の梁モデルを組み合わせた新たな手法を提案した。また、その検討を通じて、実際の地震波の卓越周波数を考慮した場合、動的解析と静的解析の結果に大きな違いは無く、山岳トンネルの地震応答解析は、複雑な動的解析を実施しなくとも、ある程度までは簡便な静的解析で十分であることも示された。

塑性圧を受けるトンネルに対する ロックボルト補強の効果に関する研究

我が国の山岳トンネルは、地質条件的に覆工に地圧が作用しやすい場合が多い。実際に、供用中のトンネルの中には、周辺地山からの地圧の増大によって、内空断面の縮小、盤ぶくれ、覆工のひび割れ等の変状を起こしているものも多く、供用中のトンネルの維持管理は重要な課題となっている。本研究室では、このようなトンネルの経年的な変状の進行に関して、その再現と有効な対策工法の策定に関して、数値解析的な研究を継続している。本年度の研究対象としたトンネルは、覆工が内空側に押し出され、断面縮小が長期的に継続している鉄道単線トンネルである。変状の原因は、周辺地山の劣化に伴う塑性圧であると推定され、過去に天端部への裏込注入工やロックボルトの打設といった対策工が施されたが、現在までにその効果が得られていないものである。そこで、まず、既設ロックボルトの軸力計測結果にもとづいて周辺地山の塑性化範囲を推定し、それをもとに種々の追加対策工法とその変状抑制効果について検討を行った。その結果、追加するロックボルトを打設済みのものより長く打設する方法が、内空変位の進行に対して最も高い抑制効果があることが示された。

レーザー超音波法による面状領域に おける欠陥の評価

構造物壁面の剥離や亀裂の検出など、面状領域の一括検査への展開を目的として、レーザー超音波法について種々の検討を行っている。この方法は、パルスレーザーによる対象材へのスポット的な超音波の励起と、レーザードップラー振動計(LDV)による対象表面の波動観測を組み合わせたものであって、完全な非接触性の実現と、波動励起・観測点のスキャニングが容易であることを特長とするものである。これまで低周波たわみ振動の励起を利用する剥離状欠陥の可視化などについて検討を行ってきたが、本年度は、構造物などの安全性において最も重要となる表面開口き裂のレーザー超音波法による評価について検討した。これは、パルスレーザーの照射によって最も強く励起される超音波が表面波(Rayleigh波)であることに着目し、開口き裂を挟んで表面波を送受することで、その透過表面波の性状の差異をもとに、欠陥の形状や寸法を評価しようとするものである。Rayleigh波は、その周波数に応じた浸透深さをもっているため、き裂を横断してきた表面波には、き裂の深さに依存した選択的なスペクトル散逸が生じる。よって、そのことを利用すれば、き裂の深さを精度よく推定できることを、簡単な理論的検討と実験によって明らかにした。

応力磁気効果を利用した 鋼材の応力測定に関する研究

供用中の鋼構造物において、その実働荷重が設計の範囲内に維持されているかどうかを定期的あるいは常時的に監視することが、とくに経年劣化が危惧される構造物において重要となってきている。当研究室では、このような既設構造部材の実働応力を非破壊的に計測できる方法の開発を目的として、応力磁気効果を利用した新しい荷重/応力測定法について研究を進めている。これまでに、PCストランド用の張力測定器(ストランドの一部を永久磁石による強い直流磁界によって長手方向に磁化させ、応力によるストランドの磁化状態の変化を、空間磁界変化として計測する方式)を開発し、現在、実際のPC橋において実証試験に供しているところである。また、このような応力磁気効果を利用した応力測定法の高精度化、ならびに面的応力測定への展開を目的に、同じく強い直流バイアス磁界を併用する渦電流方式の応力測定についても検討を行っている。応力による透磁率の変化を利用するものであって、強い直流バイアス磁界を印加することで、応力に対する渦電流応答(検出コイルインピーダンスの変化)の履歴非依存性を担保するものである。昨年度、鋼線材を対象にした実験的な検討を通じて、多数の励磁周波数における渦電流応答の測定結果をもとに、対象材にかかっている張力を相当透磁率と名づけた形状や実験条件に依存しない指標によって総合的評価する手法を開発した。

教授 朝倉 俊弘
准教授 塚田 和彦
助教 小林 寛明

地殻環境工学講座

リモートセンシングによる金属鉱床起因の
植生異常検出と地殻物性の推定

金属鉱床の多くは熱水活動に起因するが、日本のような厚い植生で覆われた地域では地下に潜在する鉱床を衛星リモートセンシングで見出すことは極めて困難である。しかし、鉱床の存在により、土壌の化学成分が非存在域とは異なることも考えられ、これは植生の種類、あるいは活性度に影響を及ぼすとも予想できる。そこで本研究では、植生を対象としたリモートセンシングにより、金属鉱床の存在可能性を評価できる技術の開発を目的とし、光学センサ画像から植生の活性度を従来よりも高精度で算定できる植生指標 VIGS を提案した。黒鉱鉱床域で知られる秋田県北鹿地域と世界有数の高品位金鉱床が存在する鹿児島県菱刈地域を対象とし、これらを含む複数の Landsat TM・ETM+ 画像に VIGS を適用した。その結果、いずれにも植生指標値の季節変化が特に小さいという植生異常地点が画像上に現れた。このような地点は北鹿地域ではほぼ連続して曲線状に分布し、これは鉱床の位置、および海底火山活動と陥没による環状構造に概ね重なることがわかった。また、菱刈地域では鉱脈付近に異常地点が集中したので、VIGS の有効性が確認できた。インドネシアの金鉱床域にも VIGS を適用しているところである。

この他に、反射スペクトルと堆積物の物性（粒径、含水比、鉱物組成など）との関係を求め、物性の時空間変化をリモートセンシングにより把握する、および陸域での地表温度を熱赤外衛星画像から推定し、地殻熱流量の算定に応用するという研究も行っている。

花崗岩体の浸透率と微視的・
巨視的亀裂構造との関連性

CO₂ の地中貯留や高レベル放射性廃棄物の地層処分など、地層の高度な貯留機能の利用においては、超長期にわたる透水現象や物質移行の予測が求められる。地層の透水性を強く支配する地質要素の一つは、マイクロからメガスケールにわたって普遍的に存在する亀裂である。よって、超長期予測のためには亀裂、および代表的な水理物性である透水係数の 3 次元分布を詳細に、かつマルチスケールでモデル化できることが重要となる。この課題に対し、本研究室による 3 次元亀裂分布の地球統計学的シミュレーション法 GEOFRAC を、より適切に方位データが考慮されるように改良した。また、(独)日本原子力研究開発機構 (JAEA) によって得られた複数地点での土岐花崗岩ボーリングコアを対象に、窒素ガス圧入式パーミアータを用いて浸透率測定を行った。その結果、変質部や断層付近で浸透率が急増する傾向にあること、および断層付近では浸透率の異方向性が顕著であり、断層の走向方向に浸透率が極大になることなどが明らかになった。このようなコアスケールでの浸透率と亀裂支配の巨視的浸透率との統合を図っているところである。

水理地質構造の三次元モデリング

良質で多量の水資源として地下水の需要が世界的に急増しており、量と質に関する管理がますます重要となっている。そのためにも帯水層の分布や地下水流動形態を含む水理地質構造を詳細に把握することが不可欠である。これを明らかにするためのケーススタディとして京都盆地を選び、デジタル地盤情報を用いた。土質とN値を主成分分析で組み合わせた地球統計学的手法を考案し、3次元モデリングを行った結果、盆地表層のみ粘土層が卓越し、大部分は礫層で構成されること、この礫層の水平方向の連続性が高く、層厚 10~20 m 程度の層が2枚現れており、これらが主要帯水層であるなどが明らかになった。さらに、水理地質モデルに透水係数を与え、地下水流動シミュレーションを行った。盆地北部の傾斜地形において、浅部では主に下降流か南側に傾斜する流れであり、深部では地形に沿った水平方向の流れが卓越し、流速は浅部と大差ないのに対し、南部においては深部での流速は格段に遅くなり、浅部では殆どが下降流か河川に向かう上昇流になるという傾向が現れた。20 地点での地下水サンプルの分析結果から浅部での推定流動系に沿って水質が類似していること示され、計算結果の妥当性が確かめられた。

また、JAEA 幌延研究サイトを対象とし、深層ボーリングデータと地震波探査データを用いて堆積岩域の水理地質構造を解析しているところである。結果の一つとして、断層面の形状が深部で変化すること、地層境界面は相似形をなしていること、および断層付近で境界面の形状が複雑になり、断層運動の影響が現れていることなどがわかった。また、Na⁺ 濃度と空隙率の空間分布解析から、断層上盤側の浸透率が高く、天水が下盤側よりも多く浸透し、それにより化石水として残存する Na⁺ が希釈されているというメカニズムが示唆された。

地化学特性と同位体特性に基づく
広域的地下水流動状態の把握

地下水資源を安全・安心に利用するためには、帯水層における地下水流動状態を把握し、帯水層の汚染に対する脆弱性を明らかにすることが重要である。地下水の地化学特性や同位体特性は、地下水の起源、流動状態、混合状態、滞留時間などを示す有効なトレーサであり、これらの特性に基づいて広域的な地下水流動状態を把握する手法を高度化するための研究を進めている。福島県浜通り南部を対象とした調査では、地下水試料を採取し、地化学特性、同位体特性の分析を行うことで調査地域の広域的な地下水流動状態を明らかにするとともに、東日本大震災の地下水系への影響について検討した。その成果として、例えば広野町ではおおむね阿武隈山地から太平洋に向かう複数の地下水系が認められ、双葉断層に伴う破碎帯の周辺では天水が地下に浸透しやすく、天水と地下水の混合が生じていることが推測された。

教授 小池 克明
准教授 水戸 義忠
助教 柏谷 公希

資源エネルギー学講座 資源エネルギーシステム学分野

第一原理引張シミュレーションによる 鉄粒界水素脆化機構の解明

鋼材中の水素脆化の問題は古くから研究されているが、本質的な理解には至っていない。本研究では水素の偏析した鉄粒界を対象に第一原理引張シミュレーションを行い、水素脆化メカニズムを調べた。

偏析元素のない clean 粒界と水素が偏析した H 偏析粒界をモデリングし、粒界に対して垂直方向に引張りひずみ 2% の変形を与えたあと構造緩和を行うことを繰り返し、H 偏析粒界の破断ひずみ (=22%) は clean 粒界のそれ (=30%) より低く、水素脆化が確認された。電子状態密度において H 原子と最近接 Fe 原子に共有結合性を示す混成のピークが見られ、変形と共にピーク強度が増加した。一方 H 原子の最近接 Fe 原子周辺の Fe 原子の価電子数は clean 粒界のそれに比べて少なく、変形と共にその差は増加した。これらより、H 原子が周辺の Fe 原子から電子を奪う Charge Transfer を引き起こすことが示唆された。

マグネシウムの転位運動に及ぼす 添加元素の影響：第一原理計算

マグネシウム (Mg) 合金の成形性は添加元素に大きく左右される。変形を担う転位の可動性を表す指標として GSFE (Generalized Stacking Fault Energy) がある。そこで Mg の GSFE に及ぼす添加元素の影響を、メカニカル効果 (格子ひずみ) とケミカル効果 (原子間の電子状態) に分けて調べた。

第一原理計算を使い①～③の原子モデルにせん断試験を行った。

- ① Mg 原子 1 個を別の元素原子 (Al, Ca, Li, Zn, Ag, Sn) に置き換えたモデル
- ② で発生する原子位置の変化 (格子ひずみ) のみを与えた純 Mg モデル
- ③ 格子ひずみを与えていない純 Mg モデル

①と②からケミカル効果による GSFE の変化量を、②と③からメカニカル効果による GSFE の変化量を求めた。せん断変位はバーガースベクトル量、せん断面は底面とした。

計算の結果、添加元素と Mg の原子半径差が大きいと GSFE も大きくなった。添加元素原子周囲の Mg 原子の DOS を調べた結果、ケミカル効果による GSFE の変化は結合の異方向性に大きく関係していた。

マグネシウム双晶とらせん転位の相互作用に 関する原子シミュレーション

マグネシウム (Mg) は実用金属中で最も密度が小さく、軽量構造素材として注目を集めているが、室温での主すべり系が底面すべりのみと少なく、冷間加工性に乏しい。Mg の塑性変形では底面すべりのほか双晶変形、特に {10-11} 双晶と {10-12} 双晶が重要な役割を担う。また {10-11} 双晶中に {10-12} 双晶が生じた {10-11}-{10-12} 二重双晶が破壊直前に生じる。しかしこれらの双晶が加工硬化や破壊に影響を及ぼすメカニズムは不明である。

そこで本研究では分子動力学法を用い、らせん転位とこれらの双晶との衝突の様子をシミュレーションした。

その結果、{10-12} 双晶はらせん転位を堆積することが分かった。このことから {10-12} 双晶は加工硬化を引き起こす原因であると考えられる。また {10-11} 双晶が転位を吸収し応力の緩和サイトとして働くこと、ならびに {10-11}-{10-12} 二重双晶はその三重重点に転位を堆積し、応力集中を生じさせることが分かった。この応力集中が破壊の起点になると考えられる。

Au/Cu ナノコンポジットの特性評価

ナノコンポジットは大きな界面面積に由来して界面効果が顕在化し、これまでにない材料特性の発現が期待される。本研究ではナノポーラス Au から Au/Cu ナノコンポジットを作製し、その力学特性を調べた。

Au-Ag 合金圧延板の脱合金化により作製したナノポーラス Au を基板とし、Cu の電解析出を行うことで Au/Cu ナノコンポジットを作製した。試料の硬さとヤング率を微小硬さ試験機で測定した。また 200°C で熱処理を施し、硬さとヤング率に及ぼす熱処理時間の影響を調べた。その結果、Au/Cu ナノコンポジットはナノポーラス Au に比べ硬さとヤング率共に低い値を示した。また、熱処理時間が 150 秒以下ではナノコンポジットの硬さは熱処理時間とともに増加し、150 秒以上になると減少した。以上のように、Au/Cu ナノコンポジットは、これまでの材料とは異なる特異な力学挙動を示した。

ナノポーラス金属触媒の開発

ナノポーラス金属は新しいナノ組織金属材料として注目を浴びている。本研究ではナノポーラス Fe 系触媒を創製し、特性を調べた。

純 Fe、純 Ni、純 Mn をアーク溶解し、Fe-Ni-Mn 合金を作製した。次に、この合金を作用極として定電位電解を行い、合金から Mn を選択的に溶解除去した。この試料について走査電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光分析を行った結果、Mn の除去によって、約 10 nm のリガメント径の多孔質構造を有するナノポーラス Fe を作製できたことがわかった。

触媒特性評価のために、試料を保持したガラス管に所与の温度で一酸化炭素 (CO) を含むガスを流し、出口ガスの濃度をガスクロマトグラフ装置で測定した。その結果、温度が高いほど反応率は上昇した。このことから、作製したナノポーラス Fe は CO のメタン化反応に対し有効に触媒機能を発揮していることが示された。

マイエナイト型化合物エレクトロライド

マイエナイト $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を特定条件の下で処理すると、導電性を有するマイエナイト型化合物エレクトロライド (以下 C12A7:e-) が生成することが近年報告された。導電媒体などの用途で応用が期待されているが、時間経過により電気伝導率が減少すること、作製に多くのエネルギーを必要とすることなどが実用化への課題の一つとなっている。そこで、C12A7:e- の作製にかかるエネルギーを減少させる効率的な作製方法を検討し、これまでの多段階作製を改良する可能性を示唆する結果を得た。また、この方法で作製した C12A7:e- の電気伝導率の時間変化を計測したところ、120 時間程度では、顕著な劣化は認められないことを確認した。

教授 馬 潤 守
准教授 浜 孝之
助教 陳 友晴

エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻

**資源エネルギー学講座
資源エネルギープロセス学分野****移動加熱平板に衝突する棒状水噴流の流動
および熱伝達特性**

鉄鋼製造プロセスの一つである熱間圧延工程では、仕上げ圧延後の高温鋼板を衝突水噴流群で強制冷却している。冷却特性予測モデルの高精度化には冷却水の流動現象と熱伝達特性の解明が不可欠である。そこで、本研究では水平移動する加熱固体平板へ衝突する棒状水噴流の流動特性および熱伝達特性をラボ実験により研究した。所定の温度まで昇温した厚さ0.3 mm、幅60 mm、長さ220 mmのステンレス板をリアモータで移動させ、その上面に直径5 mmの棒状水噴流を衝突させた。その際の流動現象を画像観察し、板裏面の温度分布を赤外線サーモグラフで測定した。初期鋼板温度を100~250℃、移動鋼板速度0~1.5 m/sと変化させて実験を実施したところ、冷却水流動と熱伝達特性はこれらに大きく影響されることが分かった。また、移動鋼板と冷却水の接触開始点で熱流束は最大値を示し、その最大熱流束を予測する整理式を提案した。

(建部 勝利, 現: 新日鐵住金株)

角筒絞り対向液圧成形における潤滑特性

対向液圧成形は板材のプレス加工時に液圧を援用する成形法である。液圧により高い成形性が得られることから、幅広い分野での適用が進められている。対向液圧成形において成形性が向上する要因の一つとして、成形中に圧力媒体が金型間から流出することで潤滑状態が向上する現象(摩擦低減効果)が挙げられる。しかしながら摩擦低減効果についてその詳細が明らかではないため、加工条件の最適化が困難となっている。本研究では、成形の進行に伴う摩擦低減効果の変化について調査した。実験では、成形中にダイ面上に流出した圧力媒体を微小穴から逃がすことで潤滑状態を故意に変化させ、そのときの摩擦低減効果の変化を調査した。その結果、微小穴を設ける部位によって潤滑性が異なることがわかった。これより、圧力媒体の流出量は部位によって異なることが示唆された。また成形が進行するにつれて摩擦低減効果が小さくなることが示された。これは、成形後期では板端部の増肉量が圧力媒体の膜厚を上回るため、板端部がダイ面へ接触するためであると考察した。

(西村 祥彦, 現: ㈱クボタ)

**マグネシウム合金板の結晶塑性有限要素解析に
おける高精度なパラメータ同定手法**

軽量化材料として期待されるマグネシウム合金は、最密六方構造を有することからその変形挙動はこれまでの構造用金属とは大きく異なる。結晶塑性有限要素法はその特徴的な変形を予測および理解するための有効な手段であるが、材料パラメータ同定が困難であることが解決

すべき大きな問題となっている。本研究では、マグネシウム合金圧延板の結晶塑性有限要素解析における新しいパラメータ同定法を提案した。マグネシウム合金圧延板は強い底面集合組織を有することから、一軸引張変形時の板幅ひずみと板厚ひずみの比(ランクフォード値)は、主として柱面すべり系と錐面すべり系の活動比で決まると仮定できる。この仮定に基づいて、ランクフォード値を利用した新しいパラメータ同定法を提案した。提案した手法により同定されたパラメータを用いて解析を行った結果、従来のパラメータより高精度な解析を実現できることを示した。

(細川 尚宏, 現: 三菱重工業株)

各種金属板における除荷時非線形変形挙動

板材のプレス成形では、離型後のスプリングバックによる形状不良が大きな問題となっている。スプリングバックに影響を及ぼす因子の一つとして、除荷時の非線形挙動が挙げられる。この現象については古くから知られているものの、十分な調査、検討が行われてこなかった。そこで本研究では、構造用金属である軟鋼板、アルミニウム合金板、マグネシウム合金板を対象として除荷時の非線形挙動について研究した。その結果、アルミニウム合金板とマグネシウム合金板ではみかけのヤング率推移の傾向が非常に近い一方で、軟鋼板ではその他の金属に比べてみかけのヤング率の低下が大きいことが明らかとなった。考察の結果この違いは、BCC金属(軟鋼板)ではFCC金属(アルミニウム合金板)やHCP金属(マグネシウム合金板)に比べて転位もつれが生じやすいことが影響していることが示唆された。

(松代 亮吾, 現: 川崎重工業株)

**傾斜した高温固体面に連続衝突する
2液滴の変形挙動**

スプレー冷却の基礎研究として、傾斜した高温固体面に連続衝突する2液滴の変形挙動を実験および数値計算で研究した。供試液体は常温の水で、液滴直径は約0.6 mm、衝突速度は約2 m/sである。固体面はサファイアで、その温度を170~500℃と設定した。また、液滴の固体面への入射角は45~90°に変化させた。傾斜衝突では液滴変形挙動は固体面温度によらず必ず3次元になった。これは後続液滴が先行液滴に衝突する際、先行液滴が斜面下方に移動しており、オフセット衝突になるためである。衝突角度や液滴間距離によりオフセット量は変化し、液滴変形挙動はそれにより大きく変化した。固体温度が500℃の場合、固液界面に安定した蒸気膜が形成され、その流動現象を3次元数値解析によって解明した。数値解析結果は実験と良好に一致し、合体液滴は表面張力の影響で複雑な拡大・収縮挙動を示すことが明らかになった。

(吉本 宗司, 現: JFEスチール株)

教授 宅田 裕彦
准教授 藤本 仁
助教 袴田 昌高

資源エネルギー学講座 ミネラルプロセス分野

1. マイクロバブル浮選における亜鉛 -鉄中和共沈コロイドの浮上特性

現在、環境規制の対象となっている金属イオンを含有する事業系排水は各種沈殿法で処理されているが、環境規制強化に伴い、従来法では規制値を満たせない事例が相次いでいる。本研究では、規制対象の亜鉛イオンを鉄水酸化物に共沈させてそのコロイドをマイクロバブル浮選(MB浮選)により浮上分離する場合の浮上特性について検討を行った。まず、捕収剤としてドデシル硫酸塩(SDS)及びドデシリアミン塩(DAA)を用いたMB浮選試験におけるFeとZnの浮上率に及ぼすpHの影響を検討した。SDSを用いた場合、Feは酸性pH側では高い浮上率を示し、pH8付近から浮上率は低下した。一方、ZnはpH8付近で極大値90%付近となり、それよりも低pH側、高pH側のいずれにおいても浮上率が著しく低下した。酸性pH側では鉄水酸化物と亜鉛イオンの共沈物からの亜鉛イオンの溶出が生じており、Znの酸性pH側の浮上率の低下の原因の一つとなっていることを指摘した。また、Fe、Zn共にpH8付近よりも高pH側で浮上率が低下するのは、pHの上昇に伴って沈殿の表面電位が負にシフトしていくため、陰イオン性捕収剤であるSDSが沈殿と吸着しにくくなるためと考察した。DAAを用いた場合は、Fe、Zn共にpH7~9程度で高い浮上率を示す一方、それよりも低pH側、高pH側いずれの場合も浮上率が低下する。低pH側での浮上率の低下は、上述の溶出に加え、pHの低下に伴って沈殿の表面電位が正にシフトしていくため、捕収剤カチオンが吸着しにくくなるためと考えられた。また、pH11付近での浮上率の低下は、同イオンが分子化することにより捕収効果が消失するためであることを指摘した。

2. マイクロバブル浮選による有機物 および菌の除去

近年、水資源確保が地球規模で課題となっている。我が国でも、膜分離を中心とした水処理が行われているが、コスト面に問題を抱えており、最善の処理方法とは言い難い。本研究では、新たな水処理技術として、省資源・省エネルギー型分離技術の一つであるマイクロバブル浮選を用いて水中の有機物及び菌の一括除去を試みた。菌を含む模擬排水として、市販ヨーグルト(明治製LG21)を希釈して用いた。捕収剤として塩化ベンザルコニウム(BKC)あるいはドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた。MB浮選は、内径50mm、高さ500mmの円筒型浮選セルを有する試験器を用いた。所定時間経過ごとに試料採取し、ATP濃度を求めた。なお、残留CFU濃度は予め求めたATP濃度とコロニー形成単位数(CFU)の関係式から決定した。まず、各種捕収剤を添加あるいは無添加

の場合の水中残留CFUと浮選時間との関係を検討した結果、捕収剤無添加でも60分の浮選により87.5%の菌が浮上分離されることが分かった。これは、模擬排水に含まれる脂肪分やたんぱく質などの固形分が浮上する際、その中の菌が同時に系外に排出されたためと指摘した。捕収剤を添加した場合、除菌性はより顕著になり、浮選60分後、SDSで99.4%、BKCで99.9%の除菌率が得られることが確かめられた。これは、捕収剤の作用で殺菌されたことに加え、菌の系外排出との相乗効果であることを考察した。また、一般に菌表面は負に帯電しているため、陽イオン性捕収剤がより迅速かつ強力に作用したことを考察した。

3. バイオガスを想定したCH₄-CO₂-H₂S 混合ガスハイドレートの基礎的研究

メタン発酵から得られるバイオガス(BG)はCH₄の他にCO₂やH₂Sを含んでおり、当研究室ではハイドレート化による貯蔵や分離を検討している。本研究では、BGハイドレート(BGH)の基本物性を解明することを目的として、高圧セルと光学顕微鏡を用いてCH₄-CO₂-H₂S混合ガスハイドレート(MGH)の平衡条件を求めるとともに、ハイドレート膜の生成・分解挙動を観察した。本実験におけるBGの組成はCH₄:60%-CO₂:39%-H₂S:1%に調合した混合ガスをベースとし、そこにCH₄およびCO₂を混合することで所定濃度の混合ガスで実験を行った。これらを、それぞれ蒸留水を満たし冷却した高圧セルに圧入することでハイドレートを生成させた。また、圧力一定のまま昇温させることで分解して平衡条件を求めた。その結果、CH₄、CO₂、H₂Sと3種類のMGHの平衡条件は、いずれもCO₂ハイドレートの平衡曲線をわずかに低温高圧側にシフトしたあたりに位置することが確認された。得られた平衡条件より、H₂Sが1%の混合ガスはH₂Sが0.5%や0.25%の混合ガスよりも平衡条件が緩和されており、ハイドレート中により多くのH₂Sが取り込まれていると考えられた。これまでの実験との比較すると、CH₄-CO₂ MGHでは時間経過とともにハイドレート中にCH₄が取り込まれていく様子が観察されていたが、MDシミュレーションにより、CO₂はハイドレート中の小ケージに入ると構造を不安定化させることから、小ケージにはCO₂の代わりにCH₄が取り込まれたものと推察された。これに対して、本研究でのCH₄-CO₂-H₂S混合ガスにおいては、時間経過によるハイドレート膜の形状の変化は観察されず、CH₄-CO₂-H₂S混合ガスにおいてはH₂Sが存在するためCH₄やCO₂に比べてハイドレート化しやすいH₂Sが初期生成時に小ケージに入ったものと考えられ、そのため時間経過とは無関係にハイドレート中のガス組成はほぼ一定に保たれたものと推測された。

准教授 楠田 啓
助教 日下 英史

工学研究科 材料工学専攻

**材料設計工学講座
材料設計工学分野****ニッケルナノワイヤーを用いた空気電池正極の研究**

高エネルギー密度が期待されるリチウム-空気電池の研究が盛んに行われている。本研究室では、簡便かつ安価な三次元ナノ構造体である Ni ナノワイヤー不織布の作製に成功している。これはナノ構造に起因する高い比表面積を有している。本研究ではこの表面を貴金属でめっきすることにより、過電圧及び耐酸化性を改善した簡便かつ安価な電極の作製を試み、従来空気極に用いられてきたカーボン材料との比較を行った。めっき方法として、簡便な置換めっきおよび還元剤を使った無電解めっきを用いた。置換めっきにより Ni ナノワイヤー不織布の Ag めっきに成功した。置換 Au めっき浴に対して、熱力学計算および QCM 法による浴に浸漬させた基板への金属の析出量と浴の混成電位の同時測定を行うことで、めっき浴を評価した。評価しためっき浴を用いて Ni ナノワイヤー不織布の Au めっきを行った。電気化学的手法を利用しためっきの評価や FE-SEM による観察により、局所的ではあるが均一に Au めっきできていることがわかった。また Au めっきを行った Ni ナノワイヤー不織布を酸に浸漬し、内部の Ni を溶かすことで Au ナノチューブを作製することができた。得られた試料を空気電池正極に用いて、電池特性を検証した。このとき Ni ナノワイヤー不織布では電池として機能しないが、Ag めっきを行った Ni ナノワイヤー不織布が 1 サイクルではあるが電池として機能したことから、貴金属めっきによる電極としての性能向上の可能性が示唆された。今後は Ni ナノワイヤー不織布のめっきのさらなる最適化が望まれる。また Ni ナノワイヤー不織布を基材とした新たな電極作製への展開が期待される。

**リチウムイオン電池特性解明に向けた
X 線反射率法による電極/電解質界面構造解析**

リチウムイオン電池のより一層の電池性能および信頼性向上が必須である。負極材料は初期放電過程において電解液との界面に表面被膜 (SEI: solid electrolyte interface) が生成され、この SEI が電池性能に大きく影響することが知られている。しかし、SEI の形成機構について解明されていないことが多く、様々な形成過程が提唱されている。本研究では X 線反射率その場測定を用いて電位に応じた電極表面での変化を測定し、逐次反応によって形成される SEI 被膜と、その形成要因について調べた。その結果、これまで SEI 形成の主要因と考えられていた溶媒分子の分解反応が起こる電位 (約 1.5 Vvs.Li/Li+) より 1 V 程度高い電位においてすでに電解質の分解反応が起こっており、電池性能 (サイクル特性, レート特性) に悪影響を及ぼす被膜の形成が確認された。この表面被膜は電気化学的制御によって形成を抑制することができ、その知見を用いて電池特性を評価したところ電池の劣化を抑制することができた。また、電子伝導性を有する電極表

面上で、この被膜形成は起こることが示された。そして現在リチウムイオン電池負極として広く用いられているグラファイト電極上でも同様の被膜が形成され、電池特性に悪影響を及ぼす可能性が示唆された。

**リチウムイオン蓄電池の Si 及び Al 金属負極の
マクロ形態とそのサイクル特性への影響**

現在負極として使用されている炭素の代替として、Al, Si, Sn を負極活物質として用いる試みがなされているが、これらは充放電に伴う体積変化により活物質が微粉化し、サイクル特性が悪い。微粉化抑制のため、高い比表面積を有し体積変化による歪を緩和しやすいナノ構造体の電極応用が検討されており、良好なサイクル特性を示すことが既に報告されている。しかし、ナノ構造をもつ物体の作製のために一般的に用いられる方法である CVD はコストが高く大量生産に不向きなことから実用化は困難であり、エネルギー密度の高い活物質の簡便な作製が望まれている。本研究では Al と Si に焦点を絞り、Li の挿入脱離に伴う体積変化に起因する歪エネルギーの効果と、特に Al において蓄電池反応の妨げとなるとされている表面酸化膜の影響について調べた。また、金属溶湯中の脱成分反応で作製された数 μm のナノオープンポーラス Si の電池特性は、0.2 C で 60 サイクルに渡り、約 1300 mAh g⁻¹ の容量を示すことがわかった。湿式で作製されたニッケルナノワイヤーにシリコンを堆積させナノ構造体を作製し、この Si ナノワイヤーは 300 回の充放電にわたり 2000 mAh/g 以上の容量を示し、炭素の 5 倍以上の容量を示すことを明らかにした。

**実験室 CT 測定装置の開発に基づく
リチウムイオン蓄電池 Sn 負極反応の可視化**

Li 電池負極用材料である Sn は Li との合金化に伴い大きな体積変化を起こし、充放電に伴い電極性能が劣化することが問題視されている。特に、体積変化が引き起こす電極剥離がサイクル特性を悪化させ実用化に至らない原因である。本研究では、電池反応のその場 (in situ) 観察が行える実験室系 X 線イメージング・CT 装置を設計・試作し、Sn 電極の Li 合金化の際の形態変化のメカニズム解明を目的とする。リチウムイオン電池の充放電過程の Sn 電極の形態観察のために、マイクロフォーカス X 線源、イメージインテンシファイア、CCD カメラを組み合わせて、簡便に使用でき、できる限り高分解な実験室系 X 線イメージング・CT 装置の試作を行った。放電過程における Sn 電極への Li の挿入時のその場 X 線イメージング測定を行い、放電時の電圧変化と形態変化の関係について考察した。Sn 電極の Li 合金化の際の形態変化は、Sn 内の Li の拡散や Sn パルク材の厚み、体積膨張に伴う歪などに影響を受けながら Li 合金化が進行し、電極剥離に至ることが可視化できた。

教授 松原英一郎
特定教授 山田 昇
准教授 市坪 哲
講師 大石 正嗣
助教 豊田 智史

工学研究科 材料工学専攻

**材料プロセス工学講座
表面処理工学分野**

当研究室では、新しいタイプの中温型燃料電池、チタン製錬プロセス、リン化合物太陽電池に関して、電気化学と熱力学を駆使した研究を展開している。以下に昨年度の研究概略を記す。

**・バリウムジルコネートを用いたプロトン
伝導セラミックス型燃料電池**

プロトン伝導性電解質を用いた燃料電池は固体酸化物燃料電池と比べ、低温化が可能であり、燃料である水素の利用効率向上並びに、安価な構造材料の使用が期待できる。本研究では、イットリウム (Y) などのアクセプタードープにより加湿雰囲気中でプロトン伝導性が発現するバリウムジルコネート (BaZrO_3) について、基礎及び応用研究を行っている。これまでの研究で、 BaZrO_3 の Ba 欠損による Y のサイト分配性への影響が解明された。また、プロトンの導入により、Y をドープした BaZrO_3 の格子体積の膨張が確認された。一方、参照電極を使い電極反応抵抗を正確に評価する手法を導入した。それを活用し、優れた電極材の探索を行っていく。また現在、電極支持型セルの開発を目指し、企業と共同研究を行っている。

・新規固体電解質

本研究では、中温域 (200~600℃) で比較的高いプロトン伝導を示す、二価元素をドープしたランタンリン酸塩に着目して研究を進めている。これまでに、 LaP_3O_9 に対して、イオン半径の異なる複数元素の共ドープを行うことにより、単元素ドープの場合に比べ2倍近い総合ドープ率 (最大 25 mol%) を達成した。共ドープ LaP_3O_9 は、400℃において文献値の約10倍の導電率 ($3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) を示した。これは、高濃度ドープの効果に加え、本研究で使用した試料の形状 (結晶粒が配向した緻密膜) に起因するものと考えられる。また、 LaP_3O_9 と同様のリン酸アニオン鎖を持つ Na-doped $\gamma\text{-CaP}_2\text{O}_6$ の導電特性を初めて調査した。導電率に関して H/D 同位体置換効果が確認されたことから、伝導度は低いながらも、Na-doped $\gamma\text{-CaP}_2\text{O}_6$ がプロトン伝導性を示すことが示唆された。今後は、さらなる電解質抵抗低減を目指した薄膜作製法の開発、およびリン酸塩系電解質とともに使用できる電極材料の探索を行っていく。

・チタンの熔融塩電解

チタンは資源量が豊富で軽くて強く、さらに、海水中で

高い耐食性を示すため、エネルギー効率の高い輸送機器や半永久的に使用可能な海洋建築物の製造にも大きなポテンシャルを有す。しかし、従来のチタン製造法はバッチ式であるため、生産効率が非常に悪くコストもかかる。そこで、本研究では、チタン製造の低コスト化に貢献することで低炭素社会の実現に寄与することを考えている。これまでの研究では、Kroll 法の連続化を念頭に、 TiCl_4 を Mg 還元することにより Bi-Ti 合金を作製する手法を開発した。さらに、NaCl-KCl 等モル混合熔融塩を使用した Bi-Ti 合金の電解精製により、金属チタンが得られることがわかった。現在、Bi-Ti 合金と反応しない容器材料の選定・開発や、電解精製時の電流密度ならびに電流効率の向上に取り組んでいる。

・半導体材料の結晶成長と物性評価・制御

半導体材料を高性能なデバイスとして応用するためには、その材料の物性を適切に評価し、制御することが必要である。本研究では、化合物半導体 Zn_3P_2 に着目し、太陽電池としての応用およびその変換効率の向上を目指して基礎研究を行っている。具体的には、 Zn_3P_2 の物性を把握してその制御指針を得るため、フラックス法による Zn_3P_2 単結晶の作製法を検討した。Zn-Sn-P 系および Zn-Sn-P 系状態図を作成し、Sn に比べ In を溶媒とした場合に P の溶解度が大きいことを実験的に明らかにした。さらに、In を溶媒として粗大な Zn_3P_2 結晶を作製した。現在、この結晶を用いて種々の物性評価を行うとともに、固溶体を用いたバンドギャップ制御にも取り組んでいる。

・薄膜材料の作製プロセスの開発

本研究では、ずすとそのリン化合物の熱力学的平衡を用いる独自の手法によりリン蒸気圧を制御し、金属膜のリン化によるリン化合物半導体の新規成膜プロセスの開発を行っている。これまでの研究では、Zn-Sn 薄膜をリン化し、太陽電池材料である ZnSnP_2 の単相膜が得られる条件 (合金組成、温度等) を明らかにした。その一方で、薄膜表面に多数の突起物が存在することが、太陽電池への応用に向けた課題であった。そこで、リン化反応過程を調べたところ、初期に Zn-Sn 合金中の Zn が優先的にリン化されて Zn_3P_2 および粗大 Sn 粒 (液体) が生成し、 Zn_3P_2 生成に伴う体積膨張により Sn が押し出され突起物が形成されることが示唆された。今後はこのメカニズムを基に、表面組織の改善を試み、太陽電池の高効率化に繋げていく。

准教授 宇田 哲也

助 教 野瀬嘉太郎 (2013年3月異動)

助 教 畑田 直行 (2013年4月着任)

工学研究科 材料工学専攻

材料プロセス工学講座 物質情報工学分野

【合金表面の熱力学ポテンシャルの構築と応用】

触媒活性などの化学的性質は表面近傍の構造や組成と密接に関連しており、合金表面の偏析挙動や相安定性の理解が合理的な表面材料設計において本質的に重要となる。従来、表面の相安定性は温度、結晶方位、規則化と偏析との競合、分子吸着、バルクの組成に主に支配されると考えられ、これらの効果を取り入れた理論計算手法が発展してきた。しかし、表面構造の高い自由度（表面近傍に特有の欠陥など）を正確に考慮した計算手法の開発には至っていない。近年我々は、構造の自由度の高い多元系の熱力学ポテンシャルを第一原理に基づいて構築する手法の開発に成功し、応用例として Pt-Re 二元系合金表面への適用を行った。その結果、合金表面の絶対零度での基底状態と高温での不規則状態ともに、表面近傍の積層欠陥が本質的に重要な役割を果たしていることを初めて明らかにした。

【弓削是貴氏が第22回日本金属学会奨励賞を受賞】

当研究室助教の弓削是貴氏が2012年9月に第22回日本金属学会奨励賞を受賞しました（図1）。

【焦電結晶を用いた小型分析装置の開発】

これまで当研究室では焦電結晶を用いた小型電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）を製作してきたが、電子線は試料以外の容器の壁面（ステンレス）や試料台（真鍮）にも照射されていた。そのため、ステンレスおよび真鍮由来の元素が妨害元素となっていた。そこで、試料だけに電子線を照射させるために、焦電結晶上に針を立て、電子線を集束させる試みを行った。針を焦電結晶上に立てるだけでは、電子線は集束しなかったが、針を支持する台の表面を低誘電率かつ絶縁性の真空グリースで覆うことで、針の先端と試料だけに電場が集中して、電子線が試料だけに集束した。電子線のスポットサイズを測定したところ 100 μm となった（図2）。

また、希土類元素が含まれる絶縁体に電子線を照射すると可視光域の発光が見られるカソードルミネッセンス（CL）現象を利用して、焦電結晶と小型カメラを用いた CL 装置を製作し、得られる画像の色情報から希土類元素をマッピングすることに成功した。

【絶縁試料の SEM-EDX 分析】

一般的に、絶縁試料を電子顕微鏡（SEM）観察する際は観察中の帯電を防止するために炭素や金属の薄膜を表面に成膜する必要がある。我々は市販されている静電気防止剤を絶縁試料に少量スプレーするだけで、帯電を防止することができた。静電気防止剤を用いても、マイクロメートルオーダーの空間分解能で SEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分析による組成分析が可能であった。

【波長分散型蛍光 X 線分析の エネルギー変換における強度補正】

波長分散型蛍光 X 線分析装置（WD-XRF）は、通常、波長分解能が一定であるとして等角度（横軸）に対してその X 線強度（縦軸）が測定される。しばしば、横軸を角度からエネルギーに変換して表示することがあるが、これまで、変換されるスペクトルは $2d\sin\theta = hc/E$ という関係式を用いて横軸だけが変換されていた。しかしながら、実際は横軸をエネルギーに変換すると同時に X 線強度（縦軸）を補正する必要がある、補正前後で鉛の $L\alpha$ と $L\beta$ の X 線強度比が逆転することがわかった。

教授 河合 潤
助教 弓削 是貴
助教 今宿 晋



図1 日本金属学会奨励賞のメダル

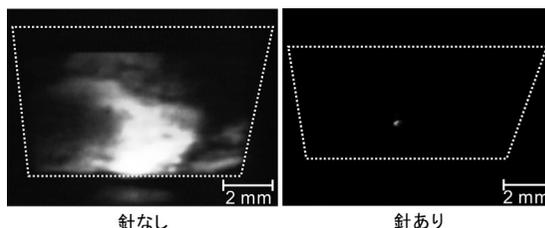


図2 焦電結晶に針を立てた場合と立てていない場合の蛍光板の発光の様子

工学研究科 材料工学専攻

材料プロセス工学講座 ナノ構造学分野

陽電子寿命法を用いた転位密度定量化

陽電子寿命法は空孔や転位などの空孔型欠陥を高感度で検出できる手法であり、実験によって得られる転位への陽電子捕獲速度から直接、転位密度を算出可能であるという特徴を持つため、材料中の転位密度評価の新しい手法として期待される。陽電子寿命法は従来の転位密度評価に用いられてきた XRD 測定法 (Williamson-Hall 法)、TEM 観察法と比較して原理的に優れており、以下のような特長を持つ。(1) $10^{13}/\text{m}^2$ から $10^{16}/\text{m}^2$ の広い密度範囲で高精度の評価が可能である、(2) 直径 2 mm、深さ 200 μm とプローブ範囲が広い、(3) 転位密度を直接測定可能であり、種々の仮定や転位線の計数を必要としない。そこで本研究では Fe-Ni 合金のマルテンサイト組織と加工付与を施した純鉄に対して、陽電子寿命法、XRD 測定法、TEM 観察法の 3 手法を用いて、転位密度評価を行った。各手法で得られた転位密度は XRD 測定法、陽電子寿命法、TEM 観察法の順で大きくなった。XRD 測定法では転位の集積により不均一歪を高く見積もることにより転位密度を過大評価する傾向が、TEM 観察法においては転位の集積が起こっている高転位密度領域において転位の数え落としが生じることにより転位密度を過小評価する傾向があることが示唆された。また陽電子寿命法は測定誤差についても一番小さいという結果が得られた。これらの結果は陽電子寿命法が高精度の転位密度評価手法として適用可能なことを示している。

陽電子寿命法による高温クリープ余寿命評価

当研究室では陽電子寿命法を用いて、フェライト系、オーステナイト系、ニッケル系の各耐熱材料の高温クリープ損傷評価に取り組んできた。フェライト鋼の極初期から破断に至るまでの各クリープ時間において、陽電子寿命測定を行った結果、最小クリープ速度に到達するよりも早い段階での材料の劣化を陽電子寿命法により捉えることが出来るようになった。これはクリープ過程でのフェライト鋼のマルテンサイト組織の回復を捉えているものと考えられ、本研究ではクリープ過程における転位密度変化に着目して、陽電子寿命を用いた耐熱鋼のクリープ強度、余寿命予測の方法についての検討を行った。各クリープ条件でクリープ過程における転位密度変化を陽電子寿命法により評価した結果、転位密度はクリープ時間に対して指数関数的に減少することが明らかになった。縦軸を転位密度の対数、横軸をクリープ時間の

グラフでは転位密度は直線的に減少する。この転位密度の傾き (減少率) はクリープ温度や応力のクリープ条件によって変化することが予想されるので、温度、応力の関数を仮定して係数のフィッティングを行い、クリープ中の転位密度変化を予測するモデルを作成した。破断材の破断部先端の転位密度はクリープ条件によって大きく変化しない傾向が見られたので、転位密度がある値まで減少した時にクリープ破断に至ると仮定することで、各クリープ条件でのクリープ破断寿命を予測した。予測により求められた各クリープ条件における破断寿命を、過去に報告データと比較すると、広い温度・応力範囲で良い一致を示すことが明らかになった。これらの結果は加速クリープ条件で得られたクリープ中断・破断試験片の陽電子寿命を測定することによって、長時間クリープ条件におけるクリープ破断寿命を高精度で予測できることを示している。また長時間クリープ条件の中断試験片の測定を行うことにより、クリープ破断時間の早期予測が可能であることを示している。

高強度鋼の低サイクル疲労寿命に与える 空孔密度の影響

高強度フェライトベイナイト鋼の低サイクル疲労寿命の影響因子を明らかにするために、塑性加工やその後の焼鈍による疲労寿命の変化を調査した結果、塑性加工により疲労寿命の低下した試料を低温短時間焼鈍することで低サイクル疲労寿命が未加工材と同等の水準まで増加することが明らかになった。陽電子寿命法による格子欠陥密度評価の結果、塑性加工による低サイクル疲労の低下の主要因は空孔の導入であり、加工後の低温焼鈍による低サイクル疲労寿命の増加は空孔が低温焼鈍により回復したためであることが示唆された。本研究では空孔が低サイクル疲労寿命に大きな影響を与えているメカニズムについての知見を得るために、疲労試験の中断材、破断材の陽電子寿命測定と TEM 観察を行った。陽電子寿命測定の結果、未加工材、加工材、加工後焼鈍材では各疲労サイクルでの塑性変形中に空孔密度の大きな変化は見られず、疲労試験前の空孔密度が疲労後期まで保たれていることが明らかになった。また TEM 観察の結果、未加工材と比較して加工材では転位組織のセル化が促進されており、加工後焼鈍材では抑制されていることが明らかになった。転位のセル化は疲労初期に起こるため、加工の有無による疲労前の空孔密度の違いが、疲労中の転位組織形成に影響を及ぼしたためと考えられる。

教授 白井 泰治
准教授 野瀬嘉太郎
助教 杉田 一樹

**先端材料物性学講座
先端材料物性学分野****STM による材料表面の原子レベル評価****(1) STM による LPSO 合金の高分解能観察**

STM (走査トンネル顕微鏡) は試料表面を非常に高い空間分解能で観察できる手法である。従って、試料内部の原子配列を保持した表面を作製することができれば、試料内部の局所的な構造を観察することが可能になる。代表的な材料の評価手法である透過型電子顕微鏡と比較すると、STM には、元素の識別が非常に困難である点、スケール (距離) の不正確さ、上記のような試料表面の作製法が一般には確立されていない点、など多くの欠点がある。しかしながら、原子オーダーの局所的な構造への対応が容易であるという STM の特徴は、試料の構造によっては、大きな利点になりうる。

本年度から、LPSO (Long Period Stacking Ordered) 構造という特殊な結晶構造をもつ Mg-Y-Zn 3 元系合金の STM による評価を開始した。これまでの研究によりこの合金中には Zn-Y からなるクラスターが存在していることが知られており、またそのクラスターの基本的な配列の様子に関する知見が得られていた。しかしながら、クラスター配列の詳細に関しては不明な点が多い状況であった。STM 観察の結果、従来から提唱されていたクラスター構造が基本となっていることを確かめた。また局所的なクラスターの配列の乱れを観察することに成功した。現在、クラスターの配列の様子を詳細に調べることで、合金の形成過程に関する手がかりを得るべく、研究を進めている。

(2) 対向型 2 探針 STM の開発

探針を 2 つ以上備えた所謂多探針 STM は微小な構造の電子伝導特性を測定する手法として多くの研究例があるが、通常の探針の配置では探針同士を数十 nm 以下に接近させることが難しく、興味あるバリスティック領域における測定は困難であった。このようなことから我々は 2 つの探針が向い合せて配置された対向型 2 探針 STM の開発を行っている。この場合、試料の形状は大きく制約を受け、非常に厚みの薄いもの (グラフェン、カーボンナノチューブ等が代表的なものとして考えられる) しか使用できなくなるが、上記の探針間距離の問題を解決することができ、さらに探針の制御も比較的容易である。現在、機器および制御用のプログラムがおおよそ完成し動作テストを行っている。

原子・分子サイズ接点の研究**(1) ナノワイヤーの破断シミュレーション**

金属の単原子接点は、多くの場合、接点破断法で作製される。Au, Al などの典型金属では、300 K・4 K どちらの場合にも接点破断法で単原子接点が形成されるが、Mg の場合には、4 K の接点破断では単原子接点が形成されるものの、300 K では形成がまれである。この単原子接点形成の温度依存性は、HCP 金属である Mg の変形特性と関連していることが推測され、この点を解明するために、Mg ナノワイヤーの引っ張り破断シミュレーションを 300 K・4 K で行った。ナノワイヤーの軸方向は [0001] および [01-10] である。4 K ではどちらのナノワイヤーも比較的高い頻度で単原子接点まで変形することが明らかになった。これに対して 300 K での引っ張り変形では、原子の 5 員環と単原子が交互に積層した 1-5-1-5 構造の icosahedral ナノワイヤーが形成され、特に [01-10] ナノワイヤーでは、長大な icosahedral ナノワイヤーが高い頻度で観測された。このため、300 K では多くのナノワイヤーが単原子接点に至らずに破断し、シミュレーションの結果は、300 K では単原子接点が形成され難いという実験結果と一致している。なお icosahedral ナノワイヤーは FCC の Ni や BCC の Fe のナノワイヤーの引っ張り破断シミュレーションでも観測され、安定性の高い構造であることが示唆されるが、実験での観測例は報告されておらず、この点についてはさらに研究が必要となっている。

(2) Ni 単原子コンダクタンスの温度依存性

Ni の場合にも、コンダクタンスヒストグラムにおける単原子接点のピークは、4 K では観測されるが 300 K ではヒストグラムは平坦になる。この原因は単原子接点の形成頻度よりも、むしろ Ni 単原子コンダクタンスの温度変化に関連しているのではないかと推定される。しかし Ni 単原子コンダクタンスの温度依存性については中間温度での報告例が無く、詳しい点は明らかではない。そこで今回 10 K~90 K の温度領域で Ni のコンダクタンスヒストグラムを測定し、単原子接点のピークの温度変化を解明する実験を行った。その結果、単原子ピークは 40 K 付近で消失していることが明らかになった。ピーク幅は余り温度変化を示さず、単原子接点の形成頻度が昇温に伴って低下していることが示唆されている。しかし 40 K のような低温で Ni ナノワイヤーの破断過程が大きく変化することは考え難く、Ni 単原子ピークが 40 K 付近で消失する機構はまだ未解明となっている。

材料物性学講座
量子材料学分野

LISICON 類縁酸化物の Li イオン伝導性の組成と結晶構造依存性

γ - Li_3PO_4 と同型の結晶構造を持つ $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ は LISICON と呼ばれ、酸化物系固体 Li イオン伝導体の中で最高水準の高い Li イオン伝導度を持つ。本研究では、LISICON 類縁酸化物の組成、結晶構造と Li イオン伝導度の関係を実験的に調査し、高 Li イオン伝導体開発の指針を得ることを目的とした。 γ - Li_3PO_4 型と Li_4SiO_4 型構造の電気伝導度向上機構を調べるため、 Li_3PO_4 - Li_4SiO_4 擬二元系 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ を合成した。固溶体試料の電気伝導度は両端組成に比べて大きく向上し、電気伝導の活性化エネルギーは低下していた。 γ - Li_3PO_4 型では、Si による P の置換に伴う八面体孔への過剰 Li の導入によるものと考えられる。一方、 Li_4SiO_4 型では P による Si の置換に伴う Li 空孔の導入によるものと考えられる。

化合物半導体界面におけるバンドオフセットの理論的検討

異なる物質同士を接合した際、界面に発生するエネルギーの段差である界面バンドオフセットは、キャリア輸送特性に大きな影響を及ぼすため、半導体デバイスを設計する上で重要なパラメータである。本研究では、界面における格子ミスフィットの影響を考慮したオフセットの計算手法について検討するとともに、閃亜鉛鉱型構造の化合物半導体界面のオフセットを系統的に評価した。格子ひずみの緩和の寄与を考慮して III-V 族化合物半導体の価電子帯上端のオフセット (VBO) を系統的に算出した結果、格子ミスフィットが 4.7% と比較的大きな GaAs/GaP 界面についても、0.41 eV (実験値 0.47 eV) と、実験値に近い値が得られた。また、イオン化ポテンシャル差はいずれの物質の組み合わせでも VBO と近い値となり、表面におけるイオン化ポテンシャル差により界面での VBO が予測できることが示唆された。

第一原理計算に基づいた不規則合金の物性予測

本研究では、不規則相の物性を予測する手法として、不規則相の原子配列を擬似的に作りだした Special Quasirandom Structure (SQS) に注目し、Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cu, Zn のうち 2 つの元素を組み合わせた 36 通りの 2 元系不規則合金に対する物性値を、SQS を用いた第一原理計算により算出した。SQS を用いて得られた物性値と CALPHAD 法により得られた物性値とを比較することにより、SQS を用いた計算手法の予測能力を検討した。その結果、SQS を用いたエネルギー予測では実験データと同程度の物性値を算出することができた。

第一原理計算に基づいたデータマイニングによる物性予測モデルの構築

本研究では、第一原理計算により作成されたデータベースおよび機械学習に基づいた物性予測モデル構築手法の検討を行った。本研究では、実験値データの豊富に存在する融点、沸点、比熱を対象とした予測モデルの構築を行った。本研究で検討した手法による予測モデルは物理的洞察に基づいて構築されたものではないが、予測能力という観点からは有用であると考えられる。更に、いずれの物性を予測対象とした場合においても、第一原理計算による化合物の情報を適切に選択して説明変数として用いることで予測能力は向上し、このような変数を用いることは予測モデルの予測能力の向上に有効であると考えられる。

δ 相安定化酸化ビスマスにおける酸化物イオン伝導度

欠陥蛍石型構造の δ - Bi_2O_3 は 1097 K の融点近傍で 1 S/cm という高い酸化物イオン伝導度を示す。さらに、酸化ビスマスと希土類酸化物を合金化することで δ 相が安定化し、 δ 相が室温まで維持されることが知られている。本研究では酸化ビスマスにおける共添加元素の酸化物イオン伝導度及び活性化エネルギーへの影響を系統的に理解することを目指した。その結果、低温側でイオン伝導の活性化エネルギーが共添加元素によって大きく変化しないのに対し、高温側では格子定数の増大とともにイオン伝導の活性化エネルギーが減少する傾向がみられた。これは、格子の拡大により酸化物イオンの拡散経路が広がったことが原因の一つとして考えられる。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜の作製と電気・光学特性評価

近年、太陽電池の高効率化へのアプローチの一つとして、中間バンド型太陽電池が注目されている。本研究では Co 濃度を変化させた $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 固溶体薄膜を作製し、それらの薄膜の電気・光学特性を評価することを目的とした。Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により Al_2O_3 (0001) 単結晶基板上に $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 固溶体薄膜を作製した。電気特性評価の結果、Co 濃度 8 cation% 以下の薄膜に対して Co 濃度の増加とともにキャリア濃度の減少が見られた。また、薄膜の光吸収係数は Co 濃度の増加とともに増加し、Co 濃度 0, 8, 16, 27 cation% の薄膜では光照射により Co に起因した光電流が観測された。Co の添加によって移動度が低下し、キャリアの再結合確率が大きくなっている可能性が考えられる。

教授 田中 功
准教授 大場 史康
助教 世古 敦人

工学研究科 材料工学専攻

材料物性学講座
結晶物性工学分野

MoSi₂/Mo₅Si₃ 共晶組織に及ぼす
第3元素添加の影響

化石燃料の有効利用や温室効果ガスの排出削減には、火力発電システムの高効率化が有効である。これには現行のNi基超合金に替わる次世代の耐熱材料が必要であり、その候補として共晶温度が1900℃であるMoSi₂/Mo₅Si₃共晶合金が期待されている。MoSi₂/Mo₅Si₃共晶合金はスクリプトラメラ組織を形成し、多量の異相界面を含むため、界面制御により延・韌性、また組織安定性といった特性の向上が可能であると考えられる。そこでMoSi₂/Mo₅Si₃共晶合金に対して、格子定数変化による格子ミスフィット制御、界面偏析制御を目的とした第3元素添加を行い、添加元素がスクリプトラメラ共晶組織の組織安定性や破壊特性に与える影響を調査した。MoSi₂相およびMo₅Si₃相にほとんど固溶しない元素を微量添加した系では添加元素の顕著な界面偏析し、それに伴って界面のマクロ配向性や平滑性に大きな変化が生じることを確認した。添加元素がMo₅Si₃相に主として分配される系では二元系と比べて格子ミスフィットが大きく減少する場合のみ上記と同様の界面構造変化が見られた。またクラック進展挙動調査により格子ミスフィットが増加する系で界面剥離傾向の増加が見られ、この種の元素の添加により破壊靱性値が向上する可能性が示された。

水素吸蔵放出サイクルに伴うLa₂Ni₇の結晶構造変化

近年、ニッケル水素二次電池の高容量かつ低自己放電特性を有する負極材として用いられているA₂B₇型合金はA₂B₄ユニットレイヤー1つとAB₅ユニットレイヤー2つからなるブロックレイヤーを積層させた構造を持つ。このような構造と優れた特性との間には相関があると考えられるが、代表的なA₂B₇型合金であるLa₂Ni₇相ですら詳細は分かっていない。そこでLa₂Ni₇相について水素吸蔵量や水素化温度など水素化条件の変化に伴って生じる結晶構造変化をHAADF-STEMによる原子直視観察ならびにTEMによる回折実験により詳細に調べた。その結果、構造変化を温度域によって以下の3種類、①可逆的に水素化物を形成する温度域(～200℃)、②アモルファス化する温度域(250～300℃)、③不均化反応によりLaNi₅およびLaH₂が生成する温度域(400～500℃)に分類できることがわかった。温度域①で形成される水素化物の構造解析の結果、この水素化に伴い、La₂Ni₄ユニットレイヤーが積層方向へ異方的に膨張するだけでなく、積層方向に垂直な方向に剪断的な変形をすることで六方晶から斜方晶へと結晶構造が変化している事を明らかにし、水素化に伴う新しい構造変化モデルを提案した。

低温で負の降伏応力の温度依存性を示す
L1₂型金属間化合物の塑性変形

L1₂型金属間化合物にはNi₃Alに代表されるように降伏応力の逆温度依存性を示すものや、Pt₃Alなどのように低温で負の降伏応力の温度依存性を示すものがある。これら降伏応力の温度依存性の違いは、{111}面を運動する<110>超格子転位の分解様式に起因する、すなわち、Ni₃Al型では<110>転位が2本の1/2<110>部分転位に分解しAPB(Anti-Phase Boundary)を形成する一方、Pt₃Al型では2本の1/3<112>部分転位に分解しSISF(Superlattice Intrinsic Stacking Fault)を形成すると考えられてきた。しかし、第一原理計算により求められたAPBおよびSISFエネルギーを比較するとAPB型分解の方がより有利であること、およびSISF分解を示す明確な実験事実が無いことから、本研究ではPt₃Al単結晶の圧縮試験を行い透過電子顕微鏡による転位観察を行った。その結果、(111)すべりは[001]周辺の圧縮軸方位でのみ活動し、転位は従来考えられてきたSISF型分解ではなく、APB型分解していることを明らかにした。さらに、L1₂型金属間化合物の塑性変形挙動は、CSF(Complex Stacking Fault)エネルギーの大きさに依存する転位芯構造の観点から体系的に理解することができることを示した。

Ni₃Al単結晶マイクロピラー圧縮変形

L1₂型構造を有するNi₃Alが、温度の上昇に伴って強度が上昇するといういわゆる強度の逆温度依存性を示す温度域では、Kear-Wilsdorf(KW)ロック機構によりらせん方向に配向した超格子転位の易動度が、らせんセグメント間に存在するキンクセグメントの運動の影響を受けると考えられている。Ni₃Alの室温における転位の特徵長さは、らせんセグメントの長さが数μm程度、キンク高さは数十～数百nmの値をとるため、数μmサイズのマイクロピラー試験片を用いることで、これら2種類のセグメントが変形機構に及ぼす影響について調べることができる。そこで様々な圧縮面形状、サイズを持つマイクロサイズのNi₃Al単結晶試験片の圧縮試験を行うことで、転位の特徵長さと試料サイズが同程度の領域におけるNi₃Al単結晶の塑性変形挙動の試験片サイズならびに試験片形状依存性について調査を行った。降伏応力は試験片サイズが小さくなるにつれて変形応力が著しく上昇し、Complete KW lockの不安定化応力に対応する降伏応力を示す試料サイズを境にその上昇率が変化した。長方形圧縮面試料の試験結果から、Complete KW lockが不安定となる応力レベルでは、転位全体の運動がほとんどらせんセグメントによって律速され、キンクセグメントの影響は小さいことが示唆された。

教授 乾 晴行
准教授 岸田 恭輔
助教 岡本 範彦

材料物性学講座 構造物性学分野

6Ni-0.1C 鋼における動的フェライト変態

オーステナイト相の変形中に生じる動的フェライト変態は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒組織が得られる加工熱処理法として近年注目されている。本研究では、6Ni-0.1C 鋼を用いて、動的フェライト変態挙動の発現条件と変態機構について調べた。種々の温度・ひずみ速度で系統的に圧縮試験を行い、応力-ひずみ曲線を解析した結果、動的フェライト変態に起因した最大応力の低下がある範囲の変形条件下で生じ、Zener-Hollomon (Z) 因子を用いてその臨界条件を示すことができることを見出した。さらに、臨界 Z 値以下であれば、平衡変態温度以上であっても、フェライト変態が生じることを明らかにした。また、動的に生成したフェライトの周囲にはオーステナイトが室温でも残留していたため、動的フェライト変態は炭素の拡散を伴う拡散型変態であることが明らかとなった。

高純度鉄における降伏挙動とホールペッチ関係

炭素を 11 ppm 含む高純度鉄の降伏挙動とホールペッチ関係を調べた。高純度鉄の引張試験における降伏挙動は熱処理後の冷却プロセスによって変化し、水冷材は連続降伏を示したが、空冷材は不連続降伏を示した。種々の粒径を有する水冷材と空冷材の引張試験結果からホールペッチ係数を調べた結果、水冷材のホールペッチ係数は空冷材に比べて小さいことがわかった。これは降伏挙動の違いに起因しているものと考えられる。水冷材および空冷材の応力-ひずみ曲線において、加工硬化領域を弾性変形領域に外捜することによって不連続降伏の影響を取り除いた結果、ホールペッチ係数は単一の値に収束するが、従来炭素鋼などで報告されている係数よりも非常に小さい値を示すことが明らかとなった。

フェライト+マルテンサイト DP 鋼の変形挙動に及ぼすマルテンサイト相の分布・形態の影響

DP 鋼の変形挙動におよぼすマルテンサイトの分布・形態の影響を光学的全視野ひずみ測定法による局所変形挙動解析により調べた。マルテンサイトがフェライト粒界上に網目状に分布しているネットワーク組織と、マルテンサイトが島状に孤立して分布している孤立組織の局所変形挙動を解析した結果、ネットワーク組織材では孤立組織材よりも、硬質相であるマルテンサイトが担う変形量が大きいことがわかった。ネットワーク組織材の方が、孤立組織材よりも変形中に高い加工硬化率を維持し、優れた強度・延性バランスを示すが、これは前記のマルテンサイトが担う変形量の違いに起因していると考えられる。

オーステナイト系ステンレス鋼における加工誘起マルテンサイト変態挙動の温度依存性

SUS304 ステンレス鋼の室温および -60°C における加工誘起マルテンサイト変態挙動を引張変形中の SEM/EBSD 同一視野観察により調べた。室温変形の場合は孤立したマルテンサイトが粒界三重点もしくは変形双晶内部に生成していたのに対し、 -60°C 変形の場合には粒界からマルテンサイトが集団を成して生成した。加工誘起マルテンサイト変態におけるバリエーション選択則を調べた結果、大きなシュミット因子を有する母相オーステ

ナイトのすべり系のすべり面およびすべり方向が、マルテンサイトの晶癖面および成長方向とそれぞれ平行になるように、特定のバリエーションが優先的に生成することが明らかとなった。

8Ni-0.1C 鋼の水素脆性におよぼすマルテンサイト微視組織の影響

8Ni-0.1C マルテンサイト鋼の水素脆化挙動とマルテンサイト微視組織の関係を調べた。マルテンサイト \leftrightarrow オーステナイト (γ) 繰返し変態処理によって作製した粗大旧 γ 粒材 ($d^\gamma = 124\mu\text{m}$) と微細旧 γ 粒材 ($d^\gamma = 4.7\mu\text{m}$) を用いて、試料中の拡散性水素量を変化させて引張試験を行った結果、微細旧 γ 粒材は、粗大旧 γ 粒材に対して高い最大応力を示し、旧 γ 粒の微細化はマルテンサイトの水素脆性破壊を抑制するのにも有効であることがわかった。さらに破面観察により、旧 γ 粒の微細化によって旧 γ 粒界破壊が抑制されることが明らかとなった。

対称傾角粒界を有する純アルミニウム双結晶の強度と圧縮方位の関係

小角粒界 (方位差 10°) または大角粒界 (方位差 30°) を有するアルミニウム双結晶試料に対して圧縮方位を系統的に変化させた圧縮試験を行い、粒界と強度の関係を調べた。圧縮試験の結果から、同一粒界であっても、圧縮方位の変化によって、強度におよぼす影響が変化することが明らかとなった。塑性の適合性から双結晶試料の強度上昇量を見積もり、実験結果と比較した結果、単結晶試料に対する双結晶試料の変形応力の上昇量は、塑性の適合性から見積もられる値よりも高くなっており、適合性以外の別の要因を考慮する必要があることが判明した。

ECAP と焼鈍により作製された超微細結晶粒アルミニウムにおけるバウシinger 効果

我々の研究室では、巨大ひずみ加工により作製された超微細粒材が巨大なバウシinger 効果を示すことを見出した。本研究では、ECAP と焼鈍により種々の転位密度および結晶粒径を有する純アルミニウム試料を作製し、バウシinger 効果におよぼす転位密度と結晶粒径の影響を調べた。転位密度の大小に関わらず、超微細粒組織では巨大なバウシinger 効果が発現することが明らかとなり、巨大なバウシinger 効果の発現は、結晶粒超微細化によるものであることがわかった。得られた結果をもとにした考察により、粗大粒材における加工硬化においては短範囲相互作用が支配的であるのに対し、超微細粒材における加工硬化には長範囲相互作用の影響が大きいことが示された。

巨大ひずみ加工と時効により作製した超微細粒 Al-Sc-Ag 合金の組織と機械的特性

析出物を利用して超微細粒材料の延性を向上させることを目的として、巨大ひずみ加工と時効により作製した超微細粒 Al-Sc-Ag 合金の組織と機械的特性を調べた。溶体化材の ARB によりマトリクスを超微細粒組織とした後、2段階時効によって、マトリクスの粒成長を防ぐナノサイズ Al_3Sc 析出物と、加工硬化能を向上させる Ag 系粒内析出物を生成させた。4 サイクル ARB 材では時効によって強度と延性が共に増加したが、8 サイクル ARB 材では時効によって、延性は向上したが強度は低下した。

教授 辻 伸泰
助教 寺田 大将
助教 柴田 暁伸

工学研究科 材料工学専攻

**先端材料機能学講座
先端材料機能学分野**

複数のナノスケールの相が共存する、多相合金、金属ガラス、超伝導テープなどの「複合系材料」について、微視構造形成過程、構造と材料全体としての機能特性との関連の実験的評価およびモデリングによる普遍的な体系化、およびこれら成果に基づく材料設計、性能予測などへの応用を目指している。本年度の主な成果は以下のように要約される。

(1) Mg基 LPSO 組織の放射光 SWAXS 測定による安定性評価

MgZnY 合金中に形成される LPSO 構造は c 軸方向に周期的な組成と積層の変調を持ち、さらに積層欠陥の領域は偏析層が二次元の規則構造を持つことが知られている。小角散乱/回折法を利用することにより、Mg85Y9Zn6 の組成での LPSO 構造の安定性と規則構造の発展過程を 673K~773K での ex-situ 等温時効材に対する測定により詳細に調べた結果、通常の規則相形成と比較して組成や格子定数などが広い分布を持ったまま比較的安定に長周期規則構造が発達するという特徴を持つことが明らかになり、また積層秩序のドメイン発達は本組成では 10H から 18R へ向かい、最終的に 18R 単相となること、その過程は散乱パターンの解析より 10H 中に 18R 領域が形成成長する Intergrowth 的なものであることがわかった。さらに面内規則化のドメインは積層秩序のドメイン厚さと比べて非常に小さなものである事が示された。安定性やキネティクスについては In-situ 測定による評価が必須であるため、現在昇温過程における LPSO 構造のその場測定を進めている。

(2) 軟 X 線領域における共鳴 GISAXS 法の開拓

薄膜の 3 次元ナノ構造を非破壊評価する新たな手法として、軟 X 線領域を利用した GISAXS 法とその解析方法の開発を進めている。定量的な解析手法としての確立のため、硬 X 線の GISAXS 像と軟 X 線の GISAXS 像の整合性を検討した。弾性エネルギーのために異方的な配置をもつ Ge ナノドット試料の散乱パターンを比較したところ、軟 X 線ではきわめて強い非対称性をもつ散乱パターンが得られる場合があることが見出された。この効果は軟 X 線に起因する Ewald 球の曲率効果が異方性散乱パターンの場合に顕に出るためと考え、単一の構造モデルで硬 X 線、軟 X 線領域共に DWBA の強度シミュレーションにより説明できる事が明らかになった。異方的な材料についても整合性のある像解釈が可能であることが明らかになってきたため、次のターゲットとして P の吸収端を利用したコントラストマッチング GISAXS 法への

展開を試みており、現在のベースとなる絶対強度換算用の標準試料選定などの検討を進めている。

(3) 軟 X 線共鳴小角散乱法の開拓と Al 合金の構造評価への応用

従来から Al 合金の析出過程を定量評価する手法として In-situ 小角散乱法が使われてきているが、実用上重要な 6000 系合金については析出物の電子密度が母相とほとんど同じであるため、適用される事はほとんどなかった。6000 系合金の室温放置効果について、析出相に関する考察は進んでいるものの、キネティクスとしての理解が進んでいない。そこで In-situ 測定を得意とする小角散乱法による評価を可能とするために Al の K 吸収端での異常小角散乱測定を実現するための基礎検討を開始した。専用の散乱測定真空槽を設計、放射光施設での測定により、アルミナナノ粒子などの基準試料による散乱強度測定データを取得した。現在回折計による Ex-situ 測定により、測定データの定量的な検討を進めている。

(4) 高エネルギー X 線小角散乱法による金属ガラスの不均一構造解明の試み

Zr 基のバルク金属ガラスに内在するナノスケールの組成ならびに密度ゆらぎの検証のため、これまで異常小角散乱測定による組成変調に焦点を当てて解析を進めてきた。一方、密度変調に関しては変化量が小さく、成分分離の誤差が大きいことが明かとなったため、別の方向からのアプローチとして歪変調測定を試した。梁材に曲げ歪をかけることにより、安定した歪条件を作る事ができる。そこで安定な曲げ変形が可能な梁材を透過できる 100keV 超の高エネルギー X 線による小角散乱測定を試みた。100keV 超の高エネルギー X 線によるナノ組織の評価に目処が付き、Zr ガラスについては圧縮歪の変化に伴う強度変化が確認できた。

(5) 高強度自動車鋼板のコーティング層の破壊・剥落

エネルギー、資源問題の緩和に向けて、自動車鋼板の高強度化研究が進められている。本研究では、基材の高強度化とコーティング層の破壊挙動の關係に着目した解析をおこない、1. 基材の高強度化により応力伝達が高くなり、平均クラック間隔 L_{ave} が短くなる。2. L_{ave} で規格化したクラック間隔の集積分布確率の形状は負荷ひずみ量、基材強度、降伏比やコーティング層の相構成によらないマスターカーブになる。3. コーティング層強度は高強度基材の方が、また相構成として Γ 単相のほうが高い。4. コーティング層は試料の幅方向に圧縮応力がかかり、座屈変形する。その過程で基材コーティング層界面で暑さ方向に引張応力が発生してはく離を起こすこと、基材高強度化により促進される事が明らかとなった。

准教授 奥田 浩司

材料機能学講座
磁性物理学分野

四元系 η -カーバイド型化合物の フラストレート磁性の探索

四元系 η -カーバイド型化合物 M_3TAI_2C ($M = Nb, Ta; T = Cr, Mn, Fe, Co$) は、金属的な電気伝導を示す磁性体である。磁性原子がパイロクロア格子を組む遍歴電子磁性体 $Y(Sc)Mn_2$ や LiV_2O_4 ではフラストレーションの効果により、局在スピンを有しないにもかかわらず、4f 電子系で見られるような重い電子状態が観測されるが、 M_3TAI_2C では磁性原子 T がパイロクロア格子を組むためにフラストレーションの効果も期待される。

本研究では、重い電子状態を始めとした、フラストレーション磁性の探索を目的として、 M_3TAI_2C を固相反応法により合成し、その磁性及び電気伝導性を評価した。

固相反応法による合成の結果、 $T = Mn$ 以外は目的の物質が合成できた。磁性の評価を行ったところ、基本的には磁性元素が同一である場合、Nb と Ta において違いは見られなかった。 $T = Fe, Co$ は Pauli 常磁性的な振る舞いを示した。また低温の電気抵抗率には、重い電子状態に見られるような顕著な温度ベキの係数の増強は見られなかった。Cr 系については強磁性転移が観測されたが、Al と Cr サイトの混晶の効果も調べたところ、磁性は Cr 濃度には単純に相関せず、Cr が特定のサイトのみを占有する際に転移温度が最大化する傾向が見られ、構造が磁性に大いに影響している事が示唆された。

Fe_6W_6C におけるフラストレーション磁性

遍歴電子磁性体 η -12 型カーバイド Fe_6W_6C は磁性原子の Fe が四面体を基調とした星型四面体格子を形成している。本系の磁性は、高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示し、 $T = 20 K$ 付近で極大を取った後低温で減少する。比熱や電気抵抗率には同じ温度で明らかな異常は観測されておらず、この異常の詳細は不明であった。

本研究では、この異常の詳細を明らかにするために、弱磁場の磁化測定を呼び、ミュオンを用いた微視的な磁性の観測を行った。

弱磁場の磁化測定の結果、 $T = 150 K$ 以下でゼロ磁場冷却と磁場中冷却の磁化率に差異が現れることが明らかとなった。また、 $T = 20 K$ 付近ではさらにその差異が増強された。交流帯磁率測定の結果、 $T = 20 K$ の異常はスピングラス的な磁化の凍結によるものであることが分かった。 μ SR 実験によると、 $150 K$ 付近の磁化の異常は部分的な磁化の秩序化に相当し、 $20 K$ 付近の異常は磁化の凍結であることが明らかとなった。 $150 K$ では星型四面体中の

32e サイトの Fe のクラスタ化が起こり、そのクラスタの磁気モーメントと、16d サイトの Fe が形成するパイロクロア副格子の磁気モーメントがフラストレーションにより揺らいでおり、 $20 K$ で凍結するものと考えられる。

反強磁性体における逆スピナーゼック効果の観測

スピン角運動量の流れであるスピン流は、絶縁体中を熱損失無く流れる事が可能、量子情報を伝達できるといった電流にはない有用な性質を持つため、将来の情報技術や省エネルギー技術への応用が期待されている。スピン流を利用した応用技術の開発のためには、スピン流の基礎物理の理解が必要不可欠である。我々はスピン輸送現象の一般的理解を目指して、スピン流に対する共役な外場である磁場勾配を利用した実験を行い、特にスピンと熱の相互変換である熱スピン効果の一つである逆スピナーゼック効果に関する研究を行ってきた。逆スピナーゼック効果は磁場勾配を磁性体に印加したときに、その磁場勾配に比例して温度差が生じる現象であり、これまで観測例は無い。我々は、反強磁性体 MnF_2 に磁場勾配をかけたときに発生する温度差を精密に測定し、その温度依存性や磁場勾配依存性から、逆スピナーゼック効果由来と看做せる温度差の観測に成功した。

フラストレート磁性体 $Y_{1-x}Sc_xMn_2$ における カイラル感受率の観測

カイラリティは複数のスピンによって定義される鏡映対称操作に対し反対称となる物理量である。カイラリティはスピンの高次量であるため通常の磁性体ではほとんど物性に関わってこないが、三角形を基調とした所謂フラストレート格子を持つ磁性体では、スピンは動的に揺らいだままカイラリティだけ秩序化するなど、カイラリティが主役となる現象が起こる。しかし、カイラリティを直接検出する事は難しく、カイラリティが主役となる現象の多くは、実験によりその存在が確認されているとは言い難い。導電性のフラストレート磁性体では、ホール抵抗にカイラリティの共役感受率(カイラル感受率)の寄与が現れる事が理論的に指摘されており、カイラリティを直接検出する手法として注目されている。我々は、典型的な遍歴電子フラストレート磁性体 $Y_{1-x}Sc_xMn_2$ のホール抵抗を測定し、その温度依存性と Sc 濃度依存性を詳細に調べることで、カイラル感受率の寄与がそのホール係数に存在すること、反強磁性が壊れる濃度付近でカイラリティのゆらぎが特異的に強くなることを見いだした。

教授 中村 裕之
准教授 田畑 吉計
助教 和氣 剛

工学研究科 材料工学専攻

材料機能学講座
材質制御学分野イオン液体-Grignard 試薬混合系における
金属 Mg の電気化学

本研究では、合金系負極の探索として単相 Cu-Sn 合金への Mg の電気化学的脱挿入が可能かを検討した。Grignard 試薬を電解液として、単相 Cu_3Sn および単相 Cu_6Sn_5 の 2 種類の Cu-Sn 合金に対し、サイクリックボルタンメトリーを行ったところ Cu_6Sn_5 のみに Mg の脱挿入と見られる酸化還元波が観測された。電位 +0.1 V vs. Mg で還元波の立ち上がりが見られたため、 Cu_6Sn_5 に対して 0 V ~ +0.1 V vs. Mg の間の様々な電位で定電位電解を行い、X 線回折法により電解後の試料の同定を試みたが、Mg-Cu-Sn 合金は得られなかった。このことから Cu-Sn 合金/Grignard 試薬の組み合わせでは電流量の絶対値が 10^{-6} Acm^{-2} のオーダーと非常に小さく、Mg の脱挿入反応が非常に遅いことを明らかにした。

また新たな電解液として、Grignard 試薬とイオン液体 TMHA- Ti_2N の混合系について調査した。その結果、Grignard 試薬へのイオン液体混合量の増加に伴い、Mg の析出過電圧も増大することを明らかにした。またイオン液体 TMHA- Ti_2N の混合により、導電率が 1桁増大し電流量の絶対値が 1桁増大することも同時に明らかにした。しかし、強いルイス塩基であるグリニャール試薬による求核攻撃によって TMHA カチオンが徐々に分解するため、電解液が劣化する（1日経過すると金属 Mg の可逆的な析出溶解サイクルを示さず電流量もイオン液体混合前と同程度となる）ことも分かり、立体障害のより大きなカチオンを用いるなどして分解を抑制することが今後の課題となっている。

水溶液からの Cu_2O 電析

Cu_2O は赤銅鉱型構造をとる p 型半導体である。 Cu_2O は 2.1 eV のバンドギャップと高い光吸収係数をもつことから、n 型の酸化物半導体である ZnO と組み合わせることで低コストな p-n 接合太陽電池が構成される。この際にウルツ鉱型構造である ZnO の {0001} 面との整合性や光の透過性を考慮して <111> 配向の Cu_2O が必要となる。

本研究では、酢酸銅水溶液に錯化剤として乳酸を添加した電解液を用い、電析 Cu_2O の配向性の pH および電析電位依存性を詳細に調べることを目的とした。pH9.5 から pH12.5 の間の様々な pH に調整した電解液から様々な電析電位で Cu_2O を電析し、その配向性を X 線回折測定

により評価した。その結果、電析 Cu_2O における <100> 配向と <111> 配向の境目は pH10.0 と pH10.5 の間にあることを明らかにした。また、pH9.5, 10.0 でも卑な電析電位では <111> 配向膜が得られたが、電流密度の増大が関与していることが示唆された。

超酸化物イオン液体の探索

超酸化物イオン (O_2^-) は酸素分子 O_2 の 1 電子還元反応 ($\text{O}_2 + e \rightarrow (\text{O}_2^-)$) によって得られる。超酸化物イオンには不対電子 (ラジカル) が 1 個存在し、有機合成におけるラジカル剤として利用されてきた。形状は直線型 2 原子イオンであり、非球対称かつ一定のサイズを持つため、常温でも溶融状態の塩、すなわちイオン液体の構成アニオンとなる可能性がある。そこで本研究では、従来報告のない超酸化物イオンをアニオンにもつイオン液体、超酸化物イオン液体の合成を目的とした。

イオン液体の一般的な合成方法である、メタセシスと呼ばれる複分解反応に注目し、超酸化カリウム KO_2 とイオン液体 (モル比 1:1) による合成を試みたが、1:1 反応での合成にはいたらなかった。しかし、 KO_2 がホスホニウム系イオン液体 $\text{P}_{14,6,6,6} \text{Cl}$ にある程度溶解することがわかった。イオン液体中に (O_2^-) が安定に存在して、溶解度がある程度大きければ、ラジカル剤や空気電池の電解液としての利用につながる可能性がある。そこで、 KO_2 のホスホニウム系イオン液体 $\text{P}_{14,6,6,6} \text{Cl}$ への溶解性を調べたところ、 KO_2 の $\text{P}_{14,6,6,6} \text{Cl}$ への溶解度は 20 mM 程度であることがわかった。中性分子溶媒アセトニトリルへの溶解度は 6 mM を大きく下回った。この溶解性の違いは、中性分子溶媒は溶媒和、イオン液体は混和という溶解機構の違いによるものと考えられる。

ガリウム化合物の溶液合成

窒化ガリウム (GaN) は青色発光ダイオードの材料として用いられるほか、Pd 担持 GaN の有機合成触媒に関する研究が報告されているが、従来プロセスでは困難な低温かつ大面積化への展開が考えられる電析法による GaN 析出に関する報告はほとんどなく、今回その検討をおこなった。

Ga- H_2O 系の電位-pH 図および N- H_2O 系の電位-pH 図を重ね合わせ、それらから予測されるガリウム化学種および窒素化学種から GaN の生成あるいはそれらへの溶解反応の熱力学平衡を考慮し、GaN の安定性を調べたところ、Ga-N- H_2O 系において GaN は熱力学的安定でないことがわかった。

教授 邑瀬 邦明
助教 北田 敦

工学研究科 材料工学専攻

材料機能学講座 機能構築学分野

水素終端化シリコンの光誘起反応による 金ナノ粒子の固定化

金ナノ粒子は可視光と強くカップリングすることで、局在表面プラズモン共鳴を誘起し、粒子近傍のナノメートルの領域に光電場を局在させることができる。これを太陽電池や光導波路などへ応用するには、金ナノ粒子を固体基板上へ制御性よく固定化・配列化する技術の開発が必要である。本研究では、金ナノ粒子の水素終端化シリコンへの光化学反応による固定化プロセスの開発に取り組んだ。

金ナノ粒子の修飾化プロセスを従来より改善し、可視光誘起反応を用いることで、直径 20 nm の金ナノ粒子を水素終端化 Si 基板上へ固定化することに成功した。また、照射光波長依存性を調べた結果、金ナノ粒子のプラズモン共鳴により固定化を速めることが可能であることが分かった。さらに、基板上のナノ領域のみに走査プローブリソグラフィによる水素終端化 Si パターンを形成することで、幅約 40 nm の 1 次元金ナノ粒子アレイの作製にも成功した。

シクロオレフィンポリマーの真空紫外光酸化と 表面状態解析

シクロオレフィンポリマー (Cyclo-Olefine Polymer : COP) は高い透明性や、成型性、耐熱性、耐薬品性、低吸水性、寸法安定性に優れ、光学レンズや光学部品、医療用プラスチック器具などの幅広い分野で応用されている。その一方、無極性高分子であるため、接着性が低いという欠点がある。COP 表面修飾による接着性向上は実用上大変有意義である。当研究室ではこれまで、酸素含有雰囲気下の真空紫外 (Vacuum ultra-violet : VUV) 光照射により COP 表面を親水化し、COP 同士を接合することに成功してきたが、その詳細な親水化メカニズムは明らかでなかったため、本研究ではその解明に取り組んだ。

COP 薄膜 (スピンコートにて製膜) に VUV 光を照射し、XPS や水滴接触角測定、FT-IR などで酸化状態の分析を行った結果、R-OH 基が C=O 基と比較して浅い層に分布していること、また、酸素分圧が低い条件での VUV 光照射では COP の結合が切断され、炭素炭素間の二重結合が形成されることが分かった。この結果から、気体酸素分子の VUV 光励起により形成される、酸化力の強い原子状酸素の働きで、COP 表面近傍にヒドロキシ基が形成され、VUV 光照射により励起された炭素と酸素やオゾンとの反応およびヒドロキシ基の酸化により、C=O 結合を有するカルボニル基やカルボン酸が形成されることが明らかになった。

イオン液体電解液における マグネシウム系負極のアノード溶解性

卑な標準電極電位、大きな理論電気容量をもつ Mg は、

マグネシウム二次電池の負極材料として、また不揮発性、難燃性などの利点をもつイオン液体は、安全性の高い電解質溶液として期待されている。これまでに当研究室では疎水性イオン液体を電解液として、純 Mg 電極を用いた場合の電気化学挙動を研究してきた。一方で純 Mg が容易に不動態化を起こすことが負極材料としての観点から問題となっているが、Mg に Li を添加することによる耐食性の低下は、電池負極として用いる場合にはかえって効果的 (不動態化を防ぎアノード溶解性が向上) に作用すると期待される。そこで本研究では、Mg に Li を微量に加えた合金を用い、そのアノード溶解性におよぼす影響を調べた。

ポテンシャルステップ法による sampled-current ボルタメトリーを行い、30°C の 0.05 mol dm⁻³ Mg (Tf₂N)₂-イオン液体 TMHA-Tf₂N 浴中で酸化還元電位を +1.30 V vs. Li⁺/Li⁰ であると見積り、純 Mg より 0.11 V 卑であることがわかった。また、TMHA-Tf₂N 中で、Mg-Li 合金は純 Mg と比べ、電位 +3.0 V vs. Li⁺/Li⁰ における定電位電解中の電流値が 1 桁以上増大することを明らかにした。これらの結果は、いずれも Li 添加の有用性を示す。さらに、Mg-Li 合金の酸化還元電位は、純 Mg と同様に、浴中の水分含量にあまり依存しないが、浴中の水分含量の増加に伴いアノード溶解電流が顕著に増加し、浴中の水分含量に関わらず、電位に対して電流密度が指数関数的に増大することがわかった。

イオン液体-電極界面分析のための 電気化学 FM-AFM の開発

イオン液体は新規機能性溶媒として電気化学への応用が進められている。本研究では、イオン液体-電極界面の電気化学挙動の微視的分析を目的とし、イオン液体中で測定可能な電気化学周波数変調原子間力顕微鏡 (EC-FM-AFM) の開発に取り組んだ。音叉型水晶振動子をフォースセンサーとして使用し、水や有機溶媒に比べ粘性の高いイオン液体中でも原子・分子分解能観察を実現した。イオン液体の難揮発性に着目し、真空環境下で動作させることで、イオン液体に含まれる微量水分などの影響を除去するとともに、装置安定性を向上させた。

この真空 EC-FM-AFM を用いて、イオン液体 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate と Au (111) 面電極界面に対し、2 次元周波数シフトマッピング法を用いて分析を行った。その結果、少なくとも 6 層以上からなる層状のイオン液体の溶媒和構造を検出することに成功した。さらに、測定中に電位を変化させたところ、溶媒和層の位置のシフトが検出された。このシフト量を詳細に検討した結果、固液界面のイオンの組み換えが可視化されている可能性が示され、真空 EC-FM-AFM がイオン液体-電極界面の溶媒和構造の微視的分析に有用であることが明らかとなった。

教授 杉村 博之
助教 一井 崇

エネルギー科学研究科 エネルギー社会・環境科学専攻

**社会エネルギー科学講座
エネルギー社会工学分野**

研究室の現状

2013年7月現在、博士課程学生9名、(ベトナム1, メキシコ1, バングラデシュ1, エクアドル1, 韓国1, 日本4名) 修士課程学生7名, 学部学生4名が配属されている。

上記にスタッフ5名を加えて26名のうち外国人が6名を占めている。言葉も多彩で、日本語、英語、スペイン語、ベトナム語、韓国語、ベンガル語という6カ国を母国語としていて、グローバルな環境の下、材料科学、エネルギー環境科学に関する研究を行っている。

最近の研究から

最近の研究例として、博士課程三年生 Le Hoang-Long 君によるプリント基板のリサイクルに関する研究を紹介する。ベトナムなどの発展途上国では、使用済み電気製品のプリント基板 (PCBs: Printed Circuit Boards) に含まれる金属はリサイクルされているが、微量成分は銅合金に含まれて回収されており、レアメタル単体として再活用されていないのが現状である。また、先進国においても、プロセスによって回収される元素の種類や量は異なる。そこには、技術的な問題だけでなく経済的な問題が関与している。資源・環境の側面からリサイクル率を客観的に評価することは重要であるが、そのための指標が現在のところ十分ではない。例えば、重量ベースによるリサイクル率評価では、微量元素のリサイクルは無視されるが、金や白金などの元素は希少であり微量であってもリサイクルすべきであるが評価されない。そこで本研究では、資源枯渇と環境負荷の両方を加味して評価できる統合評価モデル (Model for Evaluating Metal Recovery Efficiency of Complex Scraps, MEMRECS) の開発を行い、現状のリサイクルプロセスに適応し検討した。得られた主な結果は以下の通りである。

(1) Eco-indicator のような環境影響指標と可採年数を基にした資源枯渇性指標とをエントロピー法により統

合化した指標を開発した。

- (2) 種々の使用済み電子機器に含まれるプリント基板のリサイクルに対して MEMRECS を用いて定量的に評価したところ、CRT TV やデスクトップ PC では銅とスズのリサイクル、DVD プレイヤーでは銅、スズ、金、携帯電話からは銅と金のリサイクルが重要である事が分かった。(図1)。
- (3) ライフサイクルインパクト評価手法には Eco-indicator'99, Eco-indicator'95, EDIP2003 などがあるが、基板中の金濃度が異なると用いる手法による誤差が異なり、金濃度が小さくなると差が大きくなる事が分かった。
- (4) 発展途上国で排出されたプリント基板のリサイクル法について上記の指標を用いて検討したところ、先進国に送りリサイクルするのが最も好ましく、次にベトナムにおける銅製錬所でのリサイクルであり、現在多く行われている中国における手選別は最も好ましくないということが分かった。

教授 石原 慶一
准教授 奥村 英之
助教 山末 英嗣
技術職員 藤本 正治

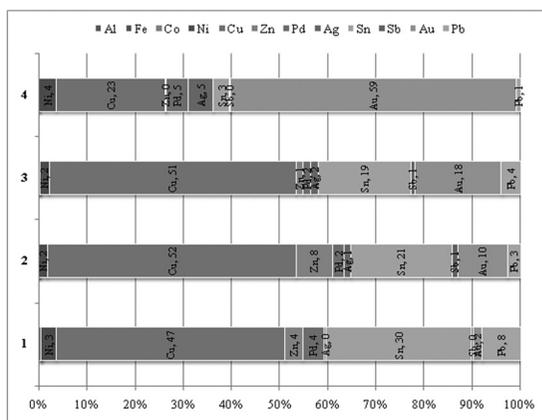


Fig. 1 MEMRECS を用いて評価した各基板に含まれる金属のリサイクル重要性 (1. PCBs from CRT TV; 2. PCBs from Desktop PC; 3. PCBs from DVD player; 4. PCBs from cell phone)

エネルギー反応学講座 量子エネルギープロセス分野

有機・無機複合ナノ材料の設計と 光化学および光物理学研究

量子エネルギープロセス分野は、太陽光を利用したエネルギー変換システムに関する研究を行っている。有機分子材料および金属酸化物ナノ構造体の照射下の励起状態から基底状態に戻る緩和過程での発光、発電、あるいはそのほかの仕事を高効率に引き出すような新材料およびプロセスを設計している。とくに、ナノサイズの有機および無機材料を開発し、光合成における集光、光電変換、電子移動、化学反応という4つの重要な機能の発現に焦点を当てた基礎科学を探索している。

一次元ナノ材料は、超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果、表面機能の向上、電気的特性、結晶性の向上といった様々な特異な性質から注目を集めており、多くの分野に応用されている。当研究室では、トップダウン方式による一次元ナノ材料を構築する手段としてソルボサーマル法とエレクトロスピンニング法を組み合わせ、結晶成長条件と紡糸条件を精密に制御することによって種々のナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤー、ナノファイバーを作製し、高い結晶性と一次元に伸びたナノ構造体に基づく電荷移動効率の増大を実現した。

酸化チタンナノファイバーおよび チタン酸ストロンチウムナノファイバー

ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシドをメタノールに溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液を、印加電圧 15 kV で電界紡糸して、450 °C で3時間焼成し、直径 250 nm の均質な酸化チタンナノファイバーを得た。酸化チタンナノファイバーを利用した色素増感太陽電池を組み立てると、酸化チタンナノファイバー電極利用により光散乱に起因する光電流発生量の増大と電流密度の向上を実現し、最大で 8.1 % の変換効率を得た。

また、ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシドおよび酢酸ストロンチウムを酢酸に溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液を、印加電圧 15 kV で電界紡糸して、700 °C で3時間焼成し、直径 250 nm の均質なチタン酸ストロンチウムナノファイバーを得た。このチタン酸ストロンチウムナノファイバーに異種元素を助触媒として担持させたり、ドーピングしたりすることにより、水からの水素発生に関して、担持やドーブをしていないチタン酸ストロンチウムナノファイバーよりも7倍から

15倍高い光触媒活性 $1.2\sim 2.5\text{ mmol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ を得た。

酸化亜鉛ナノロッドアレイ

ソルボサーマル法を最適化して、直径 25 nm、ロッド長 240 nm の酸化亜鉛ナノロッドアレイを作製した。すなわち、酢酸亜鉛を原料として基板となるガラス透明電極スズドーパ酸化インジウム表面に、酸化亜鉛のシードを形成させておき、これを硝酸亜鉛水溶液にヘキサメチレンテトラミンを添加した混合液に浸漬して加温し、均質なナノロッドを得た。この酸化亜鉛ナノロッドアレイを、導電性ポリマーのポリ(3-ヘキシルチオフェン)と組み合わせた有機・無機ハイブリッド型太陽電池の電子輸送材に応用した結果、酸化亜鉛ナノロッド表面に、インドリン誘導体やスクアリリウム等の色素小分子を修飾すると、固定化色素の双極子モーメントの向きと大きさおよびモル吸光係数の大きさによって、電流密度(4倍増)と開放電圧(倍増)がそれぞれ効果的に増大した。

酢酸亜鉛をアルカリ条件でかきまぜて作製した酸化亜鉛ナノ粒子(直径 4 nm)についても、有機・無機ハイブリッド太陽電池の電子輸送材に適用し、上記と同様の方法で色素小分子を修飾した。その結果、ナノ粒子はナノロッドよりも表面積が顕著に大きいことによる、色素の大量固定化を実現するものの、色素を用いた酸化亜鉛の表面修飾は、導電性ポリマーがナノ粒子間の空孔へ浸透するのを妨げてしまい、光電変換に寄与しない空隙の存在により、変換効率の低下をもたらすことが明らかとなった。ただし、ナノ粒子の方がナノロッドよりも開放電圧はやや高めになることがわかった。

ボルフィリン・フラーレン一次元分子集合体

光合成におけるバクテリオクロロフィルの類縁化合物であるテトラフェニルボルフィリンの末端に、長鎖アルキル基が2本付いたグルタミド脂質を合成し、中心金属に亜鉛を挿入した。この化合物には3ヶ所のアミド結合があり、シクロヘキサンの非極性溶媒中でこれらの部位の分子間水素結合形成により、自己組織化したボルフィリンの一次元分子集合体が形成される。この中心金属亜鉛に、配位性官能基としてピリジル基をもつフラーレンが配位結合を形成して並ぶ、バイコンティニューアスなキャリアパス構築に成功し、ボルフィリンを集光アンテナとするボルフィリンからフラーレンへの100%近い電子移動システムを実現した。

教授 佐川 尚
助教 蜂谷 寛

エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻

エネルギー応用プロセス学講座 材料プロセス科学分野

有機溶媒からの光沢アルミニウムめっき

鉄鋼材料の表面処理には亜鉛めっきが広く用いられているが、亜鉛資源枯渇の問題から“脱亜鉛めっき法”の開発が望まれている。この候補として、独自の非水溶媒（ジメチルスルホン、DMSO₂）を用いる新しいAl電気めっき法の開発を行っている。Alは水溶液から電析することはできないが、有機溶媒のDMSO₂を電析浴として用いることで、緻密なAl膜を100℃付近の温度で電析することが可能である。

これまでの電析Al膜は無光沢であったが、電析浴に微量のポリエチレンアミン類または塩化ジルコニウムを添加すると、金属光沢を有するAl膜が電析可能であることを見出した。微量成分を添加した浴から得られるAl電析膜の表面粗さは、無添加浴から得られるものと比べて10分の1以下にまで低下した。添加分子が電極表面に吸着することにより、電析Alの結晶粒が微細化し、平滑な表面が形成されたため、Al膜が金属光沢を呈するようになったと考えられる。

さらに、ポリエチレンアミン類(NH₂(CH₂CH₂NH)_nH, n=1~5)を光沢剤として用いた場合について、光沢アルミニウム電析膜が得られる電析電流密度範囲および最適な光沢剤濃度をハルセル試験によって調べた。その結果、トリエチレントトラミン(n=3)を0.05 mol添加した場合に、最も広い電流密度範囲(約30~100 mA cm⁻²)で光沢アルミニウム電析膜が得られることが明らかとなった。

電析によるポーラスアルミニウム材料の作製

リチウムイオン電池の正極集電体や電解コンデンサなどの電極材にAlが用いられている。電極材のAlを多孔質化できれば、表面積が増大するため、電池やコンデンサの性能の改善が期待できる。そこで、DMSO₂浴からのAl電析を利用して、Alの多孔質体を形成するプロセスの開発を行っている。ポリスチレンコロイド粒子を堆積させた基板を用い、粒子間の空隙にAlを電析した後、ポリスチレンコロイドを有機溶媒で溶解除去するプロセスにより、周期的な三次元多孔構造をもつAl層の形成に成功した。

また、より簡便なAl多孔質体の作製プロセスとして、DMSO₂に不溶の水溶性粉末を電析浴に堆積した状態でAlを電析する方法の開発を行っている。電析により、水溶性粉末を含有するAl層が形成され、これを水洗すると多孔質Al層を得ることができる。

水溶液プロセスによる半導体製膜

化学浴析出法に代表される水溶液中での化学反応を利用した各種半導体材料の製造プロセスの開発を行っている。常温・常圧下で行われる水溶液プロセスは、低エネルギー消費型のプロセスと言える。基板上に溶液を定常的に供給しながら基板のみを加熱することができる反応装置(フローリアクター)を用い、反応溶液の濃度、pHお

よび供給速度を精密に制御することで、高品質な半導体膜の形成を目指している。

(1) Ga添加ZnOエピタキシャル薄膜

ITOに代わる透明電極材料としてだけでなく発光材料としても注目されているZnOの製膜技術の開発を行っている。アンモニア水溶液を用いる析出プロセスによって、サファイア単結晶基板上にZnO膜をエピタキシャル成長させることができた。さらに、ZnO膜の低抵抗率化を目的に、Ga添加エピタキシャルZnO膜の製膜を試みた。その結果、反応溶液にGaCl₃を添加することでGaを最大で5%含有するエピタキシャルZnO膜が得られた。製膜直後のGa添加ZnO膜の抵抗率は最も小さいもので0.2 Ωcmであったが、空气中300℃で熱処理を施すと、Ga含有率2.5%のZnO膜で最小の抵抗率6.5 × 10⁻⁴ Ωcmが得られた。

(2) アナターゼ型TiO₂エピタキシャル薄膜

TiO₂は、光触媒、色素増感太陽電池、マイクロエレクトロニクスなどの様々な分野への応用がなされている。本研究では、金属フルオロ錯体の配位子置換反応を利用した水溶液プロセスによって、アナターゼ型TiO₂エピタキシャル薄膜を製膜する方法の確立を試みた。基板温度、反応溶液濃度、pHを個別に変化させて、製膜条件の変化が析出物に及ぼす影響を系統的に調べた結果、pH 1.5~5.4、温度70~80℃において、SrTiO₃単結晶基板上にアナターゼ型TiO₂薄膜がエピタキシャル成長することが明らかとなった。

三次元フォトニック結晶の作製

フォトニック結晶は、内部に屈折率の周期的分布をもつ人工結晶で、光の伝搬や発生を自在に制御できる可能性をもつ新しい光材料である。オプトエレクトロニクス・デバイスへの応用を目指し、光学特性だけでなく、電気的特性にも優れたフォトニック結晶を得る作製プロセスの開発に取り組んでいる。その作製法の一つとして、コロイド結晶をテンプレートとして用い、この空隙をZnOで充填した後、テンプレートを溶解除去することで、コロイド結晶の反転構造をもつZnOからなる三次元フォトニック結晶を得るプロセスの開発を行っている。

教授 平藤 哲司
准教授 三宅 正男

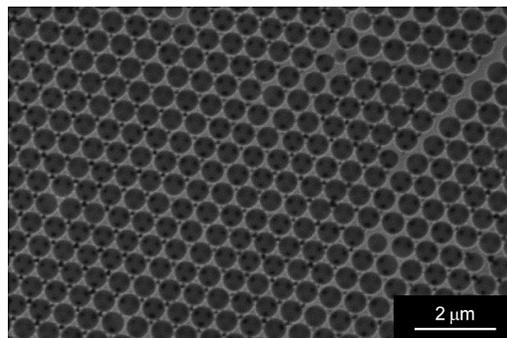


図 ZnO 三次元フォトニック結晶のSEM像

エネルギー応用プロセス学講座
プロセス熱化学分野

溶体モデルを用いた

Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈ 固溶体中の成分活量の算出

1. 緒言

溶銹脱リンスラグの基本である CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO 系において、生成物 P₂O₅ は Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈ 固溶体 (<C₂S-C₃P>ss) 中に固定され、<C₂S-C₃P>ss の生成機構、P₂O₅ の固定機構や <C₂S-C₃P>ss と液体スラグ間の平衡リン分配比が報告されている。図1(a)に示した 1573 K における CaO-SiO₂-P₂O₅ 系状態図によれば、<C₂S-C₃P>ss が CaO と共存する領域が存在する。本研究では脱リンスラグの熱化学解析を目的に溶体モデルを用いて <C₂S-C₃P>ss 中の成分活量を算出した。

2. 溶体モデルによる計算方法

図1(b)に示す擬二元系状態図によれば、α-C₂S と α-C₃P の間で固溶体が生成する。固溶体中では“Ca₂SiO₄”と“(1/2)Ca₃P₂O₈”が置換すると考え、置換率 Y を次式で定義した。

$$Y = 2n_{C_3P} / (n_{C_2S} + 2n_{C_3P}) \quad (1)$$

ここで n_i は固溶体中の成分 i のモル数を表す。固溶体に正則溶体モデルを適用すれば、活量 (標準状態: α'-C₂S, α-C₃P) は次式で表される。

$$RT \ln a_{C_2S} = \Delta G^\circ_i(C_2S) + RT \ln(1 - Y) + \Omega Y^2 \quad (2)$$

$$RT \ln a_{C_3P} = \Delta G^\circ_i(C_3P) + 2RT \ln Y + 2\Omega(1 - Y)^2 \quad (3)$$

ΔG[°]_i は相変態の自由エネルギー変化、Ω は相互作用パラメータであり、Ca₂SiO₄ の熱化学データおよび Ca₃SiO₅+Ca₂SiO₄+<C₂S-C₃P>ss 三相共存領域における 1573 K での実験値 a_{P₂O₅} = -25.63 を用いて、1573 K における値を求めた。

$$\Delta G^\circ_i(C_2S) / \text{kJ mol}^{-1} = 1.13 \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_i(C_3P) / \text{kJ mol}^{-1} = 0.21 \pm 0.21 \quad (5)$$

$$\Omega / \text{kJ mol}^{-1} = 5.74 \pm 0.12 \quad (6)$$

3. 結果・考察

図1(a)に示すように <C₂S-C₃P>ss は組成により共存する固相が Ca₃SiO₅, CaO, Ca₄P₂O₉ と変化する。これを考

慮して CaO, SiO₂, P₂O₅ の活量を求めた結果を図1(c), (d) に示す。CaO と共存する <C₂S-C₃P>ss 中で CaO 活量は 1 であり、C₃P の割合が増加するほど P₂O₅ 活量は上昇、SiO₂ 活量は低下した。また Ca₄P₂O₉ と Ca₃P₂O₈ の標準生成自由エネルギー変化から、CaO+Ca₄P₂O₉+Ca₅P₂SiO₁₂ 三相共存領域、Ca₄P₂O₉+Ca₃P₂O₈ 二相共存領域での P₂O₅ 活量はそれぞれ -25.18, -23.66 と求められ、本研究の計算値はこれらの値と熱化学的に矛盾しなかった。

准教授 長谷川将克

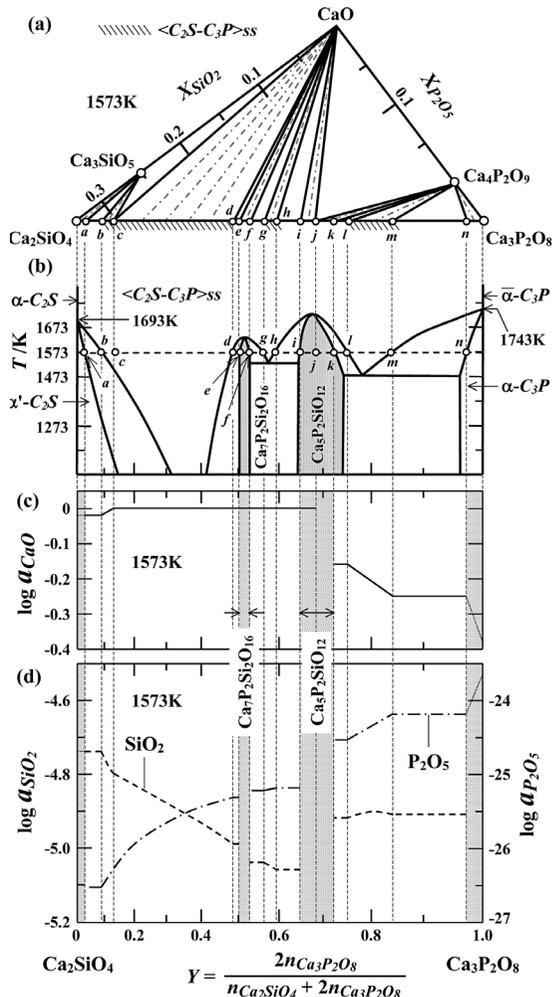


図1 (a)CaO頂点近傍における 1573 K での CaO-SiO₂-P₂O₅ 三元系等温断面図
(b)Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈ 擬二元系状態図
(c)1573 K における CaO の活量
(d)1573 K における SiO₂ と P₂O₅ の活量

平成25年度水曜会大会

- 日 時 平成25年6月15日(土) 11:00-16:30
- 会 場 京都大学工学部6号館および百周年時計台記念館

6月15日(土)に平成25年度水曜会大会が開催されました。午前には工学部6号館の共同第一講義室ならびに163号室にて研究室紹介のポスター展示、午後からは百周年時計台記念館にて懇親会、総会、特別講演会が行われました。午前の展示には30名ほど、懇親会には58名、総会・特別講演会には85名ほどの方々の賛歌をいただきました。昨年度よりも懇親会が3名ほど、総会・特別講演会は20名ほどの増加でした。

各研究室紹介のポスター展示と質疑応答が約1時間行われた後、百周年時計台記念館の国際交流ホールⅢにて懇親会が開催されました。松原英一郎教授の司会のもとで、酒井明会長の挨拶の後、村上陽一郎先生に乾杯のご発声をいただきました。しばらく歓談の時間が続いた後に、新任教員の先生方からの自己紹介や、長年事務局としてお世話になった山崎さんへの花束贈呈など、和気藹々とした雰囲気の中、朝倉俊弘教授の閉会の辞とともに盛会のうちに終了しました。その後、会場にて記念撮影が行われました。

国際交流ホールⅡ号室に会場を移し、石田毅教授の司会のもと酒井明会長より平成24年度の事業報告ならびに会計報告、小池克明教授(会計監事代理)より監査報告がなされ、いずれも承認されました。続いて次期役員推挙により、新会長に朝倉俊弘教授が選出された後、新会長が挨拶され、抱負などを述べられました。その後、以下の2件の特別講演が行われました。特別講演の内容は、大会記念講演として本誌に寄稿いただいておりますので、詳細はそちらをご覧ください。

「京大・金属で学んだこと ―米国大学と比較して―」

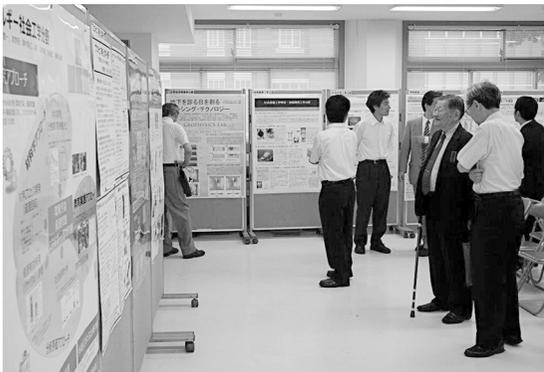
(元)東芝研究開発センター／東芝リサーチコンサルティング

恩賀 伸二 氏

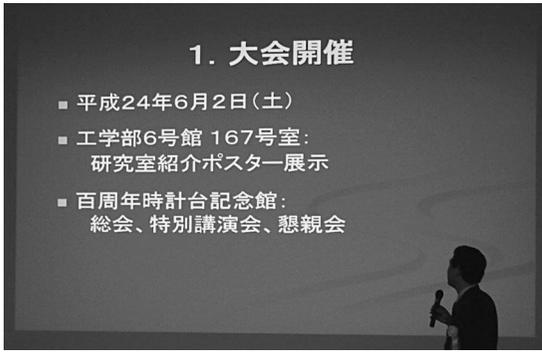
「エネルギー供給と経済成長」

常葉大学 教授 山本 隆三 氏

来年度は、6月14日(土)に京都大学工学部6号館および百周年時計台記念館にて開催される予定です。奮ってのご参加をお待ちしております。







平成24年度水曜会会計報告

平成25年3月31日現在

収 入		支 出	
前年度繰越金	6,322,350円	会誌印刷代（製版・封筒・郵送料込）	
会 費	3,353,977	24巻5号	1,755,932円
会誌広告掲載料（製版代込）		名簿発行 24年11月版	3,015,404
24巻5号	426,275	水曜会大会経費（24年6月2日）	1,254,696
名簿広告掲載料（製版代込）		編集委員会経費（ホームページ代含む）	137,802
24年11月版	284,175	会誌原稿料	115,000
名簿売上	1,467,992	通 信 費	
会誌売上	5,090	（切手・後納郵便料・振込手数料）	268,655
水曜会大会懇親会費	245,000	事務人件費	769,000
預金利息	1,303	封筒・文具・コピー代等	94,804
寄 付	7,000	資料整理アルバイト代	143,300
		名簿代返戻	10,500
		その他	1,840
収 入 合 計	12,113,162円	小 計	7,566,933円
上記の通り会計報告致します。		次年度への繰越金	4,546,229円
平成25年6月15日		内訳 銀行普通預金	1,014,779
会計幹事 河 合 潤		銀行定期預金	3,500,000
以上の通り相違ございません。		郵便振替預金	3,380
会計監事（監査） 馬 渕 守		手 持 現 金	28,070
		支 出 合 計	12,113,162円

書評：大谷鉱山現場回顧 長原正治編

本書は、日本有数のタングステン鉱山であった株式会社栗村鉱業所大谷鉱山（大正3年～昭和58年）に関する種々の記録をまとめたものである¹⁾。編者の長原正治氏は、昭和26年に鉱山学科から水曜会に入会し、栗村鉱業所に就職、大谷鉱山で探鉱・採鉱に尽力された。引退後、大谷鉱山での記録を残そうと本書の編集を始められたが、残念ながら出版を見届けることなく、平成23年に志半ばで他界された²⁾。その後、奥様の長原知子氏が故人の意志を継ぎ、西山孝氏（京都大学名誉教授）、高田雅介氏（鉱物と結晶の博物館・館長）、山本陸徳氏（ドキュメンタリー作家）に編集の継続を依頼され、平成24年夏に刊行した。

わが国の鉱業は、古くは、7～8世紀の律令の古代国家の確立期と16～17世紀前期の近世封建体制完成期に変革的な発展時期を迎えたといわれているが、比較的新しい金属であるタングステンが精製されたのは、鉱業の近代化を経た明治維新後の明治20年以降であった³⁾。

精鉱生産量は、第二次世界大戦前に年間1,200tに達し、終戦後の混乱期に一時衰退はしたものの、1970年代後半には2,000tを超えている。しかしながら、その後、円高や人件費上昇などを背景とする輸入鉱石との競合の激化、さらには資源枯渇などの要因で金属鉱山全体が次第に衰退し、1950年に全国で621事業所（従業員数67,807人）であった金属鉱山は、1980年には59事業所（従業員数8,295人）にまで減少した（図1）⁴⁾。

時代の流れとはいえ、このような金属鉱山をめぐる厳しい環境はタングステン鉱山も例外ではなかった。編者の長原氏は日本の金属鉱山の衰退とそれともなう探鉱・採鉱技術の断絶を憂いながらも大谷鉱山の操業の継続に全力を傾注されていたことと思う。

本書の「はじめに」は、長原氏の述懐、「戦後間もない昭和26、27年、“あら山”に等しい大谷鉱山に、我々は青春を引っ提げて就職し、鉱山と共に成長し、鉱山と共に長い道のりを歩んできた。その大谷鉱山が鉱石を掘り尽くし、水没してから既に25年が経つ。我々も亦年老いて齢80を越えた。」という文言で始まり、「ここに記載されたことは、大谷鉱山の誕生から消滅までの一生、ということができよう。」という記載で締め括られている。写真は、本書のグラビアの掲載から、蓄電池式機関車に乗る若き日の長原氏の面影である。

B5判、全145ページの前半は、戦後から閉山まで大谷鉱山の操業に従事し、あるいは生活をともにした方々による7編で構成され、当時の探鉱・採鉱・製錬過程の事

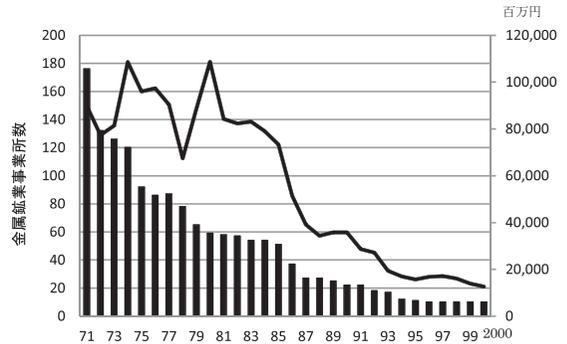


図1 金属鉱山数（棒グラフ・左軸）と金属鉱山の総生産額（折れ線グラフ・右軸）の推移



写真1 蓄電池式機関車に乗る編者

情など操業をめぐる状況から、社宅の様子や鉱山町の盆踊り、運動会といった日常生活の様子に至るまで、写真を交えた貴重な記録となっている。

後半は、中村威氏らの寄稿論文、大谷鉱山に関する主な論文の全6編の論文が掲載され、付図として大谷鉱山のタングステン・錫・銅の石英脈の36のサンプル写真がカラーで掲載されている。

入手を希望する場合、下記への連絡で、本体価格（3,000円）と送料（350円）の実費での頒布となっている。

（伊藤俊文記）

〒621-0037 京都府亀岡市稗田野町鹿谷西山40
「光る石資料館」 長原知子
TEL：0771-23-2072

参考文献

- 1) 佐藤興平: 鉱山地質, **63**, [1], 33, (2013)
- 2) 水曜会誌（会報）, **24**, [5], 699, (2012)
- 3) 小葉田淳: 日本鉱山史の研究, 岩波書店, 3-8, (1968)
- 4) 矢野恒太記念会: 日本の100年, 132-138, (2006)

学生会員歓迎行事報告

昨年度から新入学生を同窓会の学生会員として迎えることになった。資源工学系の学生は、土木工学系・環境工学系(ともに同窓会は京土会)に配属される学生たちと一緒に「地球工学科」の学生として入学し、3回生進学時点まで配属先が決まらない。そこで、京土会と合同で「水曜会京土会学生会員歓迎行事 ～若手OBから学生に伝えたいこと～」と題して、4月20日(土)に吉田キャンパス

百周年時計台記念館を会場に歓迎会を行った。学生会員32名、サポート役の院生11名、若手OB4名、教員7名の合計54名の参加者があり、30歳前後の若手OBによる講演4件と新入生からの活発な質問に引き続き、お茶や軽食を楽しみながら懇親の時間となった。水曜会からは、地球科学総合研究所の白石和也博士(H14学部卒)から新入生に対する期待と激励の言葉があった。会は水曜会の朝倉副会長の挨拶で和やかな雰囲気の中、終了した。この歓迎行事は今後、定例化する予定である。

(水曜会学生会員担当 山田泰広)



写真1 講演会風景



写真2 懇親会風景



写真3 朝倉副会長ご挨拶

資源講義室お別れ記念撮影

このたび工学部6号館が建て替えられることに伴いまして、昭和12年に竣工され、長年にわたり講義で使用して来ました資源講義室1と2も取り壊されることになりました(写真1)。正方形で褐色の板張りの床は、今では他の講義室で見ることがなく、歴史の重みが特に感じられました。この間、採鉱冶金学科、鉱山工学科、資源工学科、そして地球工学科資源工学コースと教育組織は移り変わりましたが、資源工学関連の専門科目のほとんどはこれらの部屋で講義されて来ました。講義室に色々な思い出をお持ちの卒業生の方も多いことと存じます。

いま、資源講義室1に関するいくつかのエピソードを思い起こしますと・・・建物に外付けされた階段を3階まで上って入室するという構造は、良い運動になった半面、悪天候時には風雨にさらされることも多かったかと思えます。また、初めて訪問する人には講義室の場所がわかりにくく、学生ガイダンス時には、しばしば教員が階段の下に立って、学生を誘導することになりました。主要出入口の講義室後方右側のドアは、開閉時に大きな金属音が響き、ドア開閉に伴う風圧で講義室前方左側のドアが開いてしまうことがしばしばありました。このことは欠点であった半面、遅刻者が講義室に入出する際に大きなプレッシャーを与えました。約20年前に大型の冷暖房

機が設置される前までの講義室は、夏は大変蒸し暑く、冬は底冷えするという厳しい状況にありました。特に8月の大学院入試では、汗が滴り落ちるような状況でした。冷暖房機が設置されてからは、今度はそのモーターの轟音に悩まされる事態となり、卒業研究の発表会では大きな声で発表することが学生に求められました。講義室後方のクラシックな開閉型の窓が閉まらなくなった時には、講義室内にカラスが侵入して大暴れし、追い出すのに大変苦労したこともありました。資源工学コースでは、このような教育環境の問題点を一つ一つ改善し、昨年度末にドアノブを改修した段階で、やっと自信が持てる快適な講義室になったと確信しました。ただ、その矢先に講義室が取り壊される運命になるとは、誰も予想していませんでした。いくつかの問題点があったとはいえ、教員側にとっては横長の広い黒板であって板書がしやすく、40名規模の授業には最適の大きさの講義室でした。声も良く響きました。

このように卒業生、教員の両方に大変思い出深い講義室との別れを惜しみ、7月16日(火)に定例の資源工学コース会議を資源講義室1で行いました後、資源工学コース教員で記念写真を撮影いたしました(写真2)。卒業生の皆様方にとりまして、これらの写真が講義室や大学時代を懐かしく思い出される切っ掛けになりましたら幸いです。

(小池克明、水戸義忠 記)



写真1 資源講義室がある建屋の外観



写真2 資源講義室1と資源工学コース教員

会 員 消 息

冶金昭和28年（新制）「二八会」同窓会

私たち、昭和28年（新制）のメンバーは隔年に関西、関東で会合を開いていましたが、「宿泊はやめて日帰りで計画を……」という意見があり、24年5月に日帰りで同窓会を開きました。

名古屋駅に11時集合、石田、植田、堀、薬師寺、井上、木村の6人が集まりました。

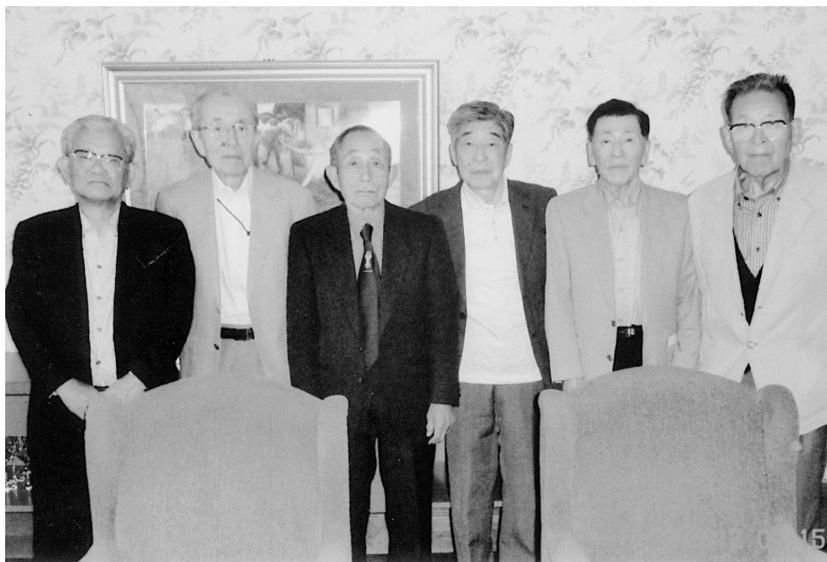
お屋敷町の「白壁」（町）の古い民家風のレストラン

「ラ・グランテーブル・ドゥ・キタムラ」で食事、歓談を致しました。

シェフはフランスで修行し、名古屋の「JRセントラルタワーズ」の「ミクニナゴヤ」で料理長を務めた後、開業の美味しいフランス料理に堪能しました。

その後、「徳川美術館」を鑑賞し、「源氏物語絵巻」などの尾張徳川家の名宝を鑑賞し、楽しい思い出を胸に秘め、再来年の会合を夢見て名古屋駅で解散しました。

（木村 記）



左から 石田、植田、堀、井上、薬師寺、木村

二七会開催

昭和27年の鉱山学科卒業生31名で構成するのが二七会です。

メンバー数が段々減少して15名になりました。去る6月12～13日に石川県山中温泉で第20回の大会を開催しました。ここ10年ほどは毎年開催しております。以前は出席者が二十数名と盛会でしたが、年々数が減り、今年は総勢9名といささか淋しい感じでした。しかし少人数ながらも、久しぶりに楽しい一夕を共有することができて良かったと思います。

出席したい気持ちを持ちながら、体調が思わしくない等の理由でやむなく欠席を余儀なくされている方が増えて来ているのは加齢のためとは言いながら残念至極です。

山中温泉は金沢の奥座敷ともいわれ、松尾芭蕉が奥の

細道の旅の途中に一週間も滞在したという古い温泉町です。会場の「たわらや」は創業800年、当主・女将は35代目という老舗の旅館です。

十数年前に始めた俳句はなかなか上達せず、初心者領域を出ませんが、関連の駄句をご笑覧ください。

加賀の湯に集ひし友や皁月晴
梅雨晴や芭蕉の愛でし溪の径
卯波寄す東尋坊の荒磯かな

松岡秀山詠

当日の写真を添付いたします。写真は前列左から山田、岡村、後列左から青山夫人、松岡、小林夫人、砂田夫人、入江、青山、小林の諸兄弟です。

(松岡 記)



後列左から青山夫人、松岡、小林夫人、砂田夫人、入江、青山、小林
前列左から山田、岡村

資源工学科昭和49年卒業同窓会

平成25年6月15日(土)、京都大学百周年時計台記念館で行われた水曜会大会に合わせて資源工学科昭和49年卒の同窓会を開いた。同期の山本隆三君(常葉大学経営学部教授)が「エネルギー供給と経済成長」と題し、特別講演を行うとのことで急遽開催を決めたものである。熱のこもった講演は、学生時代の山本君と同一人物とは思えぬ

立派なもので、参加者一同深い感銘を受けた。

二次会として東一条の懐かしき「へいわ」で杯を傾けながらの近況報告会を開催した。今回は周知期間が短く、参加者数が少なかったため、改めて来年(平成26年6月14日(土))に同窓会を開くことに決定した。同期諸君に置かれては早めに予定に入れておいて頂きたいお願い申し上げます。

(昭和49年資源工学科卒 朝倉俊弘 記)



京大百周年時計台記念館にて 平成25年6月15日
左から 高島(金属加工)、八田、山本、朝倉、加来



「平わ」にて
左から 加来、八田、朝倉、後藤

東海水曜会

「東海地区で勤務する会員相互の親睦を図ろう」と5年前に住友軽金属・永田様(S39入会)、名古屋大学・森永先生(S44入会)らが相談し、住友軽金属・吉田様(S48入会)が代表世話人となって、大学・各社から世話人を募り、2008年約20年ぶりに東海水曜会を復活させました。その後、毎年開催しており、再開後第6回目を9/7に新日鐵住金(株)名古屋製鐵所にて実施致しました。今年は56名の会員が集い、製鐵所見学会に始まり、落合庄治郎先生の御講演「元素戦略材料研究の動向」と続き、最後は世代別に席を設けて懇親会を行い、交遊の輪を広げることができ

ました。

現在、比較的会員が多く在籍している企業数社が幹事会社を担い、年1回懇親の場を設けております。愛知、岐阜、三重、静岡に勤務する水曜会員の方を対象としておりますが、全ての方に連絡が行き渡ってはおりません。来年以降、参加頂ける会員の方は、下記まで御連絡頂ければ来年(夏ごろ)第7回の日程が決まり次第、御案内さしあげます。

連絡先：yu-yasuda@wh.commufa.jp

(安田 裕喜 平成3年 金属卒)



48 金会

昭和48年金属系卒業生は平成25年9月28日（土）に卒業40周年同窓会を京大で開催しました。（「48金会」と称します）我々の学年は、大学紛争の渦中で、東大の入試中止、機動隊に守られての入学試験、入学式も卒業式もなかったこともあり、懐かしさも人一倍で、卒業生83名中34名が集合しました。

数年前に還暦を過ぎ、社会で活躍されている方々もいますが、約半数は現役を退き、夫々の第二の人生を楽しんでいます。

14：00～15：00は白井教授による金属系学科の変遷のご説明、15：00～17：00は白井研、宇田研、辻研、平藤研、

長谷川研を見学し、最新の研究をご説明願いました。学生時代はストライキ続きで、ろくろく勉強しなかった影響でしょうか、先生方のご説明になんとか解った気がして自己満足に陥る悪い癖に戻ってしまったように思いました。

その後、聖護院前「河道屋養老」に席を移し、先生方を交えて懇親会を開催し、旧交を温め大いに席が盛り上がりました。当日の宿泊は京大病院前の旅館「丸屋」で、遅くまで車座になっての無礼講と雑魚寝で40年ぶりの学生時代に戻りました。

休日にも拘らずお世話いただいた先生方にこの場を借りて御礼申し上げます。

（文責 堀 隆一）



会 員 通 信 欄

平成25年度水曜会大会への返信はがきには、会員の方々から多くのお言葉や近況報告を頂きました。ここにその一部を掲載致します。なお、文章を損なわない程度に表現を変えた部分もあることをお断りいたします。

浅田 幸吉(昭16年3月) 3月に94才になりました。元気です。学友・戦友・社友の多くが三途の川や六道の辻で私の到着を待っています。

柳沢 雅勇(昭16年12月) 高齢にて旅行困難。でも、多分村上陽太郎先生とは5/20の三高記念大会でお会い出来ると思っています。

村上 陽太郎(冶金, 昭17) お陰で元気で過しています。毎朝の30分の電動ウォーキングを続けています。NMCの毎日の執筆が、唯一の仕事になりました。

三宅 敏夫(冶金, 昭18年9月) 同期生も存命者3人となり淋しい限りですが、年齢の割に元気だと言われその気になって日々すごしています。

菅沼 常生(冶金, 昭19) 高齢のため、動きがとれません。病気がちです。

佐伯 博蔵(鉱山, 昭21) 90才になりました。年令相応には元気にしており、油彩、旅行等を楽しんでいます。

末吉 敏彦(鉱山, 昭21) 高齢につき欠席します。年なりの生活をしています。

池田 保(冶金, 昭21) 何とか毎日元気に過しています。日曜日毎にテニスを楽しんでいます。皆様によろしく。

日野谷 一郎(冶金, 昭21) 難聴で不自由ですが、なんとか元気で過しております。大会のご盛会を祈ります。

小澤 太郎(鉱山, 昭22) 現在、老人保健施設に入所しております。

和邇 博(鉱山, 昭22) 足はまだ元気ですが歩く息が苦しくなり困っています。カメラ携帯もセーブする必要があります。

寺井 士郎(冶金, 昭22) 卒業以来66年、昭和は遠くなりなけり。皆様方の御活躍をお祈り申し上げます。

水内 通(冶金, 昭22) 視力は低下しておりますが元気に過しております。

三谷 文夫(鉱山, 昭23) 同級生は昨年また1人減りました。私自身は齢並みに元気でおります。週に1,2回観月橋辺りの宇治川畔を2時間ほど歩いています。

高橋 久男(冶金, 昭23) 脳こうそくで体が不自由になりました。ケアセンターに2日行き、唯いつの楽しみをみだしていますこの頃です。

谷口 利廣(冶金, 昭23) 相変わらず近所のデイハウス

でお年寄りを相手にパソコンの指導をしています。

神保 健二郎(鉱山, 昭24) 平成24年3月、私の住まいのマンションで発生した火災に遭遇しましたが、まもなく鎮火できて、忘れ得ぬ思い出となりました。

鷹取 正六(冶金, 昭24) 日本敗戦の翌年に冶金学科に入学、卒業後65年、87歳になります。昨秋、たまたま肝臓に発生した初期の癌(直径11mm, 1個)を発覚、直ぐに切除しました。それから半年余り経過した現在までのところ、転移や再発は全くなく、経過は極めて良好、ともかくこの年齢で元気に旅行や観劇、ショートコースのゴルフ、社交ダンスなどを楽しんでいます。癌は早期発見がいかに大切かということをも身をもって報告致します。

平野 坦(冶金, 昭24) 日本の国力回復のため、全ゆる産業分野での新技術の開発の必要性を痛感しております。水曜会の益々の御発展を祈念致します。

富岡 敬之(冶金, 昭25) 何とか無事に過しております。

森本 徹(冶金, 昭25) 86才になり今年12月仕事を止める予定です。この人生良くやって来たと思います。

佐原 猛(鉱山, 昭26) NPO法人除染技術研究開発を平成25年1月に設立しました。

二宮 脩(鉱山, 昭26) 先年記しました臨床研究が3ヶ年経過して契約期間を卒えました。最近の老人病に関する研究には瞠目するものがあります。資源・エネルギー関係の課題はまた益々深化しています。どうか益々のご活躍ご発展をお祈り申し上げます。

松永 亮(鉱山, 昭26) 一病息災と言えませんが何とか毎日を生きております。

山村 和男(鉱山, 昭26) 車椅子生活になっています。

荒川 次郎(冶金, 昭26) 元気に過して居ります。

武田 三雄(鉱山, 昭27) 水曜会の益々のご発展を祈っています。当方は息災に過しております。

松岡 秀夫(鉱山, 昭27) 日常生活に何とか支障のない状態で過しております。俳句と書道などの趣味の会に月5回出席するほかはのんびりしています。盛会の程祈り上げます。

田中 晃三(冶金, 昭27) 多段式圧延機用の製造販売を行っていて輸出割合60%。なお、東京日韓親善協会連合会理事長として、草の根の交流を通して、友好交流、親善に

力を盡しております。

西岸 正夫(冶金, 昭27) 諸兄の御健勝を祈ります。

笹栗 弘喬(鉦山, 昭28) 元気ではありませんが歌で余生をたのしんでいます。

空知 公二(鉦山, 昭28) この頃はヒザも痛く、体が思うように動かせません。近所を歩くだけで精一杯です。謡曲だけが楽しみです。(でも正座出来ません。)

道古 忠雄(鉦山, 昭28) 元気で囲碁を楽しみ一人暮らしをしております。

前田 孝(鉦山, 昭28) 85歳ですが元気で中高一校で数学を教えております。

浅井 浩実(冶金, 昭28) 御盛会をお祈りいたします。

岩田 徳重(冶金, 昭28) なんとか無事に過しています。年毎に月日が早くなるように感じます。諸先生をはじめ皆様のご長寿ご多幸を祈ります。

倉知 三夫(冶金, 昭28) お蔭様で、それなりに元気にいたしておりますが、家内 臥床の為、老々介護の日々を送っております。盛会を祈っています。

高野 重雄(冶金, 昭28) 無事消光致して居りますが高齢につき(86才)欠席させていただきます。

松村 嘉高(冶金, 昭28) 腰痛のため欠席させて戴きます。趣味の剪画の手の動きがにぶくなり時間ばかりかかります。皆様によろしく。

青木 誠(冶金, 昭29) 体調は年相応にままならないことも多いですが、元気にしております。

泉 泰通(冶金, 昭29) 日日、老化を実感しています。

江崎 澁(冶金, 昭29) 「温故知新」を思わせる様な企画は考えられませんか? 大学も組織が変り、立寄ってみようという気がしなくなりました。年の割には元気にやっています。

大久保 勝夫(冶金, 昭29) 八十路を過ぎ、心身の衰えを自覚するほどに一期一会の教えの重みを噛みしめる近頃です。とはいえ、エイジシュートなる年寄りゴルファーの楽しみはなお追い続けています。水曜会大会のご盛会をお祈り致します。

小島 勢一(冶金, 昭29) 寄る年波は自然の掟。とは云え、この2~3年、秋の Home Coming Day には家族連れでキャンパスを訪れるのを恒例の楽しみにしています。

荘林 久男(冶金, 昭29) この年令になって、もっと勉強しておけばよかったと後悔しています。が、先生方の御恩は忘れられません。

田中 功(冶金, 昭29) 元気にしております。盛会を祈ります。

清滝 昌三郎(鉦山, 昭30) 愈々傘寿を迎え、晴耕(ゴルフ)雨読に専念することにしてあります。

栗山 隆勝(鉦山, 昭30) 慢性腰痛症に悩まされていますが、4年前の前立腺ガン切除手術後も、従前と変ることな

く、元気に過しています。今大会の盛会を祈念しています。三輪 義人(鉦山, 昭30) 囲碁、麻雀、ゴルフ、カラオケなど元気に趣味悠々の生活を送っています。

若松 貴英(鉦山, 昭30) 時々昔を思い出しながら、なんとか元気にしております。

佐藤 史郎(冶金, 昭30) 悠々自適の毎日(近場限定)です。最近、「拙・論文集」をまとめました。「詰め」の甘さに反省しきりです。

田桐 浩一(冶金, 昭30) 体調不良につき参加出来ません。

岡田 久(鉦山, 昭31) 今春には、交通事故で背骨を骨折。行動はいまだま、ならない状態。

江藤 隆義(冶金, 昭31) 元気にしていますが、今年は欠席させていただきます。地区老人会 etc 用件の為。

武智 弘(冶金, 昭31) 81才になりましたが何とか元気に過しております。

長澤 元夫(冶金, 昭31) お蔭様ではほぼ元気に消光致しております。友人・知人と群れて?杯を交し気勢を揚げることも屢、そんな時憂国の士でもあります。

野村 悦二(冶金, 昭31) 名前が水曜会名簿の前の方に記載されるようになり、歳を感じています。

山元 敏行(鉦山, 昭32) 長期入院中で欠席させていただきます。

梶川 脩二(冶金, 昭33) お蔭様で元気で毎日を過ごしています。33年(昭和)卒業生の皆様も元気で、今年の秋は伊勢志摩で同窓会を行う予定にしています。今後共同水曜会の益々の発展を希望しています。

小林 晃(冶金, 昭33) この数年、脳梗塞の後遺症のため身体不自由ですが、毎日穏やかに暮しております。

松本 善文(冶金, 昭33) 気が付くと80才を超えていましたが、それなりに日々平穏です。ところで、「冶金」という名が消えた由。少々淋しいですね。

尾竹 嘉三(鉦山, 昭34) 元気に剣神社宮司をしています。

南浦 基二(冶金, 昭34) 水曜会大会に出席してみたいと思いつつ不都合にて叶っていません。京都を懐しく思う日が増えてきました。

久賀 俊正(鉦山, 昭35) 満76才になったところです。頸椎症からくる軽い手のしびれがありますが、まあ元気な方かと思えます。

柳沢 恒雄(鉦山, 昭35) 鉦山科1960年卒は、2013年5月17日、京大東京オフィスに集結し、地下の中華食堂で同期会。出席、霊界より福中・中林・小山・池見・北神、現世より小泉・萩原・藤本・久賀・松下・米田・上村・成瀬・伊藤・柳沢、欠席6人。主論、症状は広く喋り智恵を集め、医者より勉強するが健寿の道。

米田 元昭(鉦山, 昭35) お蔭様で大過なく喜寿を迎えました。

福井 太(冶金, 昭35) 元気でやっています。
山田 武弘(冶金, 昭35) ご盛会をお祈り致しております。
高畠 哲雄(鉱山, 昭36) サンデー毎日、水泳、囲碁、太極拳を定期的にENJOYしています。
赤井 慎一(冶金, 昭36) 「節電協力」のつもりで、昨 autumn にソーラーパネルを設置しました。真向法のおかげでまずまず元気にしています。
森定 祝雄(冶金, 昭36) 少し健康を害していますが、日々元気に過ごさせて頂いております。
山本 隆造(冶金, 昭36) 現在 家内がパーキンソン病などで個人行動難で私の長時間外出を医者から止められている状況なので勝手ながら欠席させて頂きます。私は地区内の小地域福祉活動・防犯活動などを行っています。長時間に亘る外出は医者より抑制されている状態です。
熊谷 忠彦(鉱山, 昭37) 世相とは逆に、普段の生活にアナログの世界の良さを求めています。
常盤 健(鉱山, 昭37) 当日はNHK 講座〈仏像美と心〉と重なり欠席です。
原田 省吾(鉱山, 昭37) お蔭様で元気に過しています。4月で75才になりましたが、おもちゃドクターとして子供達のおもちゃをボランティアで修理して元気をもらっています。
日比野 敏(鉱山, 昭37) 平穩無事な毎日を送っています。しかし、東日本大震災や原発事故など被災地の復興はいまだならず、悲しい思いです。
名和田 進(冶金, 昭37) ブログの投稿を楽しんでいます。URL:<http://blog.goo.ne.jp/snawata> 「面白い日本語と英語の慣用語とことわざ」
澤田 進(冶金, 昭39) のんびりと残りの人生を楽しんでおります。歴史探訪旅行が主です。
木下 舜(資源, 昭40) 目下、Xpよりはるかに難しいW7の勉強中。
武藤 昭男(資源, 昭40) 非鉛放射線防護材の販売と医療技術コンサルタントをやっています。
望月 志郎(資源, 昭40) 年なりに元気にしております。関東地区の皆様と楽しくやっております。水曜会大会の盛会を祈念しております。
三宅 芳男(金属, 昭40) おかげ様で元気に過しております。
原 勝夫(資源, 昭41) 御発展を祈ります。何とか元気にやっています。
森光 英夫(資源, 昭41) 61の手習いで始めた水彩画も4月で11年目に入りました。ゴールのない道を歩みつづけています。
横山 羌泰(資源, 昭41) 定年退職して10年経ちました。時折、業務や所用で海外に出掛けています。
小澤 正俊(冶金, 昭41) 盛会を期待しています。

森 邦彦(冶金, 昭41) 好きなことをして楽しくやっております。
綿谷 英男(冶金, 昭41) もう1年中国に居ります。
大園 智哉(金属, 昭41) 古稀を機に6月で職を辞すことといたしました。今後は趣味の短歌に打ち込みたいと思います。
白井 秀明(金属, 昭41) 金加41年卒の我々は全員に通じるメーリング・リストがあり、技術論、趣味の誘い合いが活発。今年は文集「スクラップ」を発刊。毎秋続けている一泊旅行は「東京」の予定。
岡田 駿(資源, 昭42) 古希の祝いも済ませましたが、何とか元気にやっております。
牧 武志(資源, 昭42) 水曜会開催時には、多分米国・カナダ旅行中となり欠席いたします。2年前に米国西海岸を2ヶ月かけてレンタカーで旅行しましたが、今回はその北部を西から東へ、やはり2ヶ月ぐらいかけて回る予定です。古希を迎えた老人の最終のチャレンジです。
加藤 雅典(冶金, 昭42) 昭和42年冶金卒・関東在住者の会を4月1日に開催し、11名(一人は台湾より一時帰国)の参加を頂き、皆様学生時代に戻った気分で楽しい時間を持つ事が出来ました。
野瀬 正照(冶金, 昭42) 冶金(S42年卒)同期生で時々集っております。東京近在の者に限られておりますが、加藤雅典君が幹事役を買ってくれ、時にはゴルフも楽しんでおります。京都での集りは減りましたが、学生時代の出来事を昨日の事の様に鮮明に思い出しております。
岩坂 光富(金属, 昭42) 元気に過しております。
吉川 正昭(資源, 昭43) 7/4 PM2時~高松で高田至郎先生といっしょに、7/27 PM1時~高知カルポートで高知県地震防災研発表を無料でやります。いたって元気で神戸/高知をいききしてます。
黒木 正純(冶金, 昭43) 御陰様で現役継続中。多くの方々へ感謝するとともに、京都大学のブランド力にも感謝。大学のブランド力を維持向上させるよう共に頑張りましょう。
近崎 充夫(金属, 昭43) 定年退職後、親の介護等もあり、茨城と愛知の二重生活でしたが、東日本大震災以後は、故郷の愛知主体になりました。中学・高校の同窓生から時々声がかかり、遊んでもらっています。
浅井 達雄(資源, 昭44) 4月から中京学院大学経営学部の特任教授として勤務することになりました。経営情報論、技術経営論など6科目を担当します。
池田 辰雄(冶金, 昭44) 水曜会のご活躍をお祈りしています。時々特定のの方々(非鉄冶金研究室)とは交流してもらっています。Thanks!
海老澤 眞(冶金, 昭44) 5月から少しゆるい勤務に変更しましたが同じ金属系商社での仕事を続けています。

金澤 守(冶金, 昭44) 6/15は欧州に居る予定で欠席となります。東芝を辞め、竹林の一隅の生活です。原発の考察もしています。

藤井 基弘(冶金, 昭44) 先約があり、欠席させて戴きます。八十 致雄(金属, 昭44) 大会の盛会を祈念しています。松江城の北方 真山の里にて自然と共に暮しています。

高田 正良(冶金, 昭45) 元神戸製鋼を昨年6月完全に退職し、今は自由人を楽しんでおります。

中嶋 一雄(冶金, 昭45) 太陽電池用高品質 Si 結晶成長の研究とX線結晶レンズの高温加压加工法の研究を京大で行っております。

村島 善樹(金属, 昭45) 東京日本橋の団体におります。いつでもお越し下さい。

家村 豊次(資源, 昭46) 既に会社を定年退職しています。年金生活です。

金田 勉(資源, 昭46) 2011年4月に(株)大林組を退職し、(株)アサノ大成基礎エンジニアリングで活動中です。

西村 正夫(資源, 昭46) 気楽な年金生活に入り、マイカーの年間走行距離が激減する一方、毎日の歩数計記録が次第に上昇しています。散歩散策にお絵描き、ボランティア活動を少々といった生活です。

山田 範保(資源, 昭46) 原子力発電所の再稼動に関しても、地質、地震動などが大事で、各社力を入れています。萱原 徹男(資源, 昭46) 停年退職して4年目。詩作を中心とした文筆活動をすると共に、シルバー人材センターに登録して、無理のない範囲で働いています。

中村 元(資源, 昭46) 相変わらず腰痛とその関連症状に悩まされています。

野市 晴夫(資源, 昭46) 盛会を祈ります。

森高 満(冶金, 昭46) 昨年3月末で(定年)退職しました。

古角 文雄(金属, 昭46) 今年の4月より第二の人生を楽しんでおります。

鈴木 和夫(金属, 昭46) 元気です。

若野 晃一(金属, 昭46) 今年3月末をもって会社(ジャパンマリンユナイテッド(株))の顧問を退任し、年金生活者として老後を楽しく生活しています。

澤邊 一郎(資源, 昭47) 遠隔地勤務のため欠席致します。出浦 昇(資源, 昭47) 主人は現在台湾赴任中ですので、大会に出席できません。(妻)

郷 文明(冶金, 昭47) 6月末までソウルオフィスに滞在予定。

内貴 治三(冶金, 昭47) 退職後、フリーとなって5年近くになり、地域でのボランティア活動を始めようとしております。

水原 誠(冶金, 昭47) 元気にしています。(栃木県に単身赴任です。)皆様によくお伝え下さい。

佐藤 満(資源, 昭48) 申し訳ありませんが、欠席させていただきます。

牟田 潤(資源, 昭48) 昨秋、鹿島を完全退職し、現在は日本無線(株)に勤務しています。案外、仕事に似たところがあり、興味深く感じています。盛会を祈念しております。

森田 洋昭(資源, 昭48) 娘が京大(工)の学生としてお世話になっています。

朝日 格(冶金, 昭48) グループ各社への出張が多い日々です。

我孫子 治(冶金, 昭48) 申し訳ありません。長期に亘って海外で仕事をしていますので、無沙汰致しております。

矢野 博俊(金属, 昭49) 東京から関西に戻ります。

則竹 和光(資源, 昭50) 福井県南部(嶺南)地元企業の技術相談の仕事をしています。

宮下 国一郎(資源, 昭50) 昨年清水建設を退職しまして日本地下石油備蓄(株)のほうに勤めております。

藤尾 裕章(金属, 昭50) 昨年台湾より帰国しました。

藤村 俊生(金属, 昭50) 昨年よりJFEシビル(株)勤務をしています。

斎藤 晋三(資源, 昭51) 昨年末で定年退職しました。

小川 孝寿(金属系, 昭51) 本年三月末で定年退職し、現在同じ職場に再雇用されています。まだまだ元気に頑張ってます。

片峰 章(金属系, 昭51) 相変わらず中国で鋼材加工をやっています。

楠井 潤(金属系, 昭51) 東洋アルミで、アルミ粉末、アルミフレーク(シルバーメタリック塗料用顔料)を製造しています。最近黒い車、白い車が多く、シルバー色がやや少ないのが気になります。

永尾 卓己(金属系, 昭51) 子会社に転じて1年、初の東京単身生活を楽しんでいます。

広沢 哲(金属系, 昭51) 元素戦略磁性材料研究拠点(H24年~)の代表研究者として微力ながら希少元素フリーの永久磁石材料の研究開発に役立てればと思いつつ仕事させていただいております。

岡本 昌直(資源, 昭52) H24.7特許庁を退職し、一般財団法人工業所有権協力センターに居ます。

増田 剛志(資源, 昭52) 神奈川に30年以上在住。いまだに関西弁がヌケません。

金沢 敬(金属系, 昭52) 会社名が変更になりました。

津崎 兼彰(金属系, 昭52) 本年4月に九州大学機械工学部門に異動しました。九大が本務ですがNIMSでもプロジェクトリーダーを継続します。

中尾 禎造(金属系, 昭52) 元気にしています。

大寺 克昌(金属系, 昭53) できるだけ、ゆったりと過すように努めています。久しぶりに大学を見てみたいと思っておりましたが、今回は出席できず残念です。

川口 善澄(金属系, 昭53) 昨年10月, 新日鉄と住金の統合により社名が変更となっております。

宮脇 新也(金属系, 昭53) 本年(2013年)1月に卒業以来の同期会を京都で開催しました。たくさんの方と会えることができました。

土田 哲央(資源, 昭54) 柳谷先生の突然の御逝去, 寂しい思いをしました。当方相変わらず仕事に追われながら元気にしています。

田中 正人(資源, 昭54) ご盛会をお祈りいたします。

竹士 伊知郎(金属系, 昭54) 金属から転じた化学のおもしろさに傾倒しつつあります。チャンスを与えていただいた皆様に感謝, 感謝です。

矢内 雅造(金属系, 昭54) 「アベノミクス」の恩恵もなく, コツコツとやっています。

山名 壽(金属系, 昭54) 富山で元気にやっています。鉄鋼業界は厳しい折ですが, 独自色を出して生き抜きたいと思います。

北村 公亮(資源, 昭55) 陸上部 OB として農学部グラウンドには時折行ってありますが…。

須川 壮己(資源, 昭55) 年明けに再転職しました。経営企画にて IT 部門を担当しており, 組織再編や強化に取り組んでいます。元気にやっています。

恒川 裕志(金属系, 昭55) 当日, 都合悪く, 出席できません。皆様のご多幸をお祈りしております。

道本 龍彦(金属系, 昭55) 新工場に移って3年目に突入いたしました。未だ解決しない技術課題が山積しています。今年は正念場の年です。

及川 初彦(金属系, 昭56) 多忙な日々を送っています。

土佐 正弘(金属系, 昭56) 都内からつくばへ移って早や四半世紀がたちましたが, 相変わらずドタバタしております。健康だけがとりえです。水曜会の益々のご発展をお祈り致します。

札幌 富美夫(金属系, 昭56) 昭和55年~58年卒業の有志でミニ同窓会をやっています。

小山 大祐(金属系, 昭58) 航空エンジンは材料技術に支えられていると痛感することが多い日常を過して居ります。

田中 晶(金属系, 昭58) 東京高専に来て4年目になりました。

豊島 利仁(資源, 昭59) 4年余りのアラスカ勤務を終え, 5月より新橋勤務しております。

藤田 巧(資源, 昭59) 6月2日に東京で佐々先生のお祝があります。それには出席する予定です。

東 俊夫(資源, 昭59) 元気にしています。

谷口 斉一(金属系, 昭60) 東京に異動して, 早7年目になりました。

木村 得敏(金属系, 昭61) 9月で今いる加工工場を閉

鎖します。発展的閉鎖とは言え, さみしいものです。

山本 尚志(金属系, 昭61) 元気に過ごしております。アベノミクスで日本経済の復活を希望する毎日です。

片山 朗(資源, 昭62) 小池さんって西眼科病院と一緒にバイトしてましたよね, お久しぶりです。私は全く違う道を歩んでいます。いつの日かお会いできるのを楽しみにしています。

戸田 裕之(金属系, 昭62) 本年4月より九州大学に転任いたしました。

古澤 光一(金属系, 昭62) 現在も走っています。京都マラソンにも2年連続参加できました。

長谷川 玉絵(資源, 昭63) オーストラリア シドニー在中。

岡部 徹(金属系, 昭63) 相変わらずチタン・レアメタル関係の仕事で忙しくやっております。

中島 俊明(金属系, 昭63) 禁煙しました。

鈴木 薫(資源, 平1) 開発途上国向けエネルギー開発支援の仕事に従事しています。

高谷 正彦(資源, 平1) 三月に転居しました。大きな引越はこれで最後となりそうです。

中森 英行(金属系, 平1) 昨年の6月末から福西鋳物株式会社の代表取締役社長に就任しました。

宮本 敏明(金属系, 平1) 4月より本社勤務になりました。

吉村 眞一(金属系, 平1) 昨夏から海外審査業務に従事しております。時流もあり, 海外資源系のプロジェクトファイナンスが多く, 国家の隆盛の違いを痛感しております。

清水 一憲(資源, 平2) 盛会をおいりしております。

宮本 哲(資源, 平2) 京都から大阪に引越しました。

黒川 八寿男(金属系, 平2) 卒業後20年以上も経つと, 大学時代にお世話になった先生方も少なくなり, 何か少しせつない気持ちになります。

白波瀬 章(金属系, 平2) 東京での単身赴任も7月で3年になります。研究企画部門にて R&D のグローバル展開に注力しております。

松井 巖(金属系, 平2) 今まで色々あった事の整理を兼ね, 今年に限り大会に参加させて頂きます。(上洛致します。)ちなみに自身は今までフィルムで撮影してきた(主として高校, 大学時代の)写真のデジタル化作業をしている最中です。

西村 朋美(資源, 平3) 盛会となることお祈りします。ご案内有難うございました。

半田 玲(資源, 平3) ANA が使用するボーイング787型機の客室仕様開発に携わっております。

小河 淳(金属系, 平3) 皆様, 御健勝のことと存じます。私の方も, 元気で働かせていただいています。今後の御

発展を祈念しております。

上西 朗弘(金属系, 平4) 会社が合併するなど大きく変化のある時代だと思っています。様々な機会を活かせるよう感受性を高めたいと思います。ご盛会を祈念しております。

菊池 潤(金属系, 平4) 所属が変更になりました。

山邊 昌太郎(金属系, 平4) 40才を過ぎてから、高校の同窓と会う機会が増えました。水曜会もぜひ関東大会を開催願います。

矢野 尊之(金属系, 平6) 三洋電機→FDK トワイセルに移籍し、早いもので4年目を迎えます。ニッケル水素電池の開発一筋で頑張っています。

西 孝文(資源, 平7) 昨年7月にソニー LSI デザイン(株)九州本社より6年ぶりにソニー(株)厚木テクノロジーセンターに帰任し、CMOS イメージセンサーの開発を続けております。

武内 淳(資源, 平7) 昨年7月に長野県松本市に引越しました。きれいな街と景色を楽しめるとても良い環境です。

秋山 尚久(金属系, 平7) 元気で頑張ってます。

川上 俊之(金属系, 平7) 会社の状況は大変厳しいものがありますが、個人としては何とかがんばってやっています。

松田 和博(金属系, 平7) ご連絡ありがとうございます。やむを得ず予定がありまして、すみませんが欠席させていただきます。

今村 雅弘(資源, 平8) ようやく結婚しました。

高瀬 嗣郎(資源, 平10) 南海トラフの巨大地震モデル検討会の事務局として、津波の技術的対応の業務に追われています。

安井 雅人(物理工 エネ理工, 平10) 社内での業務改善、統計解析を用いた改善業務をしております。若手~同世代の技術者へ統計(手法)を教えたり、QC手法を教えたりといったことをしています。(昨年度の会報で、品質管理に関わる大先輩が同窓であることを知り、驚きました。)

山内 聡(物理工 材, 平11) 昨年7月に独立開業しました。

蜷川 典泰(物理工 エネ理工, 平12) 昨年11月に転職しました。

小沢 和巳(地球工 資源, 平14) 元気にやっております。

坂本 宙樹(物理工 材, 平14) 2013年4月に岡山から

滋賀に転居しました。

福島 公之(地球工 資源, 平15) 家庭を持って一年余り。仕事ではプレイング・マネージャー。有り余るほどの実の多さに、器を鍛えられています。

平野 貴詩(物理工 材, 平15) おかげさまで忙しくしております。

井上 祐輔(地球工 資源, 平16) 広告会社の営業として日々精進しております。

松長 剛(地球工 資源, 平16) 体調もずいぶん良くなり、完全復帰も近いと期待しています。

佐野 光(物理工 材, 平16) お蔭様で元気にしております。仕事の方はがんばり時です。

名古 秀徳(物理工 材, 平16) 2013年7月より一年間アメリカ暮らします。

小林 正幸(地球工 資源, 平19) 元気で頑張っております。今後とも何卒よろしくお願い致します。

角野 弘明(地球工 資源, 平22) 現在、秋田県の原油生産鉱場で勤務しております。

師井 直紀(地球工 資源, 平22) 入社2年目で、業務用空調機の商品開発を担当しております。

三嶋 浩和(物理工 材, 平22) 研究順調です。

白井 涼(物理工 材, 平25) 社会人として、日々研修です。

三ヶ田 均(工学研究科) 欧州物理探査学会と重なりました。申し訳ありません。

小岩 昌宏(元教官) 30坪ほどの菜園で野菜づくりを楽しんでいます。原発関連の委員会(新潟県他)の委員をつとめ、その活動を寄稿(岩波「科学」など)しています。荘司 吉之助(元教官) 89才ながら、インドネシアのレアメタル資源調査、開発中。

田村 剛三郎(元教官) ご連絡ありがとうございます。本会の益々の発展を祈ります。

段野 勝(元教官) 今のところ元気にしています。

森 英嗣(元教官) 大学での工学の魅力を伝えるために高校訪問や出前授業など行っております。水曜会のご発展をお祈り申し上げます。

山岡 幸男(元教官) 韓国へ転職、18年、元気でやっています。何とかミクスで世は浮かれ気味ですが、原発問題はどこへ行ったのでしょうか？

山口 正治(元教官) 元気です。京都にいるときには、毎日スポーツクラブで1時間程トレーニングしています。

平成 25 年 3 月 卒 業 者 名 簿

旧 資 源 系

学部卒業者

氏 名	研究論文題目	就 職 先
応用地球物理学分野 (旧 ジオフィジクス分野)		
石 倉 一 樹	多孔質弾性体を伝播する弾性波のQ値の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
大久保 蔵 馬	亀裂地盤内の孔隙水圧変化による応力集中の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
桐 山 真 臣	DEM-FDM連成による地盤内流体挙動シミュレーションの基礎研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
斉 藤 拓 也	電磁誘導探傷法高精度化のシミュレーション研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
兵 藤 大 祐	VLF-EM法による地下比抵抗構造可視化に関する研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
地質工学分野 (現 環境資源システム工学分野)		
今 泉 昂 憲	Examination of Wettability with Two Phase Lattice Boltzmann Method (二相系格子ボルツマン法を用いた濡れ性の検討)	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
片 所 優 宇 美	超臨界CO ₂ マイクロバブルを圧入した際の地層水の音響特性	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
田 神 加 菜 子	Molecular Dynamics Studies of CO ₂ and CH ₄ Asphaltene Systems for Enhanced Oil Recovery (EORの為のCO ₂ , CH ₄ アスファルテン系に関する分子動力学シミュレーション)	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
堂 垂 達 也	モデリング手法を用いた断層形成過程の検討	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
葭 谷 暢 仁	Understanding the NMR Relaxation Behavior by using Molecular Dynamics Simulation (分子動力学シミュレーションを用いたNMR緩和時間の解明)	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
地殻開発工学分野		
常 峰 淳	貯留岩の微小試料を用いた残留ガス飽和率測定について	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
乾 周 平	破碎流体の粘性と流量を変化させた水圧破碎実験	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
内 田 紘 人	水中に保存した岩質材料の鉱物析出挙動の観察	滋賀県高校教員
千 歳 翔 大	可視化モデルによるフラクチャー内での油掃攻撃動の観察	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
富 田 和 秀	シェール供試体の水圧破碎実験	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
計測評価工学分野 (旧 ジオメカトロニクス分野)		
後 藤 裕 太 郎	シングルシェルトンネルの変状メカニズムとその対策工に関する研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
原 田 隼	長期的に変状が進行する山岳トンネルへの対策工の効果に関する研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
播 本 真 一	非接触振動計測に基づく構造部材の劣化診断に関する基礎研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
土 井 光 人	地震による山岳トンネルの路盤隆起に関する解析的検討	(株) Donuts

氏 名	研究論文題目	就職先
地殻環境工学講座		
手塚 孔一郎	地植物リモートセンシングによる金属鉱床と関連した植生異常の検出	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
武藤 雄太	地下水の地球化学と同位体特性を用いた広域流動系の推定	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
資源エネルギーシステム学分野		
田中 将浩	分子動力学法によるラッカーゼの安定化解析	京都大学大学院(修士課程進学)
谷口 清二	ナノポーラスAuの抗菌特性評価	京都大学大学院(修士課程進学)
藤野 晶仁	テラヘルツ波による石灰石の品位推定	京都大学大学院(修士課程進学)
吉田 貴志	ナノポーラスAu/ZnOの光触媒特性の第一原理解析	京都大学大学院(修士課程進学)
資源エネルギープロセス学分野		
口ノ町 陽太	マグネシウム合金板における反転負荷時の変形挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
小嶋 慶典	対向液圧成形における潤滑特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
白砂 大和	移動加熱平板への衝突棒状水噴流の実験的研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
高橋 健	傾斜した高温固体面に連続衝突する2液滴の変形挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
梅村 勇輔	各種金属板における除荷時非線形挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
ミネラルプロセッシング分野		
北谷 卓也	マイクロバブル浮選における重鉛-鉄中和共沈物の浮上特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
田中 規之	マイクロバブル浮選による有機物および乳酸菌の除去に関する研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
松澤 崇之	金属ナノデンドライトの創製及び触媒特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
森脇 佑	バイオガスを想定したCH ₄ -CO ₂ -H ₂ S混合ガスハイドレートの基礎的研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)

修士課程修了者

氏 名	研究論文題目	就職先
応用地球物理学分野 (旧 ジオフィジクス分野)		
今井 優希	粒子法を用いた弾性破壊現象のシミュレーションの研究	石油資源開発(株)
樹田 行弘	海洋音響場の解析における全波形インバージョン手法適用性の研究	(独)海洋研究開発機構
永田 光	時間領域マグネトテルリクスデータ処理法の研究	(株)出光興産
巳波 壮馬	地殻変動と火道流シミュレーションによるマグマ供給システムの研究	(株)出光興産

氏 名	研究論文題目	就 職 先
地質工学分野 (現 環境資源システム工学分野)		
辻 真也	X線CT可視化技術によるBerea砂岩中のマイクロバブルCO ₂ 流動特性の検討	石油資源開発(株)
中 桐 寛 仁	地質構造モデル実験におけるアナログ材料のせん断特性と変形形態	三菱商事石油開発
中 務 真 志	モデリング手法を用いた陸上スラスト帯の構造形成に関する検討	三井石油開発
堀 内 侑 樹	光ファイバーセンシングによる岩石のひずみ測定に関する実験的研究	国際石油開発帝石
三 上 陽 平	石油開発分野でのアスファルテン障害に関する分子動力学シミュレーション	三井石油開発
地殻開発工学分野		
大 江 悠 真	岩石のサブクリティカルき裂進展と長期強度	住友金属鉱山(株)
樽 井 直 良	フラクチャー内における油掃攻率改善に関する基礎的研究	石油資源開発(株)
當 麻 玄 大	発破低周波振動低減のための最適発破規格に関する研究	国際石油開発帝石(株)
計測評価工学分野 (旧 ジオメカトロニクス分野)		
高 田 尚 子	バイアス磁界を併用した渦電流法による鋼材の応力測定について	(株)日立製作所
松 尾 知 明	背面空洞への裏込め注入に関する研究	(独)鉄道建設・運輸施設整備支援機構
地殻環境工学講座		
杉 村 美 緒	京都盆地の水理地質構造の三次元モデリング	国際石油開発帝石(株)
三 原 祥 平	時空間統計解析による福島第一原子力発電所周辺における放射性物質の移動メカニズムの解明	中国電力(株)
資源エネルギーシステム工学分野		
雨 宮 崇	First-principles study of thiolate adsorption on nanoporous Au surface (第一原理計算によるナノポーラス金表面へのチオール分子吸着の解析)	(株)ベネッセコーポレーション
泉 航	Electrical conductivity of 12CaO · 7Al ₂ O ₃ electride fabricated by a new process (新工程による12CaO · 7Al ₂ O ₃ エレクトライドの作製およびその電気伝導率)	新日鉄住金ソリューションズ(株)
音 松 侑 貴	First-principles analyses of deformation and fracture in structural materials (構造材における変形と破壊の第一原理解析)	新日鉄住金(株)
菊 池 賢 太	Studies on hydrate-based separation for CH ₄ /H ₂ S gas mixture (ハイドレート化によるCH ₄ /H ₂ S 混合ガス分離に関する研究)	東京ガス(株)
松 村 聡	Fabrication and characterization of nanoporous metallic composites (ナノポーラス金属コンポジットの創製および特性評価)	シャープ(株)

氏 名	研究論文題目	就職先
資源エネルギープロセス学分野		
建部 勝利	Heat Transfer Characteristics of a Circular Water Jet Impinging on a Moving Flat Surface (移動固体平板へ衝突する単一棒状水噴流の熱伝達特性)	新日鐵住金(株)
西村 祥彦	Lubrication Characteristics in Square-cup Sheet Hydroforming (角筒絞り対向液圧成形における潤滑特性)	(株)クボタ
細川 尚宏	Accurate Parameter Identification for Crystal-plasticity Finite-element Simulation of Magnesium Alloy sheets (マグネシウム合金板の結晶塑性有限要素解析における高精度なパラメータ同定手法)	三菱重工業(株)
松代 亮吾	Non-linear Deformation Behavior During Unloading in Various Metal Sheets (各種金属板における除荷時非線形変形挙動)	川崎重工業(株)
吉本 宗司	Experimental and Numerical Study of Two Droplets Impinging Successively and Obliquely on Hot Solid (高温固体面に斜め連続衝突する二液滴の実験および数値研究)	JFEスチール(株)
ミネラルプロセッシング分野		
益永康平	Atomic simulations of interactions between screw dislocations and twin boundaries in Mg (マグネシウムにおけるらせん転位と双晶面の相互作用に関する原子シミュレーション)	日本電気航空宇宙システム(株)
本村 隼一	Fabrication of Nanoporous Ru and Its Catalytic and Electrochemical Properties (ナノポーラス Ruの創製とその触媒・電気化学的特性)	住友電気工業(株)
柳澤 悟	Ion flotation of metal cations and its surface complexation modeling. (金属カチオンのイオン浮選とその表面錯体モデリング)	住友金属鉱山(株)

博士後期課程修了者

氏 名	研究論文題目	就職先
地質工学分野 (現 環境資源システム工学分野)		
柳 丞烈	Geochemical Clogging in Carbonate Mineralization on Carbon Dioxide Sequestration	富山大学
東 宏幸	地中圧入における二酸化炭素の分布域と飽和度の推定に関する研究	公益財団法人地球環境産業技術研究機構
資源エネルギープロセス学分野		
井口 敬之助	高強度電縫鋼管のロール成形における変形挙動の解明と工程の最適化に関する研究	新日鐵住金(株), 社会人ドクター

博士学位授与者 課程博士

氏 名	研究論文題目	主 査	取得年月日	備 考
地質工学分野 (現 環境資源システム工学分野)				
柳 丞烈	Geochemical Clogging in Carbonate Mineralization on Carbon Dioxide Sequestration	松岡 俊文	平成24年9月24日	
東 宏幸	地中圧入における二酸化炭素の分布域と飽和度の推定に関する研究	松岡 俊文	平成24年9月24日	
資源エネルギー プロセス学分野				
井口 敬之助	高強度電縫鋼管のロール成形における変形挙動の解明と工程の最適化に関する研究	宅田 裕彦	平成24年9月24日	

旧 金 属 系

学部卒業業者

氏 名	研究論文題目	就 職 先
材料設計工学分野		
有 馬 博 紀	ニッケルナノワイヤーを用いた空気電池正極の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
岡 本 紳 哉	マグネシウム蓄電池の負極/電解質界面の構造の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
境 田 真 志	Li固溶体系正極の蓄電池反応時の構造の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
中 村 亮 介	マグネシウム蓄電池のシェブレ型正極材料の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
柳 井 森 吾	リチウム化合物電極のマグネシウム置換によるマグネシウム蓄電池正極材料の研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
表面処理工学分野		
勝 部 涼 司	Zn ₃ P ₂ の溶液成長に向けた溶媒金属の探索と作製条件の検討	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
妹 尾 岳 彦	化学溶液堆積法による (Cd,Zn) S膜の作製	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
土 橋 一 輝	希土類オキシクロライドの生成を利用した希土類元素の相互分離	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
橋 本 大 輝	ペロブスカイト型酸化物Ba _x Sr _{1-x} Co _y Fe _{1-y} O _{3-δ} の水和量および格子定数の組成・温度・雰囲気依存性調査	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
武 藤 康 政	Pサイトを部分置換したLaPO ₄ の合成および電気伝導性	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
プロセス設計学分野 (現 物質情報工学分野)		
大 川 亮	合金の安定性に対する整合歪の効果	日立建機株
常 松 真 也	MoSi ₂ -NbSi ₂ 合金の界面偏析の理論研究	京都大学大学院人間・環境学 研究科(修士課程進学)
花 咲 晃 平	カソードルミネッセンスの画像解析	京都大学大学院人間・環境学 研究科(修士課程進学)
松 岡 駿 介	絶縁体の破壊発光に関する研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
竹 内 一 仁	任意の原子変位に伴う合金のエネルギー変化の理論	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
松 本 直 樹		東京大学情報理工学系研究 科(修士課程進学)
マイクロ材料学分野 (現 ナノ構造学分野)		
植 田 健 太 朗	陽電子寿命法による改良9Cr耐熱鋼のクリープ寿命予測の研究	三菱重工業株
龍 谿 翔	炭化物形成元素の複合添加によるFe-Niインバー合金の高強度化の研究	アイシン精機株
元 嶋 誠	陽電子消滅法による6000系Al合金時効初期のナノクラスターの形成挙動の解析	京都大学大学院
山 崎 慎 太 郎	高窒素添加フェライト鋼の焼戻しに伴う格子欠陥の変化挙動に関する研究	京都大学大学院

氏 名	研究論文題目	就 職 先
先端材料物性学分野		
石 田 裕 基	室温におけるZrおよびYの単原子コンダクタンス	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
石 野 裕 士	液体のPinch Off	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
春 日 洋 平	STMによるナノギャップの観察	東京大学大学院新領域創成 科学研究科(修士課程進学)
但 馬 晋 二	Zn接点のJump to contactの研究	讀賣テレビ放送株
山 口 哲 司	BCCナノワイヤーの破断シミュレーション	京都大学大学院エネルギー 科学研究科(修士課程進学)
山 本 大 輔	貴金属表面に形成される炭素ナノ構造の同定	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
量子材料学分野		
上 原 祥 平	単体物質におけるニューラルネットワークポテンシャル の開発	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
小 河 佑 介	Sn(II)複合酸化物の合成と電気・光学的特性評価	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
西 澤 勇 希	Bi ₂ O ₃ への希土類元素共添加による酸化物イオン伝導度 変化	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
藤 田 達 也	Cu ₂ Oにおける3d遷移金属不純物準位の理論的検討	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
松 本 淳 史	PLD法により作製したCu ₂ /ZnO積層薄膜の結晶方位関係	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
結晶物性工学分野		
竹 本 昌 平	L1 ₂ 型金属間化合物Ir ₃ Nb単結晶の塑性変形	奈良先端科学技術大学大学院 物質創成科学研究科(修士課程進学)
長 榮 忠 成	HCP金属単結晶マイクロピラーのc軸圧縮	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
中 塚 怜 志	MoSi ₂ およびSiC単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
増 田 紘 士	C14型Laves相Fe ₂ Nb単結晶の塑性変形	東京大学大学院工学系研究 科(修士課程進学)
松 本 晃 英	Mg-Zn-Y系LPSO相の結晶構造の組成依存性	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
構造物性工学分野		
小 川 泰 徳	Dual Phase鋼の局所加工硬化挙動のナノインデンテーシ ョン法による解析	京都大学大学院エネルギー 科学研究科(修士課程進学)
金 田 用 真	巨大ひずみ加工により作製した超微細粒Al-Mg-Si合金の 時効挙動	京都大学大学院エネルギー 科学研究科(修士課程進学)
高 橋 耕 大	Al-2.5wt%Mg固溶体合金の巨大ねじり変形にともなう組 織変化	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
徳 山 翔太郎	Fe-Ni合金の変形誘起マルテンサイト変態における力学的 駆動力の定量化	京都大学大学院エネルギー 科学研究科(修士課程進学)
永 井 海 人	残留オーステナイトを含むナノ複相鋼の変形誘起マルテ ンサイト変態	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
葉王寺 重 成	微細フェライト・パーライトDual Phase鋼の組織と力学 特性	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)

氏 名	研究論文題目	就職先
先端材料機能学分野		
白 井 涼	6000系Al合金の析出過程解明のための、AlK吸収端を用いた軟X線小角散乱法の開発	日本郵船株
西 垣 尚 紀	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子分散高分子膜のGISAS法による構造解析	神戸製鋼所株
丸 山 稔 貴	小角散乱法によるMg85Zn6Y9鋳造材のLPSO構造の解析	大津コンピューター株
磁性物理学分野		
大 谷 一 誓	η -カーバイド型窒化物Fe ₃ Mo ₃ Nの量子臨界点近傍における熱伝導測定	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
小 澤 一 嘉	鉄系強磁性炭化物Fe ₃ AlCの作製と磁性	株小糸製作所
高 尾 健 太	長距離相互作用を示す高濃度イングスピングラスの研究	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
中 安 拓 也	M型フェライトの置換系単結晶育成とその評価	株日本製鋼所
村 山 聡	4元系 η -カーバイド化合物T ₂ XMo ₃ C(T = Fe, Co; X = Ge, Si)の物性探索	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
材質制御学分野		
石 川 大 祐	リチウムイオン電池正極材からの金属回収	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
姜 唯 宇	イオン液体-Grignard試薬混合系における金属Mgの電気化学	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
関 勇 佑	水溶液からのCu ₂ O電析	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
中 島 崇 成	ガリウム化合物の溶液合成	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
橋 本 歩	超酸化物イオン液体の探索	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
機能構築学分野		
大 西 恭 平	標識試薬を用いた極性官能基のXPS定量分析	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
石 本 淳 也	金ナノ粒子コンタクトによるフェロセン誘導体単分子膜の電気特性計測	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
小 川 新九郎	フッ素樹脂のVUV光による表面改質	第一生命保険株
杉 浦 慎太郎	可視光励起反応によるシリコン芳香族単分子膜被覆	京都大学大学院工学研究科 (修士課程進学)
中 順 平	FM-AFMによるイオン液体-液体界面の分析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)

氏 名	研究論文題目	就 職 先
エネルギー社会工学分野		
植 村 拓 海	亜鉛フェライトとマンガンのメカニカルミリングによる炭素還元反応	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
内 間 貴 之	小滴法によるIn-Sn2元系の過冷却凝固	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
占 部 智 裕	アルミニウムのボールミリングによる粉碎過程におけるミリング助剤の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
辛 島 諒 紀	酸化亜鉛のボールミリングによる粉碎過程におけるミリング助剤の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
鳥 居 亜 衣	酸化亜鉛光触媒によるメチルオレンジ吸着分解反応の磁場効果	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
三 谷 明	メカニカルミリングがチタニアナノ構造体に及ぼす影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
材料プロセス科学分野		
岡 本 弘 晃	ジメチルスルホン浴からのAl電析に及ぼす水分濃度の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
酒 卷 聡	水溶液プロセスによるSbドーピングZnO層の形成	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
檜 原 直 人	コロイド結晶テンプレートを用いたポーラスNiおよびCuの電析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
藤 井 久 史	Mg合金上へのAl電析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
堀 江 裕 輝	ジュラルミン基板上に下地膜を導入したMgB ₂ 薄膜に関する研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
山 田 博 文	フローリアクターを用いた液相析出法によるTiO ₂ エピタキシャル薄膜の作製	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
プロセス熱化学分野		
青 木 翔 太	セルローズ+ポリエチレン混合物から作成したチャーの結晶構造制御及び燃焼性の解析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
齊 藤 太 平	成分センサーの電解質として用いる溶融塩の熱化学的検討	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
塩 見 耀 平	固体電解質を利用した高温CO ₂ 電解と鉄触媒の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
福 崎 有 沙	酸化物融体への塩素溶解度に及ぼすアルカリ金属添加の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
松 浦 瞬	CaO-Al ₂ O ₃ 系スラグのTTT線図に対する組成依存性および硫黄の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
松 村 英 紀	溶融塩及び安定化ジルコニアを用いたセンサーによる亜鉛合金中のアルミニウム活量の測定	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)

修士課程修了者

氏 名	研究論文題目	就職先
材料設計工学分野		
金子尚樹	リチウムイオン蓄電池のSi及びAl金属負極のマクロ形態とそのサイクル特性への影響	新日鐵住金株
島田康気	リチウムイオン電池特性解明に向けたX線反射率法による電極/電解質界面構造解析	新日鐵住金株
高田宜典	実験室CT測定装置の開発に基づくリチウムイオン蓄電池Sn負極反応の可視化	トヨタ自動車株
表面処理工学分野		
木村駿伺	リン化法によるZn ₃ P ₂ 薄膜の作製および電気的特性の評価	パナソニック株
野田陽平	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} を用いたプロトン伝導セラミック型燃料電池の酸素極材料の探査及び参照極を用いた電極評価	住友電気工業株
丸山翔	チタン新製錬法の開発に向けたBi-Ti系状態図の確立と金属熱還元工程の原理確認	新日鐵住金株
プロセス設計学分野 (現 物質情報工学分野)		
末吉亮太	合金ナノ粒子の安定性の研究	三菱重工業株
今西朗	焦電結晶を用いた小型荷電粒子加速器の開発	新日鐵住金株
マイクロ材料学分野 (現 ナノ構造学分野)		
内田翔	6022Al合金の時効硬化に及ぼす予歪の影響	富士通株
西岡達矢	高張力鋼の低サイクル疲労特性と原子空孔挙動	新日鐵住金株
浜坂啓司	Cu (Mg) 合金膜によるLCD用Cu配線形成プロセスの低温・短時間化	住友軽金属工業株
松本卓也	スパッタ法を用いたSiO ₂ /Si基板上での高配向グラファイト膜形成プロセスの開発	三井金属鉱業株
林徳樺	Ti基P型透明導電膜の作製と物性評価	(株)クボタ
先端材料物性学分野		
高橋篤史	HCPナノワイヤのネッキング変形と単原子接点の形成	(株)東芝
則包一成	Cu-Ni系における炭素吸着構造のSTM観察	住友軽金属工業株
森口裕磨	Ni単原子コンダクタンスの温度依存性	日本生命保険相互会社
量子材料学分野		
岩崎航	LISICON類縁酸化物のLiイオン伝導性の組成と結晶構造依存性	三菱マテリアル株
上村建志郎	化合物半導体界面におけるバンドオフセットの理論的検討	日本軽金属株
清水創太	第一原理計算に基づいた不規則合金の物性予測	未定
宋天明	Zn _{1-x} Co _x O薄膜の作製と電気・光学特性評価	サンディスク株
野口哲寛	δ相安定化酸化ビスマスにおける酸化物イオン伝導度	シャープ株
前川伴也	第一原理計算に基づいたデータマイニングによる物性予測モデルの構築	(株)ノリタケカンパニーリミテド

氏 名	研究論文題目	就 職 先
結晶物性工学分野		
岩 竹 佑 樹	水素吸蔵放出サイクルに伴うLa ₂ Ni ₇ の結晶構造変化	伊藤忠丸紅鉄鋼(株)
西 村 卓 也	Ni ₃ Al単結晶マイクロピラー圧縮変形	(株)三菱東京UFJ銀行
長谷川 喜 彦	低温で負の降伏応力の温度依存性を示すL1 ₂ 型金属間化合物の塑性変形	新日鐵住金(株)
藤 原 宏 介	MoSi ₂ /Mo ₅ Si ₃ 共晶組織に及ぼす第3元素添加の影響	三菱重工業(株)
構造物性工学分野		
池 田 剛 介	フェライト+マルテンサイトDP鋼の変形挙動に及ぼすマルテンサイト相の分布・形態の影響	JFEスチール(株)
高 斯	Yielding Behaviors and Hall-Petch Relationship in High-Purity Iron	京都大学大学院工学研究科 (博士後期課程進学)
佐 藤 祐 也	対称傾角粒界を有する純アルミニウム双結晶の強度と圧縮方位の関係	JFEスチール(株)
曾 岩	Microstructure and Mechanical Property of Al-Sc-Ag Alloy Severely Deformed and Subsequently Aged	東京エレクトロン(株)
陳 美 伝	Temperature Dependence of Deformation-Induced Martensite in SUS304 Austenitic Stainless Steel	京都大学大学院工学研究科 (博士後期課程進学)
松 岡 雄 大	8Ni-0.1C鋼の水素脆性におよぼすマルテンサイト微視組織の影響	本田技研工業(株)
吉 野 公 太	ECAPと焼鈍により作製された超微細結晶粒アルミニウムにおけるバウシINGER効果	三菱重工業(株)
先端材料機能工学分野		
藤 井 紀 志	コーテッドコンダクターの局所および試料全体における超伝導層破壊と臨界電流及びn値との相関	JFEスチール(株)
前 澤 佑 介	シャルピー衝撃値の異なるZrCuAl金属ガラス熱処理材の不均一放射光による検討	JFE条鋼(株)
村 田 宗志朗	高強度GA鋼板コーティング層の多重破断、はく離および強度評価	トヨタ自動車(株)
磁性物理学分野		
栗 山 公 威	磁性絶縁体における磁場勾配誘起スピン流の検出	日揮(株)
平 松 良 朗	4元系η-カーバイドのフラストレート磁性の探索	(株)島津製作所
古 澤 大 介	η-カーバイド型窒化物Fe ₆ W ₆ Cのクラスターガラス様磁性	日立金属(株)
山 岡 正 和	遍歴電子フラストレート磁性体Y(Sc)Mn ₂ のホール効果	京都府
機能構築工学分野		
中 村 彰 宏	シクロオレフィンポリマーの真空紫外光酸化と表面状態解析	昭和シェル石油(株)
根 上 将 大	イオン液体-電極界面分析のための電気化学FM-AFMの開発	川崎重工業(株)
莫 世 航	水素終端化シリコンの光誘起反応による金ナノ粒子の固定化	日産自動車(株)
首 藤 俊 也	イオン液体電解液におけるマグネシウム系負極のアノード溶解性	DOWAホールディングス(株)

氏 名	研究論文題目	就 職 先
エネルギー社会工学分野		
梶原 崇志	アルカリ金属炭酸塩とミリングした β -リン酸三カルシウムからのリンの溶出	(株)神戸製鋼所
柴田 紘平	メカニカルミリングを施したZnO-SnO ₂ 混合粉末の光触媒能	リンナイ(株)
谷 達也	メチルオレンジの光触媒分解における磁場効果	ワークスアプリケーションズ(株)
林 洋平	金属酸化物を担持したBiOClの光触媒能の変化	京都大学大学院エネルギー科学研究科(博士課程進学)
諸富 恵一朗	製品の資源端に関する考察	(株)小松製作所
材料プロセス科学分野		
赤坂 一行	フローリアクターを用いた化学浴析出法によるエピタキシャルCdS膜およびZnS膜の作製	三菱マテリアル(株)
久保 雄輝	ジメチルスルホン浴からのアルミニウム電析に用いる光沢剤のハルセル試験による評価	住友化学(株)
杉之原 真	水溶液プロセスによる三次元周期多孔構造をもつエピタキシャル成長ZnO膜の作製	住友金属鉱山(株)
成田 論一郎	{110}<001>集合組織Feテープを用いた2軸結晶配向YBa ₂ Cu ₃ O ₇ 超電導線材の開発	三井物産(株)
福井 宏史	水溶液プロセスによるAlまたはGa添加エピタキシャルZnO膜の作製	日本ガイシ(株)
山下 瑛	ジメチルスルホン浴からのAl電析によるポーラスアルミニウムの作製	トヨタ自動車(株)
プロセス熱化学分野		
栗林 翔	CaO-Al ₂ O ₃ 二元系およびCaO-SiO ₂ 二元系不均一融体中への塩素溶解	住友化学(株)
常松 裕史	電子ビーム蒸着法によるAlおよびジュラルミンテープ上へのMgB ₂ 膜の作製	住友金属鉱山(株)
福西 宗吾	リチウムイオン電池正極材料LiFePO ₄ の合成・リサイクルに関する熱化学	野村證券(株)
横関 直樹	材料プロセスにおける炭素およびランタンの再資源化に関する研究	(株)竹中工務店

博士後期課程修了者

氏 名	研究論文題目	就職先
材料設計工学分野 河 盛 誠	Designing of Iron Group Metallic Nanomaterials via Electroless Deposition	(株)神戸製鋼所
プロセス設計工学分野 (現 物質情報工学分野) 澤 龍 岩 田 明 彦	絶縁性試料のSEM-EDX分析 X線定量分析のファンダメンタル・パラメータに関する研究	未定 (株)リガク
量子材料工学分野 森 正 弘	First-principles study on cation exchange of inorganic crystals with aqueous solutions	京都大学産官学連携本部 革新型蓄電池先端科学基礎 研究事業・特定研究員
構造物性工学分野 朴 魯 謹	Dynamic Ferrite Transformation in Fe-6Ni-0.1C Alloy	京都大学 構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM) 博士 研究員
機能構築工学分野 下 川 公 博	銅電解精製における現場操業改善に関する研究	パンパシフィック・カップ ー(株)
材料プロセス工学分野 巖 男 一	Development of recovery process of rare metals from various resources including rare metal waste by hydrometallurgical process	Korea Institute Geoscience and Mineral Resources

博士学位授与者 課程博士

氏 名	研究論文題目	主 査	取得年月日	備 考
材料設計工学分野 河 盛 誠	Designing of Iron Group Metallic Nano-materials via Electroless Deposition	松 原 英一郎	平成24年 3 月25日	
プロセス設計学分野 (現 物質情報工学分野) 澤 龍	絶縁性試料のSEM-EDX分析	河 合 潤	平成24年 3 月25日	
岩 田 明 彦	X線定量分析のファンダメンタル・パラメータに関する研究	河 合 潤	平成24年 3 月25日	
量子材料学分野 森 正 弘	First-principles study on cation exchange of inorganic crystals with aqueous solutions	田 中 功	平成25年 3 月25日	
構造物性学分野 朴 魯 謹	Dynamic Ferrite Transformation in Fe-6Ni-0.1C Alloy (Fe-6Ni-0.1C合金における動的フェライト変態)	辻 伸 泰	平成25年 3 月25日	
機能構築学分野 下 川 公 博	銅電解精製における現場操業改善に関する研究	杉 村 博 之	平成25年 5 月23日	
材料プロセス科学分野 巖 男 一	Development of recovery process of rare metals from various resources including rare metal waste by hydrometallurgical process	平 藤 哲 司	平成25年 5 月23日	

会 則

改訂（2013年6月15日）

【名 称】

第1条 本会を水曜会と名付ける。

【目 的】

第2条 本会は資源、エネルギー、環境および材料に関する学問、技術並びに経済の発展に寄与し、会員相互の親睦をはかることを目的とする。

【会 員】

第3条 会員を分けて正会員と学生会員とする。

第4条 正会員は以下の各項のいずれかに該当する者とする。

1. 別表1に掲げる学科、専攻または講座を卒業あるいは修了した者。
2. 別表2に掲げる別表1の学科等の後身である講座または分野において学部教育あるいは大学院教育を受けて卒業あるいは修了した者。
3. 前項の講座または分野の教員および元教官並びに元教員。

第5条 学生会員は別表2に掲げるコース、講座または分野に在籍する学部学生とする。

【役 員】

第6条 本会には以下の役員を選出する。任期は1年とし、重任を妨げない。ただし、幹事は2年とし、重任を妨げない。

会 長	1名
副 会 長	若干名
会 計 監 事	2名
編集委員長	1名
幹 事	若干名

第7条 会長は本会を総括し、本会を代表する。会長は役員会の推薦により水曜会総会において承認する。副会長以下の役員は別途に定める細則により会長が指名する。副会長は会長に事故のあった場合、その職務を代行する。会計監事のうち1人は財務の管理、他は会計の監査を行う。編集委員長は別途に定める細則にもとづき会誌の編集を行う。幹事は会誌の編集、広告、名簿、行事およびその他について、会長、副会長、会計監事および編集委員長を補佐し、会務を、別途に定める細則にもとづき処理する。

【総 会】

第8条 総会は毎年1回開催する。

【役 員 会】

第9条 役員は、役員会を構成し、本会の重要事項の審議を行う。

【事 業】

第10条 本会は会誌「水曜会誌」および「水曜会名簿」を発行する。

第11条 本会はその他本会の目的を達成するために必要な事業を行う。

【経 費】

第12条 本会の経費は別途に定める会費、寄付金その他の取入により支弁する。

【会則変更】

第13条 本会の会則は役員会の議を経て、総会の議決により変更することができる。

第14条 第13条の規定によらず、別表1、2※および細則は役員会の議決により変更することができる。

【付 則】

1. この会則は平成25年6月15日から施行する。
2. 従前の会則による既会員は従前の会則に基づく会員資格を有するものとする。

水曜会講座等一覧（その1：旧学科、旧専攻等）

2001年現在

学 部	工 学 部	採鉱冶金学科 鉱山学科, 資源工学科, 冶金学科, 金属加工学科, 金属系学科
大 学 院	工学研究科	鉱山学専攻, 冶金学専攻, 金属加工学専攻, 資源工学専攻 環境地球工学専攻資源循環工学講座

水曜会講座等一覧

2011年現在

学 部	工 学 部	地球工学科	資源工学コース	全講座・分野
		物理工学科	材料科学コース	全講座・分野
			エネルギー応用工学 コース	エネルギー社会工学分野
				材料プロセス科学分野
大 学 院	工学研究科	社会基盤工学専攻	応用地球物理学分野	
			地殻開発工学分野	
			計測評価工学分野	
		都市社会工学専攻	環境資源システム工学分野	
			地殻環境工学講座	
	材料工学専攻	全講座・分野		
	エネルギー 科学研究科	エネルギー社会・環境科学専攻	エネルギー社会工学分野	
		エネルギー応用工学専攻	資源エネルギーシステム学分野	
			資源エネルギープロセス学分野	
			ミネラルプロセッシング分野	
材料プロセス科学分野				
プロセス熱化学分野				
エネルギー基礎科学専攻	量子エネルギープロセス分野			

水曜会会費細則

(2013年6月15日改正)

1. 正会員は、年間2,000円の会費を納入する。
2. 学生会員は、学部在学中に5,000円の会費を納入する。
3. 上記細則2. は平成24年度入学生から適用し、平成23年度以前入学生の学生会員は、無料とする。
4. 1回生在学時に水曜会関連同窓会（物理工学科同窓会および水曜会京土会）の会費を納入した学生会員は、会費を既納したものとする。

水曜会誌投稿規定 (平成25年10月31日改訂)

1. 投稿要領

- (1) 投稿原稿の著者（連名の場合は1名以上）は水曜会会員でなければならない。ただし、水曜会誌編集委員会（以下編集委員会という）で認めた場合はこの限りではない。
- (2) 投稿原稿は論文、報告、総説、講座、資料、会員消息などとし、分類指定がない場合には編集委員会が判定する。
- (3) 投稿原稿の分類はつぎの基準にしたがうものとする。
 - a. 論文 他の刊行物の未発表のもので、独創性をもつ著者の基礎研究または応用研究の成果、技術の開発改良などを内容とするもの。
 - b. 報告 現場の操業報告などに類するもので、学術的に価値があると認められるもの。
 - c. 総説 特定の問題について普遍的に広い視野から解説し、その推移を知るうえに役立つもの。
 - d. 講座 特定の問題について掘り下げて解説し、会員の啓蒙、再教育に役立つもの。
 - e. 談話室 会員の近況や展望など、会員の意見・情報交換に役立つもの。
 - f. 資料 学問的あるいは技術的に価値のある内容を含み、会員の参考資料として役立つもの。
- (4) 論文、報告には英文表題のほかに100字前後の英文概要を添付されたい。
- (5) 原稿の長さは必要な図・表を含めて次表に示すとおりとし、これを超える場合は必要経費を負担されたい。但し依頼原稿についてはその限りではない。なお、会誌1頁は図表のないときには2,400字（25字×48行×2列）であり、表題および英文概要は刷上り1/4頁～1/2頁を要することを考慮されたい。

分 類	制限ページ数
論 文	会誌刷上り 6頁以内
報 告	会誌刷上り 6頁以内
総 説	会誌刷上り 10頁以内
講 座	会誌刷上り 10頁以内
談 話 室	会誌刷上り 4頁以内
資 料	会誌刷上り 4頁以内
各 種 記 事	会誌刷上り 4頁以内

- (6) 投稿に際しては本会規定の原稿用紙を使用し、原稿整理カードを添付されたい。
- (7) 原稿の送付先はつぎのとおりとする。
 - i) 水曜会ホームページからの原稿の投稿
(<http://www.suiyokwai.jp/>)
 - ii) 郵送による原稿の投稿（下記）
〒606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学工学部物理系校舎内
京都大学工学部水曜会誌編集委員会宛

- (8) 原稿は水曜会誌編集委員会が受理した日をもって受理日とする。
- (9) 投稿原稿に対し、編集委員会は査読を行って掲載の可否を決定する。また、査読結果に基づき編集委員会は投稿原稿に対して問合わせ、または内容の修正を求めることがある。
- (10) 編集委員会は、用語ならびに体裁統一のため編集係によって文意を変えない程度に投稿原稿の字句の修正をすることがある。
- (11) 初校・第二校は著者にて行い、第三校以降は編集委員が行う。
- (12) 別刷については、著者には50部が贈呈される。50部を超える場合は実費を負担されたい。

2. 原稿の書き方

- (1) 章・節などの区分はポイント・システムによる。すなわち、章に相当する1・緒言などは中央に2行分をとり、節に相当する1・1実験方法などは左端に書き、つぎの行より本文を書くようにする。また、項や目に相当する(1)試料などは左端に書き、2字分あけて本文をつづける。A4判を縦に用い、横書きで上下左右に十分な余白を取り（余白にページ番号を記入）、1ページあたり25行程度の行間隔とする。
- (2) 図面は鮮明なものであること。刷上り図面の大きさは横幅でもって指定するものとするが、横は1段（65mm以内）または2段通し（140mm以内）のいずれかとなることを考慮されたい。原図は刷上り図面の少なくとも2倍に書かれたい。この際図面の縮尺を考慮して作図し、とくに図の文字の大きさについては十分に注意を払われたい。また、原図の左下隅に著者名、論文名、図番号などを必ず明記されたい。図面の画像データについては600dpi程度の解像度とする。
- (3) 単位は国際単位系（SI単位系）によることが望ましい。
- (4) 参考のため文献を記す場合には本文の肩に1) , 2)などを付し、論文末尾に「1) 著者, 誌名, 巻数, [号数], 頁数, (年度:西暦).」の形式で書き加えること。

例:

- 1) 大塚一雄, 宮城 宏: 日鉱誌, **87**, [100], 521-525, (1971).
- 2) M.R. Taylor, R. S. Fidler and R. W Smith: Metallurgical Trans., AIME., **2**, [7], 1793-1798, (1971).

以上

水曜会誌卒業年次幹事制について

水曜会では、下記のような付則にもとづき卒業年次幹事を委嘱しております。年次幹事には卒業の年次ごとに金属系、資源系より各1名の年次幹事を定め、各系同年次会員の連絡先の掌握や同年次会員を代表して水曜会運営へのご協力をお願いすることになります。年次幹事にご就任頂く会員の方々には、水曜会の活動をより充実したものとするため、何卒ご協力の程お願いいたします。

水曜会年次幹事に関する付則

(目 的)

第1条 水曜会の円滑な運営のため年次幹事を定め、水曜会会長は次の任務を依頼する。

1. 同年次会員の連絡先の掌握、
2. 同年次会員を代表して水曜会運営への協力

(定 員)

第2条 年次幹事を各卒業年次ごとに旧資源系（鉱山）1名、旧金属系（冶金）1名を定めるものとする。

(任 期)

第3条 任期は2年とし、重任は妨げないものとする。

(委 嘱)

第4条 年次幹事の選任は、同年次会員の推薦により会長が委嘱するものとする。

この付則は平成15年6月14日より施行する。

逝 去 会 員

水曜会誌24巻5号を発行してからご逝去の連絡を受けた方々です。
謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

平成24年8月27日	永園 充	元教官
平成24年9月7日	川口 行幸	昭23・冶
平成24年9月18日	砂田 英一	昭27・鉱
平成24年10月6日	大森 文夫	昭47・金
平成24年12月	三村 恵輔	昭28・冶
平成25年1月	柳谷 俊	昭45・資源
平成25年3月20日	児玉 惟孝	昭16(12)
平成24年8月13日	宮崎勢四郎	昭17・冶
平成25年2月16日	荒川 武二	昭20・冶
平成24年11月4日	下川 敬治	昭20・冶
平成22年12月	宮岡 正	昭20・冶
平成25年1月13日	野村 勲	昭21・冶
平成24年11月	大西 忠利	昭25・冶
平成24年11月10日	木村 治	昭26・鉱
平成24年1月12日	大辻 久男	昭27・冶
平成24年7月20日	山之内種彦	昭29・冶
平成25年1月26日	渡辺 洋一	昭29・冶
平成25年3月24日	西山 幸夫	昭30・冶
平成25年2月6日	小松 純治	昭33・鉱
平成24年11月17日	馬場 義雄	昭33・冶
平成24年7月30日	内村 誠	昭36・鉱
平成25年5月19日	松田 寿之	昭38・冶
平成24年10月15日	若林 勝	昭41・資源
平成24年4月1日	野津 能成	昭42・資源
不明	谷東 利昭	昭61・資源

教 室 報 告

教員人事

<旧資源系>

平成24年12月1日	Liang Yunfeng	助教に採用
平成25年3月31日	嶋本 敬介	助教 転出 (財)鉄道総合技術研究所
平成25年4月1日	小林 寛明	助教に採用

<旧金属系>

平成24年12月1日	佐川 尚	教授に昇任
平成25年3月1日	三宅 正男	准教授に昇任 エネルギー応用科学専攻・エネルギー材料学(材料プロセス科学)へ
平成25年4月1日	安田 秀幸	教授に採用
平成25年4月1日	野瀬嘉太郎	准教授に昇任 材料工学専攻・材料プロセス工学(ナノ構造学)へ
平成25年4月1日	豊田 智史	助教に採用
平成25年4月1日	畑田 直行	助教に採用

水曜会誌の原稿募集について

水曜会誌編集委員会

本委員会では、学術研究や技術開発の成果、操業報告、特定の課題や分野の解説・啓蒙・普及など、会員の皆様が関与されている様々な領域や分野についての研究・業務に関する原稿、あるいは皆様の近況、意見、展望など幅広い原稿を募集しております。

投稿原稿は、論文、報告、総説、講座、談話室、資料、各種記事（会員消息、会員の声、会員通信欄など）に分類されております。投稿方法につきましては投稿規定をご参照ください。

- (1) 論文：他の刊行物に未発表のもので、独創性をもつ著者の基礎研究または応用研究の成果、技術の開発改良などを内容とするものを対象としております。
- (2) 報告：現場の操業報告などに類するもので、学術的に価値があると認められるものを対象としております。
- (3) 総説：特定の問題について普遍的に広い視野から解説し、その推移を知るうえに役立つものを対象としております。
- (4) 講座：特定の問題について掘り下げて解説し、会員の啓蒙、再教育に役立つものを対象としております。
- (5) 資料：学問的あるいは技術的に価値のある内容を含み、会員の参考資料として役立つものを対象としております。
- (6) 談話室：会員の皆様の近況や展望など幅広い内容記事を紹介する「談話室」を設けております。「談話室」は、会員各位の意見・情報交換の場としてご利用頂くことを目的としたものです。次のようなものを対象としております。
 - 第一線で活躍中の会員の幅広い展望・随想
 - 各企業の研究所の紹介（特殊機器や意外な研究内容など）
 - 研究についてのトピックス（形式は問わない）
 - 国際会議や海外出張の紹介・こぼれ話
 - 種々の分野でご活躍の会員の特異な体験記事
 - 新教員の自己紹介や抱負など
 - 水曜会の活動における歴史的こぼれ話
- (7) 会員の声：会員の皆様の幅広い意見・提言を募集する「会員の声」を設けております。
- (8) 会員通信欄：水曜会大会返信葉書の通信欄を始め様々な形で寄せられておりますお便りを掲載致しております。
- (9) その他：(6)～(8)の何れかに区分させて頂くことになるとは思いますが、“同窓会誌”的な肩の凝らない気楽な記事（…の思い出、…の頃、等々）についても、“学会誌”としての体裁維持も念頭におきながら、積極的に掲載したいと存じます。

また、このほかに取り上げるべき企画や記事などご提案がございましたら編集委員会までお知らせ下さい。

次号の発刊に向け、常時、会員の皆様からの投稿をお待ち致しておりますので、奮ってご応募くださるようお願い致します。投稿を予定されて今回、間に合わなかった原稿につきましても、引き続きお待ちしておりますので、どうぞよろしくお願い致します。

なお、水曜会webサイト（<http://www.suiyokwai.jp>）の充実を目指し、水曜会誌バックナンバーのPDF掲載、記事のweb投稿の開始などを行なっています。今後ともどうぞ宜しくお願い申し上げます。

平成 25 年 度 水 曜 会 誌 編 集 委 員

委員長	小池克明		
幹事	後藤忠徳 (会誌)	黒川修 (広告)	
委員	平藤哲司	長谷川将克	大場史康
学外委員	伊藤俊秀	式森孝好	佐藤光司
	小山和也	新田耕司	八木俊介

平成25年10月25日	印刷	平成25年10月31日	発行
	編集兼 発行者	朝倉俊弘	
	印刷者	小林誠造	
		日本印刷出版株式会社	
	553-0006	大阪市福島区吉野1丁目2番7号	
		電話 大阪 (6441) 6594 (代)	
		FAX 大阪 (6443) 5815	
発行所	京都大学工学部	水曜会	
	606-8501	京都市左京区吉田本町	
		京都大学工学部物理系校舎内	
		電話 (075) 753-5930 (火・金曜日)	
	振替口座 京都 01090-8-26568	水曜会	
	銀行口座 みずほ銀行出町支店	普通 1242526	水曜会

Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL
ASSOCIATION
KYOTO

CONTENTS

Memorial Lecture in the Annual Meeting of Suiyokwai

Looking back upon exciting Kyoto University metallurgical curriculum which we learned, with special emphasis of comparisons to some of Universities in United States.	Shinji ONGA	703
Energy Supply and Economic Growth	Ryuzo YAMAMOTO	710

Forum

The work I experienced and following research task from now on	Hiroaki KOBAYASHI	717
Analysis of interfacial electronic states in MOSFET gate stack structures by synchrotron radiation photoemission spectroscopy	Satoshi TOYODA	722
Development of Proton Conducting Electrolytes by Low-Temperature Solution Synthesis	Naoyuki HATADA	727
Materials designs of organic molecular assemblies and nanostructured metal oxides for photovoltaic devices	Takashi SAGAWA	733
Application of Nano-Geosciences in Petroleum Engineering	Yunfeng LIANG	737

Current Studies in Laboratories		743
--	--	-----

Suiyokwai Information		767
------------------------------------	--	-----

Letter to Editor		786
-------------------------------	--	-----

Regulations		799
--------------------------	--	-----