郵政省告示　第159号
昭和42年２月28日　学術刊行物指定

ISSN 0371-408X

水曜會誌

第 24 巻　第 8 号

目　　次

退職記念講演
石油探鉱と物理探査技術の発展史 ……松岡　俊文 …… 927

大会記念講演
高効率太陽電池用の高品質 Si インゴット結晶の研究開発の現状と課題 ……中嶋　一雄 …… 939
総合博物館　平成26年度特別展『地の宝』を開催して：比企標本の紹介 ……下林　典正 …… 949

談　話　室
エジンバラを訪れて ……北田　敦 …… 961
革新二次電池は本当に革新的か？ ……松井　雅樹 …… 965

研究速報 …… 970

会　　報 …… 995

卒業者名簿 …… 1011

会　　則 …… 1025

平成 27 年 10 月 31 日 発行

京　都　大　学

水　　曜　　会



平成27年度　水曜会大会　記念写真（平成27年６月６日　京都大学　工学部物理系校舎にて）



平成27年度　水曜会大会　懇親会寄せ書

退職記念講演

石油探鉱と物理探査技術の発展史

松　岡　俊　文*

History of Oil Exploration and Geophysical Exploration

by Toshifumi MATSUOKA

1. は　じ　め　に

資源工学は，工学分野においても長い歴史と大変多くの基礎学問分野に支えられた総合科学である．本稿では，著者が専門とする石油工学，資源探査工学における技術の発展史を俯瞰し，著者が経験し学んで来た点を紹介すると共に，今後この分野において注力し技術開発が必要と思われる方向性に関して私見述べることにしたい．水曜会の編集担当者からは最終講義の内容でお願いしたいとの要望があったが，当日の話の後半部は，私と共同研究を進めてきたYunfeng Liang助教が既に水曜会誌に紹介記事[1]を発表しているのでそれを参考にして頂きたい．以下は当日の講演の前半部であり，今まで著者が別の所で発表してきた幾つかの拙稿に加筆修正を加えたものであることをお断りしておく[2,3]．

2. 石油鉱業史の概略

20世紀は石油の世紀と呼ばれることも多い．この時代を作り上げたのはアメリカ合衆国であり，石油の探鉱開発技術の変遷の特徴を知るにも，図１に示すような米国における石油生産量の変遷と比較すると解り易い．この技術史を基本的に規定しているのは，探鉱開発の対象となる油田鉱床の変遷によっていると考えられる．これまでの石油工業史は次のように大きく４つの期間に区分することが出来る．

黎　明　期

石油の存在と利用価値の高さが認識され，地下からの石油の採油が始まった時期（1850年頃）を，黎明期の始まりとする．

背斜構造探鉱開発期

石油を探して色々な場所を掘削してみて，石油は地下にある背斜構造の頂部に存在しているという概念を石油開発技術者が確信した時期．すなわち背斜説が確立宣言（White 1885）された時期をこの時代の始まりとする．この時期に石油鉱業の概念は確立され，またガソリンを利用した内燃機関が広く利用されるに至り，石油探鉱は益々活発になっていった．

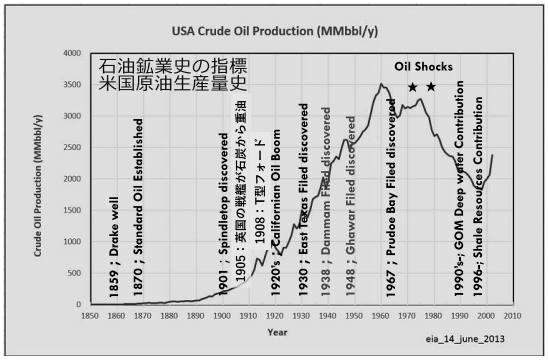
層位トラップ探鉱開発期

背斜構造の頂部以外の場所でも石油の存在が認識され，新しい石油鉱床として類型化された．この新しい石油鉱床は層位トラップと呼ばれ，地層の岩相変化や断層などの不連続面が地下での石油の流動を阻むシール機構として働き，原油が貯留されることが認識された時期．すなわち層序トラップの確立宣言（Levorsen 1941）をこの時代の始まりとする．現在利用されている多くの技術がこの時期に開発され，石油システムと呼ばれる概念を利用して石油探鉱はさらに進み，世界と米国における原油の生産量は指数関数的に増加していく．この現象は米国では1970年まで続いた（図１参照）．

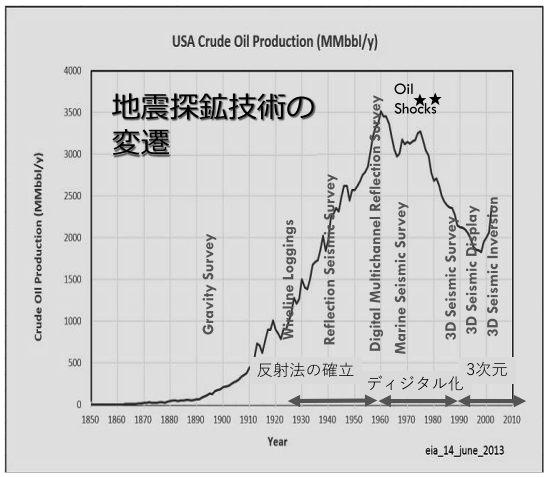
ポスト構造探鉱期

米国での原油生産量がピークを過ぎ，ピークオイル論として石油の有限論が広く世界に流布され，さらに2004年にサウジ・アラビアにある世界最大のGhawar油田の限界が公的に認識され，エネルギー資源の将来に対して多くの人々が関心を寄せた．さらに米国DOEが技術開発を援助してきた，非在来型油ガス資源開発技術がシェールガスとして実現し，具体的に市場に供給でき始めた時期（2007年）

*公益財団法人　深田地質研究所　副理事長



(a)アメリカ合衆国での原油生産量変遷を示す（生産量記録は DOE/eia のデータに基づく）．石油鉱業における探鉱理念の変遷に着目し，黎明期，背斜構造探鉱開発期，層位トラップ探鉱開発期，ポスト構造探鉱期に分けた．1970年に生産量のピークが実現した．この直前まで生産量の増加傾向は顕著であった．



(b)物理探査法の技術開発史を米国の原油生産量変遷と関係づけた．これらは，反射法の確立，ディジタル化の時代，３次元調査の確立と大きく３つに区分できる．

図１

をこの新しい時代の始まりとする．これまでの石油探鉱の指導原理であった石油システムと言う概念に対する見直しと，それに変わる新理論の構築が現在求められている．

上記の時代区分を見てみると，「黎明期」は約35年間続き，「背斜構造探鉱開発期」は約60年間，「層位トラップ探鉱開発期」も約60年間続いたことがわかる．つい最近幕を開けた新しい「ポスト構造探鉱期」がこれから何年間続くかは予測困難であるが，石油鉱床に対する全く新しい概念の提案であり，この時代も今後数十年間は継続されると考えられる．現在世界の石油と天然ガスの需要と生産量がまだまだ増加していることは事実であり，これからも化石燃料はエネルギー資源として一定の役割を担っていくとは間違いない．ピークオイル論が石油探鉱に与えた影響は，石油が有限資源であるという再確認と，他のエネルギー資源との価格競争に打ち勝てる新しい炭化水素資源に対する採油技術の確立を押し進めた点にある．以下ではこれらの時代区分分けに至った理由と，その間の技術開発の変遷を見ていくことにする．

3. 黎 明 期

石油の商業生産は，1850年代のアメリカ合衆国東部の銀行家たちによって始められた．当時，捕鯨基地であった Nantucket 島（Massachusetts 州）に近い New Hampshire 州の銀行家たちは，鯨の過捕獲によりその個体数が激減し，鯨油灯油の枯渇が近いことに気づき，代替灯油資源として石油が使えるか検討を始めた．そして彼らは，石油の大量生産の可能性を追求し，その結果1859年に Pennsylvania 州西北部，Titusville の南東 Oil Creek で，これら銀行家の支援の下で Drake “大佐”（実際には軍人ではなく，“大佐”という肩書は銀行家たちが，Drake が動き易いように僭称させたものである）による石油掘削のための試掘が行われた．この試掘井はDrake井と呼ばれるものであり，近代石油鉱業の口火を切った成功とされている．

この試掘位置の選択の根拠が何であったかは事実上不明である．原油徴候が近傍の川沿いに多数認められることから，この徴候を基に試掘を決めたと考えられる．他方，種々の鉱産資源調査を実施していたカナダやアメリカ合衆国の地質調査所の技官たちによって，1840年代から，石油の地表産状（地表徴候）についての観察と報告がなされていた．Drake たちが背斜構造の意義を知っていたと考えてもおかしくはない．これらの観察を帰納的な法則と考えて，「石油鉱床の形成の成否を知るためには，まず背斜構造の存否を認識すべきである」と考えることは無理がない．この Drake 井以後，急速に多数の石油坑井が掘削され，アパラチア西部での石油生産が進んだ．生産された原油は川伝いにさらに北部の Corry の既存の製油所に輸送され，灯油が精製され広く販売された．

この時代，地表からの地下状況の推定法は，地層の厚さ，地層の地表での幾何学的形状を参考にするものであった．すなわち，①地表での観察から地下を遠隔的に評価すること，②幾何学的形状を把握することの２点がこの時期での主目的であった．地表地質調査によって地表付近の地層の褶曲構造を把握し，これに対

して図学を利用して地下のより深い場所まで外挿する幾何学的な方法が中心であった．このため地層の厚さの仮定（一定とする，あるいは一定の変化率を与えるなど），地層の変形の様式の仮定（同心褶曲，平行褶曲，断層面の形状，地層の水平方向の長さ，あるいは変形方向での断面積の保存仮定など）が設定された．無論これらの仮定に結果は大きく左右され，経験と勘に頼る山師が闊歩した時代である．

4．背斜構造探鉱開発期

19世紀後半での背斜構造に対する探鉱の結果，背斜構造説は石油探鉱理念として明確に確立されるに至った[4]．背斜構造の認定が油田の発見に直結しうる以上，背斜構造をまず見出すことが探鉱作業での鍵となる重要なこととなった．そのためには，山地・丘陵地では前述したように地表地質調査と図学を組み合わせた方法論が，背斜構造を見出すには大変有効であり，新規油田の探鉱作業の作業指針となっていった．しかしながらこの方法論は，平原部，平野部では，全く無力に近い．その結果，地表での観測に基づき，地下の地層の構造などを推定できる方法論として，物理探査が提案されるに至った．むろんこの手法は，山地・丘陵地での深部構造が浅層の構造とは異なる場合にも有効な方法となり得る．

平原部，平野部での探査方法としてまず利用されたのは重力探査法である．18世紀最後期から行われてきた重力値の観測結果に対して，地殻を構成する岩石の密度分布モデルを組み合わせることで，地下構造の推定法が提案された．この手法はアメリカ南部の平地に存在する岩塩ドームに対する探鉱では有力な方法となったが，モデルの精度限界によって，試掘計画での坑井深度の決定などでは限界があった．1920年代に入り，地震学と弾性波動論の進歩によって，新しい石油探鉱の方法論として屈折法地震探査が導入され，浅部構造の探査に用いられた．しかしながらこの方法では地下深部の探査において限界があった．1930年代になり，地下から反射してくる地震波動を利用する反射法地震探査が試みられ，平原部での石油鉱床発見に結びついた．むろんこの時代の観測機器はすべてアナログ式であり，一カ所での計測のために図2のような大掛かりな作業が必要とされていた．彼らは「doodlebugger」とも呼ばれ，観測機器を積んだトラックで現場を移動し，感光紙の上に振動を書き付けている人種と見られていた．このように石油の探鉱開発において最も有用で広範囲に利用されることになる反射法地震探査は，米国中西部の石油鉱業の地域で，1930年代に産声を上げることになった．その後，この技術体系は独自の技術的な発展を伴いながら，現在に至っている．



図2　1930年代の反射法黎明期においては，データ収録装置を持ち運ぶために多くに人力を必要とした．

反射法地震探査の原理が提案され，実際にその威力が認識された後は，作業効率と精度向上を狙って，一カ所での発震点に対する受振器数を増加させたり，足し合わせの効果を狙ってデータの重合によるランダムノイズの除去が遂行されるようになった[5]．このためには多数の受振器により記録の規格の安定，振幅の調整など，発震と受振での記録機器を統括する機器の開発が必須であった．発震技術，電気工学などの発展がこれを支えた．

この反射法地震探査の進歩は，背斜説による石油鉱床探査の広範囲での実現を大きく推進させた技術である．この調査法の成功は，背斜説のみならず，構造トラップという地下地質構造を形成主因とする石油鉱床の類型全体の探鉱方法として，確立されたものとなった．背斜説を起点として，断層トラップなどを含む構造トラップ型の鉱床探査へと一般化され，地下の地質構造調査において反射法地震探査による情報は有効に機能してきた．しかしながらこの時代，石油の探鉱を推し進めた基本となる考えは，地質構造の把握が目的であり，なぜそこに石油があるかといった油田鉱床の成立に関する理論は確立されていなかった．このため，背斜構造を掘削したにも関わらず，石油が見つからない理由が明確には説明出来なかった．

5．層位トラップ探鉱開発期

背斜構造探鉱開発期において確立した背斜説は油田の発見に大きな寄与をしたが，発見された石油鉱床においては背斜説から逸脱した類型がまれに見られることも分かってきた．すなわち背斜説に従って探鉱を進めているにも関わらず，結果として層位トラップ型の鉱床も発見されていった．層位トラップ型の鉱床とは，非構造性トラップの総称と定義され，貯留岩の岩相の側方変化または不連続により形成されたトラップといえる．砂岩層が傾斜の上方に向かって尖滅することで油田が形成される尖滅トラップなどがこの代表例であ

る．しかしながら1920年代までの層位トラップ鉱床の発見は，意図的な層位トラップ型の鉱床に対する探鉱の結果であったとは考えにくい．

このような状況の中で，1930年代以後，Levorsenは層位トラップ類型の油ガス田を選別し検討した．そして1940年4月にアメリカ石油地質家協会主催によりシカゴでシンポジウムを開催し，翌年，その成果を特別号として出版した[6]．その後1960年代までの陸上での不整合トラップ，チャネル砂層トラップ，礁トラップ（構造高所を形成し易く，構造トラップと同様に狙えることが多い）などの原油を貯留する層位トラップの整理が層序学，堆積学の進歩を背景に進んだ．しかしながら1960年代までは依然，構造トラップが探鉱目標となっており，1960年代までの層位トラップの発見は構造トラップ探鉱の随伴結果であり，偶然の幸運（serendipity）であったと考えるべきであろう．また初期の発見は，一種のランダム試掘の結果と思われ，地震探査法の導入期（1920年代後半－1930年代）以後，層位トラップの発見には地震探査法の効果は1960年代までは明瞭には表れていない．

このような状況を大きく変えたのは，反射法物理探査技術の1960年代に生じた革命的な技術改革であったと言える．層位トラップ探鉱開発期を語るにおいては，反射法の技術革新を抜きにしては語れないので，以下において，この技術革新の変遷を振り返り，そしてこれらの技術の上に立った現代の石油探鉱技術について検討を進めたい．

6. 1930年代：創生期の反射法地震探査

1930年代の弾性波探査の技術が描く世界は，一言で言えば「走時データ」が描き出す地下世界であった．波動を観測すると，波が到達した時間と，波の振幅に関する情報が得られる．このとき，時刻ゼロに発生した波が，観測点にまで到達する時間を物理探査では「走時」と定義する．屈折法では屈折波に対する走時を利用し，反射法においても，基本は反射波の走時を利用する探査手法であった．一方，振幅に対しては，この情報を積極的に利用する方法の技術開発には，まだまだ時間が必要であった．

このように弾性波探査では，観測されたデータの中から利用する波，例えば屈折波か，あるいは反射波かを選び出すことが最初に必要になってくる．屈折波は震源からある距離だけ離れた観測点においては，特殊な事例を除き，時間的に最初に観測される波なので，記録された最初の波の到達時間を，屈折波の走時として読み取ることとなる．一方，反射法では，同じ反射面からの反射波群を各観測点で記録から選び出して，その走時を人が読み取る必要があった（図3）[7]．

歴史的にみて，早期に屈折法が広く利用されるに至ったのは，当時のデータ取得機器を用いて取得されたデータに対して，屈折法では走時読取を含め，機械的かつ初等幾何学的に作業を進めることが出来た為と考えられる．当時すでに地震波動に関する理論は確立しており，この理論を用いることで走時が計測されると，地下の屈折境界面の深度を推定することが可能となる．反射法も同様であり，走時のデータがあれば地下の地層構造を推定することができた．これらの技術は米国において，油田開発ブーム（オクラホマ・カンサツ，カリフォルニアなど）により急速に利用者を拡大し，油田開発に大いに寄与することとなった．

一方この時期，我が国は石油を求めて第二次世界大戦中に，多くの民間の石油探鉱技術者を南アジアに送り込み油田開発を進めようとした．特にインドネシアではスマトラ島を中心に油田地域に技術者を送り込んだ．この地域では，当時すでにインドネシアの国営石油会社NPPM社（Shell石油の子会社）によって物理探査データも取得されており，これらのデータを基に試掘を行い，日本人技術者はインドネシア最大の油田であるミナス油田を発見した．しかしながら戦争の混

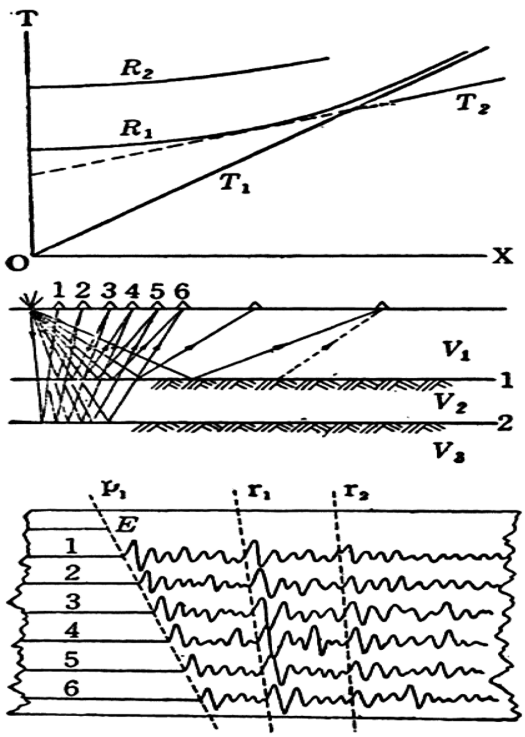


図3 反射波は初動とならないので，まず波を反射波と同定し，それらの走時を読み取る必要が出てくるが，これは実際には困難な作業であった．

乱期，生産までには至らず，終戦後1950年代に入り米国カルテックス社により作業が再開され，1954年にミナス油田の生産は開始された．

7．1960年代：反射法における技術革命

工学分野の技術的な発展は，理論自体の進化と同時にデータ取得システムの発展が，あたかも車の両輪となって進められていく．理論ばかりが先行しても，理論に対応するデータ取得技術がないと，理論は宝の持ち腐れとなる．ここでは，1960年代に起こった反射法の技術革命について検討する．

半導体の発明によって引き起こされた1960年代のディジタル革命は，物理探査においても，大きな変革を次々と生み出していくこととなる．まず現場での計測機器の様相を大きく変えた．さらに取得されるデータが，大量にディジタルで取得され始めた状況は，解析の手法において大きな変革を引き起こした．

1930年代における反射法は，地下の反射面は一つ，あるいはせいぜい数枚の反射面と仮定し，そこから反射された波が観測されていると考えて，各反射面に対応する走時を読み取った．そして読み取られた走時に適合する地下深度を，最小二乗法的に決定する方法論である．ただし現在では，このような手法はほとんど利用されていない．その理由は，このような過程を経る解析法よりも簡便で，より精度の高い結果が得られる方法が提案されたためである．この革命を引き起こしたのが，1956年に Maynes によって特許が取得された共通反射点重合法（CDP 重合法）の考えであり，その考えは以下のようなものである[8]．

図３の観測データに対して，各トレースを少しずつずらして足しあわせて見ると，もしもずらした量が時間軸上で適切であれば，反射波は重なり合って，振幅が大きくなり，ずらした量が適切でないと反射波は重なり合わず，反射波の振幅値は大きくならない．さらに震源と観測点の距離が判っているため，各トレースに対する最適なずれの量は地下の速度構造に依存することとなり，最適な重合を生み出す時間的なずれの量（NMO 補正量）を決める事は，実は地下での伝播速度を決めることに対応している．これが NMO 補正法を取り込んだ，CDP 重合法のアイデアである．

計測機器のディジタル革命を受けて1970年代は，シャノンの情報理論，時系列解析理論を最大限取り込んで，フィルタリング処理やデコンボリューション処理のようなデータ処理において技術革新が大きく進んだ．その結果，1980年代に入り，精密で大量の反射法地震探査データが蓄積され，地質学，特に堆積学という分野に大変大きな影響を与え，新しい学問体系である「地震層序学」が作り上げられていく[9]．

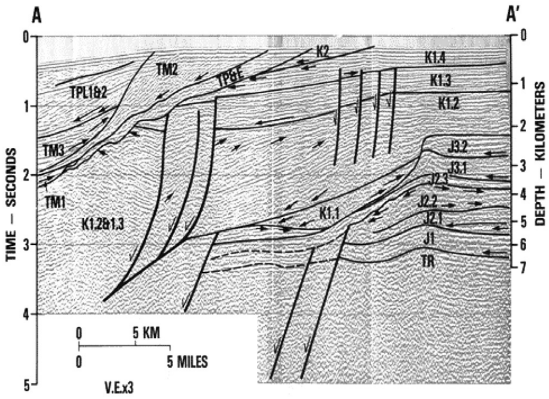
油田とは，地下に堆積された有機物が高温と高圧の下で，地質学的な長い時間の間に分解され，移動し，そして貯留層に集積した場所である．このため背斜構造に対して石油の集積が起こっているかは，調査地域の地史を正しく読み解かないと，油田の成立の成否の予測は困難である．堆積盆地における地史を紐解くには，まず堆積物はどこから供給され，どのような環境で堆積したか，と言うところから説き起こす必要がある．その後，テクトニクスによって褶曲や断層が形成されていく．地史の再現には，堆積環境の同定と，その後の力学的な環境下での地層の変形の議論が必要となる．この前半の部分を議論する学問が広義の層序学であり，後半が構造地質学である．

1980年代以前の物理探査法は，現在の構造形態を解析する構造地質学において大変有用と考えられた．その理由は，反射法断面図を作ってみると，断層構造や褶曲構造等が容易に認識できた為である．この状況に革命を起こしたのが，正確で詳細な大量の，長距離測線の反射法断面図の集積である．

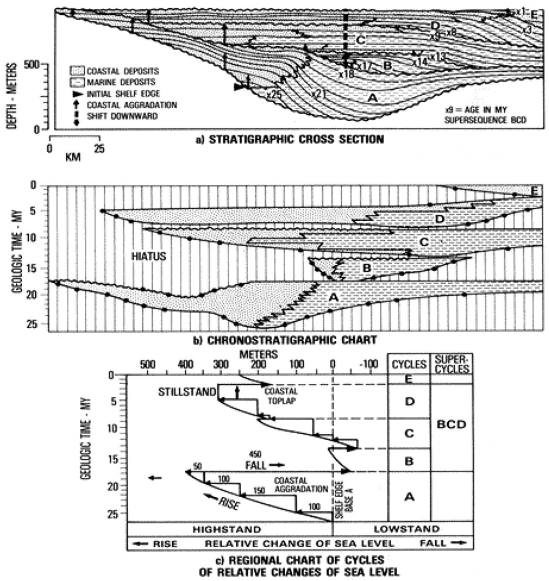
反射法におけるディジタル革命の結果，物理探査技術者は，断層や褶曲と言った大きな構造変化を表す反射断面図の特徴以外に，断面図に存在する無数とも言える多くの反射ホライズンの一つ一つに着目し，それぞれのホライズンの地質学的な意味を考え始めた．それ以前のデータの質においては，このような詳細な議論をすることは一般的に無意味と見なされていた．

とりわけ，当時世界中の堆積盆地の反射法データを持っていたエクソン石油の研究所の技術者達は，北米大陸全体の層序を設定するための境界層序学[10]の考え方を利用した．反射ホライゾンが別のホライゾンに接近，接触によって途切れる現象（termination）に着目し，反射断面図から，反射マーカーあるいはその集団の特徴を形態分類し，その場所における堆積環境に結び付け，堆積環境を再現する方法（地震層序学）を提案した（図 4 -a）．そして，これがその後10年間にわたる議論によって改善され，1987年，シークェンス層序学に結実した[11]．

またこれはエクソン社だけではなく，従来とは比較にならないほど分解能と SN 比が向上した反射地震断面図に対して，多くの石油探鉱会社や大学で，ほぼ同時多発的に，一つ一つの反射ホライゾンの層序学・堆積学上の意味に着目する地震層序学の技術的開発が進んで行った．その結果，反射法は構造地質学者から堆積学者へと新しい利用者を増やし，現在では堆積盆規模での堆積学的な検討においても物理探査は必須の道具となっている．これが1960年代から1980年代に反射



(a)地震層序学とは，各ホライズンの反射ホライゾンが別のホライゾンに接近，接触によって途切れる現象に着目し，反射断面図から，反射マーカーの特徴を形態分類し，その場所における堆積環境に結び付け，堆積環境を再現する方法.



(b)Wheeler-Diagram の例. 地震層序学では，ここに示すように，縦軸が深度軸である反射断面図から，縦軸を地質年代とする時間層序図を作る事が可能となった.

図4 地震層序学の初期での層序単元の解釈の仕方を示す図（Mitchum *et al*., 1977a）

法とともに層序学で起きた科学革命とされる.

科学革命にはパラダイムシフトが必要になるが，物理探査の観点からの最も大きなパラダイムシフトは，堆積盆地で取得されたデータに対する反射ホライゾンの地質学的な解釈である．物理探査の教科書では，反射面は音響インピーダンスの違いが作り出す境界面と定義されている．そのため通常はこの境界面は，岩層の違いを表す境界と解釈されて来た．岩石物理学の教えるところによると，砂岩と頁岩の速度と密度は異なっている為に，この2種類の岩層が接する場所では，音響インピーダンスが異なり，反射を作り出すと言う論理である．実はこの単純な論理をそのまま教科書通り受け入れると，地震層序学の形成はなかった.

地震層序学の形成には，反射法地震探査の断面で見られる反射ホライズンは，ある条件下では「地質学的な等時代面である」という（新しい）パラダイムの導入が必要であった．エクソン石油の当時研究所の主席物理探査技師であった Mitchum[12] はアフリカ沖，メキシコ湾などにおける長距離測線のデータ取得と，ボーリング調査を基に，反射面は等時代面として取り扱ってもよいと言う，パラダイムシフトを提案した．これが許されるという条件の下で，地震層序学は図4-b（Wheeler-Diagram）に示すように，縦軸が深度軸である反射断面図から，縦軸を地質年代とする時間層序図を作る事が可能となった.

8. 1990年代：三次元物理探査の登場

1930年代に提案された反射法は，1960年代にディジタル革命が起こり，観測システムと解析手法が一新され，石油探鉱の世界で中心的な技術となり，さらに地震層序学と言う学問分野を作り上げた．そして反射法における次の技術革命は1990年代に起こった.

物理探査に取って1990年代は「三次元探査」の革命が吹き荒れた時代である．この革命も，新しいデータ取得法の技術開発から始まった．海洋の物理探査において複数の受振ストリーマーを，一定間隔に平行配置し，長方形の受振領域を作り，各受振点の位置測量も可能なトーイング技術が開発された．この技術によって地下に対する情報量と，情報の質がさらに向上した．そして，この技術革命は前述のディジタル革命と同様に，全く新しい物理探査の利用者群を生み出していく.

三次元地震探査記録の解像度の向上によって，より直接的に特定の層序単元の三次元的形状が描出できるようになり，砂岩体の形状，炭酸塩岩体の形状，さらにインバージョン処理による岩体の物性把握によって，堆積環境を越えた古地理の復元が可能となっている．併行して，構造変形の過程を古地形と結合させる試行もされてきている[13]．この新しい学問分野は「地震地形学（Seismic Geomorphology）」と呼ばれ，堆積学の一つの新しい学問分野に成長した.

また，近年石油業界で開発された技術に，水平掘削技術がある．現在では約 10 Km にも及ぶ水平区間を数メートルの誤差で，目的の地層を外れることなく掘り進むことが可能となった．これが実現できたのは，

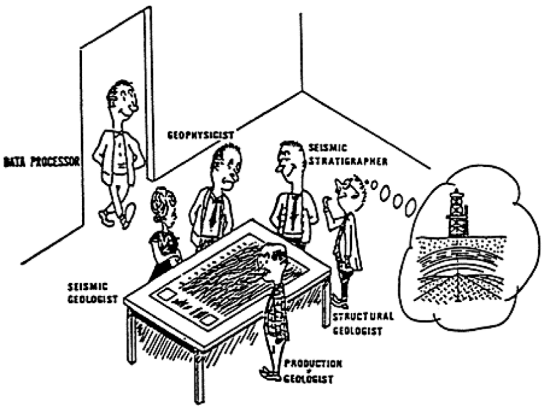
三次元物理探査データの存在がある．高精度の三次元物理探査データを利用することで，始めてこのような掘削計画が作成可能となった．さらに実時間での掘削状況を三次元可視化システムで表示することで，掘削誤差を最小に出来るようになった．この水平掘削技術は，現在北米を中心に巻き起こっているシェールガス革命の主役である．

一方，1980年代から2000年代初頭までの石油業界は，石油探鉱開発会社からサービス会社も含め企業買収と統合（M&A）の時代であり，それまで大手と考えられていた石油企業までもが，次々と買収されて行く時代であった．この時代，多くの企業はスピード経営を志向し，油田の探鉱から開発と生産までの時間短縮を技術者に要求した．これは，ピークオイル論を背景とした，投資資金の回収を急ぐ時代要求でもあった．このような状況の中で，三次元物理探査の結果は，トップマネージャーにとってもなじみやすい地下の表現法であり，三次元可視化された地下イメージを技術者群と一緒に見ながら，投資の決断を行うようになって来た．彼らも掘削技術者と同様に新しい三次元物理探査の利用者になった．

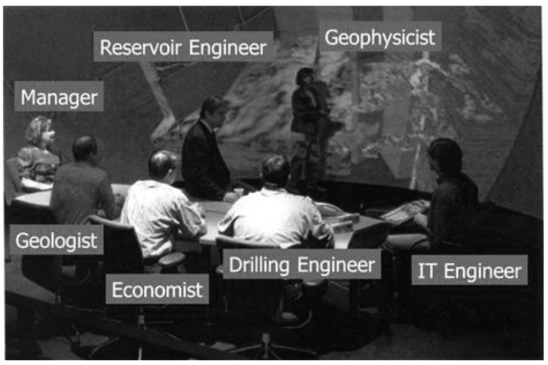
図５-a[14]に1960年代の物理探査が提供する地下情報を利用する技術者が，模式的に示されている．彼らは地質学と地球物理学の専門家であり，技術の進化が専門を細分し，各々の領域で技術者集団が形成され，彼らが物理探査の利用者であった．また各石油会社には，細分化されたこれらの専門技術者が存在していた様子が見て取れる．一方，図５-b は1990年代に起きた三次元革命後の地下情報に対する状況である．

三次元調査手法の革命はデータ取得分野から起こった探査法自体に対する大きな技術開発であったが，一方この時期の反射法における理論的な進化は，イメージング技術（マイグレーション処理）の開発とその常用化である．地表で作られた弾性波は地下を四方八方に伝播し，反射境界で反射され，再び地表に戻ってくる．地下での弾性波の波線経路は速度構造によって決まるため，観測点の真下からの反射波の観測を望んでも，水平多層構造を除いて，これが実現されることは無い．即ち観測された反射波は地下のどの場所からの反射であるか，不明である．しかしながら通常は，地下は大局的には水平多層構造であると仮定して，CDP の点の真下にマッピングする．無論これは地下の正しい姿を映し出してはいない．

この問題の解決の為に，マイグレーション処理と呼ばれる処理が必要になる．このため，1980年代から2000年代にかけては，多くの処理手法が提案され，時間マイグレーション処理は通常に実施される処理になった．最終的な地下の正しいイメージング処理には，三次元重合前深度マイグレーション処理（いわゆる PSDM; Pre-Stack Depth Migration）が必要になるが，まだまだ処理時間が長くコストが高いために，通常の処理では，ここまで実施されるのは一般的ではない．さらにこの処理は，処理担当者によって最終結果が大きく変わることも知られている．これは，この新しい技術の適用には，深く広範な「知識」と高い「構成力・応用力」が必要であると言える．



(a) 1960年代の物理探査が提供する地下情報を利用する技術者群（Tucker and Yorston, (1973)）.



(b) 1990年代に起きた三次元革命後の地下情報に対する利用者.

図５

マイグレーション処理が示すように，反射法の最大の限界は，地下調査で利用する弾性波に対して，調査ターゲットまでの伝播経路を，技術者がコントロールすることが出来ない点である．調査ターゲットを絞り込んでも，その点での観測に必要十分な弾性波を，技術者の思い通りにその場所まで送り込めないという技術的限界である．現在，この限界が解決される目処は無いが，おそらく将来の大きな技術革命の一つになって来るであろう．

9. 石油探鉱業界と物理探査コントラクター業界の変遷史

さてここで，石油開発のために必要な物理探査を担っている物理探査コントラクター業界の歴史について簡単に触れておく．この業界は1930年代石油会社が必要とする技術の提供集団として発足し，米国内の多くの油田の発見に寄与すると同時に，ベネズエラ国のマラカイボ湖での石油探鉱などに大きな足跡を残している．1960年代にディジタル革命が起こり，ディジタル探鉱機が制作されたが，この探鉱機はGSI（Geophysical Service Inco.）と呼ばれる米国の老舗物理探査コントラクター（1930年に設立）が初めて作成し，世界を風靡した．また具体的にこの探鉱機を製造したのは半導体メーカーであるTI（Texas Instruments, Inc.）であった．TIはGSIの子会社として発足した企業である．GSIは当時のディジタル革命の牽引者として事業を大きく拡大し，同時に物理探査技術を大きく変えて行った．

この時，ディジタル処理の技術開発を担ったのは，計算機に対して抵抗感が少ない若い技術者群であった．彼らは，この革命期に乗り遅れないように新しい会社を次々と興した．新興コントラクターは急速に成長し，自社で物理探査船を保有し，1960年代から1990年代に掛けて多くの新興コントラクターが世界で活躍した．当時の米国では，多くの若い技術者群が活躍する，大変活気に満ちた時代であった．

また，世界の石油メジャーは競って最新の大型計算機を導入した．このため石油業界は計算機開発の強力な牽引者となり，軍事産業を除いて，ベクトル計算機や並列計算機の最初の顧客は石油会社であった．こうして二次元調査の反射法処理技術は1980年代にはほとんど成熟し，関連業界も1980年代には最盛期を迎えることとなる．

しかしながら1980年代半ばから始まる石油業界のM&Aは，このコントラクター業界に大きな変化を生むことになる．一時は世界で最大のコントラクターとも言われたGSIは，1988年にハリバートン社に買収され，最終的には1998年にSchlumberger社の傘下に入ったWestern Geco社にマージされてしまう．その他，新興のコントラクター群は買収と合併を繰り返し，当時のコントラクターの多くは，現在もはや見当たらない．さらに，データ処理コストの暴落が起こった．単純化して言えば，調査毎に創意工夫を必要とした技術が，技術の成熟によって規準化され，機器面も併せて陳腐化したことにより，画一的かつ定型的技術として廉価になったと言うことである．その結果，技術開発を担ってきた多くの企業群は，技術が基準化・標準化されるに従って，業界が寡占化されていった．

この様に反射法地震探査における技術史（工学史）を振り返って見ると，以下のようなことが分かる．一つの技術が提案され成熟すると，技術の規準化と画一化が進み，新規の技術開発が停滞し始める．そして一定の時間を経過した後，この状況を打ち破るように，全く新しい方法論がデータ取得分野で提案され，それらのデータを充分活用できる新技術体系が同時多発的に構築され，自己増殖し，そしてこれらの結果を活用する為に必要となる新しい学問分野を生み出しながら，今までとは異なった新規の利用者群を獲得していくという歴史である．この変革の時期は，新しく開発された技術は新しい付加価値を持っているため，新旧両者の利用者の評価は高い．しかしながら再び技術が成熟し，一般化され規準化が進みルーチン化されていく中で，技術に対する評価は相対的に低下し，陳腐化していく．これは通常の技術がたどる歴史でもあるが，反射法物理探査技術も，同様な歴史をたどったことが分かる．

そして，もしもこの歴史が繰り返されるのであれば，物理探査では，1990年から30年を経た2020年代は，新しい物理探査像と，その技術に対する新しい需要が見えてくるべき時期になるだろう．時代を変革するイノベーターとは，これらの兆候をいち早く見つけ出す直感とも言うべき能力を持つ者であろう．

10. 層位トラップと石油システム

1960年代後期から実施された海上地震探査において収録された長距離（長い場合は数百km）測線記録は，堆積盆を横断しその全容を明らかにした．また，深海掘削から得られた連続性の高い層序記録は，地震探査断面と組み合わされ，堆積盆の解析の精度を著しく向上させた．多くの場合，海洋の堆積盆は変形度が相対的に陸上堆積盆より低く，堆積盆の地史変遷を解読し易い．海洋石油開発の進展は海上データの集積の充実とともに解析方法を進化させた．このような堆積盆の把握精度の向上は，石油の生成・移動・集積という石油鉱床形成論での理論の形成へと向かい，「石油システム」と呼ばれる概念を確立した．

層位トラップはこのような石油探鉱での理念的・方法論的進歩によって，一定の条件が整えば試行され，成功事例も出現した．現時点での層位トラップ探鉱の基本的な評価基準は以下のようなものと考える：

① 対象とする地域の石油システムの存在が確定されていること．この点の肯定要件は，堆積盆の規模，堆積盆の構造上位側での油ガス田の成立，高い根源

岩能力を持つ層が発達した十分な規模の大きなキッチン領域の確定，生成された石油の蓋然性の高い移動経路（migration-fairway）の認定，その移動経路上での層位トラップの認定である．

② 層位トラップの認定には，貯留層の形状（構造上位に向かっての尖滅ないし削剥不整合による消滅），想定される貯留層の層序上位あるいは見掛け上位の層のシール能力の確定，構造上位に向かってのシールの確定，層序下位あるいは見掛け下位の層のシール能力の確定が必要である．層序下位あるいは見掛け下位の層のシール能力の確定という要件が極めて重要であるにも拘らず，上位方向・水平方向のシール能力評価のみを重視する傾向があり，軽視ないし，見落とされ易い（Shell 社は，この点に特に厳格である）．想定する貯留層の下位層の岩相について，その水平方向の変化を含め，丹念に評価する必要があり，これが層位トラップ探鉱の鍵となる重要な点であることを強調したい．

Levorsen の編集した1941年出版の AAPG Special Publication “Stratigraphic type oil fields” と1990年, 1991年，1992年出版の AAPG Treatise Stratigraphic Oil and Gas Fields（Beaumont and Foster, 1990; Foster and Beaumont, 1991, 1992）に掲載された油ガス田の発見年のリストを参考にすると，不整合トラップの典型例とされる East-Texas 油田発見年である1931年前後で著しい層位トラップ型油田の発見数の差異は認められない．また，地震探査法の導入期（1920年代後半－1930年代）以後，このタイプの油田発見に地震探査法の効果は明瞭には表れていない. 1960年代までは依然，構造トラップが探鉱目標となっていたことが分かる．

しかしながら，1977年での多数の層位トラップ鉱床の発見は，地下地質構造解析，堆積学の進歩の効果，地震探査法のディジタル化による収録・記録処理の進歩の効果は記録の質，解釈方法に現れ，層位トラップ鉱床発見に発揮されたと言える．この時期はちょうど地震探査層序法（seismic stratigraphy）が適用されていく時期でもあった．新たな層序学的方法により，石油探鉱を進め層序トラップ探鉱を成功させた事例として，メキシコ湾岸北岸部での下部 Tuscaloosa 砂岩層[15]，Colorado 州東部 Denver Basin での Albian “J” 砂岩層[16]，カナダの Alberta 州での Cardium 砂層の探鉱を挙げておく[17]．いずれも1970年代後半から1980年代中庸での事例であり，場所はその当時既に探鉱は過熟成であると思われていた地域であった．今後，Seismic geomorphology と解釈結果の表示法を三次元化することで，それぞれの油ガス田の既開発地域において，これまで見落としてきた層位トラッププレイを発見するように努力することには価値があろう．

11．ポスト構造探鉱期

新しい化石燃料資源としてシェールガスが，それまでの長い技術開発の結果として，2007年に米国において本格的に市場に供給され始めたことは，一つの大きなエポックと言える．シェールガスに対する探鉱開発と，在来型の石油資源に対する探鉱開発との最も大きな違いは，試掘位置の決め方にある．

20世紀の石油探鉱技術とその現実化のための作業の効率的な実行，さらに経済性の保証のための技術的戦略の到達点として，石油システムと呼ばれる概念が出来たことは前述した．この概念を基礎とする探鉱開発の戦略とは，まず石油探鉱活動を行う対象として，ある堆積盆を選定し，その堆積盆において，石油を生成したと考える領域（部位，深度，温度・圧力環境）を設定する．この石油生成領域（「キッチン」と呼ぶことが一般）において生成された石油が，地下水と比較して比重が小さいために浮力を受けて，構造上位（重力が作用する方向の反対方向）の集積領域に水理学的に連続した経路を通り，移動する．この経路は少なくとも上位がシール層によって水理学的に封鎖されている必要がある．このシール層は集積領域まで連続して発達し，断層などによる経路層のズレがあっても，封塞機構を維持し，集積場で垂直的にかつ水平的に閉じた構造トラップを形成する．あるいは水平方向・下位方向にもシール機能を発揮する機構があって，断層トラップ，層位トラップなどとして，集積する場合もある．

一方で，根源岩で生成された原油･天然ガスの中で，在来型の石油鉱床には集積する量は数 % という意見もある．これは，逆に見ると根源岩ないしその直近の領域には根源岩で生成された原油・天然ガスの90パーセント以上が存在している可能性を示唆している．すなわち，在来型の天然ガス鉱床の場合と比較して，シェールガスの多くは，この生成場から集積場への天然ガスの移動効率が極めて不良で，多くの生成天然ガスがその根源岩あるいはその直近の泥質相に残留している場合に，シェールガスを含む貯留層が形成されていると考えられる．したがって，シェールガス探鉱では，ターゲットとなる貯留層が，胚胎される天然ガスを生成した地層（根源岩層）自体となる．このため在来型の集油ガスと異なり，特定の限定された領域に集中して産するような在来型油ガス田のような産状をシェールガスはとらない. 極論すると，天然ガスのキッチン領域とその構造上位の近傍全体がシェールガスに対する探鉱場となる．そのキッチンにおいて有機物の濃集度が相対的に高い領域を特定し，その中で天然ガ

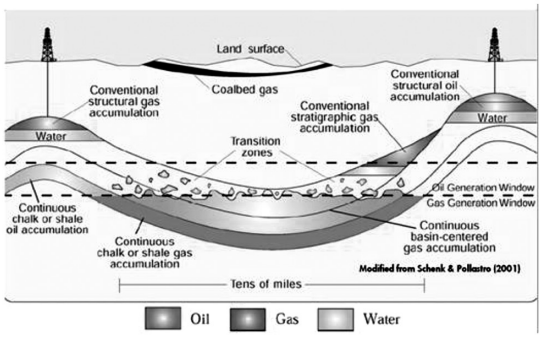


図6 在来型の石油は，石油システムの概念で説明されており，有機物が熟成後，地下を移動して背斜構造頂部に集積したと考えられてきた．シェールガスは熟成後も母岩にとどまっている石油と考えられており，今までの石油鉱床成立理論は使えない（根源岩が貯留岩となっている）．

スが生成される層と領域を選定することがシェールガス探鉱の第一の本質となる（図6）．

さらに，シェールガスと在来型の石油資源探鉱開発との大きな違いは，シェールガスの生産層の岩相は泥質であることである．このため，この層の浸透率が極めて低く，通常の天然ガス生産井の仕様で，生産井の仕上げをした場合，1生産井あたりの生産レートが小さいことである．その浸透率はナノダーシー（10^{-9}ダーシー）以下であることが一般である．このために1生産井当たりの生産レートが，井戸の掘削などの全コストを考慮して尚経済性を持つ水準に保つには，生産層が生産井の坑壁に露出する部分の区間（有効層厚）を生産層の生産能力によって長くする必要がある．さらに，その区間で生産層を人工的に破断し，坑壁の生産層の露出面積を増加させる処置を行い，浸透率の向上を図る必要もある．また1本の生産井が経済性を維持する生産レートを長期持続するように，総生産量を制御して生産性の寿命の長期化も図る必要がある．シェールガス生産において1生産井の生産寿命は現在までの経験からは，2－3か月の場合から2－3年の場合までバラツキが大きい．シェールガスの探鉱開発では，上記のような生産井1坑当たりの生産量の限界，1生産井の生産寿命の限定という条件から，地下にある天然ガス資源の量は大きくとも，地表への回収率が小さく，減退した生産井の生産量を補填する追加坑井の掘削を要する．このため，開発コスト，生産量維持のためのコストが通常の天然ガスの開発生産より遥かに多くなる．

この様にシェールガス事業における不確実性は，シェールガス鉱床の存在よりも，開発・生産段階での期待と予測にあると考えてよい．また，貯留岩（シェール，泥質岩）に対する人工的な浸透性向上処理の効果（生産量・生産レートの維持における改善）がどれほど持続するかと言うような点に，多くの不確実性がある．現在のところ，北米にシェールガス生産が集中してきた理由は，シェールガス層の地質学的な性質（熟成した根源岩の発達，ゆったりとした構造，適度な応力変形，適度な破断物性を持つ泥質層の発達），既存インフラ（特にガスパイプライン網の存在），坑井の掘削技術（人力，技術知識，機械ともに）の北米地域での累積，集積の存在が必須要因で有ったためと言える．さらに今後は，天然ガスの生産・供給地域として期待されるシェールガスに対して，シェールガス生産寄与の持続性について情報の整理集積が進むことになろう．現在までと近未来の北米でのシェールガスの探鉱開発の経験は，これから世界の各地でのシェールガス開発における重要な知見を多く与えることが期待される．

12. 終わりに－将来展望

学問の将来像を予測するには「温故知新」が重要である．そのため本稿では油田の探鉱開発技術と弾性波物理探査の歴史を振り返って来た．技術革新の起因をいかに考えるかは，向後の石油探鉱および物理探査技術の価値を決めることになろう．ここで，議論なく，以下の提案をしておきたい．

1．反射法の最大の課題は，弾性波の伝播経路を観測者がコントロール出来ないため，ターゲットの情報を充分取得出来ない点である．このため物理探査の計測技術に対しては，石油貯留層内での新しい計測技術の確立が必要である．図7はこのような観点でShell石油の技術者[18]が描いている未来像である．石油生産を行っている貯留層に存在する圧入井と生産井との間にカテーテルを通し，貯留層内の状況を観測するというシステムである．

2．データ量の拡大もまた不可欠である．反射法探査においては，現在既に1ショットで7万チャネルのデータ取得が実現されている．今後これは100万チャネルのデータ取得（この量は10 m間隔で地表に受信点を作った時，10 Km四方の領域であり，3次元調査としては決して大規模では無い）が日常になると思われる．これにはMEMSなどの技術の転用が必須であろう．

3．シェール資源での対象層についてはナノテクノロジーやナノジオサイエンスの技術進歩が鍵になろう．図8は，珪質泥岩とされるMonterey層の孔隙中に確認された微小油滴のSEM像である．このよ

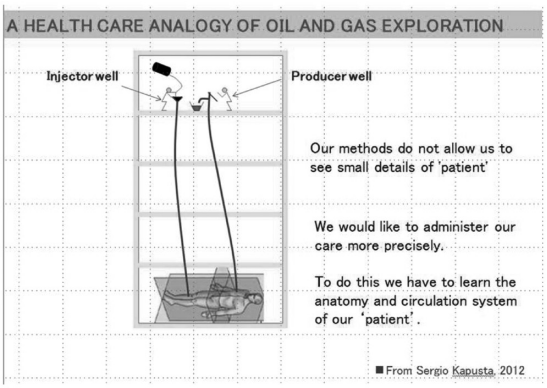


図７　体内検査でのカテーテル法と石油探査での坑内調査の方法論的類似性とその将来性(S. Kapusta による(2012年，私的交信)．外科手術などの方法以外では，患者の身体内の細部は直接観察するのは難しい．医療分野ではカテーテルによる血管内観察，内視鏡による臓器観察・手術の手法がある．これを石油探鉱に応用することを考えた貯留層カテーテル技術の想像図．圧入井と生産井を利用して，貯留層内にカテーテルを通し，油層の各種情報の観測に利用する．

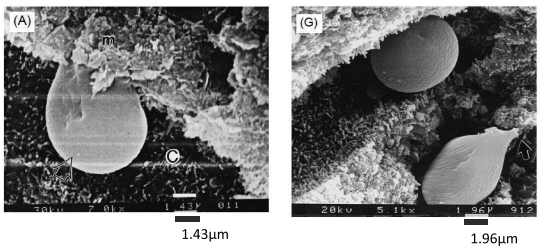


図８　アメリカ合衆国，California 州の Monterey 層中の微小油滴．形状は，丸みを帯び，固体に吸着されたと思われる部分が猪口状に伸びている．大きさは多様であり，径 1-10mm 程度の微小油滴が微小チャネル内に観察された．(O'Brien, *et al.*, 1996)．

うな観察を重ねることで，シェールオイルの生産効率を改善する物理学的，化学的方法などが解明されていくことを期待する．そのためにも，項目１と並行して，貯留層内（対象層内）での物理的・化学的データの収集が必要となる．

４．革命家：物理学的な解析ではなく，化学探査技術者の数の増加が必要である．従来，遠隔探査を重視してきたために地層に関する物理的な性状の計測が実現されてきた．現在では，その物理学的性状の解明には化学的性状のデータが必要であり，その収集と計測を可能とする技術の創出が望まれている．直接計測するためのサンプルを要する化学分析を可能にするには大きな飛躍が必要であることは確かではある．

５．地層水と石油と岩石鉱物が作り出している世界の化学を描く技術が必要である．このために利用できる技術は21世紀の今日，既に確立している．この新しい技術体系を吸収しつつ未確立分野を埋める努力をしたい．石油探鉱開発に有用なナノテクノロジー（量子の世界を基礎とする技術体系）を生み出す新規学問分野（ナノジオサイエンス，微小化学探査技術）の構築を期待したい．

歴史が示すことは，機械，理論などの発達と多様化による計測技術，解析技術の進歩であり，人がその進歩の全貌を掌握しきれず，手中にある情報を利用しきれない状況ではなかろうか．Drake の生涯を見ると，Drake の失敗は発見した油田に対する権利の保護の面で致命的であり，その人生の後半は赤貧であった．しかしながら，こと石油鉱業に関しては，単に試掘という坑井の掘削作業，石油の生産のみではなく，試掘位置の決定，坑井の仕上げ（彼らは，ケーシングを坑井に施し，地下の地層塩水が淡水層に侵入しないように手を打っていた)，輸送などまで事前に手配していた点など，近代性が認められる．特に試掘位置決定においては，Hunt などの当時大学で禄を食んでいた地質学者の観察だけではなく，経験豊富な塩水坑井の掘削職人であったパートナーの Billy Smith の経験を十分生かしたと思われる．既存の技術を把握し，適切に組み合わせ，その技術の長所も短所も見た上での，新規性豊かな Drake の行動を振り返ると，Drake は油井掘削を決心したその端緒から，Pratt[19] が1940に "Where oil really is, then, in the final analysis, is in our own heads!" と記した80年以上前に，石油探鉱開発業のあるべきすがたが見えていたように思える[20]．数年後，石油輸送，売買に関わるようになる J. D. Rockefeller とは全く異なる現代的な技術者としての発想を持っていたと思うのは私だけであろうか．

参　考　文　献

1) Liang Y.；石油工学におけるナノジオサイエンスの適用，水曜会誌, Vol.24, No6, 737-742 (2013)
2) 松岡俊文：社会システムマネージメントへの物理探査の貢献，物理探査, 66, 221-242 (2013)
3) 松岡俊文・本田博巳；石油鉱業史とその将来展望における物理探査の役割，石油技術協会紙, 74, 4-16 (2013)
4) White, I. C,；Geology of natural gas: Science, 5 (June 26); 521 -522 (1885)
5) Sheriff, R. E., and Geldart, L. P.,；Exploration seismology, volume 1, history, theory and data acquisition, Cambridge University Press, 272,

（1994）
6） Levorsen, A. I., ed.,；Stratigraphic type oil fields, AAPG Spec. Publ.; 902., 5 maps.（1941）
7） 萩原尊禮：物理探鉱法，朝倉書店，（1952）
8） Mayne, W.H.,; Common reflection point horizontal data stacking techniques, Geophysics, v. 27, p. 927-938,（1962）
9） Payton, C.E., ed.,; Seismic stratigraphy, AAPG Mem. 26; 516.（1977）
10） Sloss, L. L.,; Forty years of sequence stratigraphy. Geol. Soc. America, 100（11）: 1661-1665.（1988）
11） Bally, A. W., ed.; Atlas of seismic stratigraphy, vol. 1, vol. 2, vol. 3, AAPG Studies in geology 27.（1987）
12） Mitchum, R. M., and P. R. Vail, S. I. I. I.；Thompson Seismic stratigraphy and global changes in sea-level, part 2: The depositional sequence as a basic unit for stratigraphic analysis, in Seismic Stratigraphy - Applications to Hydrocarbon Exploration, edited by C. E. Payton, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 26, 53-62.（1977）
13） Prather, B. E., Deptuck, M. E., Mohrig, D., van Hoorn, B. and R. B., Wynn, eds.,; Applications of the Principles of Seismic Geomorphology. SEPM SP099; CD Format.（2012）
14） Tucker P. M. and H. J. Yorston ; Pitfalls in Seismic Interpretation, SEG.（1973）
15） Christina, C. C., and K. G Martin,; Abstract: The Lower Tuscaloosa Trend of South-Central Louisiana: “You ain’t seen nothing till you’ve seen the Tuscaloosa,” Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions, 29; 37-41.（1979）
16） Ethridge, F. G., and J. C.,Dolson, ; Unconformities and Valley-Fill Sequences - Key to Understanding “J” Sandstone（Lower Cretaceous）Reservoirs at Lonetree and Poncho Fields, D-J（1989）
17） Slatt, R. M., Robinson, J. C., Light, K. A., and Moore, G. F.,; Seismic reflection character analysis of stratigraphic traps in Cretaceous Cardium Formation, Alberta, Canada, AAPG Bull., 71（3）; 298-307.（1987）
18） Kapusta S.：個人書簡（2012）
19） Pratt, W. E.,; Geology in petroleum industry, AAPG Bull., 24（7）; 1.09-1213.（1940）
20） Brice, W. R., 2008; Myth legend reality — Edwin Laurentine Drake and early oil industry, in Homepage of Oil 150, essays, people,（2000）

大会記念講演

高効率太陽電池用の高品質 Si インゴット結晶の研究開発の現状と課題

中　嶋　一　雄*

Present Situation in Research and Development of High-quality Si Ingots for Solar Cells

by Kazuo NAKAJIMA

1. は　じ　め　に

化石燃料が枯渇する時代がいずれ訪れるため，クリーンな再生可能エネルギーの研究開発とその利用が急ピッチで行われている. 特に太陽電池の利用拡大は，その伸びが大きく，現在では年間 40 GW 程度の導入が全世界で行われており，累積導入量は180 GWに達している．この太陽電池の 9 割程度は Si 結晶が使われており，多結晶と単結晶で約半々のシェアーを占めている．本報告では，この多結晶と単結晶の研究開発の経緯と現状を，当グループが研究開発した高品質多結晶が成長できるデンドライト結晶利用成長法と高品質単結晶が成長できる Noncontact Crucible Method を中心に述べる.

2. 太陽電池の普及の経緯と現状

リサイクルをしないで現在の使用量で消費すると，多くの金属元素があと100年以内に枯渇することになっているが，Si だけはクラーク数が高く（25.8）枯渇することはない．この Si を主体とした再生可能エネルギーが太陽電池である．太陽からの光エネルギーの約22億分の 1 を地球が受け取っているが，その 30 % は反射し，残り 70 % の内，大気で吸収されないで地表に到達するエネルギーが平均して毎秒 1 KW/m^2 である．このエネルギーを太陽電池として利用しても，地球に本来降ってきたエネルギーなので，地球に余分の負荷を与えない．地球全体に到達する太陽光エネルギーのほんの 0.02 % を使えば，世界で消費する全エネルギーを賄える．太陽光のスペクトルは波長 0.5 μm で最も強いが，Si 結晶はこの可視光を中心にして吸収帯を持つ.

現在世界には，太陽電池を用いた発電所（メガソーラ）が多数建設されている．これが太陽電池の最も大きな市場であり，全市場の 80 % を占める．この市場ではコストが重視され, 主に多結晶が用いられている．この次に大きな市場が，家屋の屋根に設置し家庭の電気として利用する屋根置型の太陽電池であり，全市場の20%を占めている．特に日本は後者の市場がさらに大きく，高効率太陽電池を必要とする市場であり，主に単結晶が用いられている.

太陽電池の導入量が 1 GW を超えたのは2004年であり，ドイツをはじめとするヨーロッパで国策として太陽電池の導入が促進された時期である．その後2010年頃までヨーロッパが太陽電池市場の拡大に貢献してきた．この頃からアジア, 米国での導入が本格的となり，最後に中国での導入が市場の拡大を促進することになった．現在国別の導入量は，1 位中国（11.3 GW），2 位日本（6.9 GW），3 位米国（4.8 GW），4 位ドイツ（3.3 GW）である．また2013年の年間導入量は 40 GW に近づいている．40 GW は全世界のエネルギー消費量の約 0.2 % に当たる.

これらの太陽電池は，2005年には主に日本で作られており，そのシェアーは 47 % もあった．2007年でも日本のシェアーは 25 % あった．この頃から中国・台湾のシェアーが伸びだし，日本を抜いて 32 % となっている．2012年のシェアーは中国・台湾で 62 %，日本は 6 % までシェアーを落とした. この最大の原因は，極めて多数の中国企業による低価格太陽電池の市場への供給である．日本の国内市場では，再生可能エネル

*FUTURE-PV Innovation, Machiikedai 2-2-9, Koriyama, Fukushima 963-0215, Japan

ギーは，余剰電力買取制度の始まった2009年以降，特に太陽電池が大幅にそのシェアーを伸ばした．固定価格買取制度の始まった2012年以降では，前年度比の伸び率は 32 % になっている．固定価格買取制度では，10 KW 未満では 37円/KWh とかなり有利になっている．2030年の電源構成の経産省の予想では，再生可能エネルギーが 22-24 % を占めることになっている．このまま太陽電池がシェアーを伸ばしていくと，電源構成の中で 7 % のシェアーを占め，発電量は 749億kWh（64 GW）にも達する．もう堂々たるエネルギー源の一角を占めることになる．

このように大きく普及してきた太陽電池の 9 割近くは Si 結晶で作られている．残り 1 割に CIGS や CdTe といった材料が使われている．そのため，今後の太陽電池の普及のためには，Si 結晶の研究開発は不可欠であり，特に高品質化と低コスト化が重要な課題になる．

3. Si 結晶を用いた太陽電池が現在の主流

太陽電池で世界の全消費エネルギーの 10 % を担うためには大量の太陽電池用の Si 原料が必要になる．2050年にこの目標を達成しようとすると，約 1800 GW の太陽電池を普及させなければならない．現在における太陽電池の普及量は 180 GW であるので，約 1600 GW を新たに製造しなければならない．現在の年間普及量は 40 GW に近づいているので，毎年 40 GW を製造するとして，40年の歳月を要する．この Si 結晶太陽電池を製造するに要する Si 原料は年間約40万トンに達する．ただし，Si は最も資源が多いため Si 原料の枯渇の心配はないが，次第に高品質原料が少なくなり，精製にコストのかかる原料を用いる必要が生じる可能性はある．

Si 結晶は間接遷移の半導体であり，吸収係数が小さいため，厚膜ウェハーが必要になる．Si 結晶には多結晶と単結晶がある．多結晶はキャスト成長法を用いて，大きなインゴット結晶を一度に製造できるため，低コストで生産性が高いが，転位などの結晶欠陥が多く，ライフタイムが低いため高効率太陽電池の製造は難しい．ルツボ壁に離型剤を塗布しているために，酸素濃度が低く，一般に p 型太陽電池として使われている．単結晶は主にチョクラルスキー法で引き上げ成長するため，転位の少ない高品質なインゴット結晶を製造できる．ライフタイムが高く高効率太陽電池を製造できる．酸素濃度が高いため，n 型で使うことが多い．多結晶成長の課題は，高品質化であり，単結晶成長の課題は低コスト化である．

4. Si インゴット多結晶の成長技術

4-1 Si インゴット多結晶の製造

太陽電池用の Si インゴット多結晶はキャスト成長法で製造される．離型剤を内面にコーティングした石英ルツボに Si 原料を充填し，1450 ℃ 以上の高温で融解した後，ルツボ底面から融液上面への一方向凝固成長で，柱状組織のインゴット多結晶を製造する．ルツボの大きさは 80 cm から 1 m 以上のサイズである．インゴット多結晶の高さは 20 – 40 cm 程度である．このインゴット多結晶を 15.6×15.6 cm^2 のサイズのブロックにカッティングし，このブロックをスライスして，15.6×15.6 cm^2 のサイズで，厚さ約 200 μm のウェハーを切り出す．ウェハーには表面から拡散等により pn接合が形成される．キャリヤーは接合面に垂直方向に移動するため，柱状晶の組織にして，キャリヤーが粒界を横切らないように工夫している．

Si の吸収係数は小さいために，薄膜太陽電池に比べて Si 結晶太陽電池は一桁以上の厚膜が必要となる．光吸収で生成した少数キャリヤーが pn 接合まで拡散で到達するまでキャリヤーが死なないように，欠陥や不純物が最少である必要があり，Si 結晶太陽電池は無欠陥が求められる所以である．

4-2 Si インゴット多結晶の組織制御と結晶成長のその場観察

Si インゴット多結晶は多くの結晶粒から成り，結晶粒サイズ，結晶粒方位，粒界性格はインゴットごとに異なる．太陽電池用 Si インゴット多結晶は，成長方向に粒界が伸びた柱状晶をしている．Si インゴット多結晶の成長方向の断面をみると，一般に(111)面が 50 % を占め，粒界性格は Σ 3 双晶が 50 % を占めている．Si インゴット多結晶の高品質化の為には，この結晶組織を制御して，より大きな結晶粒サイズ，結晶粒方位の統一，粒界性格のコヒーレント化を行う必要がある．

Si インゴット多結晶の結晶組織を制御するためには，その成長メカニズムを理解しなければならない．そのため，世界で初めて融液成長している Si 結晶のその場観察装置を開発した[1]．この装置では 1414 ℃ の Si の融点以上に温度が上がり，炉内には 1×2 cm の小さな石英ルツボを入れることができる．炉内には温度勾配を設けてあり，一方向凝固成長ができる．成長状態を，石英窓を通して光学顕微鏡で観察できる．この石英ルツボ内には，種結晶を複数個入れることもでき，色々な配置を取れる．Si インゴット多結晶の成長メカニズムの詳細な観察から，ルツボ底面近傍の融液の過冷却度を局所的に高めると，ルツボ底面に

沿ってデンドライト結晶[2]が成長し，そのデンドライト結晶の上面を種結晶としてSiインゴット多結晶が成長するモードがあることが判った．このデンドライト結晶をSiインゴット多結晶の高品質化に利用したのが，我々が開発したデンドライト結晶利用成長法である[3－5]．

4-3　デンドライト結晶を利用したSiインゴット多結晶の成長

Siのデンドライト結晶には，中心に２本の平行なΣ３双晶が入っている[6－11]．デンドライト結晶はこの２本の平行なΣ３双晶によってできる山と谷を交互に入れ替えることにより成長する[6, 7, 11, 12]．そのためデンドライト結晶には必ず２本の平行なΣ３双晶が入っており，その面は(111)面である．図１に示したように，デンドライト結晶は10 K以上の過冷却度を与えると成長が始まる．デンドライト結晶の伸びる方向は＜112＞方向と＜110＞方向の２つしかない[10, 11]．＜110＞方向の方が少し(６K程度)過冷却度が大きい．デンドライト結晶の伸びる方向とΣ３双晶の面の方向が決まっているので，デンドライト結晶の上面の方向も一義的に決まる．そのため，過冷却度を制御すれば，デンドライト結晶の上面の方位を決めることができる．

通常のキャスト成長法では，ルツボ底面においてランダムに核形成が起こり，ランダムの方位を持った多くの結晶粒がこれらの核から成長する[13]．最後に優先方位をもった結晶粒が残るが，結晶組織はこの方法では制御できない．デンドライト結晶利用成長法では，ルツボ底面に沿ってデンドライト結晶を成長させ，その上にSiインゴット多結晶を成長させるので，デンドライト結晶の上面方位によって結晶粒の方位が決まり，長さによって結晶粒サイズが決まるので，結晶組織の制御が可能となる．図２はデンドライト結晶利用成長法のコンセプトの説明図である[3, 4]．

成長の初期に，＜112＞方向または＜110＞方向を有するデンドライト結晶を，局所的にルツボ底面の過冷却度を制御して，ルツボ底面に沿って成長する．次にこのデンドライト結晶の上面を種結晶としてインゴット多結晶を成長する．これにより，同じ方位を有するサイズの大きな結晶粒を得ることができる．図２の右に従来のキャスト成長法と本方法で成長したSiインゴット多結晶の結晶組織を比較している．測定はEBSP(electron backscattering diffraction pattern)法で行った．明らかに本方法で成長したSiインゴット多結晶の結晶粒サイズは大きく，方位も揃っており，結晶粒界も少ないことが判る．図３は，インゴット多結晶の底面にランダムに表れたデンドライト結晶を示す[5]．赤が一次のデンドライト結晶で，青が二次のデンドラ

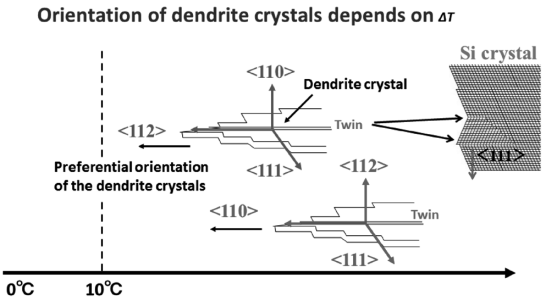


図１　Preferred orientation of the dendritic crystals when supercooling occurs at temperatures above 10 ℃.

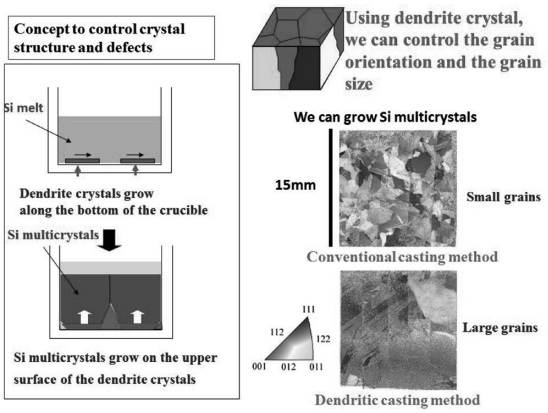


図２　Concept to control the grain orientation and grain size[3, 4].

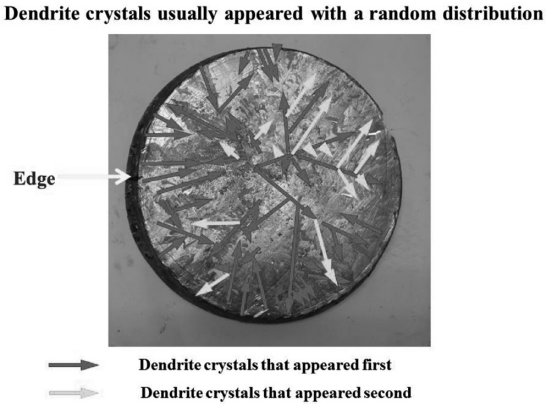


図３　Distribution of dendritic crystals grown at the bottom of a Si ingot with a diameter of 30 cm. The red arrows show the dendritic crystals that appeared first and the light blue arrows show the dendritic crystals that appeared later. The dendritic crystals were distributed randomly in random directions[5].

イト結晶を示す．多くのデンドライト結晶は，ルツボ壁が核形成サイトとして働くために，インゴットの端から現れる．デンドライト結晶の近傍は結晶品質が悪くライフタイムは低いが，デンドライト結晶から少し離れると品質も高くなり，デンドライト結晶に依存しなくなり，ライフタイムも高くなる．

4-4　デンドライト結晶の配列を制御した高品質 Si インゴット多結晶の成長

デンドライト結晶利用成長法を用いて，デンドライト結晶の配列を制御し，高品質 Si インゴット多結晶を成長した．図 4 は，通常のキャスト成長法と本方法におけるランダム粒界と転位発生との関係を示した模式図である[14－16]．通常，転位は歪みを駆動力として，成長初期にランダム粒界から発生する．もしランダム粒界を成長初期に減らすことができれば，Si インゴット多結晶中の転位も減らすことができる．本方法では明らかに結晶粒サイズが大きく，ランダム粒界が少ないので転位を減らす効果が期待できる．

転位発生の駆動力になる歪みは，結晶成長中に結晶粒の再配列によって緩和される．結晶粒が細かくなると歪みは緩和されやすくなるが，結晶粒界が多くなる．結晶粒が大きくなると歪みの緩和は起こらないが結晶粒界は少なくなる．歪みも緩和でき，結晶粒界も多くならない適当なサイズの結晶粒があると考える．転位が結晶成長中にランダム粒界から発生している状態を確認するため，ランダム粒界を有する種結晶上にSi結晶を成長し，レーザシステム[17]で転位分布を観察した．図 5 は観察した転位分布を示す[17]．明らかに転位はランダム粒界から出ており，しかも粒界の一方側の結晶粒にのみ発生している．転位の発生している結晶粒はより歪みの大きな結晶粒である．転位の発生し易さは，ランダム粒界の性格にも依存する．図 6 は，ランダム粒界の整合性と転位密度の関係を示す[16, 18]．直線はランダム粒界の一部を，丸い痕跡は転位の存在を表すエッチピットを示す．ランダム粒界の整合性が増すほどランダム粒界近傍の転位密度が減少し，転位密度はランダム粒界の整合性に強く依存することが判る．これらのことから，転位を減少させるためには，ランダム粒界を減らし，整合性を高めることが重要である．しかし一方転位発生の駆動力となる歪みを減らすためには，ランダム粒界の適当な密度が必要になり，この兼合いの最適化はまだ解決されていない課題である．

図 7 は，二つのデンドライト結晶のなす角度に対する歪みや転位密度の依存性を示したものである[14, 18]．デンドライト結晶のなす角度がゼロという意味は，二つのデンドライト結晶が平行であることを意味する．歪みはデンドライト結晶間の角度が増すほど大きくな

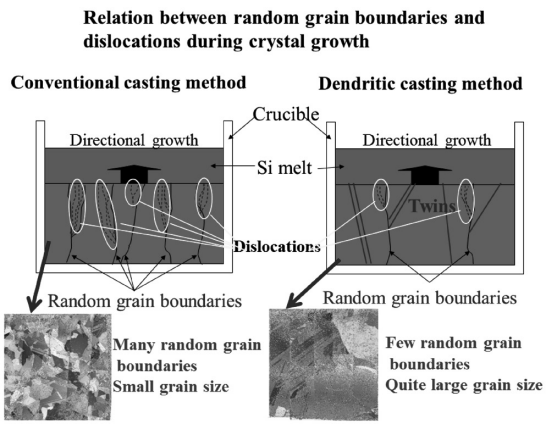


図 4　Schematic illustration of the relationship between random grain boundaries and dislocations during crystal growth for the conventional and dendritic casting methods[14－16].

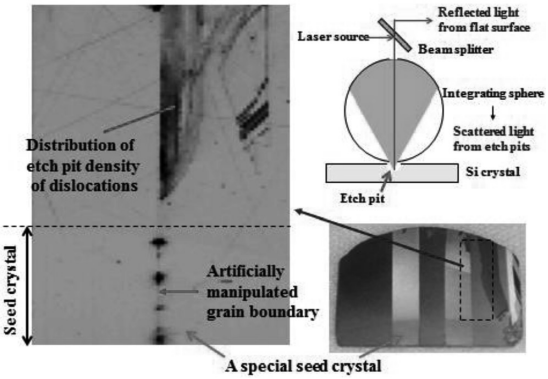


図 5　Distribution of etch pit density of dislocations measured from the spatial distribution of scattered light from etch pits using a laser system[17].

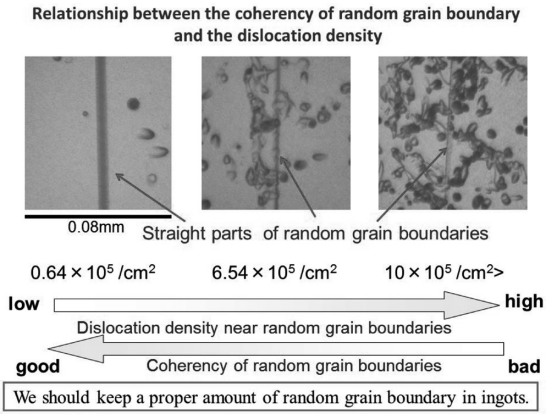


図 6　Relationship between the coherency of random grain boundaries and the dislocation density[16－18].

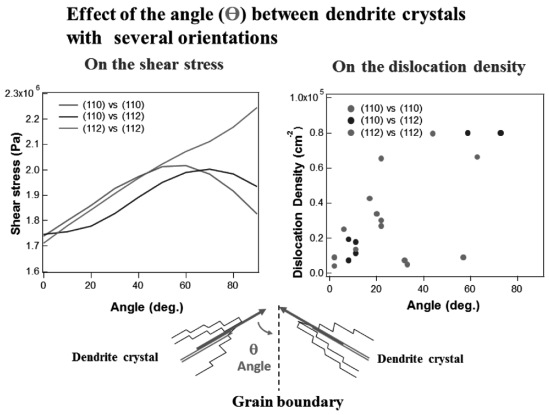


図７　Effect of the angle between dendritic crystals with different orientations[14－18].

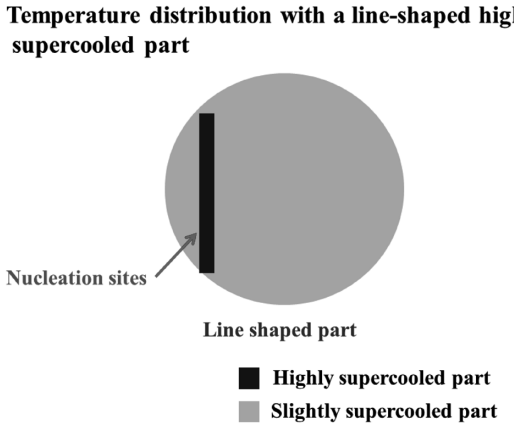


図８　Temperature distribution over the entire bottom surface of the crucible with a line-shaped highly supercooled section.

る．転位密度も角度が増すほど大きくなる．しかし，角度がゼロでは転位密度もゼロに近づくことが判る．よって，デンドライト結晶をなるべく平行に並べた方が転位密度も一気に下がることを示唆している．

ルツボ底面に沿って出るデンドライト結晶の配列を制御するために，ルツボ底面の熱伝導度を局所的に制御し，過冷却度が大きな領域を図８に示すようにSi融液中に設置した[5]．この図で，濃い青の領域がSi融液中の過冷却度の大きな領域を示す．デンドライト結晶はこの過冷却度の大きな領域で核形成が最初に起こり，過冷却度の小さな領域へ伸びていく．図９は，この様に成長した30 cmインゴット多結晶の底面のデンドライト結晶の配置を示す[5]．赤は一次のデンドライト結晶を示し，青はそこから枝分かれした二次のデンドライト結晶を示す．一次のデンドライト結晶が，

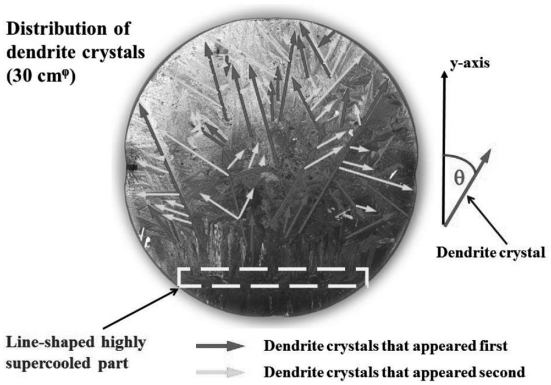


図９　Distribution of dendritic crystals grown at the bottom of a Si ingot with a diameter of 30 cm. The red arrows show the dendritic crystals that appeared first and the light blue arrows show the dendritic crystals that appeared later. The distribution was obtained using the circular graphite plate with the line-shaped, highly cooled section[5].

Si融液中の過冷却度の大きな領域から発生し，概ね一方向に配列していることが判る．またルツボ壁から発生するデンドライト結晶がほとんど無いことも判り，過冷却度を局所的に高めることは，デンドライト結晶の配列制御には有効である．このルツボ底面のデンドライト結晶の厚さは２mm程度である．デンドライト結晶がルツボ底面に沿って成長しないで，Si融液中に向かって成長した場合は，インゴット多結晶の品質は悪くなる．

4-5　デンドライト結晶利用成長法を用いて成長したSiインゴット多結晶の太陽電池特性

図10は，デンドライト結晶利用成長法で成長したインゴット多結晶から切り出したウェハーを用いて，太陽電池メーカで作製したセルの変換効率を示す[16]．横軸はインゴット多結晶の上面からの距離を示す．成長に用いたルツボ径は15 cm，インゴット多結晶の高さは4.7 cmである．太陽電池を作製したウェハーサイズは，10×10 cmである．チョクラルスキー法[19]で成長した単結晶の値が18％になるプロセス・構造を用いて，本ウェハーの変換効率が測定された．本成長法で成長したインゴット多結晶の変換効率は，明らかに単結晶の変換効率である18％の近傍に分布しており，最も重要なことはインゴット多結晶のトップからボトムまで同じ特性であることである．通常のキャスト成長法で成長したインゴット多結晶の変換効率は，トップから4割程度下がったところで落ちるので歩留まりは60％程度であった．種結晶をルツボ底面に配置す

ることにより，歩留まりが大幅に向上することを見出した[14]．本成長法で成長したインゴット多結晶の変換効率の最大値は 18.2 % であった．歩留まりは 70 - 80 % であった．ウェハーサイズが 15.6×15.6 cm の場合は，変換効率の最高は 17.7 % であった．

デンドライト結晶利用成長法の大型装置を第一機電が開発した．この大型装置を用いて 420 kg の Si インゴット多結晶を製造し，インゴット多結晶のあらゆる位置から3000枚のウェハーを取り出し，太陽電池特性の歩留まり評価を行った．図11は，3000枚の太陽電池の変換効率の割合を示す．中心値は 17.2 %，最大値は 17.6 %，17.0 % 以上のセルが 59 %，16.6 % 以上のセルが 92 % という結果である．大変に特性の分布範囲が狭く，歩留まりが高いことを示している．

この技術の詳細を海外に開示しなかったため，海外ではデンドライト結晶の代わりに Si 多結晶板や単結晶板を人工的に敷く技術を開発した[20, 21]．現在の Si インゴット多結晶の多くのものは，Si 多結晶板を種結晶としてルツボ底面に敷いた技術が中心となって製造されている．しかし，その発想の原点となった技術はデンドライト結晶利用成長法である．

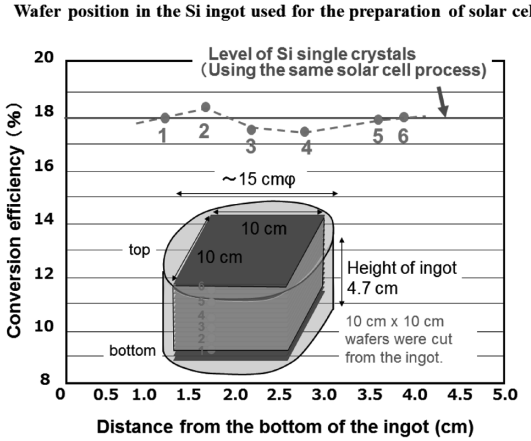


図 10　Conversion efficiency of solar cells prepared from Si multicrystals as a function of the distance from the bottom of the ingot[16].

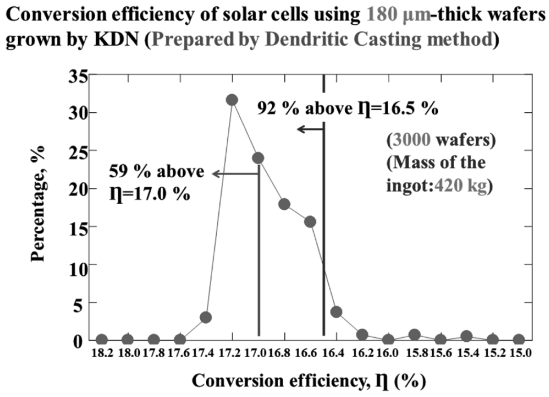


図 11　Conversion efficiencies of solar cells using 180 μm-thick wafers grown by KDN using the dendritic casting method without controlling the arrangement of dendritic crystals.

5.　Si インゴット単結晶の成長技術

5-1　Si インゴット単結晶の製造

キャスト成長法はルツボの内部で Si 融液を凝固結晶化させる成長法であるため，凝固時に Si 結晶は 1.1 倍に膨張するため，ルツボとの間で大きな歪みを発生する．これを防止するためには，ルツボ内でルツボ壁に触れないように凝固結晶化させる必要がある．融液内でルツボ壁に触れないように成長するには，図12に示す様な大きな低温領域を融液内に形成する必要がある．このためには，ルツボ壁の温度をSi融液の中央の温度よりも常にはるかに高い高温に保たねばならない．この低温領域を積極的に形成し，Si インゴット単結晶を成長する技術を，Noncontact Crucible Method（NOC 法）と名付け，大口径で高品質化な Si インゴット単結晶の研究開発を行っている[22－29]．

Si インゴット単結晶は主にチョクラルスキー法で製造されている．その成長速度は引き上げ速度で決まり，成長は Si 融液の上で表面張力を利用して行われている．種結晶回転やルツボ回転のため Si 融液内には強い対流が生じている．通常，成長界面は成長方向に対して凹型となる．一方 NOC 法では Si インゴット単結晶は Si 融液内の低温領域で成長するため，成長界面は成長方向にたいして凸形になる．低温領域の形

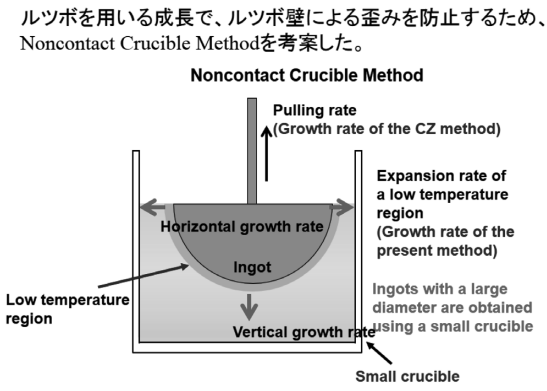


図 12　Concept of Noncontact Crucible Method.

成のため，種結晶の回転は遅く，ルツボ回転も同様に遅く同方向回転を採用していおり，対流も弱い．この融液内成長，成長界面の形状，弱い対流等は，NOC法で成長したSiインゴット単結晶に，数々の特徴を与えている．

5-2　NOC法によるSiインゴット単結晶の成長速度

図12に示すように，NOC法のインゴット結晶の成長速度は，低温領域がSi融液内で広がる速度によって決まる．低温領域の広がりにはSi融液表面に沿って広がる横方向の成長速度と，Si融液内部に向かって広がる縦方向の成長速度がある．まず横方向の成長速度を決めるため，図13に示すように，引き上げ成長を行わないで，Si融液温度を降下して，インゴット結晶をSi融液表面に沿って広げている時に，温度降下幅，ΔT，の色々な値に対して，インゴット結晶を瞬間的に少しだけ（2－4 mm）引き上げて，インゴット結晶の表面にマーキングをした[27]．＜110＞方向と＜100＞方向では成長速度に違いがあることが判る．

図14には，＜110＞方向の横方向の成長速度を示す．縦軸は成長長さ，横軸は成長時間であり，このデータ線の勾配が成長速度を表す[27]．成長速度は冷却速度に依存し，冷却速度が速くなるほど成長速度が大きくなる．最大の成長速度は，冷却速度が0.4 K/minの時で，1.5 mm/minとなる．図15には，＜100＞方向の横方向の成長速度を示す[27]．成長速度は同様に冷却速度に依存し，冷却速度が速くなるほど成長速度が大きくなる．最大の成長速度は，冷却速度が0.4 K/minの時で，1.9 mm/minとなる．Siインゴット単結晶の成長初期に現れる四角形の角の成長速度を表す＜100＞方向の成長速度が，四角形の辺の成長速度を表す＜110＞の成長速度よりも早いため，真四角の形状が，NOC法では大きく現れ易い．図16は，＜110＞方向の横方向の成長長さとΔTの関係を示しており，冷却速度にかかわりなく成長長さはΔTのみによって決まることを示している[27]．よって冷却速度を大きくして，同じ大きさのΔTでインゴット結晶を成長する方が大きなインゴット結晶が得られる．図17は，縦方向の成長速度をSi融液の深さとの関係で表す[27]．縦方向の成長速度は，インゴット結晶が大きく成長してルツボ底面に触れた時大きく振れるため，その揺れたタイミングを

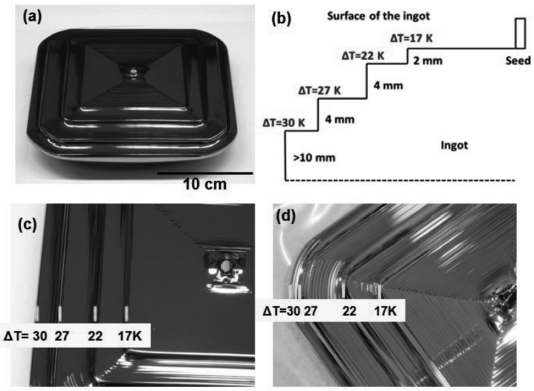


図13　(a) n-Type ingot with a square-like shape of size 20.3 × 20.3 cm^2. The top surface has four steps corresponding to the growth process. (b) Growth process of this ingot for the purpose of making marks to determine the growth rate. (c) Top surface of the ingot in the ＜110＞ direction. (d) Top surface of the ingot in the ＜100＞ direction.[27]

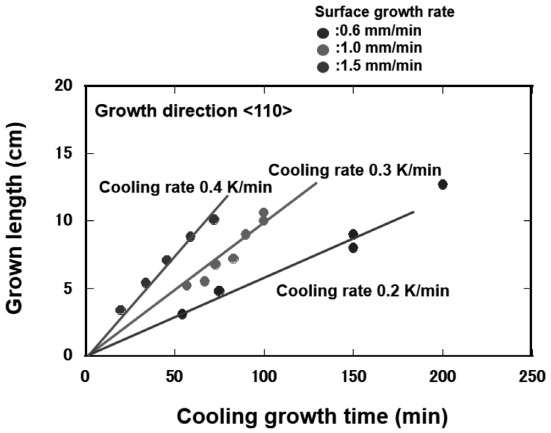


図14　Surface or horizontal growth length in the ＜110＞ direction as a function of the growth time. The growth rate was determined from the slope.[27]

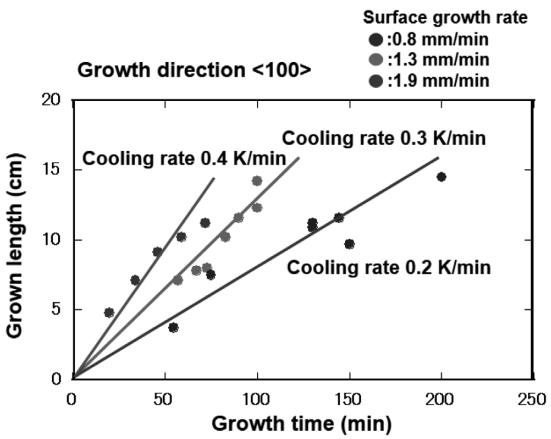


図15　Surface or horizontal grown length in the ＜100＞ direction as a function of the growth time. The growth rate was determined from the slope.[27]

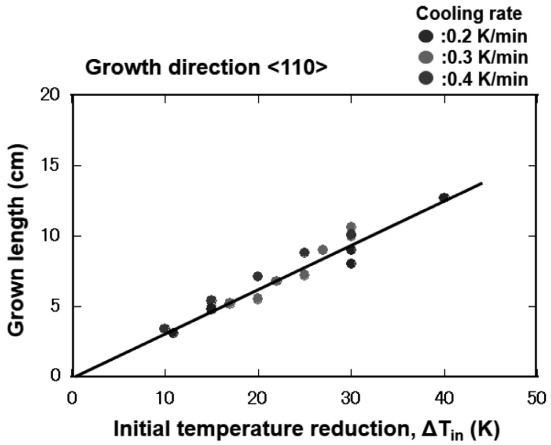


図 16　Relationship between the grown length and ΔT_{in} in the <110> direction for cooling rates of 0.2, 0.3 and 0.4 K/min. The growth length almost linearly depended on ΔT_{in} regardless of the cooling rate.[29)]

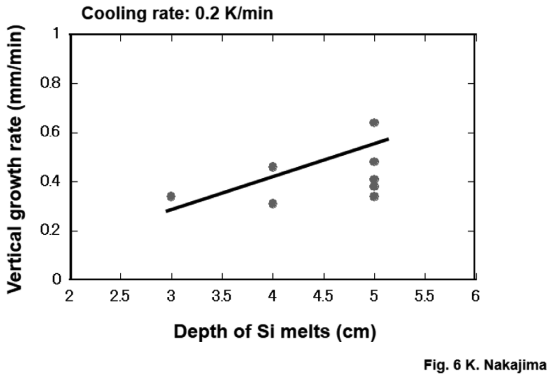


図 17　Vertical growth rate as a function of the depth of the Si melt used for the growth of ingots when the cooling rate was 0.2 K/min. The solid line was inserted as a linear least squares fit for equally weighted data.[27)]

測定して成長時間を求め，融液深さを時間で割って成長速度を求めた．冷却速度が 0.2 K/min の時，縦方向の成長速度は 0.3 - 0.6 mm/min である．Si 融液の深さが深くなるほど成長速度が大きくなる傾向がある．

図18は，寸胴型の Si インゴット単結晶を示す．この様な寸胴型の結晶を得るには，横方向の成長速度を大きくする必要がある．この図の中で，Sade-face width の意味はインゴット結晶のトップ面に現れる四角形の一辺の最大長さを表す．Sade-face width が長い方が大きな四角形であることを表している．現状の最大の side face width は約 17 cm である．

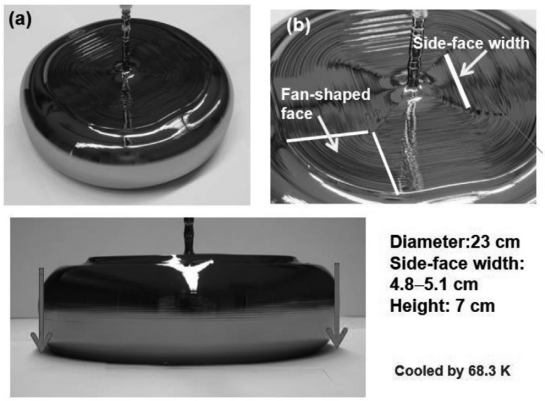


図 18　(a) n-Type ingot with a circular shape. (b) Top surface of the ingot with short side-face widths and fan-shaped faces in the <100> direction. A fan-shaped face appeared at the point shown by the red arrow. (c) Ingot with a diameter that remained constant during pulling with a high cooling rate of 0.4 K/min because the horizontal growth rate increased with increasing cooling rate and the melt temperature markedly decreased.[27)]

5-3　NOC 法による四角形の Si インゴット単結晶の成長

本成長法は Si 融液中に低温領域を設けるため，低温領域内の温度勾配はルツボ壁の近傍以外は大きくない．そのため四角形のインゴット結晶が成長しやすい．図19は，二種の四角形のインゴット結晶を示す[25)]．四角形の結晶の成長では，成長初期には＜100＞方向にまず素早く成長し，次に＜110＞方向に少し遅れてゆっくりと成長して辺を形成する．四角形の四つの斜面は，多くのミクロステップからなり全体として{111}面を形成している．図19(a)，(b)は，＜100＞方向の伸びが途中で止まり，Fan-shaped face と呼ばれる扇型の広がりが出て，四角形結晶の角が丸くなった例である．図19(c)，(d)は，＜100＞方向の伸びが途中で止まることなく，Fan-shaped face が出ないで，最後まで四角形結晶の形状を保持して成長した例である．side face width は最長辺で 11 cm あった．この様な四角形のインゴット単結晶が成長できれば，四角形の太陽電池用ウェハーを切り出す時に材料の利用効率が高まり低コスト化にもつながる．四角形のインゴット単結晶を利用するにはまだ課題も多く，いかに寸胴型の長尺の結晶を成長するかが最も重要である．同時に四角形インゴット結晶の利用には無転位化が必須となる．

5-4　NOC 法により成長した Si インゴット単結晶の品質

太陽電池用の Si インゴット単結晶の品質の指標は

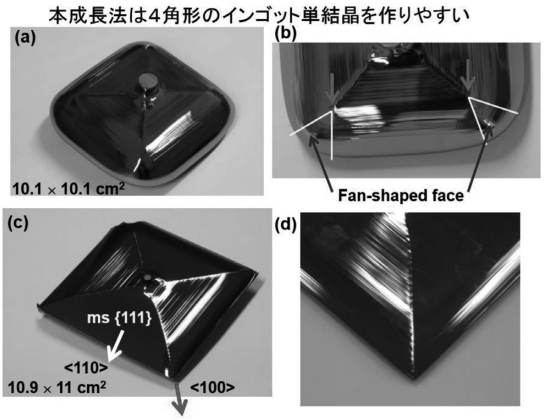


図19　(a) n-Type square-shaped single bulk crystal grown using a crucible with a diameter of 17 cm. It had a size of 10.1 × 10.1 cm^2 (with a diagonal length of 14.3 cm) and a height of 2.5 cm. The (110) side-face width was 6.2 cm. (b) ＜100＞ corners of the ingot with fan-shaped faces. (c) n-Type single bulk crystal with a perfect square shape grown using a crucible with a diameter of 17 cm. The dimensions of the square were 10.9 × 11.0 cm^2 (with a (110) side- face width of 11 cm and a diagonal length of 15.5 cm). (d) ＜100＞ corner of the ingot that had a perfect square shape without any fan-shaped faces.[25)]

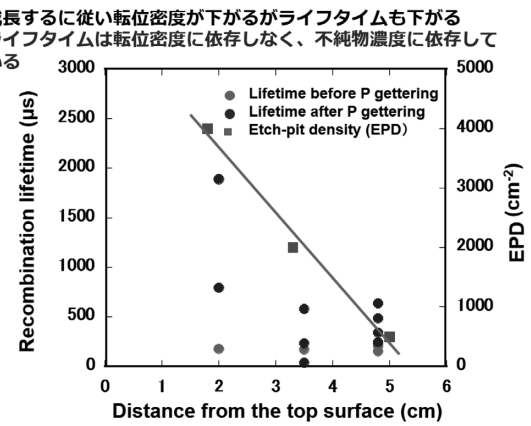


図20　Recombination lifetime and EPD as a function of the distance from the top surface of the ingot. The red and blue circles show the recombination lifetime at 1×10^{15} cm^{-3} injection level measured in an area of 4.9 cm^2 by the Sinton method before and after P gettering, respectively. The lifetime decreased even though the EPD decreased, which indicates that impurities more strongly limit performance than dislocations in this material.[25)]

ライフタイムである．ライフタイムは結晶欠陥や不純物があれば高くならないし，ライフタイム高くないと変換効率が上がらないという相関があるからである．ライフタイムは測定方法，表面処理の仕方により大きくその値を変化するので，当グループでは経験あるMITに依頼して，quasi-steady-state photoconductance（QSSPC法）methodで測定している[28)]．

図20は，インゴット結晶のトップからボトムまでの，ライフタイムと転位のエッチピット密度（EPD）を示したものである[29)]．ライフタイムはPゲッタリング処理をする前後で大きく値が異なっており，ゲッタリング処理を施すとライフタイム値が大きく伸びることは，この結晶にはまだゲッタリング処理で取れる金属不純物が混入していることを示唆している．逆に言えば金属不純物さえ減らせば，ゲッタリング処理無でもライフタイムが高くなることを暗示している．EPDはインゴット結晶が成長するにつれて大幅に減少している．これはインゴット結晶の成長界面が成長方向に凸形をしているため，成長に伴い転位が結晶外に出るためである．このインゴット結晶では500 cm^{-2}以下になっている．ライフタイムは成長するにつれて低くなっており，転位密度10^3 cm^{-2}オーダまで下がると，ライフタイムは転位密度に依存しないことが判る．むしろライフタイムは金属不純物の密度や結晶欠陥に強く依存する．現在，ライフタイムの最高値は，ゲッタリング処理後で3.2 msである．ルツボ内成長したインゴット結晶としては極めて高い値である．

5-5　NOC法の特徴と応用分野

本成長法はSi融液内に大きな低温領域を形成して，引き上げ技術をも利用して成長する技術である．この特徴的な成長構成により，数々の特徴が生まれている．特に現在判明している重要な特徴は，1）インゴット結晶径/ルツボ径で表される直径比が80％以上と大きく，同じ大きさのインゴット結晶を成長するのに，従来の半分以下の小さなルツボで成長できる，2）Si融液内に強い対流が無いため，ルツボ壁とSi融液との反応が弱く，ルツボ壁の溶解が抑えられ，インゴット結晶中の酸素濃度がチョクラルスキー法で成長した結晶よりも大幅に下がる，3）成長界面が成長方向に対して凸形なので，成長するに伴い転位密度が減少し，ネッキングが不十分でも10^2 cm^{-2}オーダの転位密度を実現できる，4）融液内成長での結晶欠陥の形成メカニズムが，融液表面の上で成長するチョクラルスキー法とは大きく異なり，低結晶欠陥化のための方策を施す余地があるなど，現在の時点でも特徴的なメリットがある．今後の研究に期待される．

6. ま と め

1）太陽電池用 Si インゴット多結晶の研究開発

・Si インゴット多結晶の結晶組織を制御する必要性を提案し，デンドライト結晶をルツボ底面に沿って成長させ，これを種結晶として用いるデンドライト結晶利用成長法を考案した．

・ルツボ底面に種結晶を敷くと，太陽電池特性が均一化され,歩留まりが向上することを見出した．

・この成果をベースに，単結晶や多結晶をルツボ底面に敷く技術が世界的な趨勢となった．

2）太陽電池用 Si インゴット単結晶の研究開発

・小さなルツボを用いて大きな Si インゴット単結晶を成長できる Noncontact crucible method を提案，初めてルツボ壁に触れることなく，Si 融液内で Si インゴット単結晶を成長した．

・直径比が 80 % 以上のインゴット単結晶を 33 cm 径ルツボで成長した．ルツボ径が大きくなるとより大口径のインゴット単結晶の成長が可能である．

・少数キャリヤーのライフタイムの高いものは，1×10^{15} cm^{-3} インジェクションレベルにおいて，ゲッタリング前後で 768 μs 及び 3.2 ms であった．（QSSPC を用いた MIT の測定）

・本成長法特有の結晶欠陥形成・分布メカニズムの解明とその活用が重要である．

謝　　辞

これらの研究は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）と国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の支援に基づいて行った．さらに，結晶成長の研究開発をともに行った，東北大学の藤原教授，沓掛助教，名古屋大学の宇佐美教授，京都大学の森下助教，JST の村井研究員，小野研究員，金子研究員に感謝します．また結晶評価を行って頂いた，MIT の Douglas M. Powell, Maulid Kivambe, Tonio Buonassisi に感謝します．

引 用 文 献

1） K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, K. Nakajima, J Crystal Growth **262**, 124 (2004).
2） E. Billig, Proc. Roy. Soc. **A229**, 346 (1955).
3） K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, Acta Materialia, **54**, 3191 (2006).
4） K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, J. Crystal Growth **292**, 282 (2006).
5） K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Morishita, S. Ono, J. Crystal Growth, **319**, 13-18 (2011).
6） R. S. Wagner, Acta Metall. **8**, 57 (1960).
7） D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker, J. Appl. Phys. **31**, 1165 (1960).
8） D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker, J. Appl. Phys. **34**, 1450 (1963).
9） K. K. Leung, H. W. Kui, J. Appl. Phys. **75**, 1216 (1994).
10） K. Nagashio, K. Kuribayashi, Acta Mater. **53**, 3021 (2005).
11） K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, K. Nakajima, Scripta Mater. **57**, 81 (2007).
12） K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, K. Nakajima, Phys. Rev. Lett. **101**, 055503 (2008).
13） T. F. Li, H. C. Huang, H. W. Tsai, A. Lan, C. Chuck, C. W. Lan, J. Crystal Growth, **340**, 202 (2012).
14） K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, N. Usami, S. Ono, I. Yamasaki, Proceedings of The 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 817 (2010).
15） K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, N. Usami, S. Ono, I. Yamasaki, Proceedings of The 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC), The 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-5), 1299 (2010).
16） K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake, S. Okamoto, Proceedings of The 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1219 (2009).
17） I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita, K. Nakajima, J. Crystal Growth, **312**, 897 (2010).
18） N. Usami, R. Yokoyama, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Nakajima, J. Appl. Phys. **107**, 013511 (2010).
19） J. Czochralski, Zeitschrift Physikalische Chemie, **92**, 219 (1917).
20） N. Stoddard, B. Wu, I. Witting, M. Wagener, Y. Park, G. Rozgonyi, R. Clark, Solid State Phenomena, **131-133**, 1 (2008).
21） A. Jouini, G. Fortin, E. Pihan, V. Amaral, D. Camel, F. Jay, D. Munoz, in The 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (27th EU PVSEC), Frankfurt, Sept. 24-28 (2012).
22） K. Nakajima, R. Murai, K. Morishita, K. Kutsukake, and N. Usami, J. Cryst. Growth **344**, 6 (2012).
23） K. Nakajima, K. Morishita, R. Murai, and K. Kutsukake, J. Cryst. Growth **355**, 38 (2012).
24） K. Nakajima, R. Murai, K. Morishita, and K. Kutsukake, J. Cryst. Growth **372**, 121 (2013).
25） K. Nakajima, R. Murai, and K. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 025501-1 (2014).
26） K. Nakajima, K. Morishita, R. Murai, and N. Usami, J. Cryst. Growth 389, 112 (2014).
27） K. Nakajima, K. Morishita, and R. Murai, J. Cryst. Growth **405**, 44 (2014).
28） M. Kivambe, D. M. Powell, S. Castellanos, M. A. Jensen, A. E. Morishige, K. Nakajima, K. Morishita, R. Murai, and T. Buonassisi, J. Cryst. Growth **407**, 31 (2014).
29） K. Nakajima, R. Murai, S. Ono, K. Morishita, M. Kivambe, D. M. Powell, and T. Buonassisi, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 015504-1 (2015).

大会記念講演

総合博物館　平成26年度特別展『地の宝』を開催して：比企標本の紹介

下　林　典　正*

Special Exhibition of Kyoto University Museum, “Masterpieces of Kyoto University Mineral Collection”: Introduction to the “Hiki Mineral Collection”

by Norimasa SHIMOBAYASHI

1. は　じ　め　に

2014（平成26）年秋，京都大学総合博物館において，特別展『地の宝－百年を超える眠りからさめる旧制三高・京都帝大時代の秘蔵鉱物コレクション』が開催された（図１）．特別展の主役は，総合博物館地下に保管されている推定数万点を越える鉱物標本の中から厳選された数百点の標本たちであった．その中には旧制第三高等学校を由来とする鉱物標本［三高標本］も含まれていたが，展示物の大半を占めたものは，工学部の資源工学科から移管された鉱物・鉱石標本［工学部標本］であった．これらの工学部標本には，水曜会の母体である京都帝国大学採鉱冶金学教室の創設時の主要メンバーであった比企忠（ひきただす）が深く関っている．



図１　京都大学総合博物館の平成26年特別展「地の宝」の掲示．10月29日から11月30日までの約１ヶ月開催されていた．

本講演では，特別展「地の宝」開催の実行委員会[1)]の委員長を務めた立場から，採鉱冶金学教室の歴史や比企の業績も交えながら，現在は総合博物館の地下収蔵庫に保管されている工学部由来の鉱物標本の現状やその意義などについて紹介させていただいた．

2.　総合博物館の鉱物標本

1897（明治30）年６月に日本で２番目の大学として創立された京都帝国大学においては，十全な研究・教育活動を行なうためには学術標本を収蔵・管理するための施設が必要との考えに基づき，創立当初から大学博物館の設置を構想し，1914（大正２）年には日本初の大学博物館として文科大学に陳列館が竣工した．その流れを汲んで，大学創立100周年に当たる1997（平成９）年に発足したのが京都大学総合博物館である．

京都大学総合博物館では，学術標本資料約260万点を収蔵しており，研究や教育のために活用されている．そのうちの鉱物・鉱石・岩石標本は，2000（平成12）年の総合博物館の竣成に伴って各部局から移管されたものであり，その総点数は３～４万点は下らないものと推定されるが，正確な点数はわからない．これらの中から隕石標本など数点が１階の常設展示に供されてい

*京都大学 国際高等教育院／大学院理学研究科　教授

1）豊遙秋氏（産業技術総合研究所地質標本館 元館長），桜井弘氏（京都薬科大学 名誉教授），藤原卓・石橋隆の両氏（公益財団法人 益富地学会館），および京都大学総合博物館の大野照文館長，理学研究科の高谷真樹・丸山啓志両氏と筆者の８名で組織された．



図２　特別展「地の宝」の会場風景．概ね好評で多くの来館者が訪れていた．

るだけで，それ以外はすべて地下の第２収蔵庫に収蔵され，普段は公開されることなく秘蔵されている．これらの鉱物標本がまとまった数だけ一般に公開されたのは，筆者の知る限り，「石ふしぎ大発見展」[2)]の特別展示に計３回出展したぐらいではなかろうか．特別展「地の宝」では，それらとは比べ物にならないほど多量の鉱物標本を総合博物館２階の特設会場に展示・公開し，多くの来場者にご覧いただき，好評を博した（図２）．

総合博物館所蔵の鉱物・鉱石・岩石標本の大部分は工学部から移管された標本［工学部標本］であり，それについては次節以降に詳述する．工学部以外では，旧制第三高等学校からの標本を引き継いだ旧教養部（現在の総合・人間学部ならびに人間・環境学研究科）から移管された鉱物標本［三高標本］や農学部からの移管標本［農学部標本］などがある．とくに三高標本の中の鉱物標本は，1886（明治19）年に設立された旧制第三高等学校が教育用に収集した総数3000点近くにのぼるコレクションで，歴史的な貴重さという点では工学部標本にまったく引けを取らない．その多くに関西や関東の標本業者が関っており，外国産の標本も当時の最大手の標本業者であるドイツのクランツ社の標本が数百点含まれ，当時のコレクションとしては網羅性の高い貴重な鉱物標本である．農学部標本も，岩石標本や化石標本を合わせても数百点といった小規模なコレクションであるが，なかには工学部標本や三高標本を凌駕するような見事な鉱物標本も含まれた貴重なコレクションである．

なお理学部からも，数万点以上にも及ぶ膨大な数の化石標本が移管されているが，鉱物標本は現在でも学部教育に用いているため，理学部地質学鉱物学教室の標本室に所蔵されたままで，筆者が管理している．その代わりに，クランツ社製の厚紙製の結晶模型約500点がほぼ失われることなく移管されており，工学部から移管された木製の結晶模型とともに，当時の鉱物学・結晶学の教育の様子を物語る重要な資料となっている．特にクランツ社の厚紙製の結晶模型は，おそらく国内では唯一残存しているもので，貴重な教材資料といえる．

3．採鉱冶金学科の歴史と工学部標本

1897（明治30）年９月，京都帝国大学に理工学大学が開設され，土木工学科と機械工学科との２学科で開学した．その翌年に，工学系では採鉱冶金学，電気工学，製造化学の３学科が追加され，現在の京都大学工学部の前身となった．総合博物館の第２収蔵庫の鉱物標本の大部分を占める工学部標本は，その多くがその1898（明治31）年に開設された採鉱冶金学科に由来するものである．ちなみに，水曜会が誕生したのはその翌年の1899（明治32）年で，隔週の水曜日夕刻に洋書輪読を行ったのが始まりとのこと．水曜会の沿革には，輪読会を始めた当初は教室に電灯の設備がなかったために学生の下宿する基督教青年会館の２階を借りて行なったとの記述があり，水曜会の歴史の重みを感じさせられる．

採鉱冶金学科の設立時には，採鉱学分野・冶金学分野ともに２講座ずつの構成で，採鉱学分野には採鉱学第１講座（金属採鉱学）と第２講座（採炭学及び採油学）があった．少し遅れて，1909（明治42）年に採鉱第３講座が設置され，鉱床学を担当した．その初代担当者が同学科に日本屈指の鉱物標本室を整備した比企忠であった（図３，４）．

1922（大正11）年には鉱山機械学を内容とする採鉱学第４講座が増設され，1940（昭和15）年には物理採鉱学講座が設置された．その後，1942（昭和17）年には採鉱冶金学科が鉱山学科と冶金学科とに分離され，それぞれ独立した学科となった．このとき，石油工学を内容とする鉱山学第５講座が新設され，元の採鉱学第１－第４講座は鉱山学第１－第４講座と改称され，物理採鉱学講座を加えた６講座で鉱山学科が形成された．その後，1964（昭和39）年に学科を改組して資源工学科に名称変更し，さらに1996（平成８）年の大学院重点化による改組（地球工学科，研究科では資源工学専攻）を経て，2003（平成15）年の地球系の改組によって現在の構成へと変革した．

比企忠を初代教授とする採鉱学第３講座は，その過程で，1942（昭和17）年に地質鉱床学講座，1986（昭和61）年に応用地質学講座…，と講座名を変更してい

２）公益財団法人益富地学会館が毎年春（大阪）と秋（京都）に開催している鉱物の展示会．2003年秋，2013年秋，2014年春の３回の展示会の特別展示で京都大学総合博物館の鉱物標本を特別公開した．



図３　比企忠博士（1866－1927）．京都帝国大学理工科大学採鉱冶金学科採鉱学第３講座の初代教授．同学科に日本屈指の鉱物標本室を整備して教育・研究に活用した．

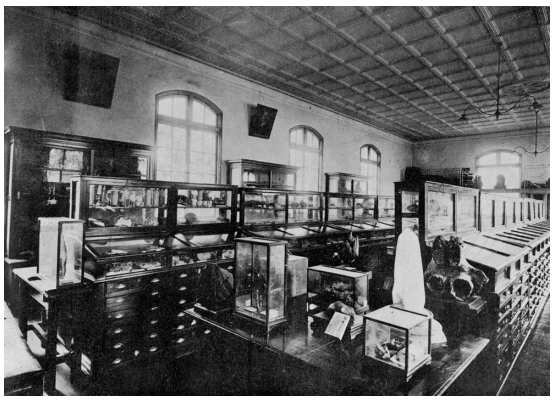


図４　比企忠が採鉱冶金学科に設置した鉱物標本室．



図５　京都大学総合博物館地階の第２収蔵庫の様子．工学部の鉱物標本室から列品棚の引き出しに収納されたまま移管されてきて，そのまま積み重ねられていた．

くが，一貫して地質学・鉱床学を主たる内容とした教育と研究が行われてきた．約100年に亘った鉱床の調査・研究で収集した鉱石と母岩等の地質標本のセットは鉱山別に整理され，採鉱冶金学科を発端とするコレクションの一部として散逸することなく総合博物館に移管された（図５）．これらのコレクションは，我が国の代表的な金・銀・銅・鉛・亜鉛などの鉱石を産出し，明治以降の日本の発展を支えてきた鉱山で収集された標本から成り立っている．その鉱山の総数は，我が国を代表するものを多く含んで150以上に達している．他の大学博物館と比べて鉱石と鉱山の網羅性が高く，特に明治，大正，昭和期の日本の主要鉱山の鉱石がそろっている点で他に例がない．二度と得られないこれらの標本は，研究試料として後世に残さなければならないものである．

また，工学部標本には，第３講座（当時は応用地質学講座）５代目の教授である日下部吉彦（教授在任：1985～1989）による800点余りの層状マンガン鉱床産鉱石の標本も含まれている．日下部はまた，度重なる移転で散逸していた鉱物標本等を再整備し，鉱物標本室の充実に尽力した．日下部のマンガン鉱石コレクションは，その大部分は兵庫県，京都府，滋賀県に分布する丹波帯と呼ばれる中生代の地層に胚胎する鉱床から産したものである．これらの鉱床は小規模なものが多く，今日では当時の鉱山の位置を特定することも難しく，入手困難な貴重な試料である．丹波帯以外の国内のマンガン鉱床についてもよく収集され，高知県穴内鉱山，長野県浜横川鉱山，栃木県加蘇鉱山，鹿児島県大和鉱山などのよく知られた鉱山の標本を見ることができる．このマンガン鉱石コレクションは，九州大学の吉村標本，産業技術総合研究所地質標本館の南部標本にも匹敵する貴重なコレクションであり，このコレクションが世に知られることになれば新しい見地からの研究対象として注目されることであろう．

4．比企忠と鉱物標本室

比企忠は1866（慶応２）年に福井市で生まれた．1894（明治27）年に帝国大学[3]理科大学地質学科を卒業している．当時の帝国大学には，日本の鉱物学の草分けである和田維四郎[4]（1856－1920）が在任していた．和田は希代の鉱物収集家でもあり，帝大に鉱物陳列室を設置した．比企が和田に直接師事を受けたかどうかは定かでないが，間違いなくこの鉱物陳列室を目

３）1877年に東京大学として創立し，1886年に帝国大学に改称，さらに1897年に東京帝国大学に改称された．

にしていたであろうこと，その影響を受けたであろうことには疑う余地がない．

比企は，1898（明治31）年，京都帝国大学助教授に任じられ，開設されたばかりの採鉱冶金学教室に赴いた．1909（明治42）年に増設された採鉱学第３講座の初代の担当者となり，1919（大正８）年に工科大学が工学部となるとともに教授に昇任し，1926（大正15）年６月に退職するまで採鉱学第３講座を担当した．比企もまた京都帝大に鉱物標本室を設置し，当時の著名鉱山に自ら出向いて鉱物・鉱石を採集したり，業者から購入したりして，鉱物・鉱石標本を充実させた．このコレクションは質・量ともに優れたもので，その総点数は１万点以上に達している．比企が晩年に書き遺した「標本の志るべ」（次節で詳述する）には次の一節がある．

『東大神保氏[5]の話を聞くと，標本は訳なく得られるようである．けれども自分が採集してみるとなかなかそういうものでない，なかなか困難である．また同一普通鉱物でも産地異なれば，形，その他が異なって，それぞれ必要の条件をもっている．故に標本箱中に同一のものが沢山あっても各産地，形，色など注意すべきである．その他標本は多く見ることが必要である等のこともあるから一品たりとも大切でないものはない．』

―1877（明治10）年に第１回内国博覧会が東京で開かれた際に各府県が競って管内の物産（その中には鉱物も多くあった）を出品した．そのとき博覧会の審査員を務めた和田維四郎が出品された鉱物の大部分を東京大学に収蔵して研究を行ったのが，東大における鉱物コレクションの礎となった．それに対して，京大では比企らを中心に一から自分たちでかき集めたという経緯があり，その苦労が忍ばれる一文である．

また，比企が心骨を注いで整備した鉱物標本室については，比企の後継者の一人である倉内吟二郎（後に採鉱学第３講座の２代目教授となる）が次のように書き記している．

『質の上から見てもまた量の点から申しても誠に我々の誇りとするこの標本室はまた一面国宝ともいうべきものであって現に皇太后陛下の如きも一度ならず御足をここに運ばせ給ひし程であるが，ことに関東大震災によって東京にあった幾多の貴重なるこの種の標本類が失われし今日となっては一層その貴重さを増したる次第であってなかには随分得難い学術の参考品も並べられている．』

―往時の鉱物標本室の壮大さや重要性を窺い知ることができる記述である．筆者自身，工学部の鉱物標本室を見学したことはないが，残された写真や総合博物館に移管された標本をみる限り，さぞかし壮観であったろうと思われる．

東京大学はその後，1923（大正12）年の関東大震災と，世界大戦によって標本室を失い，創立時の威容を知ることはできない．展示されていた標本も殆どが継承されていない．それに対して京都大学では，明治から大正期の鉱物標本の大部分が現存しており，我が国でも有数の鉱物コレクションと言えるだろう．標本数が多いだけでなく，例えば鉱石標本にしても我が国の鉱山の隆盛期に採集されたものが多く，学術的に極めて価値が高いものである．筆者はこれらの鉱物・鉱石標本を「比企標本」もしくは「比企コレクション」と命名して，比企忠の業績とともに，もっと広く世に知らしめたいと考えている．

5.　比企標本と「標本の志るべ」

比企は，定年退官した翌年の1927（昭和２）年６月に急逝するが，その病床で鉱物標本の行末を案じて，後進に書き遺したものが「標本の志るべ」なる手引書であり，比企標本のバイブルとも言える（図６）．鉱



図６　標本の志るべ．比企忠が死の直前に標本の行末を案じて書き遺した手引書．

４）小浜藩士の三男として生まれた．日本人の初代教授として帝大（東京大学）理学部鉱物学教室の基盤を築いた．帝国大学には1877－1891年に在任．在任中も地質調査所初代所長や鉱山局長などを兼務し，大学を辞してからは官界入りして日本の製鉄業の振興に努め，晩年近くには貴族院議員に勅撰された．1902年に官界を去った後は，再び鉱物学の研究に専念し，日本の鉱物学の創始者として，その基礎を固めた．

５）神保小虎（1867－1924）のこと．はじめは古生物学を専攻していたが，東大を辞した和田の後任の菊池安が急逝したため，鉱物学に転じて東大の鉱物学講座を担当した．



図７　鉱物標本室での実習風景．採鉱冶金学科の卒業アルバムより抜粋した．



図８　上治寅次郎博士の手作りのペグマタイトの晶洞模型．長石や石英などの個々の鉱物結晶は実際の晶洞から得られた実物である．

物標本室の見取り図から始まって，各戸棚や陳列ケースに収めてある標本の説明や入手の経緯から保管についての注意まで罫紙26枚に事細かに書き留められている．それら全てを，現場を見ながらではなく病床にて書き遺したということで，その記憶力も驚きであるが，遺していく鉱物標本への深い愛情が感じられる．

この「標本の志るべ」の中で，比企は『君のところへ来てみると国宝と称して良いものがある．これを自由に放任することは面白くないといっていた人もあったが，実は比企は標本は学生のものであって，大事にせよと注意をすればよい．なに，そんなに破したり，失ってしまうものではない．自由にしてこそ覚えるのであるという趣意を通してきたのです．』と書いている．苦労して集めた国宝級の標本を大切にする一方で，それを惜しげもなく学生に触らせて身体で覚えさせようとした教育熱心な姿を垣間みることができる（図７）．

比企が「標本の志るべ」を宛てた一人である上治寅次郎（1890－1963）[6]は，理学部地質学鉱物学科の第一期生に当たり，1926（大正15）年に採鉱冶金学教室の助教授となったばかりであった．講義はもちろん，大文字山や比叡山での実習や地質旅行など，学生の指導に積極的にあたった．手作りの「晶洞」模型（図８）からは，地質現象をわかりやすく伝えようとする熱心な教育姿勢を垣間みることができ，比企の地学教育への情熱が上治に受け継がれたと言えよう．

6.　特別展「地の宝」の紹介

ここで，2014年秋に開催された特別展「地の宝」の概要を，会場風景のスナップ写真を交えながら簡単に紹介しておく．

(1)『プロローグ』

総合博物館２階の特別展会場の入口を入ると，挨拶文とともに総合博物館の鉱物標本の由来や第三高等学校，京都帝国大学の沿革などが書かれたパネルが掲げられ，通路の中央には愛媛県市ノ川鉱山産の輝安鉱の大群晶が見学者を出迎えていた（図９，10）．明治から大正期に同鉱山から産出した輝安鉱の結晶は大型かつ美麗で，日本刀の如き光輝を放ち，日本を代表する鉱物結晶として世界中の博物館に飾られている．しかし，これほど大きくて美しい群晶は他所では見ることができないであろう．まさに世界的にも最高級の標本と言える．

(2)『採鉱冶金教室鉱物標本室の再現』

通路を突き当たった正面の磨りガラスパネルに図４と同じ標本室の写真が大伸ばしして掲示され，写真の手前に写っている鉱物標本の陳列がほぼ忠実に再現されていた（図11）．このコーナーの展示に用いた什器は当時の採鉱冶金学教室で実際に用いられていたもので，一部の展示棚の引き出しをそのまま積み重ねて，国内の主要鉱山の鉱石を鉱山別に分類して収納している様子も示していた．国内鉱山だけでなく，ドイツのハルツ山地のクラウスタール鉱山の銀･鉛鉱床の標本セット（図12）も展示されていた．明治期に島津標本部によってフライベルグ（ドイツ）の標本商から納入されたもので，おそらくは本邦初公開であろう．ドイ

６）後に京都大学を辞して財団法人地下資源研究所を創設し，「京都近傍地質誌」や「京都近傍地質図」の出版などを通じて，地質学や鉱山学に貢献した．特別展示「地の宝」は，財団法人の解散に伴って総合博物館に寄託された基金によって実現したものである．



図9　特別展「地の宝」の入口を入ったところ．輝安鉱の大群晶が出迎えてくれる．通路突き当たり正面には鉱物標本室を再現したコーナーが見える．



図12　ドイツのクラウスタール鉱山産の鉱石標本セット．島津標本部により納品された40点のうち10点が展示されていた．



図10　愛媛県西条市市ノ川鉱山産の輝安鉱の大群晶．



図13　比企忠の業績を紹介したコーナー．展示ケース内には「標本の志るべ」も展示されていた．



図11　採鉱冶金学科の鉱物標本室を再現したコーナー．

ツの職人技で見事に板状に整形されていて，見学者にとって鉱石や鉱床を理解するうえで優れた標本セットである．

また，それらの傍らには，比企忠のコーナを特設し，「標本の志るべ」なども陳列しながら比企の業績を紹介していた（図13）．

(3)『理工学大学 採鉱冶金学科由来の鉱物標本』

特別展「地の宝」のメインコーナー．主として採鉱冶金学教室の鉱物標本室の設立に当たって国内の主要鉱山から集められた多くの鉱物･鉱石標本が中心で(農学部標本も一部含む)，それらを環状に配した展示ケースには結晶化学的な分類ごとに鉱物が陳列され（図14），壁面には明治期に作成された百万分一の大日本帝国地質図（農商務省地質調査所，明治33年発行）が掲示され，その周囲に当時稼働していた日本の主要鉱山の写真が掲示され，それらの鉱山で実際に採集された鉱石標本が展示されていた（図15）．我が国の鉱業の隆盛期である明治30年前後（1890年代）に，多くの鉱山―古河合名会社の阿仁，院内，太良，不老倉などの各鉱山，三菱金属鉱業の尾去沢，細倉，佐渡，生野，



図14　特別展「地の宝」のメインコーナー．環状に並べた展示ケース内に工学部由来の鉱物標本を中心に分類展示されていた．奥に見える背の高い展示ケース２機は，それぞれ市ノ川鉱山産の輝安鉱と乙女鉱山産の日本式双晶の展示コーナー．



図15　明治33年（1900年）に作成された日本の地質図と当時の鉱山の写真．手前には各鉱山から産した主な鉱石標本も展示されていた．



図16　鴨川で採集された砂金．身近な産地であったことから来場者の人気が高かった．

明延，尾平などの各鉱山，住友金属鉱山の別子鉱山など―から寄贈された一級品の標本を見ることができた．また，地元京都の人にとって身近な鴨川で採集された砂金（図16）の展示も来場者の人気を博していた．



図17　愛媛県市ノ川鉱山産の輝安鉱の結晶の展示．特別展「地の宝」の目玉展示の一つで，圧倒的な存在感を示していた．



図18　山梨県乙女鉱山産の石英（水晶）の日本式双晶の展示．これも目玉展示の一つで，来場者に人気が高かった．

日本を代表する鉱物標本の２大スターである市ノ川鉱山産の輝安鉱や山梨県乙女鉱山産の石英の日本式双晶の標本を大型展示ケースにずらりと並べた展示も壮観で，まさに特別展の二枚看板としての存在感を示していた（図17，18）．

(4)『受け継がれた地学教育への情熱』

前述の上治寅次郎にスポットライトを当てたコーナーで，上治の自作なる「晶洞」模型や「京都近傍地質誌」・「京都近傍地質図」などの出版物が展示されていた．

(5)『第三高等学校由来の鉱物標本』

サイズ的にはやや小型であるが，工学部標本よりも歴史を感じさせる貴重な三高標本が展示されていた（図19）．標本のラベルには当時第三高等学校の講師（「鉱物鑑定」担当；在任期間：1898～1899）でもあっ



図19　第三高等学校の標本を展示したコーナー.



図20　京都帝国大学時代に実際に教材として用いられていた結晶模型の展示．上段にはクランツ社の厚紙製の結晶模型（理学部から移管），下段には木製の結晶模型（工学部から移管）が並べられていた.

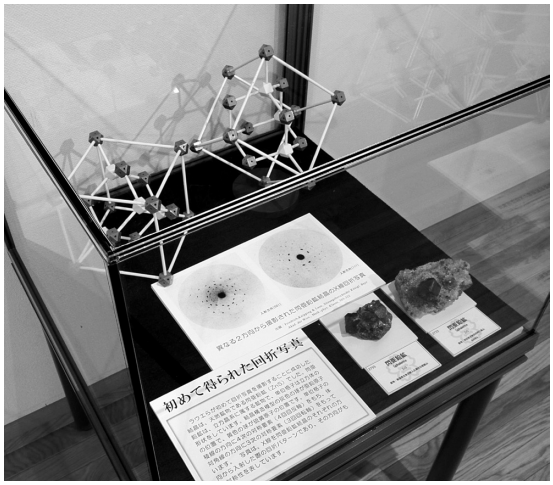


図21　閃亜鉛鉱の標本および構造模型．1912年にラウエらにより最初に撮影された回折写真（複製）も合わせて展示されていた.



図22　比企忠が帝国大学の卒業研究に用いたトパーズ結晶．形態ごとに分類されてガラス小瓶に分けられている．1895（明治28）年に帝大紀要に公表した論文とともに展示されていた.

た比企忠の名前を見ることもでき，比企が三高の教育用コレクションの充実にも関わったことが窺える.

(6)『鉱物とともに発展してきた結晶学』

「世界結晶年」[7]に絡めた企画として，鉱物学と結晶学との接点に焦点を当てた展示コーナーとして，結晶模型や最初のX線回折写真（複製）などが展示されていた（図20，21）．これらの結晶模型は，京大の工学部や理学部で結晶学の教育を行った際に教材として活用されていたものである（図20）．また，ラウエらが初めて回折写真を撮影することに成功した結晶は，天然鉱物である閃亜鉛鉱(ZnS)であったことから，閃亜鉛鉱の標本やその結晶構造模型ならびにラウエらによる回折写真の複製が並べて展示されていた(図21)．

また，図22は，岐阜県東美濃地域より産したトパーズの小標本が結晶の形態の違いによって分類され，ガラス小瓶に入れてまとめられたもので，比企忠が帝大の卒業研究で実際に用いたものである．その成果を帝大紀要に公表した論文（Hiki, 1895）とともに展示されていた.

7）1912年にラウエらによってX線が結晶により回折を起こすことが発見され，翌1913年にブラッグ父子によりX線を用いて結晶構造を解析する方法が確立されるに至って，近代結晶学が一気に花開いたことを記念して，ラウエのノーベル物理学賞受賞から100年目に当たる2014年を「世界結晶年」と国連総会が宣言した.



図23　鉱物と元素周期表．周期表の中の各元素に発見の経緯や，鉱物から発見された元素についてはその鉱物の写真を掲示していた．



図24　宮沢賢治と元素・鉱物の世界の展示風景．作品中に鉱物や元素に関する記述が登場する箇所が抜粋して掲示されていた．振り返ると，元素周期表や鉱物標本の実物が展示されていて，記述中の表現と実物とが対比がつくように工夫されていた．

(7)『鉱物と元素周期表』

元素周期表には114の元素が並べられているが，そのうちの53元素は鉱物から発見されている．114のすべての元素の発見の経緯を紹介した上で，それぞれの元素の発見に関った鉱物や，人類の発展に有用な元素を含む様々な鉱物の標本が展示されていた（図23）．

(8)『宮沢賢治と元素・鉱物の世界』

第三高等学校や京都帝大創成期と同時代を生きた宮沢賢治は鉱物好きでも有名で，彼の作品中には鉱物とそれに含まれる元素の名前が頻繁に登場してくる．実際，宮沢賢治が盛岡高等農学校で教わった72種類の元素の中から実に45種類もの元素が彼の作品群にあらわれてくる．このコーナーでは，それら45種類の元素が登場してくる作品や手紙を挙げて，実際の元素や鉱物と対比させていた（図24）．



図25　特別展「地の宝」における岡野隕石の展示．

(9)『エピローグ』

博物館の鉱物標本の未来に関する展望や課題をパネル掲示するとともに，日本で発見された新鉱物も20点ほど展示されていた．

7.　岡野隕石顛末記―「標本の志るべ」の記述例

5節で紹介した「標本の志るべ」は実は読み物としても面白い．その一例として，特別展「地の宝」の展示の目玉の一つでもあった岡野隕石（図25）に関連した一節を紹介する．岡野隕石とは，1904（明治37）年4月7日午前6時35分に兵庫県多紀郡岡野村（現在の篠山市）今福の和田山林中に落下した鉄隕石である（岡野隕鉄とも呼ばれる）．比企は「隕鉄 岡野號」と呼称している．長辺約 18 cm，短辺約 12 cm で，重量は1貫265匁（4742 g）とされている．比企の迅速な働きにより，京都大学が所有することとなり，一部を切断して分析した結果，ニッケルの少ないヘキサヘドライト[8)]に属する［Fe 94.85 %, Ni 4.44 %, Co 0.48 %, P 0.23 %］珍しいタイプであったため，また落下時刻が正確にわかっている希有な例であったために，米国の標本業者や大英博物館から物々交換の申し込みがあった旨が「標本の志るべ」中に詳述されている．以下に，岡野

8）鉄隕石は主に金属鉄（Fe-Ni 合金）から成るが，多くはニッケルを約 6.5 % 以上含んでおり，オクタヘドライトと呼ばれる．それよりもニッケルの含有量が少ないもの（およそ 4.5～6.5 %）はヘクサヘドライトと呼ばれるが，岡野隕鉄のようにニッケル含有量が 5 % 未満のものは非常に珍しい．

隕石に関しての記述をそのまま引用する．

『隕鉄岡野號の落ちた時は都合よく兵庫県庁にも篠山警察署にも知っている人がありまして貰いました．寄贈者に50円やりました．その傍にある石膏模型が原形です．それから一部を切って近重教授と種々の研究をやろうとして化学の教室に持って行ってあったが，同教室の焼けると同時になくなっていた．実に惜しいけれども，また分析だけしようといって Memoir にある分析が出来た.』

―文中に登場する近重教授とは化学教室の近重真澄のことで，岡野隕石を共同研究して，理工科大学の紀要に Chikashige & Hiki（1912）として発表した．化学分析のために岡野隕石を 2 回切断したことが文章より窺える（比企のメモ書きによると分析に供したのは約 80 g とのこと）．さらに続けて，

『その Memoir が出来たところが, 米国の Foote 会社より, 是非他の Meteorite と交換したい. それは by Weight でない by Value で 1 gm $1.0 で買ふと言ふて来た．驚いたですナァ．ツマリ落ちた日と場所と判り，また鉄であるといふことで珍しいからでしやうが，今残って居るだけでも五千圓位はあるでしょう．ところでこの隕鉄は Figure[9] が出ないから，出るものが欲しいと思っていたから，各教授の了解を得て僅か切って送ったのですが，その代わりに先方から送ってきたのは今机の上にある隕鉄二つと隕石です．これは Figure の出る標本ですから面白いです.』

―ここで交換のため送られてきた鉄隕石（隕鉄）2 点が，総合博物館 1 階に常設展示されているサクラメント・マウント隕鉄（図26）と，ムクローブ隕鉄（おそらくギベオン鉄隕石の一部だと推測される）の大スライス片（図27）である．後者だけでも 9.8 kg あり，これら鉄隕石 2 点と隕石（未特定）との合計で 12－13 kg にはなるであろう．比企が Foote 社に送った岡野隕石の重量については，1915（大正 4）年に 680 g を交換用に分割したとのメモ書きが残されており，実に20倍近くもの重量のものに交換されて戻ってきたわけで，それだけ岡野隕鉄が重要・希少であったことが窺い知れる．ちなみに当時の 1 円は，単純に物価で比較すると現在の4000円ほどに相当するとのことで，当時の5000円ということは現在の2000万円ということになる．比企が驚くのも当然であろう．さらに続けて，

『其の後 British museum から交換を申し込んでくる. by Weight で交換しやうと云ふて来る．大きなものの

9）ウィッドマンステッテン構造のこと．ニッケルの含有量の異なる 2 相に相分離した際に生じる帯状の共存組織で，オクタヘドライトに特有に見られるパターン．

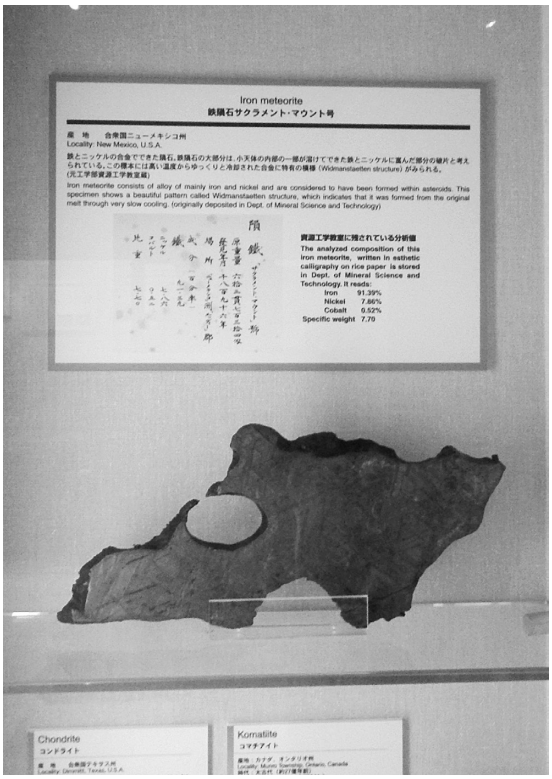


図26　総合博物館 1 階展示場に常設展示されているサクラメント･マウント隕鉄．発見場所は微妙に違うものの，発見の経緯や化学成分から，米国のアリゾナ隕石孔を作った Canyon Diablo 隕鉄の類縁ではなかろうか．

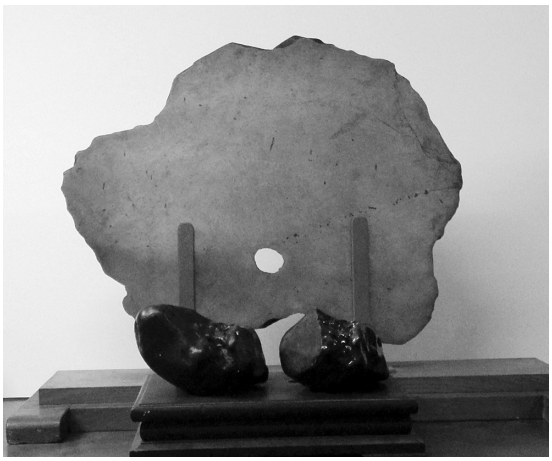


図27　総合博物館第二収蔵庫に収蔵されているムクローブ隕鉄（幅 45 cm, 厚さ 1 cm, 重量 9.8 kg）．手前が岡野隕石（右）で，左の岡野隕石の原形を表す石膏模型と比べると切断された大きさがわかる．



図28　岡野隕石との交換で大英博物館から送られてきた鉄隕石標本 2 点. 合計で約 280 g であった.

切れ端とこんな大切なものと by Weight で交換しようなどとは，失敬だと思って捨て置いたが，近重氏が同所に行ったときにも是非にといふことであったから，by Weight ではいやだから三四倍の大きさのものなら交換するというて，二分の厚さに輪切りにして送った所が，先日倉内君に差し上げた二個だけ by Weight で送って来たのです．失敬ですネ（以降 省略）』

―文中の倉内に渡した 2 個の隕石がどれであるのかは長らく定かではなかったが，2015年夏になって偶然に大英博物館のラベルのついた 2 点の鉄隕石標本を見つけ出した（図28）．その合計重量は約 280 g であった．

比企がどれほどの重量を交換用に渋々送ったのかの記録が見当たらなかったが，現存する岡野隕石の重量が約 3.58 kg であるので，差し引きすると 400 g ほどを先方に送っている可能性がある．となると，“by Weight” にもなっていないわけで，比企が怒るのも無理はない．いずれにしても送られてきた 2 点は大して貴重なものではなかったようで，大英博物館の交換条件に憤慨している様子が窺い知れて，人間味が感じられて面白い記述である．

8.　比企標本の位置づけとそのための課題

最後に，比企標本の位置づけに関して述べておく．鉱物標本の世界では，収集者の名前を冠して「○○標本」,「○○コレクション」と呼ぶことがある．例えば，市井の鉱物研究者であった櫻井欽一氏（1912－1993）が収集した鉱物標本は「櫻井鉱物標本」または「櫻井コレクション」と呼称されている．総数5万点を超える日本最大の個人鉱物コレクションとして知られていた．先述の和田維四郎の収集した「和田標本」は，数は「櫻井標本」に及ばないものの，明治から大正にかけての日本における地質学・鉱物学の黎明期の鉱物標本として特筆すべきものであろう．この時代の鉱物コレクションは特に貴重かつ重要であり，「和田標本」は，ほぼ同時期のコレクションである「若林標本」や「高標本」とともに，20世紀初頭の日本における三大鉱物標本と称されている．

その三大コレクションの中でも「和田標本」は筆頭格である．日本における近代鉱物学の草分けとも言える和田はまた，「日本鉱物誌」(1904年) や「本邦鉱物標本」(1907年) を著わし，日本における記載鉱物学の基礎を確立した．両書に記載された約1100種の総覧標本や約370の大型標本を中心とした「和田標本」は，総数4000点を越え，20世紀初期の鉱物標本コレクションとしては日本最大のものである．和田の没後，標本は全て三菱財閥の創業家である岩崎家に買い取られ，現在は三菱マテリアルが所有して，一部を生野鉱物館で公開し[10]，残りは三菱マテリアル総合研究所等に所蔵されている. 和田標本の調査は, 三菱マテリアルによって1960年代から1970年代に実施され，1999～2000年には東京大学総合研究博物館により画像データベース作成のための全標本の写真撮影が行われている．今世紀になってからは，2001年に「日本鉱物誌」と「本邦鉱物標本」が復刻され，「和田鉱物標本」なるカタログも出版されるなど，いまなお輝きを失っていない日本を代表する鉱物の古典標本である．

「若林標本」は，三菱鉱業の若林弥一郎(1874－1943) が収集した，日本，朝鮮，中国を主な産地とする鉱物コレクションである．還暦を機に東京大学理学部鉱物学教室に寄贈し，1966年に設立された東京大学総合研究資料館（総合研究博物館の前身）に移管された．182種，1932点（他に約1000点以上の未整理の標本がある）におよび，当時のアマチュアによる個人コレクションとしては世界一級を誇る．1974年に定永両一・豊遥秋によるカタログが作成されている．

「高標本」は，九州大学工学部採鉱学教室の応用地質学の教授であった高壮吉（1869－1946）が1890年代から1930年代にかけて蒐集した159種，約1200個の標本である．1939年に理学部地質学教室が開設された直後に譲渡され，現在は総合研究博物館に移管されている．産地は日本全土におよび，とくに九州の金属鉱山の産出鉱物にみごとなものが多い．標本は大型で雄大豪華なことが特徴である．1971年に白水晴雄らによりカタログが作成され，さらには標本写真付きで Web

10）2011年 3 月の生野銀山文化ミュージアムのオープンに伴い，和田標本は同館から引き揚げられ，現在は非公開となっている．

公開もされている．

以上紹介した三大標本に比較しても，「比企標本」は筆頭格の「和田標本」にも匹敵するコレクションであり，全く遜色がない．むしろ，国内の鉱山の最盛期の鉱石標本が充実しているなど，他のコレクションを凌駕すらしている．今後は，「比企標本」を世に知らしめて，「比企標本」も加えた日本の四大鉱物標本として呼称すべきであろう．

ただ，そのためにはクリアしなければならない課題がある．それは比企標本をデータベース化して目録を作成することである．工学部の鉱物標本室から移管される前には標本台帳があったと思われるが，総合博物館でいくら捜しても見当たらないのである．標本台帳があればデータベースに機械的に入力していくことができるが，元になる標本台帳がなければ，個々の標本そのものと標本に付せられたラベルだけが手掛かりとなる．そうなると，鉱物標本のキュレーションにかなり長けた人間でないと整理・登録作業ができないことになる．そのために，工学部標本については正確な数すらまだ把握し切れていないのが現状である．

また，工学部標本の全てが「比企標本」というわけではないので，第２収蔵庫の工学部標本のどこまでが比企が絡んだ標本であるのかを見極める必要がある[11]．そうでないと，東大の場合には「和田維四郎の残した標本の他に，彼の共同研究者・弟子・孫弟子が残した鉱物標本が二万点を超えて収蔵されている」中から，三菱マテリアル収蔵分と合わせて4000点余りを「和田標本」と特定しているので，数量の面で不公平が生じるであろう．ただ，数量がたとえ数百点になったとしても，比企が集めた標本が高品位で素晴らしいことには変わりがなく，数を水増しして提唱する必要は全くない．その意味ではシビアな目で選別していけばいいのだが，そういった見極めはそれこそ１つずつのラベルを眺めながらの作業となるので，まだまだ膨大な時間がかかりそうである．

9．終わりにあたって

総合博物館には鉱物を専門とするスタッフや学芸員がいないので，研究協力者に過ぎない著者に整理・登録の重責が回ってくるのだが，筆者にしても鉱物標本のキュレーションに長けているわけではない．そこで，今回の特別展の実行委員会の一員でもある地質調査所（現在の独立行政法人産業技術総合研究所）地質標本館の元館長の豊遙秋（ぶんのみちあき）氏の協力を仰ぎ[12]，2014年夏すなわち特別展「地の宝」の開催直前から工学部標本の整理とデータベース化を手掛け始めたところである．その過程で，「標本の志るべ」にも出会い，比企忠の業績や人柄に触れるに至って，何とか比企標本を世に出したいと強く感じるようになった．ただ，まだまだ時間と労力はかかると思われ，是非本講演を聞いていただいた方々からもご協力やご支援をいただければと願っている．

2014年秋の特別展示「地の宝」を開催したことから本会で講演させていただく機会を得た．本講演会でお世話になった方々および特別展の開催に当たってお世話になった方々全員に，この場をお借りして感謝申し上げる．また，工学研究科の三ケ田均先生，塚田和彦先生ならびに秘書の亀井志織氏，大学文書館の福家崇洋先生には，比企忠博士に関する資料等を捜す過程で大変にお世話になった．ここに合わせて謝意を表する．最後になったが，総合博物館の鉱物標本の整理・登録のために東京から毎回手弁当で駆けつけてくださる豊遙秋先生および特別展開催のための基金をご寄贈いただいた上治啓作氏に深謝申し上げる．

主な参考資料

「故比企忠博士追悼之記」，水曜会誌，第５巻第６号，1927.
「京都大学百年史：部局史編 第９章：工学部」，京都大学百年史編集委員会，京都大学後援会，1997.
「自然史関係 大学所蔵標本総覧」，大学所蔵自然史関係標本調査会編集，日本学術振興会，1981.
「和田鉱物標本」，田賀井篤平 編，東京大学出版会，2001.
「高壮吉鉱物標本」，白水晴雄・桃井斉・尾崎正陽・渡辺隆・東正治・勝本憲夫・原田力，九大理研究報告（地質）11巻１号，1971.
“The Wakabayashi Mineral Collection”, Sadanaga, R. & Bunno, M., Bulletin NO.7, The University Museum, The University of Tokyo, 1974.

あと，本文中に紹介した論文として
Hiki, T.（1895）: Notes on the Topaz from Mino. Journal of the College of Science, Imperial University, Tokyo, Vol. 9, Pt. 1, p. 1-8, 1895.
Chikashige, M. & Hiki, T.（1912）: Ein neuer Meteoreisenfall in Japan. Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto Imperial University, Vol. 5, No. 1, p. 1-4, 1912.

11）例えば，図10に紹介した輝安鉱の大群晶は，昭和４年に寄贈を受けたという記録が残されており，比企の死後のことである．こういった標本も「比企標本」に加えていいものかどうか，悩ましいところである．

12）豊遙秋氏にはもう数年前から第三高等学校由来の鉱物標本の整理･登録作業をお願いしている．2015年度内には三高標本の目録を完成の予定である．

談　話　室

エジンバラを訪れて

北　田　　敦*

Visiting Edinburgh

by Atsushi KITADA

2014年４月より2015年３月までの約１年間，京都大学の若手研究者海外派遣プログラムにより英国スコットランドのエジンバラ大学に滞在し，共同研究する機会を得た．筆者はスコットランドどころか英国を訪れたこと自体今回が初めてであったが，日本との共通点や相違点をいろいろと経験できた．今回編集委員会より「談話室」として依頼を頂戴したので，四方山話にはなるが今回の滞在を振り返ってみようと思う．

英　国　ビ　ザ

英国ビザは毎年のように制度が変わっており，前年度のフォーマットをそのまま用いるようなことはできない．簡単に移民がやって来られないように，ということらしい．英国ビザのうち大学教員が１年以内留学するのに便利なものは，Academic Visitor Visa と呼ばれるものである．期間は一年で，一生で一度しか取得できないが，期間中の海外渡航は自由である．このビザの取得に必要とされる「条件」がある．ここで書類でなく条件と書いたのは，最低限この書類を集めれば大丈夫という基準が公開されていないからであり，領事館に問い合わせても審査基準は答えられないというスタンスである．このため集められる書類は全て集めるという気持ちでネットや知り合いの研究者の情報を手がかりに調べた．いろいろなブログおよび公式サイトの文言を自分なりに解釈すると，その条件は「英国でアルバイトをせずとも一年間留学できる資金の支度のある，大学で正規雇用されている者とその家族」である（ちなみに旧国立研究所に籍を置くものでこのビザを取得できなかったという話を聞いたことがあるが，その場合は別の Business Visitor Visa を取得する必要があり，IELTS という英語テストのスコア提出が義務付けられるなどややハードルが高くなる）．上述の条件に関する事項がならんだオンラインの申請書類のほかに，「その申請内容を証明する書類」として，パスポートや戸籍抄本はもちろんのことながら，渡航履歴を示す期限切れパスポートのほか，預金通帳や納税証明，博士号取得証明，大学からの雇用（給与）証明などを用意した．無犯罪証明書や健康診断書は必要なさそうだったので，取り寄せなかった（ただし京都大学のルールとして長期海外出張者用の渡航前健康診断は受診）．CV（履歴書）も提出したが，どこかの機関による証明ではないのでこれを添付する人はあまりいないようである．受け入れ先の教授には Invitation Letter を書いてもらうのみで事足りた．

翻訳業者に依頼した証明書の英訳とともに，大阪の英国ビザ申請センターに，日時を予約して提出しに行った．ここで通常ならば３週間以上を覚悟しなければならぬところを，渡航まで１ヶ月を切っていたのでやむなく追加料金を支払い優先的に審査する制度を利用したところ，１週間で無事取得できた．届いたビザにはマニラにて発行との文言があったが，アジア地域の英国ビザ審査機関はフィリピンのマニラにのみあるそうだ．そして届いたビザを見てわかったことだが，有効期限は滞在日からではなく，発行日から１年間であるので，あまり早くにビザを取得すると滞在日数が短くなるという代物である．滞在の延長申請は難しいとの情報がネットには多かった．幸い期限の３週間前が帰国予定であったが，ややこしいことにならずにほっとした．

エジンバラ大学について

ご存知のようにイギリスの正式名称はグレートブリテンおよび北アイルランド連合王国であり，４つの「国」であるイングランド，スコットランド，ウェー

*京都大学大学院工学研究科材料工学専攻　助教

ルズ，北アイルランドの集まりである．スコットランドの首都エジンバラにあるエジンバラ大学は16世紀後半に創立された，英国で 6 番目に古い大学である．総長はエリザベス女王二世の娘であるアン王女が務めるが，この総長というのは京都大学の総長とは異なり，名誉職であって，決裁権を持つのは学長である．卒業生として特に有名なのは電磁気学の祖であるマクスウェルである（写真 1 , 2 ）．またヒッグス粒子の理論で

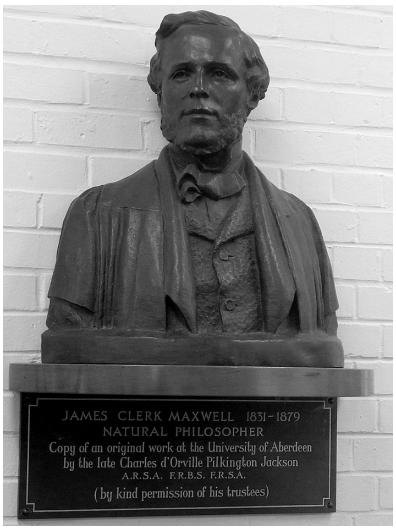


写真 1 滞在研究室の建物内にある James Clerk Maxwellの胸像．ちなみにイギリスでは正式な苗字である Clerk Maxwell と呼ぶ．下の文字板の肩書きには「自然哲学者」とある．実はこの像はレプリカで，オリジナルは彼が初めて大学教授として着任したスコットランドのアバディーン大学に置かれている．

ノーベル物理学賞を受賞したヒッグスはエジンバラ大学の名誉教授であり，現在もエジンバラ市内に居を構えている．写真 3 のように自然も多く，休日の散歩コースには事欠かない．2014-2015 Times Higher Education 大学世界ランキングでは36位につける（東大23位，京大59位）．年間授業料は，2009年ごろまでは 3000 ポンドと日本の国公立大学並みであったのが，イギリスの財政事情の悪化を受けて2015年時点では 9000 ポンドに跳ね上がっている．ちなみにイギリス（海外？）の大学の授業料は私立大学や医歯薬系でも同額だそうで，医者になるには余計に金がかかる日本のシステムは信じられないとも言われた．このように国公立，私立に関係のない英大学の授業料であるが，スコットランドの大学では他地域と異なり，伝統的にスコットランド人の学生はタダである．また，出生地が違えども父母，祖父母のいずれかがスコットランド人である場合や，本人が子供時代の大半をスコットランドの学校で過ごしている場合も無料認定される．逆に，イギリス人であってもスコットランドにルーツがなければ彼らは皆 9000 ポンド支払う．この「不公平」をなくすかどうかは現在も議論中とのことである．また，この 9000 ポンドという授業料は EU 圏内であれば一律であるが，EU 圏外ならば 16000 ポンドだそうである．EU 圏外の留学生人口で最も多いのはやはり中国で，およそ一つの専攻で 1 学年に修士課程が10人程度在籍するので，有り体に言えば年間 5000 万円を中国から獲得していることになる．このような留学生の受け入れは現在盛んであるが，留学生や外国人教員を積極的に受け入れる方針に変更されたのは2000年ごろのことだそうで，その背景には前述の大学ランキングの存在も無関係ではないだろう．もちろん大学ランキングが

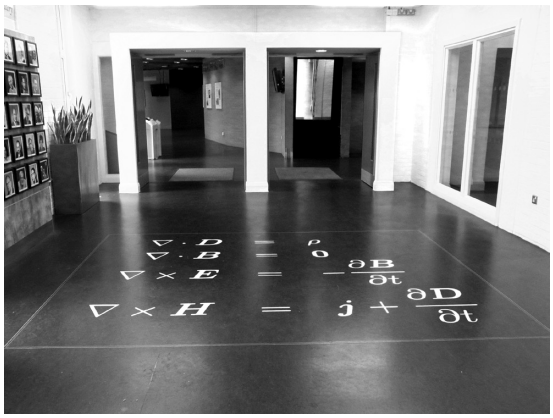


写真 2 滞在研究室の建物内の床にはマクスウェルの電磁方程式が．この写真左手に胸像が設置されている．道行く人はこの式の上を特によける様子もなく歩いていく…．



写真 3 エジンバラ大学の理系キャンパスの西隣にある丘（Blackford Hill）から一望したエジンバラ市内．中央に見える山は Arthur's Seat と呼ばれるが，歩いて登るには骨が折れる．

全てを決めるわけではないが，一方で留学生（や政府）が参考とするにはわかりやすい指標であるのも事実である．そもそも英語圏，非英語圏という逆の立場にある日本においても大学ランキングや英語講義，外国人教員のあり方は議論の的である．エジンバラ大学の運営方針の話は，あらためて大学の経営的側面というものを意識する良い機会となった．

研究の話も多少

受け入れていただいた研究室は無機固体化学の研究室である．日本で所属する研究室は電気化学を生業とするので分野は異なり，自身のバックグラウンドに近い．そこで固体化学と電気化学のあいのこを取る形で，筆者はスピネル構造をもつ複合酸化物の“腐食”により得られる準安定相について研究した．その一例として，チタン酸リチウムスピネル $LiTi_2O_4$ の水による“腐食”を挙げる．

スピネルの結晶構造を図1に示す．スピネル構造ではリチウムイオンの脱挿入が可能であるため，リチウムイオン二次電池の電極材料として注目される．チタン酸リチウムはおよそ +1.5 V vs. Li^+/Li で脱挿入反応を起こすので，組み合わせ次第で正極にも負極にもなり得る．例えば同じスピネル構造の正極材料として知られているマンガン酸リチウム（およそ 4 V vs. Li^+/Li）と組み合わせると負極材料となる．この +1.5 V vs. Li^+/Li という卑な酸化還元電位は，単純に標準水素電極基準に換算するとおよそ −1.5 V vs. SHE となる．これを電極材料に用いる場合，水は電気化学的に安定でない（電位窓が狭い）のでより安定な非水溶媒を用いる必要があるわけだが，一方で水分と積極的に反応させた場合については従来あまり知られていなかった．

そこで $LiTi_2O_4$ の単相粉末試料を合成し，これを純水に浸漬したところ，水素発生と思われる気泡が発生するとともに，溶液が強アルカリ性に変化した．この反応は次のようである．

$$LiTi_2O_4 + H_2O \rightarrow Li_{1-x}Ti_2O_4 + 1/2H_2 + xLiOH$$

粉末X線回折測定の結果，Li-rich 相（$Li_{0.9}Ti_2O_4$：データベースと一致）と Li-poor 相の2相分離状態を経て，浸漬後2週間で Li-poor 相（$Li_{0.33}Ti_2O_4$）の単相が得られることがわかった．なお Li-poor 相のリチウム量は，反応後の水溶液中のリチウム量を ICP 発光分析法により測定することで決定した．また Li-poor 相について燃焼法による重量分析を行った結果水素は検出されず，Li イオンとプロトンのイオン交換等は起こっていないことも確認した．

さて Li-rich 相が図1のスピネル構造を保持していたのに対し，Li-poor 相では通常のスピネル構造における結晶学的サイト（Li が 8a サイト，Ti が 16d サイト，酸素が 32e サイト）を仮定するとX線回折強度比が一致しなかった．すなわち Ti 原子について 16d サイトからの移動があることが示唆された．この可能性とともに，軽元素であるリチウムの移動の有無を検証するため，フランスのグルノーブルにあるラウエ・ランジュバン研究所において粉末中性子回折測定を行った．得られた中性子回折パターンと，X線回折パターンをあわせたデータについてリートベルト解析を行ったところ，Li は 8a サイトにとどまっているのに対し，Ti の一部（28％）が元の 16d サイトから 16c サイト（図1中のXにて表した位置）に移動しているという結果が得られた．

ところで，この 16c サイトへの移動というものは通常の AB_2O_4 の組成をもつスピネル化合物では起こらない．これは 16c サイトの最近接イオンが 8a サイト（2個）であり，その距離は 1.79 Å と短くカチオン同士の大きな静電反発により 16d のカチオンは 16c のサイトに近づけないためである．しかし，上記の $Li_{0.33}Ti_2O_4$ のように 8a サイトに欠損が生じたことで静電反発が弱まる．またスピネル構造において，図1のような酸素の立方最密充填レイヤーの間にある 16d サイトの Ti 原子は3：1の割合で交互に積層しているが，$Li_{0.33}Ti_2O_4$ では 16d サイトに一部が移動することで積層方向の原子比は 0.61：0.39 となり，均等配列に近づいている．リチウムが完全に欠損した場合の多形構造であるアナターゼ型二酸化チタンも酸素原子が立方最密充填構造をとって積層しているが，積層方向の Ti 原子の比率は1：1と均等である．よって，Li 欠損の導入によって Ti 原子の 16c サイトへの移動が起こったと考えられる．

最後に Li 欠損と Ti 原子移動の量的関係について考察する．いま Li 欠損量を x，Ti 原子の移動分を y とおき，化学組成を各原子の結晶学的サイトとともに書

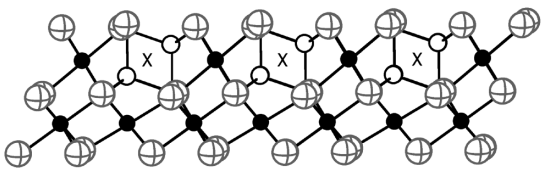


図1　チタン酸リチウムスピネルの結晶構造．白丸が8aサイトのリチウム，黒丸が16dサイトのチタン，十字付き丸が酸素を表す．図中のXで表される結晶学的サイトは16cであり，8aサイトのリチウム原子が欠損することにより16dサイトのチタン原子が一部16cサイトに移動できるようになる．

き表すと $(Li_{1-x})_{8a}\{Ti_y\}_{16c}[Ti_{2-y}]_{16d}O_4$ のようになる．境界条件は「$x=0$ のとき $y=0$」，というのは Li 欠損のない通常のスピネル化合物において 16c サイトへの移動がないからである．もう一つの境界条件は「$x=1$ のとき $y=1$」であるが，これは完全に Li が欠損した場合に酸素原子積層方向での Ti 原子の配列が等比の，仮想的な岩塩型構造となることを意味する．これから導かれるもっとも単純な式は $y=x$ であるが，$Li_{0.33}Ti_2O_4$ においては $x=0.67$ で $y=0.56$ であるので一致しない．いま x が小さい場合を考えると，16c サイトへの移動が起こるには最近接の 8a サイトの Li 原子が 2 個とも欠損していることが条件であろうから，$y=x/2$ となる．ここで $y=x$ と $y=x/2$ の線型結合をとってみると，$y=(x/2)(1+x)$ となり，$x=0.67$ を代入すると $y=0.56$ となり実験結果と完全に一致する．このように，チタン酸リチウムスピネルを水で“腐食”させた場合に起こる Li 欠損と Ti 移動の関連について一定の説明をみた．これらの詳細は，Royal Society of Chemistry（RSC）ジャーナルの論文（Chemical Communications, Vol.51 p.11359（2015）.）に留学中の成果として無事まとめることが出来た．

エジンバラ芸大のお困り事

1760年に設立されたエジンバラ芸大は正式名称を Edinburgh College of Art と言い，2011年からエジンバラ大学の人文学部の 1 学科として編入された．以前はエジンバラにある別の私立大学と提携していたのだが，それを解消してエジンバラ大学と統合することでエジンバラ大学の学位が出せるようにしたということらしい．そのレベルは英国一で，欧州でもトップクラスと言われている．ある日化学科全体宛にエジンバラ芸大のスタッフから金属版画のエッチングに関する化学を知りたいというメールが舞い込んできた．筆者のほかにも電気化学の研究室はありそうであったが，金属の酸化溶解という身近なテーマであったことに加えて，芸術大学の雰囲気を体験してみたいというのも手伝って，早速連絡をとりお邪魔させてもらった．

エジンバラ芸大の正面玄関を入ると，ギリシャ神話の登場人物たちの大理石の彫刻が出迎えてくれた．卒業制作の一部なのかスタッフの手によるものかは不明であるが，数メートルごとに何体も置かれている．スケッチブックを地面に広げて熱心に彫刻をデッサンしている学生もいた．

エッチングの作業場は地下 1 階で，下に廃液タンクを備えた樹脂製の流しを奥にして，手前には刷りたての画を干すスペースがあり，また壁には作品が飾られてあった．エッチングする金属は最もポピュラーな銅のほかに，亜鉛，ステンレス，アルミニウムなどである．金属板に樹脂をコーティングしたものを用意し，これに下絵を描く．樹脂が削れた部分に金属が露出するのでここをエッチング液に浸漬して酸化溶解させる．昔は硝酸でエッチングをしていたそうだが，反応の際に窒素酸化物ガスが発生するため現在は敬遠されており，現在一般に用いられるものはガス発生のない塩化鉄(III)水溶液だそうである（このあたりはプリント基板のエッチングなどにおいても同様であろう）．この場合鉄(III)イオンが鉄(II)イオンに還元されるわけであるが，版画芸術界ではこの塩化鉄水溶液を用いた金属版画のエッチング法は特別に The Edinburgh Etch と呼ばれているそうだ（もっとも日本では単に「腐食液」として売られているようだが）．これら以外に，亜鉛などの銅より卑な金属をより安全にエッチングするために硫酸銅水溶液を用いた Bordeau Etch と呼ばれるものも存在するらしい．これらを改良したエッチング液には（経緯は不明であるが）食塩やクエン酸も適宜添加されているそうだ．

前置きが長くなったが連絡をいただいた芸大の方のお困り事は，「最近亜鉛版画のエッチングに硫酸銅と食塩の混合水溶液を用いているのだが，沈殿が生じて困っている．クエン酸を入れているグループもあるが，芸術家である自分には各化学物質の役割や対処法がわからない」とのことだった．食塩の塩化物イオンおよびクエン酸は銅イオンと錯形成することで，エッチングの進行を妨げる酸化銅などの沈殿生成を防ぐのではないかと思われた．クエン酸添加により酸性になるので，酸化亜鉛などは亜鉛イオンとして溶解するだろう．また，「経験として普段亜鉛をエッチングしている浴でたまに鉄板もエッチングするが，その後同じ浴で亜鉛をエッチングするといつもより反応が速い」と言う．これにはおそらく溶解した鉄イオンが酸化剤として働くからであろうと返事をした．分野が異なるため言葉を選びながらの説明となったが，少なくともそれぞれの役割については把握してもらえたのではないかと考えている．後日説明したことをまとめたスライドをお送りしたが，彼やそれに続く芸大生たちの理解の手助けになれば幸いである．

謝　辞

今回の滞在では公私両面にわたって様々な日本との違いについて貴重な体験をすることが出来た．受け入れてくださったエジンバラ大学の J. P. Attfield 教授と博士研究員の A. M. Arevalo-Lopez 氏をはじめとする同僚諸氏に大変お世話になりました．また日本を留守にするあいだご不便をおかけした邑瀬邦明先生，深見一弘先生および研究室の皆様と，材料工学専攻教員の方々にこの場を借りて御礼申し上げます．

談　話　室

革新二次電池は本当に革新的か？

松　井　雅　樹*

Are You Serious for the Development of Beyond Li-ion Batteries?

by Masaki MATSUI

1. は　じ　め　に

筆者は平成11年に物理工学科材料科学コースを卒業し，13年に材料工学専攻の修士課程を修了致しました．学生時代は表面処理工学研究室に所属し，粟倉泰弘先生のご指導の下，化合物半導体である CdTe の電析に関する研究を通じて，電気化学や電解プロセスについて学びました．修士課程の修了後にトヨタ自動車㈱に就職して以降は，一貫してリチウムイオン電池をはじめとする二次電池材料の研究に取り組んできております．また，平成20年～平成24年の４年間は，アメリカミシガン州にある Toyota Research Institute of North America に出向しておりましたが，帰任の直後に退職し，現在は科学技術振興機構（JST）のさきがけ研究者（専任）として，マグネシウム二次電池の材料に関する研究に取り組んでいます．JST の所属とはいえ，本部のある川口や市ヶ谷に勤務しているわけではなく，トヨタの退職直後に着任した三重大学の工学研究科に客員准教授として居候しており，13名の学生を指導しながら研究を行っているという，少々ややこしい身分です．

本稿では，筆者が研究対象としている二次電池，特に「ポストリチウムイオン電池」や「革新二次電池」と呼ばれる新しい二次電池系の実用化に向けて本気で取り組むべき課題，実際に研究をする上での難しさ，失敗談等について紹介したいと思います．

2. 実用二次電池に適した “Chemistry” とは

革新二次電池の話に進む前に，まずは既存の二次電池がどのような形で発展を遂げてきたのか？という点について “Chemistry” の観点から簡単に紹介したいと思います．わざわざ “Chemistry” を謳うのは，電池技術の発展には利用する電気化学反応そのものだけでなく，セルや電極の構造設計，製造プロセスなどの発展による寄与が大きいためです．例えば，18650型と呼ばれる規格の円筒形リチウムイオン電池の定格容量は，1994年には 1200 mAh であったものが，2004年には２倍の 2400 mAh，現行では 3000 mAh と 2.5 倍まで向上しています（図１）[1]．最近でこそ正極にニッケル系材料を使用したり，負極に Si 等の合金系活物質を添加するなど，“Chemistry” の部分についても新しい技術が取り入れられたりしているものの，数年前までは正極活物質には $LiCoO_2$，負極にはグラファイトというのが約20年間は不動の組み合わせでしたので，単純に同じ容器の中に，２倍以上の電極材料をつめこむことができるように製造技術も含めてセルが進化したということです．本稿では，このセル構造の進化や，実用二次電池としての特性に関する部分の議論は割愛して，二次電池の “Chemistry” の発展が，電池の進化に対してどのように貢献したのかを中心に議論を行います．

さて，多くの人が，電池とは何か？ということを最

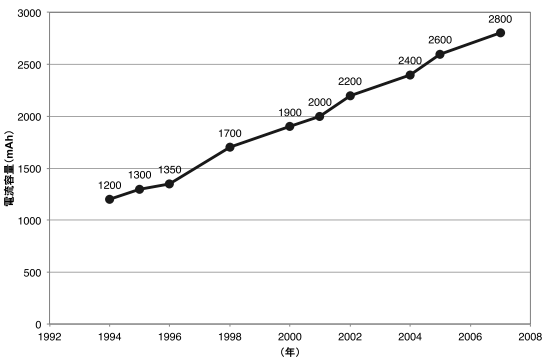


図１　ノートパソコン用18650型リチウムイオン電池の容量の推移（参考文献１よりグラフを再作成）

*三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

初に勉強するのは，中学の理科の授業で習うボルタの電池だと思われます．筆者の記憶では，その後に高校でダニエル電池，乾電池，鉛蓄電池という順番で習います．当時の教科書では，ニッカド電池は教科書に載っていたかもしれませんが，ニッケル水素電池やリチウムイオン電池は，まだなかったと思います．そして，乾電池までを一次電池，可逆な反応を利用する鉛蓄電池は二次電池と習います．しかしながら，この二次電池の定義には違和感があります．例えば，ダニエル電池の反応である，亜鉛の溶解，銅の析出反応はいずれも可逆な反応です．反応の可逆性だけが一次電池と二次電池を分ける唯一の基準ということであれば，ダニエル電池も二次電池と呼んでもいいはずです．つまり，実際に二次電池と定義されるには，単に反応が可逆というだけでは不十分なのです．しかしながら，高校の化学では反応式を習うだけで，実際にはどの程度の可逆性が必要なのか？ということは議論することなく，とりあえず鉛蓄電池以降は二次電池だと丸暗記するのが受験生のスタンスだったような気がします．

さて，それでは二次電池として利用できる反応の可逆性は，どの程度必要なのでしょうか？これは，対象とするアプリケーションによって異なりますが，仮にiPhoneに代表されるスマホの利用者の立場で考えてみたいと思います．大抵のスマホは丸一日使用すると電池の残量が半分以下になるので，帰宅後もしくは職場に着いたら充電をするという形で毎日１回充電をするという方が多いのではないかと思います．そこで単純に１日１回の充電として100日使用した場合を想定します．仮に，１回の充電で１％の容量劣化の起こる電池の場合，100日で容量は約36％まで減少してしまい使い物になりません．乱暴な計算ですが，例えば１年後に７割程度の容量を残すには，可逆性を99.9％程度の可逆性が必要となります．つまり，実用的な二次電池を構成するための電気化学反応の必要条件は単に可逆な反応というだけではダメであり，充電により完全に元に戻る反応と定義してちょうどいいくらいではないかと思います．実際は効率99.9％以上を実現可能な反応というのは限られていますので，セルの中に多めに電極材料をつめこむことで過剰に大容量のセルにしておき，ある程度劣化した後も必要な容量を残すというのが現実的なセル設計の方向性となりますが，いずれにせよ可逆性は0.1％でも高い方が良いと言えます．それでは続いて，実用化されている二次電池の反応について簡単に議論していきたいと思います．

3.　リチウムイオン電池に辿り着くまで

話をシンプルにするために，鉛蓄電池からリチウムイオン電池までの発展の歴史を，電極材料の結晶構造変化という観点で整理してみます．図２にそれぞれの実用二次電池に使用される正極・負極活物質の充放電に伴う結晶構造変化を示します．鉛蓄電池では，正極・負極ともに大きな結晶構造の変化を示すのに対し，ニッケル・カドミウム電池以降の二次電池では，層状構造の正極活物質中にキャリアイオン（H^+ or Li^+）がインターカレーションするいわゆる“トポケミカル反応”を利用するため，結晶構造の変化が少ないという特徴があります．負極についても同様で，鉛蓄電池，ニッケル・カドミウム電池については，Pb, Cdが放電によってそれぞれ$PbSO_4$, $Cd(OH)_2$と大きく結晶構造が変化します．これに対し，ニッケル水素電池，リチウムイオン電池では，水素吸蔵合金，グラファイトにそれぞれH, Li^+が取り込まれるだけで，ホストとなる電極材料の結晶構造の変化はごく僅かです．一言でまとめると，『二次電池の“Chemistry”の発展の歴史は，正極・負極活物質の構造変化の抑制に向けた，材料設計の歴史』と言うことができます．これは，上述の“完全に元に戻る反応”を目指した材料設計の下に全うに進化を遂げた二次電池の形態であると言えます．

さらに，電解液に着目すると，鉛蓄電池では放電時に正極・負極の両方でSO_4^{2-}が消費されることから，電解液の濃度が大きく変化します．ニッケル・カドミ

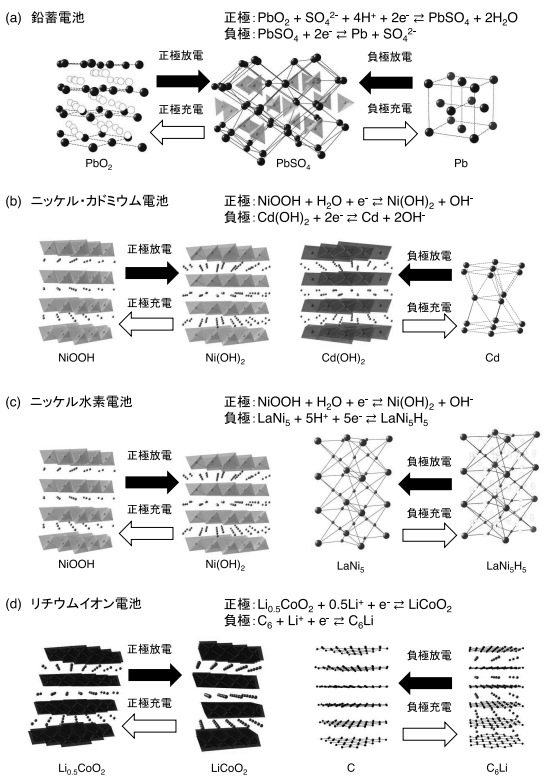


図２　各種二次電池の反応式と電極材料の構造変化
鉛蓄電池(a)，ニッケル・カドミウム電池(b)，ニッケル水素電池(c)，リチウムイオン電池(d)

表１　各種二次電池の反応の特徴のまとめ

電池系	活物質結晶構造	電解液
鉛蓄電池	正負極ともに大きく変化	硫酸イオンの消費
ニッケル・カドミウム電池	正極：変化小 負極：大きく変化	水の消費
ニッケル水素電池	正負極ともに変化小	組成変化なし
リチウムイオン電池	正負極ともに変化小	組成変化なし

ウム電池においても，放電反応に伴い水が消費されます．一方，ニッケル水素電池，リチウムイオン電池では，電解液の消費はありません．つまり，電極材料の結晶構造だけでなく，電解液の組成についても，より変化の少ない系を目指すというのが二次電池の発展の歴史です．（表１）

4.　革新二次電池は本当に革新的か？

リチウムイオン電池が実用化された1991年以来25年近くの年月が過ぎましたが，今のところリチウムイオン電池の次の二次電池が登場する気配はありません．それでも，10年ほど前から『革新二次電池』や『ポストリチウムイオン電池』といった呼び名で，リチウムイオン電池を超える新しい二次電池系を見出そうという研究が盛んになってきました．国プロも世界中で数多く立ち上がり，電気化学や固体化学に限らず，様々な専門性を持った多くの研究者が新たに二次電池のプロジェクトに参画している状況で，ある種のブームと呼んで良いかと思います．筆者自身も，マグネシウム二次電池をはじめ，ナトリウムイオン電池，リチウム空気電池など手広く（そのために中途半端になっているという反省もありますが）研究を行っています．どんな研究分野にせよ，流行り廃りはあるので，一過性のブームが存在すること自体については，筆者自身は別に構わないと思っているのですが，せっかく国民の血税から多くの研究費が投入されるのですから，少しでも世の中の役に立つ研究でなくてはなりません．そこで自戒の意味も込めて，現在『革新二次電池』として研究のされている電池が本当に革新的なのか？本当に革新的な電池にするためには何を研究すべきなのかを革新二次電池の代表格と思われる “リチウム空気二次電池” を例に考えてみたいと思います．

リチウム空気二次電池は Abraham らによって1996年に提唱され[2]，2006年に Ogasawara らによって最初の可逆な充放電データを示した論文が報告されて以降[3]，爆発的に研究者が増えました．このブームを牽引したのは，極めて高い理論エネルギー密度です．計算前提によって多少のブレはありますが，リチウムイオンと比較すると，少なくとも一桁はエネルギー密度が向上

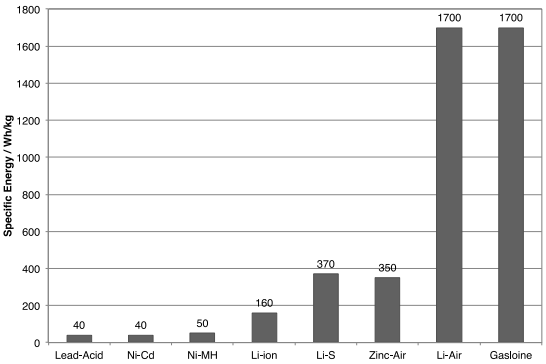


図３　各種二次電池のエネルギー密度（参考文献４よりグラフを再作成）

すると言われています（図３[4]）．一桁エネルギー密度が向上するということは，電池のサイズ（or 重量）が単純に 1/10 になるのですから，どんな用途にとっても大変魅力的です．その反応機構は，大気中に存在する酸素とリチウムとの反応により，多孔体電極の細孔内に Li_2O_2 が析出するというものです．負極には，金属リチウムの溶解析出反応を用いることを前提としていますので，これらの反応は正極・負極ともに，活物質となる物質の生成・消失が起こる反応です．前項で議論した，従来の二次電池の発展の歴史を考慮すると，このような生成・消失を伴う反応というのは，二次電池の誕生以前にとっくに淘汰され，二次電池の歴史から排除された反応です．そんな反応を二次電池に利用しようというのですから，普通に考えると「お前はアホか？」と言われそうなものです．これは，リチウム空気電池に限ったことではありません．リチウム硫黄電池やマグネシウム二次電池も，金属負極を用いることを前提としています．水溶液系リチウム空気二次電池や亜鉛空気二次電池に至っては，放電反応時に水が消費されるので，電解液組成まで変化します．そんな，二次電池の発展の歴史に対して逆行するような電池をわざわざ『革新二次電池』と呼んで果たして良いのでしょうか？そもそも，そんな電池のどこが『革新的』なのでしょうか？

このような疑問が残る一方で，リチウムイオン電池の研究開発においても，歴史と異なる方向に向かっているのが現実です．代表的な例としては，Si や Sn 等のリチウムと合金を形成する材料を高容量の負極活物質として用いる取り組みが挙げられます．これらの合金系負極は，グラファイトと比較して約10倍程度の容量が得られるメリットがある一方で，リチウムとの反応による体積の膨張収縮が極めて大きく，$Li_{5.5}Si$ では元の Si の 480 % 程度の体積にまで膨張します．この体積膨張のために，サイクル性に大きな課題が残りま

す．合金化に伴い結晶構造も大きく変化し，多くの場合はアモルファス化することから，前述の二次電池発展の歴史からは淘汰されるべくして淘汰された技術とも言えます．このような合金系負極は，1970年代後半から1980年代のリチウムイオン電池の研究の初期に数多く検討された後に，一度トレンドからは外れましたが，2000年代以降，再び注目を集めています．これは，様々な技術の進歩によるところもありますが，二次電池の場合はアプリケーション側からのニーズによるところが大きいと考えられます．スマホやラップトップPCといった，携帯用電子機器用の小型二次電池はもちろん，電気自動車等の車載用電池などにおいて，より高い体積エネルギー密度の二次電池に対するニーズが高まっている一方で，それを実現するためには，これまでの二次電池技術発展の歴史の延長では限界があり，過去に一度淘汰された技術に，新たなアイデアを加える事でリバイバル技術として復活させなければならない時代が来ているとも言えます．革新二次電池の場合，全く新しい電池の登場が期待されているのは当然ですが，合金系負極と同様に，過去に淘汰された反応や材料に，革新的なアイデアを加える事で，『リバイバル二次電池』として復活させることについても期待が大きいと考えられます．

5. アカデミアの研究の果たす役割

リチウムイオン電池の研究の場合，既に製品化されて時間が経っていることもあり，内容によっては企業の研究の方が最先端ということもあるのですが，『革新“リバイバル”二次電池』の研究は，まだまだアカデミアの研究者でなければチャレンジできないことが大半です．二次電池の歴史の中で一度は淘汰された電気化学反応を，改めて二次電池の反応として利用するわけですから，その電気化学反応の本質的な課題の把握とそれを克服するための取り組みが重要になります．

リチウム空気二次電池の例で考えてみると，『Li_2O_2の生成・消失反応や金属リチウムの溶解析出反応を，いかにして100％の可逆性にするのか？』という点が，革新性が必要になる点であると思います．しかしながら，アカデミアでも単に『ナノなんちゃら触媒を使うと容量が30％伸びました』とか『電解質を××にして，出力が2倍になりました』といった電池特性の評価結果だけを報告をする研究グループがどちらかと言えば多数派であるのが実情で，本当に革新が必要な課題に対して，真正面から取り組んでいる研究グループは，まだまだ少ないように感じます．もちろん，革新二次電池において克服すべき課題は，極めて難易度の高いものがほとんどであり，なかなか成果が出ないという側面もあるかもしれません．また，電池特性が伸びないとIFの高い論文にはなかなかアクセプトされないといった事情も基礎的な研究がおざなりにされている一因であると考えられます．私見ではありますが，本当に革新的な二次電池を実現するためには，ハイリスク・ハイリターンの研究テーマにより積極的にチャレンジできる研究環境が必要であると感じています．

6. 革新二次電池の研究の失敗談

評論家的なことばかり書いてきましたが，本稿の最後に筆者の経験した失敗談をご紹介したいと思います．北米にてマグネシウム二次電池の研究を始めた当時，まともに作動する正極活物質としてはMo_3S_4 Chevrel相のみが知られていました．残念ながらこのChevrel相は，電圧・容量共に低くエネルギー密度の向上は難しい事がわかっていたことから，新しい正極活物質の探索は急務でした．そんな状況の中，オリビン構造を持つ$MgMnSiO_4$が比較的高容量を示すという報告を見つけ[5]，筆者のグループでもトレース実験を開始しました．論文通りに合成を行い，キャラクタリゼーションまでは完璧だったのですが，コイン電池を用いた充放電試験だけは，何度繰り返してもなぜか全くトレースできません．合成法の改善も含め，色々と試しましたが，半年程度で実験についてはギブアップしました．実験だけでは埒が明かないので，第一原理計算を用いて，この$MgMnSiO_4$の平衡電位を計算したところ，図4に示すように3.0～4.0 V vs. Mg程度で充放電するはずという計算結果を得ました[6]．いくら計算と実験値は完全には合わないとはいえ，論文で報告されていた1.7 V vs. Mgという値は低すぎです．この計算結果から「この論文は何かアヤシイぞ？」という疑問を持ったのですが，既に実験は諦めていたので計算結果で論文だけ出すことにしました．

この時に抱いた疑問の答えは，2，3ヶ月ほど後にひょんなことから見つかりました．当時，別の正極候補として，オランダイト型MnO_2という材料について検討をしていたのですが，放電はできても充電はなかなかできずに苦労していました．最初は，電解液が酸

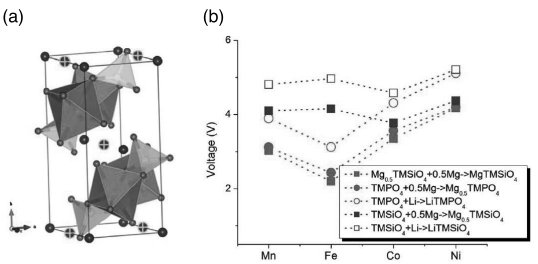


図4 オリビン型$MgMnSiO_4$の結晶構造(a)と第一原理計算より求めた各種オリビン型正極の理論電位(b)

化分解しているのが原因だと考えていたのですが，後に電解液が強い腐食性を持っていることが判明し，ステンレス製のコイン電池では正確な評価ができないことに気付きました．そこで，樹脂製の Swagelok を用いた新しいセルに切り替えたところ，翌週には実験をしたメンバーが「松井さん．新しいセルにして，ちゃんと充放電ができたよ！」と嬉しそうにデータを持ってきてくれたのです．苦労して検討していた材料だったので，口頭で結果を聞いた時は一緒に喜んでいたのですが，データを見て「あっ！」と思いました．そこには，何度もトライして再現できなかった $MgMnSiO_4$ の論文に載っているデータとよく似た充放電曲線がありました（図５）．そして，メンバーに「集電用のロッドに銅を使わなかった？」と訊きました．ビンゴです．1.7 V vs. Mg という電位は，我々の使っていた電解液中で，銅が腐食する電位だったのです．結局の所，疑問を持った論文の正体は，集電体のつもりで使用した Cu を正極，Mg を負極として用いた有機系ダニエル電池だったというオチでした．結果的には，一本の論文に１年近くダマされていたというわけです．

電池に限らない話かもしれませんが，革新電池に関する論文では，上記の例のように別の反応を間違えて解釈していると思われるデータが少なからずあります．例えば，マグネシウム二次電池の場合，先の集電体の腐食以外にも，参照極に用いたリチウムのコンタミによって，別の redox 反応が観測されている（と推定される）ことがしばしばあります．筆者自身も，論文にはしていませんが，コンタミしたリチウムが電極に挿入脱離したのを見て，『動いた！』とぬか喜びした経験があります．（なので，マグネシウム二次電池の実験にリチウムを含む参照極を用いるのは禁忌です）リチウム空気二次電池の場合についても，最初に充電反応が報告された論文のデータが，実は電解液の酸化分解反応だったということで，後にオーソライズされました．

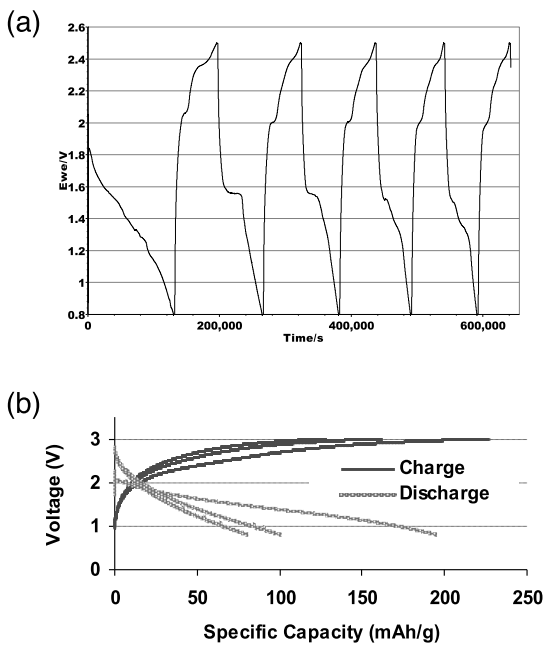


図５　オランダイト型 MnO_2 正極を用いたマグネシウム二次電池の失敗例(a)と，セル構成改善後の充放電データ(b)

電気化学測定は，あくまでも「電流」,「電圧」,「時間」の３つのパラメータだけで成り立っているデータであるため，期待とは異なる別の反応が起きていても，それなりのデータが取得可能な場合があり，そこに研究者の『こういうデータがあれば高 IF の雑誌に投稿で切るぞ！』,『これで論文が出ればファンドが取れるぞ！』という願望が相俟って，このような誤った解釈に繋がるのだと思います．そのような，誤った解釈を論文にする時点で，研究者失格だというお叱りの声が聞こえてきそうではありますが，難しいことにチャレンジすればするほど，ミスは起こりやすいものです．論文にする前に，せめて一度は自分自身を疑う慎重さを持つように心がけたいと思っています．

7. さ い ご に

「革新二次電池」という言葉は，研究者にとっても事務屋にとっても耳当たりが良く，注目を集めている分野でもあるので，筆者自身も含めて，多くの研究者が少しでも早く成果を上げたいと思っている気持ちはよくわかります．でも，自分たちのやっていることを，少しだけ客観的に見ると「アホなこと」にチャレンジしているわけですから，少なくとも論文に出すデータや議論まで「アホ」な内容にならないように注意したいものです．そして，筆者自身を含む多くの研究者が（良い意味で）アホなことにチャレンジし，本当の意味で革新的な技術に繋がることを願っております．

参 考 文 献

1) *次世代二次電池　2007/2008*; 日経BP, 2008.
2) Abraham, K. M.; Jiang, Z. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1.
3) Ogasawara, T.; Debart, A.; Holzapfel, M.; Novak, P.; Bruce, P. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1390.
4) Grishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swason, S.; Wilcke, W. *Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2193.
5) Guo, Y.; Zhang, F.; Yang, J.; Wang, F. *Electrochemistry Communications* **2012**, *18*, 24.
6) Ling, C.; Banerjee, D.; Song, W.; Zhang, M.; Matsui, M. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13517.

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．

全波形インバージョンを用いた電磁探査法における地下比抵抗構造の高精度推定

地下比抵抗構造を知ることは，石油・天然ガスや金属資源の埋蔵量推定などの資源開発，地下水分布の推定による地盤防災，地球内部構造の推定などの地球物理学の観点から非常に重要である．近年，将来的な工業的供給不安から希少金属・貴金属の供給源として海底熱水鉱床の開発が期待され，注目されている．しかし，海底熱水鉱床は，金属鉱床が電気的異常を示すことが明らかであるにも関わらず，鉱床周辺の地下比抵抗構造が明らかとされた例は極めて少ない．そこで本研究では，仮想時間領域法と粒子法を組み合わせた順計算を用いる繰り返しインバージョン手法を開発し，複雑な海底地形を含む海底熱水鉱床周辺の地下比抵抗構造を明らかにすることを目的とした．開発手法を沖縄県伊平屋北海域で行われた海底熱水鉱床を対象とする CSEM 法探査データに適用したところ，海底熱水鉱床周辺の地下比抵抗構造を明らかにすることに成功した．

自然電位法を用いた地下透水構造探査手法の開発

自然電位は地中及び地表面に自然に発生している電位であり，地中での酸化還元反応や地下水流動が主な発生原因である．これら発生原因のうち，近年，地下水流動に伴って発生する電位である流動電位に着目することで，地下水流動を推定する試みが数多く行われている．これは，自然電位が地下水流動そのものに対して感度がある唯一の物理量であるためである．自然電位分布から様々な物理量を推定する手法が提案されているが，透水構造は将来の地下水流動を予測するために不可欠なパラメータであり，自然電位分布から透水構造を推定することができれば水資源管理分野や水文学分野等において非常に有益な情報を提供できる．そこで，本研究では自然電位解析による新たな水理パラメータ推定手法を提案した．非定常問題にまで拡張した本逆解析手法を地表で得られた自然電位分布に適用したところ，地下の透水構造と比貯留係数の 2 つの異なるパラメータを高解像度で推定すること可能となった（図 1）．

音波検層における全波形インバージョン手法の適用

石油・天然ガス資源開発の分野では，物理探査の手法として主に反射法地震探査や音波検層が用いられており，地震波による広範囲な構造探査結果と，資源胚胎層の高精度調査結果の統合に，音波検層は必要不可欠な手法である．近年，P 波・S 波の速度構造及び地層境界の高精度推定を目的とした全波形インバージョン（FWI : Full waveform inversion）の反射法地震探査への適用について議論が盛んに行われている．しかし，音波検層の分野では，波形の一部を用いる解析は行われているものの，全波形インバージョンを用いた研究はほとんど行われていないのが現状である．そこで本研究では，全波形インバージョンの音波検層への適用可能性の検討を行った．従来の初動検出より求められる速度構造を FWI の初期モデルに反映させることにより，従来の速度解析で得られる解像度 6 インチに比べて，より高解像度な速度構造を推定することが可能であることが示された．

水圧破砕による地域応力場中の亀裂進展

水圧破砕法とは，坑井を通じて流体を地下に圧入し，貯留層内に亀裂を生成し，地下資源の回収効率を改善する手法である．近年ではシェールオイル・ガスなどの非在来型資源の開発のための手法として注目され，急速に発展している．水圧破砕による亀裂生成は地域応力場に大きく影響を受けることが観測により知られているため，これを事前に把握しておくことは資源回収率向上のためには重要である．亀裂の進展時には開口型およびせん断型の破壊の発生が考えられており，両者は破壊時に生じるエネルギーが異なるが，実際の水圧破砕時にはこれらの発生頻度すら把握されていない．破砕水圧の変化に伴い変化する局所的応力下では，開口方向の応力成分 KI とせん断方向の応力成分 KII 両方を有する破壊が発生すると推測され，本研究では種々の条件下で両者を推定した．数値実験の結果，地盤内での亀裂進展は最大主応力方向を向き，また破壊進展の際にはそれら二つの偶力が作用していることが示された．

教　授　三ケ田　均
助　教　武川　順一

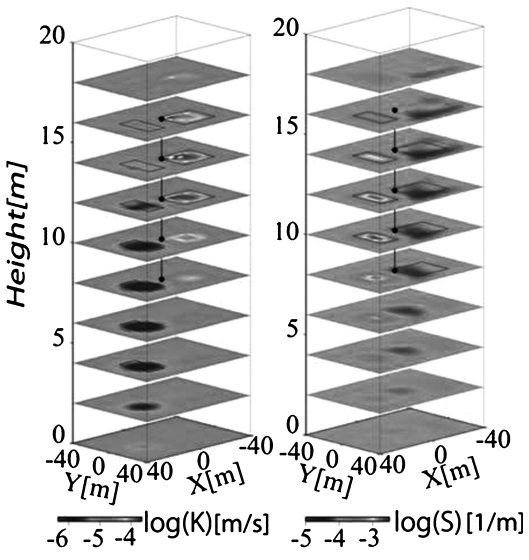


図 1　逆解析により推定された地下の比抵抗構造（左）と比貯留係数構造（右）．

工学研究科　都市社会工学専攻

ジオマネジメント工学講座
環境資源システム工学分野

石油開発におけるEOR手法のモデル実験

EOR（石油増進回収）技術の効率化を目的として，次の実験研究を実施している．

●単一フラクチャー内における油掃攻挙動に対する流体圧力の影響

亀裂内での油掃攻挙動は，流体圧変化に伴う亀裂開口幅変化の影響を受ける．このため，フラクチャー型貯留層に対して EOR を実施する場合，この流体圧変化の影響を考慮する必要がある．本研究では可視化単一フラクチャーモデルに対して流体圧を変化させた水攻法実験を実施し，流体圧変化が油掃攻挙動に及ぼす影響を調べた．その結果，背圧の増加や圧入レートの増加に従い，平均開口幅が増加し，その開口幅変化の影響で掃攻挙動が変化することが確認できた．背圧が小さいケースでは，局所的に開口幅の大きい領域を主に掃攻し，背圧が大きくなるとフラクチャーの開口変位が大きくなる中央部に圧入水が蓄積され，これに伴って掃攻領域が増加することが確認できた．

●セルロースナノファイバー（CNF）の EOR への適用

天然セルロースの解繊により得られる CNF は，従来の高分子溶液とは異なり，水中に分散した繊維どうしの絡み合いにより大きな粘性を示し，せん断を受けた後も粘性特性が回復する．加えて，生分解性で環境にも優しい．本研究ではベレア砂岩コアに対する圧入試験と油回収実験を行い，CNF の石油開発用増粘剤への適用性を評価した．その結果，ベレア砂岩コアに対する圧入性が悪いという問題点があるものの，水攻法終了後のコアに CNF 懸濁液を圧入することで水と油のモビリティー比が改善され，油回収率が増加することが確認された．また，浸透率に不均質性を有するコアの高浸透率領域の一部を CNF の架橋ゲルで閉塞することにより，低浸透率領域に新たな流路が形成され，油の回収率が大きく増加することが確認できた．

計算化学による流体物性計算

主に Molecular Dynamics（MD）法を使用して，EOR や CCS（二酸化炭素地中貯留）を対象として流体のナノスケールでの挙動や物性評価に関して次の研究を行っている．

●ケロジェン中のナノ空隙における流体挙動の解明

近年シェールガスが注目されている中で，シェールの有機質部分であるケロジェンのナノ空隙における流体挙動を解明することは，正確な埋蔵量評価にとって非常に重要となる．そこで，本研究では性質の異なる 3 タイプのケロジェンモデルの空隙に CH_4 及び CO_2 を満たし，MD 法を用いて温度・圧力・空隙サイズの違いによる流体挙動の変化について考察を行った．その結果，貯留層での温度・圧力条件下で，ナノ空隙内の CH_4 及び CO_2 の密度はバルク状態のときに比べて高くなり，その流動も滑り流が支配的となることがわかった．

●QMR 法による Digital Oil の構築とアスファルテン析出シミュレーション

原油モデル（Digital Oil）は，原油中の軽質部の各成分をガスクロマトグラフィーの分析結果に基づいて決定し，アスファルテン及び重質部の成分は各種分析結果から推定された炭化水素分子の確率分布関数を用いて QMR 法によって決定することで構築される．本研究では，アスファルテンの析出が問題となっている A 原油に対して，図 1 に示すような Digital Oil を構築した．また，構築されたアスファルテン分子モデルに対して，異なる溶剤中での凝固エネルギーを求め，アスファルテンの析出を抑制できる溶剤の検討を行った．

固液界面における X 線構造解析

貯留層内では油－水－鉱物が界面系を形成しており，濡れ性などの界面特性は界面におけるナノスケールの現象によって支配されている．そのため，より効果的な EOR 技術の開発において界面構造をより詳細に把握することが不可欠である．そこで，白雲母とシクロヘキサンの界面に対して世界最高の高輝度放射光施設である SPring-8 において X 線 CTR 測定実験を実施し，白雲母表面におけるシクロヘキサンの吸着構造の測定を試みた．界面近傍の電子密度分布を仮定することで理論的な CTR データを算出し，実験で取得された CTR データと比較することで最適な電子密度分布の解析を行った．その結果，白雲母表面付近でカリウムイオンの移動が見られた．また，シクロヘキサンの吸着層が 2 層形成されていることが確認された．

光ファイバを用いた CCS モニタリング

光ファイバ計測は波長可変レーザーを光ファイバに入射させ，ファイバ内で発生する散乱光を用いてひずみ・温度変化を検出するセンシングシステムである．ファイバ内の散乱現象を利用することで連続的なデータ取得が可能となるため，CCS における CO_2 圧入時の地層変形の監視など，長距離モニタリングに有効である．本研究ではその準備段階として，地下環境下でアルミニウム平角棒の引張試験を行い，光ファイバを用いてそのひずみ変化を測定した．その結果，封圧下においても精度よく光ファイバ計測による引張ひずみの測定が可能であることが確認できた．（図 2 ）

准教授　村田　澄彦
助　教　梁　　云峰

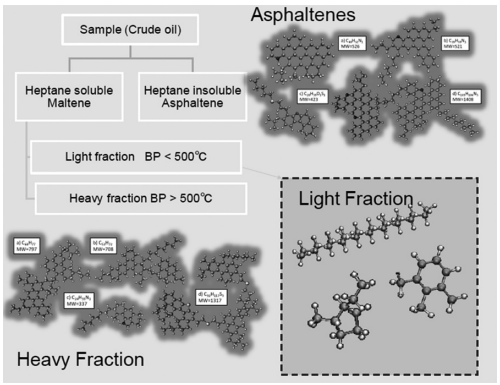


図 1

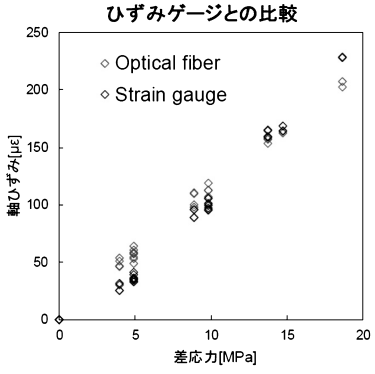


図 2

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

CO_2（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ための室内実験

ボーリング技術の発達により，従来困難であったシェール（shale，頁岩）層から天然ガスを採取できるようになってきた．このシェールガスの開発により，例えばアメリカ合衆国が天然ガスの輸入国から輸出国に転じつつあるなど，世界のエネルギー需給に大きな変化が起こりつつある．シェールガスの開発では，水を加圧してボーリング孔から岩盤を破砕し CH_4（メタン）ガスを回収するが，水のかわりに CO_2 で破砕すれば岩盤中に残留するため，CO_2 の地中貯留が同時に実現でき，環境にやさしい技術となる．

そこで，花崗岩供試体の中央に円孔を穿ち，CO_2 と水，粘度の大きな油で孔壁を加圧して水圧破砕を行い，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，水や油に比べて粘度が小さい CO_2 で破砕すると，広い範囲に分岐が多い，シェールガスの生産に有利な亀裂が造成されることが分かった．CO_2 は CH_4 よりもシェールに吸着しやすいので，CO_2 の吸着に伴う CH_4 の脱着によりシェールガスの増産も期待される．この研究成果の一部を米国の地球物理学会誌に発表したところ，英国と米国の科学雑誌がそれぞれの Web サイトでこの論文を紹介したため，世界各国から問い合わせが相次いだ．また我が国でも，地球温暖化防止に役立つエネルギー開発技術として，2013年 9 月に京都新聞，2014年 4 月に読売新聞，The Japan News（読売の英字新聞），5 月に日本経済新聞でこの研究が紹介された．

CO_2 で岩盤を破砕すると粘度が小さいため，水に比べて広い範囲に亀裂が進展すると予想されるが，室内実験では短時間に供試体の端面まで亀裂が進展するため，亀裂進展範囲の違いを明らかにすることができない．また CO_2 の場合水に比べて岩盤内に存在する既存亀裂の影響を受けやすく既存亀裂に沿って容易に亀裂が進展する傾向があると予想されるが，これも室内実験では検討ができない．そこで2014年度から現地の岩盤に深さ 10 m 程度のボーリング孔を掘削し，このボーリング孔の孔壁を水と CO_2 で破砕し，その際に生じる岩盤の破壊音 AE を測定して，亀裂の進展を調べる実験を開始している．

今後，このような小規模な現場実験でデータを蓄積するとともに，産業界との共同研究を進め，我が国発の新技術として産油国に提案し，海外におけるシェールガス権益の確保に貢献したいと考えている．

南アフリカ大深度金鉱山における微小破壊観測

世界有数の金の産地である南アフリカ共和国では，地表下 4 キロメートルに及ぶ深さで採掘が行われている．大きな地圧のかかる大深度での採掘は周囲に大きな応力擾乱を引き起こし，岩盤の剪断破壊である地震を誘発する．これらの人工誘発地震は鉱山の操業において大きなリスクであり，鉱山における地震被害の低減につながる，採掘による応力蓄積から地震発生までの詳しい過程を理解するための研究が必要とされている．

我々の研究グループでは2007年以降，南アフリカ Mponeng 金鉱山の地表下 3.3 km と Cooke 4 鉱山の地表下 1 km の 2 サイトで観測網を展開し，微小破壊観測を行ってきた．これらの観測網は，小さいもので M_W（モーメント・マグニチュード）にして −5 程度（典型的な破壊サイズ数 cm）の破壊まで検知可能で，従来地震活動監視に使われてきた鉱山の地震観測網（M_W −1 程度が検知限界）に比べて段違いの検知能力を持つ．鉱山内で起こる破壊のサイズ分布は，自然地震と同じく冪則（Gutenberg Richter 則）にしたがうため，小さいものまで観察するだけで検知イベント数が爆発的に増え，解析の時空間分解能が大きく向上する．これらの観測により，M_W 2（典型的破壊サイズ数 100 m）の地震にも大量の余震がつくことや，既存の地質断層上では M_W <−2（典型的破壊サイズ数 1 m 以下）という非常に小さい破壊が定常的に発生していることが分かった．

進行する採掘空洞直近に位置する断層では，採掘が近づくにつれて微小破壊活動が新たに始まり，時間とともにその活動域が広がる様子が見られた．採掘空洞と断層の距離が小さくなるにつれて差応力レベルが上昇し，断層上で新しくゆっくり滑りのパッチが形成され，それが時間とともに拡大したことを表しているとみられる．実際，ゆっくり滑りの存在を示唆する小繰り返し地震（同じ場所で，同じ大きさで繰り返し発生する地震）も確認された．また，多数の先行研究で応力の集中との相関が指摘されている，微小破壊群の b 値の低下も確認できた．

さらに採掘空洞に近い領域では，厚みを持った二次元状分布を示す微小破壊の集合が採掘の進展とともに規則的に現れることがわかった．観察された二次元状分布は，先行研究において，採掘空洞内の孔壁の直接観察を元に報告されている，採掘で形成される大規模剪断亀裂と，その位置・大きさ・傾斜方向において似た特徴を有する．先行研究においては，そのような大規模剪断亀裂は一度の大きな破壊（＝地震）によって形成されると指摘されているが，その一方で，我々が観察した二次元状の分布は時間とともに徐々に形成される特徴がみられた．今後は，採掘深度・採掘方法・岩種といった特徴が，採掘空洞直近のダメージ形成に与える影響を調べる必要がある．

教　授　石田　毅
助　教　直井　誠

工学研究科　社会基盤工学専攻

資源工学講座
計測評価工学分野

背面空洞がトンネル覆工に及ぼす力学的影響に関する研究

我が国では矢板工法と呼ばれる一昔前の工法によって建設されたトンネルが多く存在しているが，この工法で造られたトンネルは，地盤とトンネル覆工の間に空洞を有していることが多い．この空洞は，「背面空洞」と呼ばれ，トンネル変状の主要な要因の一つであるため，その影響の評価が必要とされている．本年度は，サブストラクチャー法と選点法を用いた解法により，地盤との非接触面を部分的に有する円形トンネルが地圧を受ける問題を解析的に解き，背面空洞がトンネル覆工に及ぼす影響について検討した．その結果，塑性圧のような等圧的な荷重がトンネルに作用する場合では，背面空洞があることで覆工に大きな応力集中が生じることが示された．また，地震荷重のようなせん断荷重がトンネルに作用する場合では，背面空洞がある場合でも，覆工には大きな応力集中が生じないことが示された．

レーザーを用いたトンネル覆工コンクリートの欠陥検出に関する研究

コンクリート構造物の維持管理のための検査手法として，打音法が良く用いられている．この打音法は，コンクリートの浮きや剥離を検知するための最も一般的な検査方法であるが，検査対象となるコンクリートの表面まで近づかなければならない，欠陥部の定量的な判定ができない，高齢化により検査者が足りないなど，いくつかの問題点を有している．そのため，コンクリート欠陥検出を非接触で自動的に行える装置の開発が望まれている．本研究室では，この要望にこたえるものとして，レーザーを用いたトンネル覆工コンクリートの欠陥検出に関する研究を行っている．本研究は，高出力のパルスレーザーによってコンクリート表面に振動を励起させ，その振動をレーザードップラー振動計（LDV）により計測するものである．本年度は，その基礎的な研究として，室内実験により，本研究で用いる手法の基本的な特性，性能を評価した．その結果，剥離欠陥部では，レーザー加振により，たわみ振動が励起されることが示された．また，そのたわみ振動は再現性が高いため，その差異にもとづいて，欠陥形状ならびにその寸法をある程度評価可能であることが明らかとなった．

弾性表面波を利用した表面開口き裂の深さ評価

トンネル覆工壁面やコンクリー構造物などの表面開口き裂に対して，そのき裂深さを定量的に評価する表面波を用いた手法について検討している．通常の超音波発振子やパルスレーザーによって励起されたレイリー波を用いるもので，周波数に応じてその波動エネルギーの及ぶ深さが異なることを利用するものである．き裂に対してある程度離れた位置から励起された表面波のスペクトルは，そのき裂を通過した後においては，き裂深さより浅いところにしかエネルギーを有しない周波数成分が喪失したスペクトルに変化する．このことを利用してき裂深さを求めようとするものである．斜角探触子による深い角度からの入射によって励起した表面波を用い，き裂通過前後の表面波の検出には LDV を用いたアルミニウム試験片に対する実験を行った結果，き裂通過直後には波動の擾乱が激しいものの，ある程度離れた位置においては，そのスペクトルが安定しており，通過前後のスペクトルの比較によって，き裂深さが十分評価可能であることが示された．

LDV を用いた遠隔振動計測による構造部材の劣化診断

レーザードップラー振動計によって遠隔的に計測された振動データにもとづいて，PC 橋の橋桁などの構造部材の健全性診断を実現する方法に関して基礎的な検討を行っている．まず，典型的な高速道路高架橋をモデルとして，有限要素法による固有モード解析を行ったところ，たとえば橋桁内部の PC 鋼線が破断しているような場合でも，高架橋全体の固有振動数への影響は極めて微小であって，劣化診断のためには，振動周波数ではなく，振動モード形状の詳細に注目すべきであることが明らかとなった．しかしながら，実際の高架橋を対象とした場合，コントロールされた振動源を用いることも，多数点での同時的な振動計測も，簡便でないがゆえに現実的であるとはいえない．そこで，通常交通による常在的な振動を利用することとし，わずか 2 台の LDV による対計測によって，構造全体の振動モード形状を同定する手法を開発した．LDV の 1 つを参照点に固定し，もう 1 つを多数点にわたって移動させながら，ある程度長時間かけて振動を計測するもので，その観測データ群に対して，いくつかのスペクトルピークごとに限定して適用するバンドパスフィルタ処理にもとづくもので，リサジュ波形表示によって振動モードの形状とその非斉一性を視覚的に捉えることを可能としたものである．

教　授　朝倉　俊弘
准教授　塚田　和彦
助　教　保田　尚俊

工学研究科　都市社会工学専攻

地殻環境工学講座

リモートセンシングによる資源指標鉱物の高精度抽出

Landsat シリーズの地球観測衛星データには地球全域にわたる長年の蓄積があるが，可視域から短波長赤外域にかけての観測波長帯（バンド）数が少なく，地表物質の識別精度は低い．一方，この波長帯で 200 バンド以上を有する Hyperion などのハイパースペクトル衛星画像データによればその識別精度は高いが，観測は軌道直下の狭い範囲に限られ，広域調査には適していない．Landsat シリーズデータがハイパースペクトル化できれば，資源探査や地質環境評価への貢献が期待できる．そこで，ベイズ理論を用い，Landsat ETM+ と Hyperion の各バンドデータを最適に対応付ける数理モデルを開発した．これをネバダ州の Cuprite 鉱床地区に適用したところ，Hyperion の観測範囲外でも Landsat ETM+ 画像データから熱水変質鉱物の分布を精度良く抽出できることが確かめられた．

また，リモートセンシングの地熱資源への応用として，熱水変質鉱物の標準的な反射スペクトルを用いた画像分類法について検討した．これを岩手県安比地域の Landsat 8 画像データに適用した結果，植生が深い地域においても変質鉱物分布を詳細に抽出できる可能性を見出せたが，その妥当性検証の現地調査を行うところである．

地殻流体流動現象の影響因子解明とモデル化

地殻流体流れの物理と化学に関して，ミクロからマクロまでのマルチスケールでの研究に取り組んでいる．物理においては，岩体の巨視的な透水性と亀裂構造，およびマトリクス部の微小構造との関連性の解明を目的とする．そのために花崗岩体での深層ボーリングコアを用い，コアの浸透率を測定するとともに，コア薄片画像からメソクラック（cm スケール亀裂）と微小割れ目（mm スケール亀裂）の長さや配向性などの空間分布特性を求めた．その結果，風化・変質の進行や断層による岩体の劣化に調和して，浸透率が増加する傾向が見出された．また，メソクラック部では平均の千倍以上の高い浸透率となったが，微小割れ目の長さ・密度と浸透率とに関連は見られなかった．よって，メソクラックは流体のパスとして機能するのに対し，微小割れ目の影響が浸透率に現れるには，連続性の良いネットワークの形成が必要であると考えられる．

また，化学的側面に着目した研究として，京都盆地をモデルサイトとし，地下水の流動状態と流動に伴う水質形成および物質移行の解明に取り組んでいる．京都盆地に分布する井戸や河川で地下水試料，河川水試料を採取し，主要溶存イオン濃度，水素酸素同位体比，ストロンチウム同位体比，ラドン濃度など地化学特性の分析を行うことで，地下水と河川水の交流を含む地下水流動状態に関する概念モデルを構築した．京都盆地の地下水の集水域や流動経路を推定する上で，地下水のストロンチウム同位体比が有効な指標となる可能性が示唆された．これと並行して 3 次元水理地質モデルを用いた地下水流動解析を行い，概念モデルと比較することで解析結果の検証とモデルの改良を進めている．

さらに，地殻流体のトレーサーとしてラドン同位体の一つである ^{222}Rn に注目し，長期間・広範囲にわたる地中ガス測定と一連の岩石試験によるデータの分析により，^{222}Rn 濃度には地熱貯留層の温度・圧力，測定地周辺の地震エネルギーの累計，および岩石の圧縮強度や破壊形態などの力学的性質の情報が含まれていることが明らかになった．

地熱系と金属鉱床形態のモデリング

地熱発電において，熱水や蒸気のパスを地形的特徴から推定できれば，資源量の評価精度の向上と開発コストの大幅な低減に貢献できる．そこで，安比地域をモデルサイトに選び，数値地形モデルからリニアメントを抽出し，これと試錐による温度検層や透水性亀裂データを統合した．その結果，リニアメントに基づく推定亀裂面の多くは急傾斜であり，領域中の高温域に集中した．これから，複数の連続的亀裂が地下深部からの熱水のパスとなることで地熱貯留層主部を形成するのに対し，透水性亀裂は地下水の下降流パスとなって地温を低下させ，高温－低温領域を区分していることなどが考察できた．

金属資源に関しては，品位の高精度空間分布推定と鉱床を形成した物理法則の解明を目的に掲げ，その解析対象として代表的な黒鉱鉱床を選んだ．多変量地球統計学の適用によって Cu，Pb，Zn 濃度の 3 次元分布を推定した結果，地質分布モデルによる黒鉱と黄鉱の分布域に高濃度部は重なるとともに，これらの斑状の分布を繋ぐように水平方向に連続することが明らかになった．次に，鉱液の移動と金属の沈殿を移流拡散現象で近似し，濃度分布から移流速度と拡散係数を求めた．移流速度に関しては，鉱液の主要なパスを示唆するように，珪鉱と流紋岩の分布域で鉛直上向きのベクトルが連続するという特徴が現れた．

さらに，海底泥層中のレアアース濃度の空間分布解析にも地球統計学を用いて取り組んでいる．対象領域での濃度分布の特徴や主要化学成分との関連性から，高濃度部形成のメカニズムについて解釈できた．

教　授　小池　克明
准教授　後藤　忠徳
助　教　柏谷　公希

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
資源エネルギーシステム学分野

マグネシウム合金の双晶形成メカニズム

マグネシウム（Mg）は，実用金属中最も低密度であり，自動車などへの応用が期待されている．しかし Mg は鉄やアルミニウム（Al）に比較して室温成形性が低く，大量生産が困難である事が実用化に向けてのボトルネックとなっている．室温での低成形性の原因として，すべり系が底面すべりに限られ，すべり系が少ないことが挙げられる．この少ないすべり系を賄うため，Mg の塑性変形において双晶変形がかなりの変形を担う．Mg の双晶は粒界から生成されることが知られている．したがって，添加元素を粒界面に偏析させると，双晶生成に大きな影響を及ぼすことが予想される．そこで本研究では，Mg 多結晶体モデルの圧縮変形分子動力学（MD）シミュレーションを行い，Mg 双晶生成に及ぼす Al 偏析の影響を調査した．MD シミュレーション結果から，Al 原子と Mg 原子が強い結合を形成し，粒界からの双晶生成が抑制されることがわかった．

表面修飾ナノポーラス金の力学特性

ナノメートルオーダのポアを持つナノポーラス金は，GPa オーダの高強度や優れた機能性（センサ・触媒・アクチュエータなど）を示すことから注目を集めている材料である．本研究ではナノポーラス金の表面制御による一層の高強度化を目的とし，ナノポーラス金を自己集積化単分子膜（SAM）で表面修飾した SAM 修飾ナノポーラス金を作製し，硬さ試験によってその力学特性を調べた．ナノポーラス金は $Au_{0.3}Ag_{0.7}$ 合金を 69%HNO_3 溶液に24時間浸漬して脱合金化することで作製した．このナノポーラス金を10^{-1}，10^{-3}，10^{-6} mol/L の三種類の濃度の 3-メルカプト-1-プロパノールのエタノール溶液に 3 時間浸漬して SAM 修飾を行った．得られた SAM 修飾ナノポーラス金に対して微小硬さ試験を行った結果，溶液濃度を 10^{-3} mol/L とした場合に最高の硬さ増加率（35%）・弾性率増加率（23%）を得た．

ナノポーラス金の抗菌特性評価

ナノポーラス金属は nm オーダーの孔径・リガメント径を有する多孔質材料であり，大きな比表面積や格子定数の乱れが通常のバルク金属と異なる特性を誘起する．特に近年，ナノポーラス金属表面にタンパク質や酵素が安定して吸着したり，有機色素が自発的に分解したりするなど，ナノポーラス金属と有機物の関係がバルク金属の場合と大きく異なることが分かりつつある．大腸菌などの細菌は有機物の機能的な複合体であり，ナノポーラス金属は細菌に対してもバルク金属にない作用をもたらすと期待される．そこで本研究ではナノポーラス金の抗菌特性評価を行った．

まず，スパッタリング法によりスライドガラスに $Au_{0.47}Ag_{0.53}$ を蒸着させ，その後の脱合金化（銀の溶出）により孔径がそれぞれ約 20 nm，60 nm のナノポーラス金を作製した．これにフィルム密着法を用いて様々な湿度で抗菌性を評価した．また，電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡を用いて大腸菌の形態観察を行った．結果，ナノポーラス金の抗菌性がその孔径や培養時の湿度に依存すること，さらにナノポーラス金が大腸菌の細胞膜を著しく破壊し，細胞質を流出させていることが分かった．

細胞壁材料の安定性シミュレーション

ナノポーラス金属は，バルクでは現れない触媒特性等を発現する材料として近年注目を浴びている．最近当研究室において，ナノポーラス金が抗菌性を持つことが明らかにされた．これまで，ナノ金属材料の抗菌性は金属イオンが細胞壁に傷害を及ぼすことが原因とされてきた．しかし，金はイオンを生じないため，その抗菌性はナノポーラス構造特有の効果に由来すると考えられる．そこで本研究では，原子シミュレーションを実行することにより，ナノポーラス金の抗菌機構解明に取り組んだ．すなわち，細胞壁の最表面にあるペプチドグリカンと金との相互作用を第一原理計算と分子動力学計算を併用して調べた．特に，ナノポーラス金属特有の格子ひずみの影響に着目したところ，格子ひずみを有する金表面がペプチドグリカンの広い範囲にわたって影響を及ぼすことがわかった．

テラヘルツ波による鉱物の検出

テラヘルツ波とは 0.1～10 数 THz の周波数を持つ電磁波のことである．テラヘルツ領域には，物質の格子振動や分子間相互作用にかかわる吸収スペクトルが現れることから，テラヘルツ波を利用して物質の同定や定量を行うことが期待されている．しかしながら，テラヘルツ波の発生・検出技術の開発の遅れなどから，鉱石や土壌中の含有物の検出，定量を目指して道筋をつけた研究は見当たらない．

そこで，地殻中の代表的な構成鉱物である炭酸塩鉱物を対象とし，テラヘルツ波による検出の可能性について検討した．$CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, SiO_2 を計測対象として，テラヘルツ波を用いたスペクトル計測を試みた．また，テラヘルツ帯に 4 物質の固有振動数が存在するかを調べるために，第一原理計算による振動解析を行った．その結果，これらの 4 物質は，テラヘルツ領域において異なるスペクトルを持つことが明らかとなり，判別できる可能性が示唆された．

教　授　馬渕　　守
准教授　袴田　昌高
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

高温固体面に衝突するエマルション液滴の変形挙動および熱伝達特性

鉄鋼業の圧延工程では，潤滑と冷却を目的としたエマルション噴霧が利用されているが，個々のエマルション液滴が固体面に衝突する際の液滴固体面間の熱伝達特性は不明である．本研究では，垂直落下するエマルション液滴を通電加熱した厚さ 0.1 mm の清浄なステンレス面に衝突させ，その際に起こる液滴変形挙動と固体面の温度変化を実験によって研究した．液滴挙動は 3 台のフラッシュ光源と 2 台のデジタルカメラによるストロボ撮影で観察し，固体の温度変化は高速応答の量子型放射温度計で計測した．供試液体は常温，油分濃度 1 wt% の O/W（Oil-in-water）エマルションであり，液滴直径は約 2 mm，衝突速度は約 1.1 m/s である．固体面温度および油分濃度が変形挙動と冷却特性に及ぼす影響を調査した．単一液滴の熱伝達量は固体面温度の上昇に伴って増加し，380 ℃ で最大値を示し，その後減少した．固体面温度が 380～470° では，固液界面に蒸気膜の形成が確認され，それが固液間の伝熱を阻害することを確認した．

（尾花　航，現：JFE スチール㈱）

純チタン板における引張曲げ成形時のスプリングバック特性

工業用純チタン板は低温靭性や耐熱性，耐食性に優れており，航空宇宙分野や医療分野，民生部品等で用いられている．最近では用途の拡大に伴い，その塑性変形特性の解明が求められている．特に金属板のプレス成形において代表的な不良現象であるスプリングバックについては，その詳細はあまり明らかにされていない．そこで本研究では，純チタン板のスプリングバック特性について，特に素材の異方性およびひずみ速度が及ぼす影響について調査した．実験では JIS2 種工業用純チタン板（板厚 1 mm）を用いて引張曲げ成形を行い，スプリングバック後の曲率を評価した．また素材の基本的な機械的性質を調査するため，種々のひずみ速度および負荷方向で単純引張，単純圧縮，反転負荷試験を行った．さらに，除荷時の挙動を調査するため，除荷時のみかけヤング率と予ひずみの関係を調査した．研究の結果，素材の異方性やひずみ速度はスプリングバック量に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった．

（口ノ町　陽太，現：新日鐵住金㈱）

転位密度を考慮した結晶塑性有限要素法による鋼板の変形挙動の解析

鉄鋼材料の塑性変形挙動を記述する方法として，これまで現象論弾塑性構成式が幅広く用いられてきた．現象論モデルはその取り扱いが比較的簡便な一方で，実験的に既に知られた現象を数式化することが主目的であるため，対象とする変形モードに応じて新しいモデルを構築する必要があり，幅広い変形挙動の記述には至っていない．一方結晶塑性論に基づく弾塑性構成式では，結晶粒レベルの微視的な変形に基づいて巨視的な変形挙動を予測するため，塑性変形のより原理的な素過程に基づいて幅広い負荷経路に対する応答を予測できる可能性がある．しかしその解析精度検証は未だ不十分であり，特に単結晶レベルでの変形挙動に関する予測精度はほとんど明らかにされていない．そこで本研究では，転位密度を考慮した結晶塑性モデルによりフェライト系単結晶の変形挙動を解析し，その微視的/巨視的な変形挙動を実験結果と詳細に比較することで，解析モデルの妥当性を詳細に検討した．

（小嶋　慶典，現：三菱重工㈱）

移動平板へ衝突するパイプラミナー流の流動特性および熱流束分布

鉄鋼業の熱間圧延プロセスでは，圧延終了後の高温鋼板を多数のパイプラミナー流で冷却している．この冷却は鋼板の機械的特性を決定する要素技術であり，高精度な鋼材の温度制御が求められている．パイプラミナー冷却特性は平均化された熱伝達量で評価されているのが現状で，局所的な熱伝達特性の知見はほとんどない．本研究では，高温の移動鋼板に衝突する水噴流の流動および熱伝達特性をラボ実験により研究した．冷却水流動はストロボ撮影で，移動鋼板の温度分布はサーモグラフで測定し，噴流速度，移動平板速度および鋼板温度の諸因子の影響を調査した．その結果，固液界面温度が約 300 ℃ 以上になると蒸気膜が形成され，その条件を満たす領域の熱伝達量は小さくなることが確認できた．また，固体温度が 400～450 ℃ 以上になると，噴流衝突点近傍でのみ効果的な冷却が実現できることが明らかになった．また，噴流速度や移動平板速度も冷却特性にそれなりの影響を及ぼすことが分かった．

（白砂　大和，現：三菱日立パワーシステムズ㈱）

高温固体面に衝突する液滴の熱伝達特性に関する 3 次元数値シミュレーション

高温物体を冷却する技術として，スプレー冷却が広く用いられている．その冷却機構の解明には，液滴と固体面の衝突における変形機構と，熱伝達特性を正確に把握する必要がある．本研究では固液界面の膜沸騰を考慮した 3 次元数値計算モデルを作成し，単一液滴の垂直衝突のシミュレーションを行った．モデルでは解析領域を液滴と空気の混在領域，蒸気膜領域，固体領域の 3 つに分割し，領域ごとに流れ場や温度場を解き，かつ，領域間の界面を通過する質量や熱の保存則を考慮した境界条件を付与する連成解析法を適用した．流体運動は非圧縮性粘性流体の Navier-Stokes 方程式に従うものとし，固体内部の熱移動は熱伝導方程式に支配されるものとした．数値解を他研究者の実験結果と比較したところ，両者は比較的良好な一致を示した．しかし，固体面温度が 500 ℃ 以上になる高温度域では，計算で予測された熱移動量は実験データより小さくなり，モデルの改良が必要であることが示唆された．

（高橋　健，現：ダイキン工業㈱）

教　授　宅田　裕彦
准教授　浜　　孝之

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
ミネラルプロセシング分野

金属有機錯体によるガスハイドレート貯蔵率向上

本研究では，天然ガスハイドレート（NGH）におけるガス貯蔵率の向上を目的として，新たなガス吸着触媒として金属有機錯体を適用し，ガスハイドレート（GH）中におけるその影響を考察した. 実験方法として, 所定の高圧セルに CH_4 を低温・高圧で投入することでメタンハイドレート（MH）を作製した．初期圧力 7 MPa で CH_4 を封入し, 0 ℃ を保持したまま 12 時間連続的に圧力変化を計測することで MH 中の各吸着触媒へのガス吸着量を評価した．吸着触媒としては GH 貯蔵への有用性が示されている ZIF-8 に加え，水中での安定性が知られている UiO-66 と，比較的大きなガス吸着能力を持つと期待される HKUST-1 の 3 種について, 各々 10 wt % 溶液を作製してセルに投入することで MH 中における吸着触媒へのガス吸着量を比較した．MH 形成においてセルへのガス封入直後，まず水と吸着触媒へのガスの吸着が行われ，その後徐々に MH が形成していき，最終的には一定圧力となることを確認し，最も良好な結果を得られたのは UiO-66 を添加した場合であった．さらに，UiO-66 においては酢酸処理によりさらに性能の向上が見られ，細孔表面積が増加したものと考察した.

オレイン酸塩を用いた微粒 Monazite のマイクロバブル浮選

レアアース資源の安定供給のため，低品位レアアース鉱床の開発が望まれているが，従来選鉱法では微粉砕を必要とする低品位鉱床を処理することが困難であり，この微粒レアアース鉱石の選鉱技術開発が急務となっている. 本研究では, 微粒鉱石処理に有効なマイクロバブル浮選（MBF）法を Monazite の −10 μm 微粉砕産物に適用し，オレイン酸ナトリウム（NaOl）を捕収剤として用いた場合の浮上特性についての検討を行った. なお, MB はセルの底部に設置した孔径 0.5 μm の SPG 膜モジュールから空気を通気することにより導入している．実験結果について, 弱アルカリ性 pH の一定条件下, NaOl 添加濃度を変化させて MBF 試験を行った結果, NaOl 濃度が増加すると浮上率も増大し，20〜80 ppm の濃度範囲で 70 % 前後と一定となり，それよりも増大すると逆に浮上率は著しく低下する傾向が認められ，微粒 Monazite の MBF による浮上分離には最適添加濃度領域が存在していることが確認された. NaOl 濃度が 80 ppm を超えると急激に微粒 Monazite の浮上率が低下する原因は, オレイン酸イオンの吸着に起因する再親水性化により Monazite 微粒子とマイクロバブルとの衝突が阻害されたためと指摘した.

マイクロバブル浮選による水中の菌の浮上分離における鉄イオンの影響

水中には多種多様な細菌も生息し, 現在, 菌を含む排水は化学的あるいは膜濾過を中心とした処理が行われているが，ランニングコストが高価であることが課題となっており, より安価な処理方法が求められている. 本研究室では微粒子分離媒体としてのマイクロバブルの優位性に着目した分離技術開発を行っているが, 本研究では, マイクロバブル浮選（MBF）による水棲菌除去に関する一連の研究の一環として菌の浮上特性に及ぼす金属イオン（Fe^{2+}）添加の影響について, 浮選後の溶液透光率（TR%）を測定することで検討を行った．菌のみの溶液の浮選後の TR%, 鉄のみの溶液の浮選後の TR%, そして菌と鉄を同時に含む溶液の浮選後の TR%，それぞれについて pH の関係を調査した．鉄のみの場合は pH が増加するにしたがって浮選後の TR% が減少する傾向が認められた．Fe(II) 化合物は水中で酸化されたのち水酸化鉄コロイドとして存在していることが知られている．よって陽イオン捕収剤の DAA の吸着が促進されためにこの傾向が認められたと考察した．また菌と鉄イオンが混在した溶液ではアルカリ性領域において鉄の影響が支配的であることが判明した．これは鉄が菌の表面にコロイドとして付着し, DAA との静電気吸着を起こしたためであると考えられた.

食品残渣のメタン発酵における熱・アルカリ前処理の影響の検討

メタン発酵は巨大な発酵槽と長期間にわたる発酵時間を要するため, 普及には高効率化が求められている. 本研究では，下水汚泥のメタン発酵において促進効果が確認された熱・アルカリ処理を，投入前の食品残渣に対して施すことで食品残渣のメタン発酵にどのような影響が生じるか検討した．発酵時間と累積メタン発生量およびメタン発生速度との関係を調査した結果，メタンの累積発生量について，熱・アルカリ処理済みの試料の方が未処理の試料より増加の傾向が認められた．メタン発生速度に着目すると, メタン発酵開始後 200〜240 時間において処理済みの試料の発生速度が特に増加していたことを認め，この結果は熱・アルカリ処理によって難分解性の脂質の可溶化・加水分解が促進されたためと推察された．すなわち, 発酵期間の後半に生じる, 高級脂肪酸由来のメタン生成量の差がメタン発生速度の差として現れたものと考えられた.

准教授　楠田　　啓
准教授　藤本　　仁
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

共鳴X線散乱法を用いた結晶学的サイト選択的X線吸収分光解析

これまで材料工学分野で発展してきた，X線回折（X-ray diffraction: XRD）法やX線吸収分光（X-ray absorption spectroscopy: XAS）法などの構造解析手法による材料の長・短距離秩序の解析により，物質の物性の構造的起源が理解されつつある．現在では，これまで平均情報を元に議論されることが多かった，結晶構造中で異なる結晶学的サイトを占有する同一元素の役割の理解が，更なる材料設計のために必要である．複数のカチオン種を含有し比較的結晶構造が複雑な酸化物中では，異なるサイトを規則的に占有していたカチオンが規則状態を部分的に乱し，複数の結晶学的サイトを占有するカチオンミキシングが起こることが知られている．例えば，リチウムイオン電池の正極材料として使用されている，層状岩塩型構造を有する$Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$（LNO）などの材料では，Niが本来のNiのサイトに加え，Liサイトを占有することで蓄電池性能に大きな影響を与える．そこで，当研究室ではLNOで代表されるような，カチオンミキシングを起こした原子の状態を区別して化学状態の分析を行う手法の開発を行なってきた．

サイト選択的な化学状態・局所構造解析を行う手法として，回折線からX線吸収分光測定を行う，X線回折分光法（X-ray diffraction spectroscopy: XDS）がある．XAS法ではX線吸収端近傍に見られるX線吸収微細構造（X-ray absorption fine structure: XAFS）測定を行うのと同様に，XDS法ではDAFS（Diffraction anomalous fine structure）と呼ばれる，X線吸収端近傍で見られる回折線強度が大小する微細構造を測定対象とし，回折線強度のエネルギースペクトルから吸収情報を取得する．特に，XDS法では異なるサイトを占有する原子の散乱に対する寄与の仕方が，回折線ごとに異なることを利用して，それぞれのサイトを占有する原子の情報の分離が可能であるという特徴を有する．このようなXDS法は測定手法の提唱とモデル系を用いた実証実験等は早くも1990年代から行われてきたが，解析・実験両面における困難さを理由に殆ど普及していない手法であった．そこで当研究室では，京都大学・NEDOが共同で大型放射光施設SPring-8に建設したBL28XUビームラインを用いて，上記のXDS法の開発と実用材料への適用を目指し精力的に研究を行なってきた．その結果，これまで正確に行えていなかった，DAFSスペクトルからXAFSを抽出するための直接解析法の提案や，これまでの1日かかっていた測定を1時間以下に短縮するような，光学系・実験手法の開発などを行い，はじめに紹介したリチウムイオン電池正極材料の分析などにも精力的に応用を行なっている．

マグネシウム蓄電池用正極材料の開発

蓄電池の高エネルギー密度化を目指す最近の取り組みにおいて，リチウムイオン電池に代わる新たな蓄電池としてマグネシウム蓄電池が注目されはじめている．その理由は，(1)金属マグネシウムは単位重量あたりの容量が大きい，(2)標準電極電位が約 −2.3 V vs SHE と低い，(3)リチウムの場合とは異なりマグネシウムの場合には，充電の際にデンドライト電析が起こりにくく，比較的平滑な電析形態を得やすい，などが利点となるので，負極としてマグネシウム金属を使用することにより，高エネルギー密度負極を有する蓄電池系が期待できるからである．本研究では，シェブレル化合物の高電位化機構を精査した研究と，従来ではマグネシウムイオンの脱挿入は難しいと思われてきた酸化物系であっても，温度を上げることによりマグネシウムイオンの挿入脱離は可能であるという新たな結果を明らかにした．これらの成果によりマグネシウム蓄電池の道が開けてきたと言える．

Li過剰系正極の構造的知見に基づく蓄電池反応機構の解明と空気電池空気極の基礎研究

Li過剰系正極材料は，現在幅広く使用されている$LiCoO_2$等の層状岩塩型構造を持つ物質や，類似した構造を有するLi_2MnO_3を固溶させることで性能の向上を図ったものである．しかし，この構造安定化の機構や電荷補償機構に関して未だ不明な点が多いのが現状である．本研究では，NiとMnの二元系Li過剰系正極材料の各充放電深度の試料に対してX-ray DiffractionやX線共鳴散乱実験を行い，充放電に伴う構造変化を解析した結果，回折ピークの半値幅の変化から，充放電を経ても未反応の部分が構造中に存在し，それが構造安定化に寄与している可能性があることが分かった．また，Mnを含むLi過剰系正極材料においてはMnが重要な役割を果たしており，Niは自身が酸化還元することによる電荷補償以外していないといわれてきたが，実際はNiはOの電荷補償において重要な役割を果たしていることが分かった．

また本研究室では，磁場中における液相還元法により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おり，ナノ構造に起因する高い比表面積を有している．本研究ではこの大きな比表面積を有するナノワイヤー不織布にAuめっきを行うことによりAuのナノ構造体の作製を行った．めっき方法として，均一性や簡便性といった観点から無電解めっきを用いた．最適化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．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，膜厚30 nm〜100 nm程度のAuナノチューブ不織布を作製することに成功した．またリチウム空気電池の基礎研究を行ったところ，Auナノチューブ不織布を空気極として用いた場合に，カーボン合剤溶離も0.2 Vの放電過電圧を低減することができた．

教　　授　松原英一郎
特定教授　山田　　昇
准 教 授　市坪　　哲
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およびチタン等の製錬プロセスに関して，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，プロトンの導入により希土類元素をドープした $BaZrO_3$ の多くで格子体積の膨張が確認され，格子体積の膨張率の増大に関連してプロトン伝導度も増大することが明らかになった．また，Y 以外に Er, Tm, Yb, Ho を $BaZrO_3$ にドープした際に高いプロトン伝導性を示すことを確認した．これらは，プロトン伝導性の向上や熱応力の抑制を目指すうえで有益な情報である．一方で，Ba 欠損を含有する $BaZrO_3$ に積層欠陥が大量に存在することを STEM 観察により確認した．この積層欠陥はプロトン伝導を妨げると考えられ，Ba 欠損による $BaZrO_3$ のプロトン伝導性低下の原因として，新たな視点を提示することができた．

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．

・中温型燃料電池用の新規材料・プロセスの開発

中温動作型燃料電池の実用化に向けた課題のひとつは，高性能な電極材料が未開発なことである．La-M-O 系（M＝Co,Ni）には，よく知られた電子・酸化物イオン混合伝導体である $LaCoO_3$ や La_2NiO_4 が属しており，SOFC のカソード材料や酸素透過膜として現時点で最有力材料である．一方で，この系には他の層状ペロブスカイト構造の酸化物 $La_3Ni_2O_7$, $La_4Ni_3O_{10}$, La_2CoO_4, $La_4Co_3O_{10}$ 等が存在する．これらは $LaCoO_3$ や La_2NiO_4 との結晶構造の類似性から高い混合導電性が期待されるにも関わらず，導電・反応に関する物性（導電率・電荷担体・表面酸素交換反応活性）はほとんどわかっていない．これは，合成・焼結が難しいためである．もしこの問題が解決されれば，高性能な電極材料の発見が期待されるだけでなく，構造・物性・電極性能の系統的な比較により電極材料の設計指針が得られることが期待される．

昨年度は固相反応法および硝酸塩凍結乾燥法を用いた $La_3Ni_2O_7$, $La_4Ni_3O_{10}$, $La_4Co_3O_{10}$ の合成手順を確立し，$La_3Ni_2O_7$ と $La_4Co_3O_{10}$ に関しては酸素分圧を制御しながら焼結することにより，焼結密度を従来の 50％程度から 95％以上まで向上させた．この緻密体を用いて導電率緩和測定を行うことで，$La_3Ni_2O_7$ と $La_4Co_3O_{10}$ の導電率と酸素拡散係数，表面酸素交換反応係数を評価し，それらが $LaCoO_3$ や La_2NiO_4 に匹敵することを示した．

また現在，中温域で比較的高いイオン伝導率を示す新規電解質の探索，電極反応メカニズムの解析などの基礎研究を実行中である．

・チタンの新規製錬プロセス

チタン（Ti）は資源量が豊富で軽くて強く，海水中でも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 Ti の製造法は生産効率が低いために，Ti のコストが高く，一般的に普及していない．そこで本研究では，Ti の生産性の改善を目指し，次のような二種類の新しい Ti 製造プロセスを研究している．一つ目のプロセスでは，$TiCl_4$ の Mg 還元による Bi-Ti 液体合金の生成と Bi-Ti 合金からの偏析による Ti の濃縮，真空蒸留による Bi-Ti 合金からの Ti の精製を組み合わせることで粉末 Ti を生産する．これまでの研究では，新プロセスを構成する各工程の実証実験に成功し，Bi-Ti 合金を介した Ti の新プロセスが可能であることを実証した．また，Bi をわずかに含む Ti は耐食性ではわずかに劣るものの，機械的特性は純 Ti とほぼ変わらないこと，また，電子ビーム溶解を利用すれば Ti 中の Bi 含有量をさらに低減できることが明らかとなり，新プロセスで得られる Ti の有用性が示された．二つ目のプロセスでは，$TiCl_4$ の Mg 還元による $TiCl_2$ の生成と $TiCl_2$ を含む溶融塩中での Ti の平滑電析を組み合わせ，Ti の薄膜および板材を安価に製造する．昨年度の研究では，これまでに困難とされていた塩化物溶融塩中での Ti の平滑電析の要素技術を確立し，厚さ 200 μm 程度の Ti 膜を得ることに成功した．現時点ではいずれのプロセスも実用化に種々の課題が残っているが，Ti 製造の高速化および低コスト化が期待される．

・ニッケル・コバルトの新規湿式製錬プロセス

ニッケル（Ni）はステンレス鋼などの合金原料やめっきに用いられるほか，ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池用正極材料として普及している．現在の酸化鉱を原料とする Ni 製錬では，鉱石を硫酸水溶液中に浸出した後，Ni とコバルト（Co）を含む中間生成物を沈殿として回収し，さらに再溶解して溶媒抽出により Ni と Co を分離し，電解採取により金属 Ni を得るという，多段の処理を有する複雑なプロセスが主流である．そこで，Ni 製錬，あるいは使用済の二次電池正極材料からの Ni/Co リサイクルにおける Ni と Co の相互分離について，プロセス全体の簡略化や環境適合性を考えた新規プロセスを提案している．これまでに，次亜リン酸ナトリウム（$NaH_2PO_2{\cdot}H_2O$）を還元剤として，Ni および Co を含む硫酸酸性水溶液と反応させることにより，Ni を選択的に還元し，Co と相互分離できることを実証した．生成物としては粉末 Ni が得られ，めっきなど，ユーザ側での Ni の酸溶解処理が必要な場合に価値の高い製品を提供できると期待される．また昨年度は，硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）水溶液およびポリエチレングリコール（PEG）水溶液で形成される水溶液-水溶液二相系，およびこれにキシレン相を加えた液相三相系について金属イオンの分配挙動を調査した．このうち液相三相系では，各相を Ni, Co, Mn 抽出相として，三相溶媒抽出による同時分配が原理的に可能であることを実証した．分離効率の向上が課題であるが，今後製錬やリチウムイオン電池のリサイクルなどへの利用が期待できる．

教　　授　宇田　哲也
助　　教　畑田　直行
特定助教　韓　　東麟（2015年 4 月より PCFC 共同研究講座　特定准教授）

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

【巨視系の平衡状態の構造を決める特殊な微視的状態の解明】

統計熱力学において，平衡状態にある巨視系の構造（例えば short-range order : SRO や二体分布関数）とその温度依存性は，位相空間上でとりうる非常に多数の微視的状態にボルツマン因子の重みをつけた平均として与えられる．我々は，配位空間上での微視的状態密度の性質に基づいて，不規則状態にある巨視系の構造と温度依存性が，「構成元素や温度に依存しない」一つの特殊な微視的状態のエネルギーのみを用いて解析的に表せることを明らかにした．この特殊な微視的状態は，与えられた系の構成粒子に対する空間的な拘束条件（例えば置換型合金であれば「結晶格子」，液体では系の体積や密度，等）のみから決定される．

このことは統計熱力学において，平衡状態にある系の性質を考える際に，「先験的に」知ることのできる配位空間上の微視的状態の分布が極めて重要な役割を果たしていることを強く示唆している．本理論の応用上の利点としては，様々な構成元素の組み合わせに対して，平衡状態の巨視系の構造を系統的かつ極めて高効率に予測可能になることで，すでに低温領域で異なる規則構造をもつ複数の合金系に対して，本理論が実際に適用可能であることを量子力学計算との組み合わせを通して確認している．さらには実験面からある温度での系の構造が定量的に分かっている場合，逆モンテカルロなどの試行錯誤的シミュレーションを行うことなく，本理論を用いればその系の多体相互作用を一意に決定することができる．

【第一原理統計熱力学計算に基づくシンクロ型 LPSO 構造の安定性の定量評価】

Mg に Y や Zn などの少量の希土類・遷移金属元素を添加した合金は濃度変調と構造変調が同期した Long-Period Stackinhg Ordered（LPSO）構造を形成し，次代の高強度材料として近年注目されている．当グループでは第一原理に基づく LPSO 構造の熱力学的安定性の解明を目的に，上記理論を用いて短範囲規則度の温度依存性を定量評価した（図１）．その結果，不規則相での短範囲の規則化と LPSO 中の $L1_2$ クラスター構造との間に高い相関があることを確認し，不規則相の構造を基に Mg 基合金 LPSO 構造の安定性を体系的に理解できることが強く示唆された．

【応力破壊による X 線発生】

当研究グループではこれまでに，応力破壊に伴う発光現象において，真空中で氷砂糖を応力破壊すると X 線が発生することを確認した．破壊時に圧電効果による帯電と発光に密接な関連があることが予測されるため，本研究では圧電体である水晶を応力破壊し，圧電性と X 線発生の関係を調べた．その結果，水晶においても X 線発生を確認し，現在は可視光より長波長の電磁波の発生について調査中である．

【弓削是貴氏が Best Poster Award を受賞】

当研究室助教の弓削是貴君が2014年10月 5 日～ 8 日に開催の LPSO2014 国際会議にて，“Best Poster Award”を受賞しました（図２）．

教　授　河合　　潤
助　教　弓削　是貴

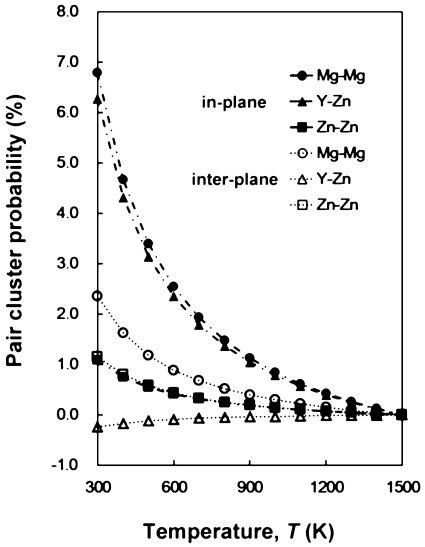


図１　Mg-Y-Zn 合金不規則相中のペア濃度の温度依存性



図２　Best Poster Award の賞状

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

銀合金の内部酸化に伴う相変態誘起空孔の形成

現在金属結晶中の原子空孔の形成機構として，昇温・塑性変形・粒子線照射・化学量論組成からのズレの 4 つが提唱されているが，当研究室ではこれらいずれの形成機構でも説明のつかない相変態時の異常な空孔形成現象を報告している．この“相変態誘起空孔”は相変態過程に導入される内部歪を緩和するために形成され，その際に導入される原子空孔濃度は，相変態温度における熱平衡空孔の濃度よりも桁違いに大きいと考えられる．この相変態誘起空孔の検証のため，Ag−1.0 at%In 合金の内部酸化過程において，相変態誘起空孔が形成されるかについて陽電子消滅法を用いて調査し，空孔クラスタの形成が示唆された．相変態誘起空孔の更なる検証のため，Ag−1.0 at%Al 合金，Ag−1.0 at%Mg 合金，Ag−1.0 at%Zn 合金を作製し，内部酸化過程における格子欠陥形成を調査した．これら全ての合金で内部酸化によって陽電子寿命が増加することが確認された．また得られた陽電子寿命スペクトルの多成分解析の結果，これらの合金においても空孔クラスタが形成されていることが確認された．一方で陽電子寿命から推測される空孔クラスタの密度は内部酸化温度や添加元素によって大きく異なることが初めて明らかになった．この結果は空孔形成量が酸化物粒子径や，母相と酸化物粒子との整合性によって変化している可能性を示唆している．今後は組織観察によって酸化物粒子まわりの格子歪について調査を進める予定である．

陽電子寿命法によるニッケル基耐熱合金の高温クリープ損傷評価

当研究室では陽電子寿命法を用いて，フェライト系耐熱材料の高温クリープ損傷評価に取り組んでいる．今までの研究により，クリープ損傷に伴う陽電子寿命変化に着目することで，クリープ余寿命の早期診断や，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が示唆されている．本研究では先進超々臨界圧プラントにおけるボイラーチューブの新たな候補材であり，実用プラントにおける実証実験も開始された Alloy617 について陽電子寿命法を用いた高温クリープ損傷評価の検討を行った．様々な温度応力条件でクリープ中断材，破断材を作製し，陽電子寿命を測定した結果，全てのクリープ条件においてクリープ損傷に伴って平均陽電子寿命値の増加が見られることが明らかになった．時効による γ' 析出物の形成過程では僅かな陽電子寿命値の増加しか見られないことや，クリープ材に対して X 線回折法による転位密度評価を行った結果，クリープ損傷に伴う平均陽電子寿命の増加は主に転位密度の増加に対応していることが示唆された．また，平均陽電子寿命の変化はクリープ歪みやクリープ歪み速度の増加とよく対応しており，調査した範囲ではクリープ破断寿命の 1/4〜1/3 という比較的早期から陽電子寿命の増加が見られていることから，ニッケル基耐熱合金においても陽電子寿命法でのクリープ損傷評価は有効であり，新たなクリープ損傷評価法として期待される．今後はより低応力側の測定データを拡充し，実用プラントでの使用条件でのクリープ損傷評価の可能性について検討を行う予定である．

リン化物半導体を用いた新規太陽電池

本研究では，薄膜太陽電池の光吸収層材料としてリン化物化合物半導体を提案し，これまで種々の研究を行ってきた．Zn_3P_2 は太陽電池材料として期待され，これを用いた Mg/Zn_3P_2 太陽電池の変換効率として 6％が報告されている．しかし，金属や他の半導体との接合など種々の研究が行われてきたにもかかわらず，その効率は30年以上更新されていない．そこで本年度は，Zn_3P_2 のバルク単結晶成長を試みるとともに，これを用いて種々の基礎的研究を行い，Zn_3P_2 太陽電池の変換効率向上に向けた指針を得ることを目的とした．特に，物性として電気的特性に着目した．まず，粗大なバルク結晶を得るために，結晶成長における溶媒金属として，融点が低くリンの溶解度が高いインジウムを採用し，In-P-Zn 溶液からの結晶成長を行った．三元系状態図を実験的に明らかにすることで結晶成長条件を検討した結果，従来の報告よりも粗大な結晶バルク結晶を得た．一方で，その電気伝導性は n 型伝導を示唆する結果を得た．これは，溶媒にインジウムを用いていることから，結晶中にはインジウムがドーピングされ，ドナーとして働いているためだと解釈している．従来，Zn_3P_2 は格子間リンが主要なアクセプタとして働くために p 型伝導を示すことが知られており，もし，n 型伝導が発現すればホモ pn 接合の形成により変換効率の向上が期待できる．そこでさらに，この結晶を亜鉛蒸気およびリン蒸気雰囲気下で熱処理することにより，電気的特性の制御を試みた．その結果，熱処理時のリン分圧が上がるにつれ，また，亜鉛分圧が下がるにつれ，多数キャリアである電子の濃度は減少した．これは，リン分圧の上昇および亜鉛分圧の減少により，アクセプタである格子間リンの濃度が上がり，キャリア補償するために電子濃度が減少すると説明することができる．今後は，これらの知見を生かしてホモ pn 接合形成による Zn_3P_2 太陽電池の変換効率向上を目指す．

教　授　白井　泰治
准教授　野瀬嘉太郎
助　教　杉田　一樹

工学研究科　材料工学専攻

先端材料物性学講座
先端材料物性学分野

（1）STM による材料表面の原子レベル評価

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，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，イメージされるのがほぼ最表面の原子に限られ，原子オーダーの局所的な構造への対応が容易である STM の特徴は，試料の対象によっては，大きな利点になりうる．

本年度も Mg-希土類-遷移金属　3 元合金中に現れる LPSO（Long Period Stacking Ordered）構造の STM による解析を進めている．LPSO 相では希土類-遷移金属からなるクラスターが同一平面内に分布する構造をとるが，STM を用いた局所状態密度測定（STS: Scanning Tunneling Spectroscopy）により同様のクラスター配列を示す領域が異なる電子状態密度を示す場合のあることが明らかになった．この原因は現在のところ必ずしも明らかでは無いが一つの可能性として，表面下のクラスター（これは STM 像では直接イメージされない）との位置関係の違いを反映している可能性がある．また詳細な STS 観察により，クラスターにいくつか種類のあることが明らかになった．異なる構造を持つクラスターが存在していることは他の実験的・理論的研究からも示唆されているが，STM/STS では，実際に一つ一つのクラスターの種類を同定することで，それらの分布・濃度等に関してより詳細な研究が可能である．

（2）貴金属表面への炭素蒸着によって形成されるナノ構造の観察

Au, Ag などに炭素蒸着を行うと，非常に形状の揃った炭素ナノ構造が形成される場合がある．この構造の STM による観察を継続している．本年度はこの構造が 1 次元配列した構造が安定であることが示唆される実験結果を得た．このことは理論的研究からも示唆されており，非常に興味深い．今後はこの構造の完全な同定が目標となる．

原子・分子サイズ接点の研究

（1）Y の単原子コンダクタンス

$4d5s^2$ の価電子状態を有する Y は単原子コンダクタンスに対する *d* 電子の寄与を評価するのに適した元素であり，今回我々は実験と理論の両面から Y の単原子コンダクタンスの解明に取り組んだ．実験では 4 K で測定されたコンダクタンスヒストグラムにピークが観測され，その位置から Y の単原子コンダクタンスは約 $2\,G_0$（G_0 はコンダクタンスの量子単位）であることが判明した．理論計算では Y 単原子接点の理論コンダクタンスが約 $1.8\,G_0$ と計算され，実験結果とほぼ一致している．この Y の単原子コンダクタンスは Y と同じ 3 価の Al のそれの約 2 倍である．接点の伝導チャネル解析によると，Al における *sp*- チャネルに比較して Y の *sd*- チャネルは方向性が弱く，Al では接点軸に垂直な面に拡がって電子透過率が小さくなっている第 2，第 3 チャネルが，Y では軸方向の成分が増えて透過率も増加していることが明らかになった．この *sp*- チャネルと *sd*- チャネルの相異が Y の単原子コンダクタンスを倍増させている原因である．

（2）Au 単原子接点の高周波破断電圧

デバイス配線の寿命が高周波で長くなることの類推から，Au 単原子接点について高周波で高バイアス安定性が向上するか否かを調べる実験を行なった．4 K で交流バイアス電圧の振幅をスイープして破断電圧を求める測定を行なったが，10 kHz まで交流による影響は見られなかった．これはバイアス電圧の上昇とともに電極原子のゆらぎ周波数が増加して交流周波数より高くなり，交流の安定効果が弱まるためであると推定される．

（3）Zn 原子サイズ接点の異常伸長現象

昨年度に引き続き Zn 原子サイズ接点の異常伸長現象の研究を行い，これまでの接点作製法とは異なる破断接合法を用いて現象の確認を行なった．その結果，従来観測されていた平坦なプラトーの他にも，コンダクタンスが緩やかに減少しながら接点が異常に伸びる現象も新たに観測された．Zn 接点の異常伸長は筑波大学のグループによって電顕観測もされており，artifact ではないものの，その機構はまだ未解明である．

（4）Icosahedral nanowire（INW）の形成過程

原子の正20面体配列を連ねた特異な構造の INW は金属接点の引張りシミュレーションの際にしばしば観測されるが，実験による報告例はほぼ皆無である．今回我々は Mg 接点の引張りシミュレーションを行い，細長いネックが形成されるときには，それが乱れた構造になった後に INW に転化することを明らかにした．初期サイズの大きな接点ではネッキングが局所的に起こり，このときには INW は形成されずに接点が破断する．このことが実験で INW が観測され難い理由ではないかと考えられる．

教　授　酒井　　明
准教授　黒川　　修

工学研究科　材料工学専攻

材料物性学講座
量子材料学分野

PLD 法による Sn(II) 複合酸化物薄膜の作製

酸化物半導体は，ワイドバンドギャップであることを利用した透明導電体をはじめ，幅広い分野での応用を目的として盛んに研究されている．本研究では新規 p 型酸化物半導体の開拓を目的として，Sn(II) 複合酸化物の作製・評価を行った．作製する Sn(II) 複合酸化物として，α-$SnWO_4$ および Sn_2TiO_4 を選択した．パルスレーザー堆積法（PLD）法を用いて $Al_2O_3(01\bar{1}2)$ 単結晶基板上に α-$SnWO_4$ 薄膜を，$MgAl_2O_4(100)$ 単結晶基板上に Sn-Ti-O 薄膜を作製した．

α-$SnWO_4$ について成膜条件を最適化したところ，単相試料を得ることができた．系統的な XRD 測定を行った結果，α-$SnWO_4[001] \parallel Al_2O_3[10\bar{1}0]$ の面内方位関係でエピタキシャル成長していることが分かった．van der Pauw 法による比抵抗測定により，薄膜の比抵抗は $1.1\times10^4\ \Omega$cm と求められた．光透過率および反射率測定結果から直接バンドギャップを算出したところ，2.1 eV となり，第一原理計算による予測値に近い値が得られた．

Sn_2TiO_4 薄膜の作製を目指して，SPS 法で作製したターゲットおよび Sn, TiO_2 ターゲットを用いたダブルターゲットの方法で $MgAl_2O_4(100)$ 上に薄膜作製を行った．詳細な結晶構造の解析のため TEM 観察を行ったところ，電子線回折パターンから立方晶系であることが示唆され，消滅則と面間隔から岩塩型構造が一つの可能性として考えられる．薄膜の組成を STEM-EDX で分析したところ，薄膜全体では Sn:Ti＝3:7 であった．光透過率測定の結果から，バンドギャップは 3.6 eV と見積もられた．

HCP 金属における γ-surface の第一原理計算

本研究では HCP 金属のすべり系を議論するため，γ-surface（一般化積層欠陥エネルギー；Generalized stacking fault energy；GSFE）を系統的に第一原理計算により求めた．底面や柱面だけでなく錐面での一般化積層欠陥エネルギーも求め，得られた GSFE の傾きの最大値（最大復元力）の剛性率比を算出すると，その値が最も小さい値をとるすべり系が実験で知られている主すべり系と一致した．また，最大復元力の剛性率比の値が 2 番目に小さい値をとるすべり系が実験で知られている 2 次すべり系と一致した．また，原子間の結合の強さが最大復元力の剛性率比，ひいては主すべり系を決定する因子となっていることが示唆された．

また，Ti の $\{10\bar{1}1\}<11\bar{2}0>$ type-II すべり系，$\{10\bar{1}0\}<11\bar{2}0>$ すべり系注目すると，EAM による計算では報告されなかった GSFE のソフト化が確認された．Ti の完全結晶から $1/6[1\bar{2}10]$ の変位を与えた際の構造について，他の構造との類似度を定量化するため動径分布関数を用いて調べた結果，変形途中で ω 構造に類似した局所構造をとることが明らかとなった．バルク Ti の場合，計算では ω 相が最安定構造である一方，Mg は ω 相のエネルギーが高い．このことから上記の変形モードのソフト化は，変形途中に ω 構造に類似した局所構造をとるためであることがわかった．

第一原理計算による中間バンド型太陽電池光吸収層材料の探索

本研究では第一原理計算と太陽光エネルギーの変換効率シミュレーションを組み合わせることで，高い変換効率が期待できる物質を探索することを目的とした．対象は I-III-VI_2 化合物で，1 価サイトを Cu に固定し，3 価サイトを典型元素あるいは 3d, 4d 遷移金属元素，6 価サイトを16族元素とした合計 104 物質とし，まず，カルコパイライト，エスケボーナイト，デラフォサイト，β-$NaFeO_2$ の 4 つの構造を初期構造として第一原理計算で網羅的に計算し安定な構造を決定した．この結果，典型元素においては，B, Al, Ga, In, Tl の13族元素を含む系においてはカルコパイライトが安定に，P, As, Sb, Bi の15族元素を含む系においては β-$NaFeO_2$ が安定となる傾向が見られた．一方遷移金属を含む系においては，アニオンのイオン半径が小さい系でデラフォサイトが安定となり，V, Tc, Ru, Mo, Fe などの系ではアニオンのイオン半径が大きくなるほどエスケボーナイトが安定となる傾向があることが分かった．

次に安定であった構造に対し，電子状態の検討を行った．その結果，Tl や Bi を含む化合物において中間バンドが形成された．これらの構造は，Tl や Bi の s 軌道と p 軌道が分離することで中間バンドを形成していた．この現象は13-17族の 4 周期以降の元素で見られる．また，Sc, Mn, Zr, Ti, V, Cr, Fe, Ru を含む系の一部で中間バンドが形成された．

最後に，中間バンドを形成した系に対し，理論変換効率を算出した．エスケボーナイト型 $CuTcO_2$，カルコパイライト型 $CuZrO_2$，エスケボーナイト型 $CuFeSe_2$，カルコパイライト型 $CuFeSe_2$ の系において，40％以上の高い理論変換効率が得られ，これらの系は中間バンド型太陽電池の吸収層として高いポテンシャルを持っていることが分かった．

教　授　田中　　功
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

Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の結晶構造の組成依存性

高い強度と延性を兼ね備えた Mg- 遷移金属元素(TM)-希土類元素（RE）系合金は次世代の軽量構造材料の有力候補として集中的に研究がなされている．この優れた力学特性は長周期積層（Long Period Stacking Ordered: LPSO）構造を持つ析出物相と密接に関係していると考えられるが，その詳細については解明されていない．これは主に LPSO 相の結晶構造が十分に理解されていないことに起因していた．これまでの研究により(1) 18 *R* 型，14 *H* 型 LPSO 相を構成するそれぞれ 6, 7 原子層からなる構造ブロック中で添加元素は $L1_2$ 型構造と同様の原子配列を持つ TM_6RE_8 クラスターを形成する，(2) Mg-Al-Gd 系ではクラスターが長範囲規則面内配列をとるのに対して Mg-Zn-Y 系ではクラスターの面内密度が低く長範囲規則が見られない，といった特徴が明らかとなった．このような結果は Zn_6Y_8 クラスターの面内配列構造が Zn, Y 組成に依存して変化する可能性を示唆している．そこで様々な組成を有する Mg-Zn-Y 三元系合金中に形成される一連の LPSO 相の結晶構造について調査した．その結果，完全な規則構造ブロックを有する 14 *H* 型，18 *R* 型，10 *H* 型 LPSO 相の作製に成功し，500 ℃ におけるそれぞれの最安定構造多形の結晶構造の特定に成功した．18 *R* 型 LPSO 相では共存する相によってクラスター面内配列が異なり，Zn, Y が rich になるにしたがってクラスター密度が増加し面内配列の規則化が進行することが明らかとなった．

遷移金属ダイシリサイド単結晶のマイクロピラー圧縮変形

2000 ℃ クラスの高融点を有し，軽量かつ高温耐酸化性にも優れている遷移金属ダイシリサイド $TMSi_2$ は，次世代の超高温構造材料の候補として，非常に期待されている．これまでのバルク単結晶を用いた研究により，正方晶 $C11_b$ 構造，六方晶 C40 構造，斜方晶 C54 構造を持つ $TMSi_2$ において種々のすべり系が確認されており，一般にその活動開始温度は非常に高いことが明らかにされているが，その変形機構にはいまだ不明な点が多い．そこで脆性材料の変形機構解明に有効な新しい手法として注目されているマイクロピラー機械試験を用いて，室温において各種遷移金属ダイシリサイド単結晶の変形挙動を調べた．正方晶 $C11_b$ 型 $MoSi_2$ 単結晶については，バルク単結晶では室温で塑性変形しない[001], [071]方位においても塑性変形し，それぞれ$\{01\bar{3}\}<331>$すべり，$\{110\}<1\bar{1}1>$すべりが活動することを確認した．また同じくバルク単結晶では室温で塑性変形しない六方晶 C40 型ダイシリサイドにおいても室温で底面すべりが活動可能であることを確認した．すべての試料，すべり系において試験片のサイズ減少に伴う臨界分解せん断応力（CRSS）の上昇がみられたが，その試験片サイズ依存性はすべり系や遷移金属元素によって異なる傾向を示した．特に $MoSi_2$ における$\{01\bar{3}\}<331>$すべりは荷重軸方位によりそのサイズ依存性が大きく異なることが明らかとなった．

六方晶系に属する金属および金属間化合物単結晶のマイクロピラー圧縮変形

材料の塑性変形機構を解析する新しい手法として，サブミクロンから数十ミクロンサイズの微小試験片をフラットパンチ型圧子を備えたナノインデンター装置を用いて圧縮試験をするマイクロピラー圧縮試験が注目されている．これまで様々な FCC, BCC 金属単結晶を中心に多くの研究が行われてきたが，荷重軸方位や荷重センスに依存して同一の材料中で様々な変形モードが活動可能な HCP 金属やより対称性の低い結晶についてはいまだ系統的な研究がなされていない．そこで Mg, Ti, などの HCP 金属，ならびに HCP 構造を基礎とする金属間化合物 Ti_3Al ($D0_{19}$ 型構造) に着目し，マイクロピラー圧縮試験によりミクロンサイズ領域における異方性材料単結晶の塑性変形挙動について調査を行った．Mg 単結晶の底面 45° 方位圧縮試験では底面すべり，*a* 軸圧縮試験では$\{11\bar{2}1\}<\bar{1}\bar{1}26>$変形双晶，また Ti 単結晶と Ti_3Al 単結晶の *a* 軸圧縮試験では柱面すべり，Ti_3Al 単結晶の *c* 軸圧縮試験では$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錐面すべりが活動し，これら全ての変形モードの CRSS は試験片サイズの減少に伴い増加するというサイズ依存性を示すことを確認した．CRSS の試験片サイズ依存性は材料および変形モードにより異なる傾向を示し，主としてバルク材の CRSS 値の大小と強い相関があることが明らかとなった．

$L1_2$ 型金属間化合物 Ir_3Nb における特異な降伏応力の温度依存性

Ni_3Al を含む $L1_2$ 型金属間化合物の多くは温度の上昇に伴い降伏応力が上昇するという降伏応力の逆温度依存性を示す一方で，Pt_3Al や Co_3Ti 等のように低温で負の降伏応力の温度依存性を示す $L1_2$ 型金属間化合物も存在する．これらの変形挙動の違いは，{111} 面上の <110> 超格子転位が APB(anti-phase boundary) を介して 1/2 <110> 部分転位に分解するか，SISF(superlattice intrinsic stacking fault) を介して 2 本の 1/3<112> 部分転位に分解するかの違いに起因すると考えられてきた．しかし本研究室では最近，低温で負の降伏応力の温度依存性を示す Pt_3Al や Co_3Ti においてでも，SISF ではなく専ら APB を介して分解していること，および低温で負の降伏応力の温度依存性は固溶強化により説明できることを明らかにしてきた．本研究では，APB エネルギーに比べて SISF エネルギーが極めて低い Ir_3Nb について単結晶の圧縮試験を行った結果，FCC 金属と同様ほとんど降伏応力の温度依存性を示さず，かつ透過電子顕微鏡観察により(111)すべり面上の転位は APB を介して分解していることを明らかにし，様々な降伏応力の温度依存性を示す $L1_2$ 型金属間化合物全体の変形機構を CSF(complex stacking fault) エネルギーの観点から統一的に理解できることを示した．

教　授　乾　　晴行
准教授　岸田　恭輔
助　教　岡本　範彦

工学研究科　材料工学専攻

材料物性学講座
構造物性学分野

超微細粒組織を有する Fe-Ni-C 準安定オーステナイト合金の変態誘起塑性とマルテンサイト変態に関する研究

巨大ひずみ加工プロセスにより得られる超微細粒材料は，従来粒径材料の 3 ～ 4 倍にも達する高強度を示すが，引張延性（特に均一伸び）に乏しいという欠点を持つ．これは加工硬化率が変形初期に急激に低下し，塑性不安定が発現してしまうためである．本研究では，巨大ひずみ加工と変態誘起塑性（TRIP）現象を利用して，高強度と高延性を両立した金属材料を創製することを目指して実験を行った．Fe-24Ni-0.3C 合金に対して室温で HPT 法による巨大ひずみ加工と種々の温度・時間での熱処理を行うことによって，完全再結晶組織を有する単相超微細粒準安定オーステナイト（最小平均粒径 320 nm）を得ることに成功した．完全再結晶超微細粒組織は，HPT 加工時に生成し加工を受けた変形誘起マルテンサイトの逆変態と，巨大ひずみ加工を受けた残留オーステナイトの再結晶により形成された．得られた完全再結晶組織を有する超微細粒材料は，結晶粒超微細化と TRIP 現象によって高強度（引張強さ 1 GPa 以上）と高延性（全伸び 100% 以上）を実現することがわかった．また，結晶粒微細化によってオーステナイトの安定性が変化するため，TRIP 現象による最大引張伸びを示す変形温度は各粒径材ごとに異なり，さらに引張伸びはある粒径で最大値を取ることが明らかとなった．

巨大ひずみ加工された Al-Ag および Al-Cu 合金の時効挙動と力学特性

超微細粒材料の加工硬化率を向上させる方法の一つとして，結晶粒内に微細析出物を分散させることが考えられる．本研究では，ARB 法によって巨大ひずみ加工を施した Al-4.2Ag 合金および Al-4.0Cu 合金の時効挙動と力学特性を調べた．100～250℃ の種々の温度で時効熱処理を行った結果，Al-4.2Ag 合金では球状 GP ゾーンや板状 γ' 相が結晶粒内に析出するのに対し，Al-4.0Cu 合金では θ 相が結晶粒界に沿って析出することがわかった．結晶粒内に微細析出物が生成した Al-4.2Ag 合金においては，引張変形時の加工硬化率が上昇し，降伏強度と均一伸びが伴に大きく向上した．

10Ni-0.1C 鋼の加工熱処理中に生じる動的フェライト変態に関する研究

動的フェライト変態はオーステナイトの加工中にフェライト変態が生じる現象である．動的フェライト変態を利用した加工熱処理によって，粒径 1～3 μm の超微細粒フェライト組織を得ることが可能であるが，超微細粒組織の形成機構の詳細は不明であった．本研究では，フェライト変態の kinetics を遅延させたモデル材料である 10Ni-0.1C 鋼を用い，動的フェライト変態中の組織形成機構を明らかにするために，加工熱処理の物理シミュレーション実験を系統的に行った．その結果，同一の温度とひずみ量のもとでは動的フェライト変態の kinetics は静的フェライト変態の場合よりも大きく促進されること，等軸超微細粒フェライト組織は動的変態によって生成したフェライトが引き続く変形中の動的再結晶によって超微細化したものであることなどを明らかにした．また，得られた結果をもとに新たな加工熱処理法を提案し，低温加工と中温保持・加工を組み合わせることによって，平均粒径 350～550 nm の等軸超微細粒フェライト組織を得ることに成功した．

2Mn-0.1C 鋼の動的フェライト変態挙動

母相オーステナイトの変形中に生じる動的フェライト変態の変態メカニズムの解明には，高温加工時の変態挙動を直接評価することが重要になる．本研究では，高温圧縮加工中のその場中性子回折実験が可能な加工熱処理シミュレータを J-PARC / MLF のビームライン 19（TAKUMI）に導入し，2Mn-0.1C 鋼の動的フェライト変態挙動のその場観察・解析を行った．高温度域での圧縮加工中に得られた中性子回折プロファイルを解析した結果，フェライトのピークが加工開始後に現れ始めることが明らかとなり，動的フェライト変態の発現をその場で捉えることに初めて成功した．また，動的フェライト変態の進行と伴にオーステナイトの格子定数が増加し，フェライトの格子定数が減少していく傾向が観察された．これは変態中の合金元素の分配に起因していると考えられ，動的相変態の機構と詳細を明らかにする上での興味深い新しい知見である．

Fe-Ni 合金における変形誘起マルテンサイト変態の組織形態とバリアント選択則

変形誘起マルテンサイト変態は，オーステナイトの弾性変形中に変態が生じる場合は「応力誘起マルテンサイト変態」，オーステナイトの降伏後の塑性変形中に変態が生じる場合は「ひずみ誘起マルテンサイト変態」と分類される．しかし，この両者の変態挙動の相違点は十分に解明されていない．本研究では，Fe-33Ni 合金に対してサブゼロ処理や種々の温度での引張変形を施して熱誘起マルテンサイト，応力誘起マルテンサイト，ひずみ誘起マルテンサイトをそれぞれ生成させ，組織形態やバリアント選択則の比較を行った．その結果，熱誘起マルテンサイト変態と応力誘起マルテンサイト変態の特徴は類似しており，変態ひずみを緩和するバリアントが隣接して生成して自己緩和機構が働くことがわかった．一方，ひずみ誘起マルテンサイト変態においては，同一方位のバリアントが隣接して生成する傾向があり，母相のすべり変形によるひずみと変態に伴うひずみの両方を考慮することによって，そうしたバリアント選択を理解できる可能性が高いことが明らかとなった．

教　　授　辻　　伸泰
准 教 授　柴田　曉伸（2014年10月昇任）
特定助教　國峯　崇裕（構造材料元素戦略研究拠点ユニット，2015年 4 月着任）

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

放射光 X 線イメージングを用いた時間分解・その場観察手法の開発

金属材料の凝固・結晶成長は，組織制御や欠陥の抑制，さらに材料特性の発現のため，理解が必要不可欠の過程である．にもかかわらず，高温，可視光に対して不透明であるため，凝固していく過程をありのままに観察するその場観察（in-situ）はこれまで困難であった．当研究室では SPring-8 などの放射光施設で利用可能な 10 keV 以上の硬 X 線の単色光を利用し，密度や濃度の違いによる吸収差により組織形成過程を時間分解でその場観察できる手法を開発している．このような手法を用いることで，鉄鋼材料の凝固過程とそれにつづく変態の時間分解・その場観察が可能になりつつある．さらに，凝固過程あるいは凝固直後の組織に応力を印加することにより，変態が誘起される現象などを見いだした．今後，より定量的なデータの獲得，物理モデルの構築などにより，鋳造プロセスの発展に寄与できると考える．

凝固組織形成のダイナミクス（固液共存体の変形挙動）

融液からの凝固過程では，固相の核生成・成長にともない潜熱の放出（熱輸送），固液界面での溶質分配が起こり（物質輸送），さらに濃度・温度の不均一により対流が生じる（運動量輸送）．このような結晶の成長，熱の移動，物質の移動，流体の流れといった物理現象は独立ではなく，互いに影響を及ぼしながら材料組織が形成され，濃度の不均一である偏析も発生する．これまで，デンドライトアーム間（固液共存域）の液相の流動が偏析形成の原因であル前提で種々の物理モデルが構築されてきた．しかし，凝固・結晶成長過程では，凝固あるいは温度低下に伴う体積変化により固液共存領域が変形し，その結果として偏析が形成される可能性がある．X 線イメージングを用いた時間分解・その場観察により，金属材料の固液共存体の変形において，固相粒子の再配列が変形を担う条件では，不均一変形を起こし，偏析形成につながることを明らかにした．観察に基づいて，変形機構の明確化，物理モデルの構築，シミュレーションへの応用を行っている．

磁場による高次配向を利用した新しい材料プロセッシング

無冷媒型超電導磁石は，長時間にわたり数 T 以上の強磁場を研究室でも容易に発生させることができ，このような環境では常磁性体や反磁性体に作用する力も顕在化し，材料製造プロセスに応用できる可能性がある．例えば，ミクロンスケールの微小な結晶粒子を磁場により配向させて，異方的な材料を製造できる可能性がある．結晶の配列による異方性は，材料の特性の向上や新たな機能の発現につながると考えられ，このような磁場を使った材料プロセスの原理の開発を目指している．具体的には，熱電材料や発光素子として応用が期待されているが，固相変態により形成するため融液法による単結晶育成が困難な斜方晶 β-$FeSi_2$ について，ミクロンオーダの β-$FeSi_2$ 単結晶を磁場により高次配向させ，3 軸の結晶方位が揃ったバルク β-$FeSi_2$ 結晶の作製を進めている．

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，$Mg_{97}Y_2Zn_1$ ～$Mg_{75}Y_{15}Zn_{10}$ の範囲の組成での LPSO 構造の安定性と規則構造の発展過程を ex-situ 等温時効材に対する測定により詳細に調べ，それぞれの組成における際安定周期への収束過程を明らかにした．また，各組成で低速の昇温・降温過程を放射光その場測定によって調べることにより，各組成における LPSO 構造の安定性，不安定化温度ならびに形成温度を明らかにすることができた．特に LPSO 構造の安定性については，c 軸方向の組成変調の安定性と，偏析層内における 2 次元超構造の安定性の違いに着目した結果，不安定化（消失）温度から見た偏析層の周期形成に関する安定性は 2 次元超構造，特にその構成要素である L12 クラスターの安定性とほぼ同じであることが明らかになった．これは MgYZn 合金の LPSO の安定性を考える場合，L12 クラスターの挙動が鍵となる最小単位であることを示唆しており，今後クラスターの動力学の立場からの解析を進めて行く予定である．

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．Mg-LPSO と類似構造をとるブロック共重合体合金系に着目し，その形成過程の解明など，ソフトマター薄膜の自己秩序化構造の理解のための深さ分解解析法への応用を進めている．

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ぼ同じであるため，適用困難であった．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進めている．新規 CCD 検出器による標準試料の測定において異常分散効果の定量評価と回折計による測定と比べて測定時間の 2 桁近い短縮を確認でき，現在計測システムの絶対値化などの構築・改良を進めている．

教　授　安田　秀幸
准教授　奥田　浩司
助　教　森下　浩平

工学研究科　材料工学専攻

材料機能学講座
磁性物理学分野

鉄系永久磁石微視的評価に向けた自動周波数掃引核磁気共鳴システムの構築

永久磁石開発において，母相の微視的磁性評価は最適合成条件の指針構築に必要不可欠である．これまで，鉄を含む永久磁石の微視的磁性評価には ^{57}Fe メスバウア分光が用いられてきたが，複雑な結晶構造を有する化合物においては，分解能の問題からデータの解釈に任意性が残る問題があった．核磁気共鳴法はメスバウア分光に比べ，高い分解能のスペクトルが得られ，データの解釈の任意性を低減でき，より進んだ情報が得られる可能性がある．

一方，核磁気共鳴法では，永久磁石の内部磁場の分布を評価する際，共鳴周波数を掃引する実験を行う必要があるが，市販の核磁気共鳴装置は共鳴周波数が固定されており，数 10 MHz に渡る周波数スペクトルを測定するようにはデザインされていない．本研究では，広帯域に渡るスペクトルを自動的に取得できる核磁気共鳴システムの構築を行い，代表的な永久磁石の母相である，SrM 型フェライトの ^{57}Fe- 核磁気共鳴周波数スペクトルの測定を行った．

既存の核磁気共鳴スペクトロメーターに，ステッピングモーターを用いた自動同調型極低温核磁気共鳴プローブを組み合わせて，システムを構築した．このシステムにより，従来ではオペレーターが 2 日程度かけて手動で取得していたものと同等以上のデータが，10時間程度で自動的に取得できるよう改善がなされた．

長距離相互作用イジングスピングラスにおける平均場描像の妥当性

スピングラスは，強磁性相互作用と反強磁性相互作用がランダムに混在した物質で起こる，スピンがランダムな方向を向いて凍結するスピンのガラス様秩序のことで，ランダム系の典型的な秩序状態あるいはガラス状態のプロトタイプとして研究されている．平均場モデルでは，スピングラスは無秩序常磁性状態の「レプリカ対称性」が自発的に破れた秩序であることが“厳密に”分かっているが，現実の物質でもレプリカ対称性の破れ（RSB）が起こっているかどうかについては異論も多く，決着はついていない．

我々は，金属中の伝導電子が媒介する RKKY 相互作用のような“長距離”相互作用が働くイジング系では，平均場モデル同様 RSB が起こりうることを希土類金属間化合物 RRu$_2$Si$_2$（R = Dy, Tb, Gd）の Y 希釈系の研究により示してきた．今回は，他の長距離相互作用イジングスピングラスとして，磁性原子の希釈ではなくリガンド原子の置換によるランダムネスが導入された物質 Dy$(Ru_{0.5}Co_{0.5})_2Si_2$ の研究を行い，スピングラス相転移の臨界現象，磁場中相転移の存在，スピングラス相におけるスローダイナミクスの階層的性質，などから，希釈系同様，平均場描像が妥当であり，RSB が起こっていることを示す結果を得た．このことは，長距離相互作用イジングスピングラスにおいては，RSB が普遍的に起こっていることを示している．

逆スピンゼーベック効果観測のための交流磁場勾配法の開発

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ンゼーベック効果に関する研究を行ってきた．逆スピンゼーベ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る．我々は，これまでに，反強磁性体 MnF_2 およびフェリ磁性体 SrM-フェライト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，逆スピンゼーベック効果の観測を試みてきたが，非常に小さい温度差を高精度かつ高確度に測定する必要があり，はっきりとした結果を得ることはできなかった．そこで，磁場勾配に対する温度差応答を高精度に測定するための手法として，1 mHz の低周波で振動する交流磁場勾配を印加し，同じ周波数成分の温度差だけを抽出する交流磁場勾配法の開発を試みた．その結果，測定誤差を 0.01 mK まで抑えることに成功した．

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―グライム混合系における金属 Mg の電気化学

Mg は卑な標準電極電位（−2.356 V *vs.* SHE），大きな理論電気容量（3,839 Ah dm^{-3}）を有し，次世代二次電池の負極候補として注目される．しかし金属 Mg を電気化学的に析出溶解できる従来の電解液は，いずれも揮発性，引火性，また環境負荷が高く，実用性に乏しい．イオン液体は難燃性，難揮発性，高イオン伝導性をもち電池用電解液への展開が期待されてきたが，これまでイオン液体単独浴から Mg 電析に成功したという確かな報告はない．イオン液体特有の高い粘性と活性種濃度の低さが原因と考えられる．

そこで本研究では沸点および引火点が 100 ℃ 以上であり，比較的安全な有機溶媒であるグライム類（G2, G3, G4）を，希釈溶媒および錯化剤としての効果を期待して，アミド塩 $Mg(Tf_2N)_2$ を溶解したイオン液体 PP13-Tf_2N に混合したイオン液体―グライム混合電解液について調査した．その結果，いずれも非可逆的ではあるものの，10^{-3} A cm^{-2} オーダーの高い電流密度で金属 Mg の室温電析に成功した．この非ハロゲン系電解液ではハロゲンガス発生の心配がない点でも優れている．Raman 分光の結果，イオン液体単独浴とは異なり $[Mg(glyme)_n]^{2+}$ 錯体の形成が示唆された．G4/$Mg(Tf_2N)_2$ の錯塩単結晶についてのX線結晶構造解析結果はこれを支持しており，G4 が Mg^{2+} に対し 1 分子配位した構造をとることがわかった．

エーテル配位型超酸化物イオン液体の探索

次世代高エネルギー密度電池の一つとして期待されるリチウム空気二次電池では，正極（空気極）側で酸素分子の 1 電子還元により発生した超酸化物イオンによる電解液の分解，正極側での大きな過電圧，電解液の安全性等の課題がある．よって，超酸化物イオンが安定して存在できる新しい電解液が必要である．そこで，超酸化物アニオンを構成種とする室温イオン液体すなわち超酸化物イオン液体の新規合成と物性解明を本研究の目的とした．

超酸化カリウム KO_2 と環状ポリエーテルのクラウンエーテル類 18C6, B18C6, Dh18C6 とをモル比 1：1 で混合した結果，融点がそれぞれ 38 ℃, 43 ℃, 44 ℃ の液体となった．X 線回折測定，ラマン分光測定の結果，融点以下ではクラウンエーテル類と KO_2 の 1：1 混合物は相分離しているが，融点以上でクラウンエーテルが K^+ に配位して錯カチオンの形成を確認した．1 個の不対電子をもつ超酸化物イオンはスピン量子数 1/2 のスピンを担うが，磁化測定の結果，作製後 1 日後の試料には 72.0～95.5% の超酸化物イオンが存在し，特に $[18C6K]O_2$ では作製 1 週間後でも 82.0% の超酸化物イオンが安定に存在することが分かった．温度 50 ℃ での $[18C6K]O_2$ の粘度は 25.3 mPa s であり一般的な室温イオン液体の粘度と同程度であったが，導電率は 3 桁程度小さく，電解液として使用するには支持電解質が必要であると示唆された．

水溶液からの電析 Cu_2O 薄膜の配向性とその発現機構

近年ユビキタス元素を用いる p−Cu_2O/n−ZnO 太陽電池が注目されている．積層の際は，六方晶の ZnO の {0001} 面との格子整合性を考慮して，Cu_2O は <111> 優先方位のものが望ましい．Cu_2O 薄膜は気相蒸着法や水溶液からの湿式電析法により作製されるが，後者が作製コストの面で有利である．現在最高性能を有する電析 Cu_2O は，錯化剤として乳酸（HL）を添加した Cu^{2+} を含む水溶液から作製されている．しかしその配向性の pH 依存性や電位依存性は不明な点が多い．また，既存の銅–乳酸錯体の熱力学データからは塩基性水溶液中で $Cu(OH)_2$ の沈殿が予測されるが，過去の研究では沈殿物は報告されておらず，未知の錯体種の存在が示唆されている．

本研究では電析 Cu_2O の配向性の pH および電位依存性について系統的に調べ，その発現機構の解明を試みた．また，塩基性水溶液中の未知の錯体種を考察した．実験の結果，pH 10.0 以下の電解液を用いて −0.374 V *vs.* SHE より貴な電位では定電位電析を行った場合は <100> 優先方位の，pH 10.5 以上の電解液を用いた場合や pH 10.0 以下の電解液を用いて −0.492 V *vs.* SHE より卑な電位で電析を行った場合は <111> 優先方位の Cu_2O が得られた．したがって，高い pH であることや卑な電位によって電流密度が大きい電析条件であることで，Cu_2O への還元反応中間体である CuOH の生成の反応速度（$v_{CuOH}=k[Cu^+][OH^-]\propto i$, k：反応速度定数）が大きい場合は <111> 優先方位の Cu_2O が得られた．これは，v_{CuOH} が増大，つまり Cu_2O 表面への OH^- の吸着が促進されることで，Cu_2O 結晶中での最密面が {111} 面である Cu^+ が安定化され，その鉛直方向である <111> 方位に Cu_2O が成長すると解釈できる．また，滴定曲線測定，カソード分極曲線測定，紫外可視吸収測定，Raman 分光測定により，塩基性水溶液中では $CuL_2(H_{-1}L)^{2-}$ あるいは $CuL(H_{-1}L)^-$, $Cu(H_{-1}L)_2^{2-}$, $Cu(OH)(H–1L)_2^{3-}$ の組み合わせの各錯体の存在が示唆された．

教　授　邑瀬　邦明
准教授　深見　一弘
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

フェロセニルポリエチレングリコール —シリコン接合界面の電子移動特性

シリコン基板と有機分子が Si-C や Si-O-C 結合などの共有結合を介して形成される自己集積化単分子膜（Self-Assembled Monolayer, SAM）はシリコン直接結合型 SAM と呼ばれる．当研究室では分子長 1 nm 程度のフェロセン（Fc）誘導体による SAM について電気化学測定を行い，Fc 基/シリコン基板間の電子移動を調査してきた．しかし，長鎖の SAM における電子移動機構は不明な点が多い．本研究では，7 nm 程度の分子長を有する 11-Ferrocenylundecyl polyoxyethylene ether（FcPEG）をシリコン基板に接合し，界面電子移動特性をサイクリックボルタンメトリー（CV）と電気測定によって評価した．

FcPEG 溶液に水素終端化シリコン基板を浸漬し，可視光を照射して製膜を行った．電気測定では液体金属の InGa 合金を電極として用いることで，InGa-分子-シリコン接合を形成した．

CV 測定から，ピーク電流値と掃引速度に線形関係が得られた．これは観測されたピークが FcPEG-SAM に含まれる Fc 基の酸化還元反応に由来することを示唆している．n 型シリコン基板に製膜した Fc 誘導体 SAM ではピーク電位の光応答が知られているが，Fc の HOMO-LUMO ギャップよりも低エネルギーな赤色光を照射した場合にも光応答が得られた．FcPEG-シリコン界面における電子-正孔ペア形成が CV における電子移動反応に重要であることが示唆された．電気測定を行った結果，FcPEG-SAM 製膜シリコンでは整流特性が得られた．この結果は本接合の電子移動に Fc の HOMO が関わるモデルで説明できることが明らかになった．

環状シロキサン重合膜被覆による合成樹脂の耐有機溶剤性向上

シクロオレフィンポリマー（Cycloolefine polymer, COP）は，非晶質の可視光域で透明な飽和炭化水素プラスチックであり，ガラスの代替となるマイクロ流路プレート素材として期待されている．しかし，COP は有機溶媒耐性に問題が残されている．本研究では，COP 表面に化学気相吸着法（CVD）による有機シラン分子被膜を形成することで耐有機溶剤性の向上を検討した．

COP フィルムに真空紫外（Vacuum ultraviolet, VUV）光を大気雰囲気で照射し，表面を親水化した．この COP と2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane（TMCTS），純水を密閉容器に入れ加熱した．蒸発した前駆体分子は COP 表面の親水性官能基と反応し，分子被膜を形成する．フルオロアルキルシラン（FAS）膜も同様に作製した．

各試料表面の元素組成分析の結果，TMCTS 由来の Si や FAS 由来の F が検出されたことから，各前駆体分子の吸着が確認された．試料にキシレンを滴下し，目視と質量変化で耐有機溶剤性を評価した．TMCTS 重合膜上に FAS 膜を形成した試料では，キシレンの浸透や試料の白濁が生じないことから，優れた耐有機溶剤性を達成した．

真空紫外光改質シクロオレフィンポリマーの表面官能基解析

当研究室では，酸素含有雰囲気下での VUV 光照射により導入された極性官能基が COP の光活性化接合に寄与することを明らかにした．本プロセスの確立には，COP 表面の官能基生成を制御する必要がある．本研究では様々な条件で VUV 光を照射した試料の表面分析を行うことで極性官能基の形成及び光分解を考察した．

COP 表面に VUV 光を大気圧下，各照射距離（2-50 mm）で照射し表面状態を評価した．また，十分に光酸化した COP に対し．高真空中（$<10^{-3}$ Pa）という極性官能基が新たに生成しない条件で VUV 光照射を行うことにより，極性官能基の光分解を検証した．X 線光電子分光法（XPS）を用いて，大気圧下で VUV 光照射した COP の表面化学状態を調べた結果，より長い照射距離の条件では試料表面に占める -CHO, -COOH 基の比率が増大していることが示唆された．長い照射距離では VUV 光が減衰し，光分解が抑制された影響が考えられる．次に光酸化した COP 表面に高真空中で VUV 光照射した試料を分析した．その結果，-COOH 基や -CHO 基は短時間で分解・除去され，-OH 基は長時間残存することが示唆された．表面の極性官能基比率制御に向けた指針になり得ると考えられる．

酸化グラフェンの VUV 光還元

グラフェンの大量生産法である酸化グラフェン（graphene oxide, GO）の還元プロセスとして，真空紫外（VUV）光照射による光化学還元法を提案した．本手法は安価・安全・高速という特徴に加え，フォトリソグラフィと組み合わせることで，単層 GO の面内に簡便に導電性還元体（reduced graphene oxide, rGO）パターンの描画が可能である．本研究では，この VUV-rGO について，XPS による巨視的な元素分析およびケルビンプローブフォース顕微鏡（KFM）による微視的な表面電位計測によって，酸素含有基の除去を実証・観察した．さらに，電流計測原子間力顕微鏡（CAFM）により，GO/rGO マイクロパターンの面内導電性を評価した．

シリコン基板に担持した GO に，高真空中（$<10^{-3}$ Pa）で VUV 光照射を行い，試料の酸素/炭素原子比率（$R_{O/C}$）を XPS によって分析した．照射時間の増加に従って，$R_{O/C}$ が低減，すなわち酸素含有基の除去を観察した．次に，KFM を用いて，GO・rGO の表面電位を観察した結果，照射時間の増加に伴い，表面電位の低下を検出した．すなわち，KFM により微視的な還元度の評価が可能であることがわかった．さらに，石英フォトマスクを介した VUV 光照射により GO シート内に rGO 領域のマイクロパターニングを行った．試料の KFM 測定より確認されたシート内還元パターンの面内導電性について CAFM により評価した．その結果，rGO 領域において明確な導電性の向上が確認された．本研究によって VUV 光による GO 面内への導電性パターンの描画を達成した．

教　授　杉村　博之
助　教　一井　　崇
助　教　宇都宮　徹

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

博士課程学生５名（内韓国１名），修士課程が７名，学部学生６名．上記にスタッフ５名を加えて総勢22名．６，７月にはフィリピンから短期留学生が，10月からインドネシアから留学生が来ることもあり，研究室内のセミナーもできるだけ英語で行うなど，グローバルな環境の下，研究を行っている．

最近の研究から

博士３回生エクアドル人留学生 Jorge Esteban Gomez Paredes 君の研究「Labour Footprint: A framework to assess the use of socially undesirable labour in a complex economy（労働フットプリント：複雑な経済における社会的に望ましくない労働の利用を評価するための枠組み）」を紹介する．

持続可能な社会の構築は重要な目標となっており，目標達成のためには資源枯渇や環境破壊などへの対処は勿論であるが，社会の安定秩序の観点から労働環境の適正化も重要な因子である．本論文は国際労働機関（ILO）のガイドラインにある望ましくない労働に関して，それが商品，サービスに直接・間接的に含まれている構造を産業連関分析により調査し，世界的な規模で評価する枠組みである労働フットプリントを提案したもので，具体的には次に示す4つの結果を有している．

1. インドを例に取り，社会統計調査から産業連関分析に提供できる労働環境指標を整理し，インド国内の産業連関表を用いて，特に児童労働が直接・間接的に商品・サービスに与える影響を評価し，問題を有している産業を特定した．下図はインドにおける生産活動に直接・間接的に関わる児童労働者数を分析した結果である．
2. 更に，多国間産業連関表を用いて，インド国内の児童労働が世界にどのような影響を及ぼしているかについて評価し，90％以上は国内消費に影響しているが，外国では米国の消費にその多くが波及していることを明らかにした．
3. ILO のガイドラインに従い，団体協約，強制労働，児童労働，男女差別，危険労働，社会保障という観点で望ましくない労働の利用を評価する枠組みとして労働フットプリントの算出法を確立し，インドを実例として指標を計算，分析した．
4. インドを例に取り，労働フットプリントと環境フットプリントとの関連性について持続可能性という観点から検討し，トレードオフの関係を見出し，分析した．

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

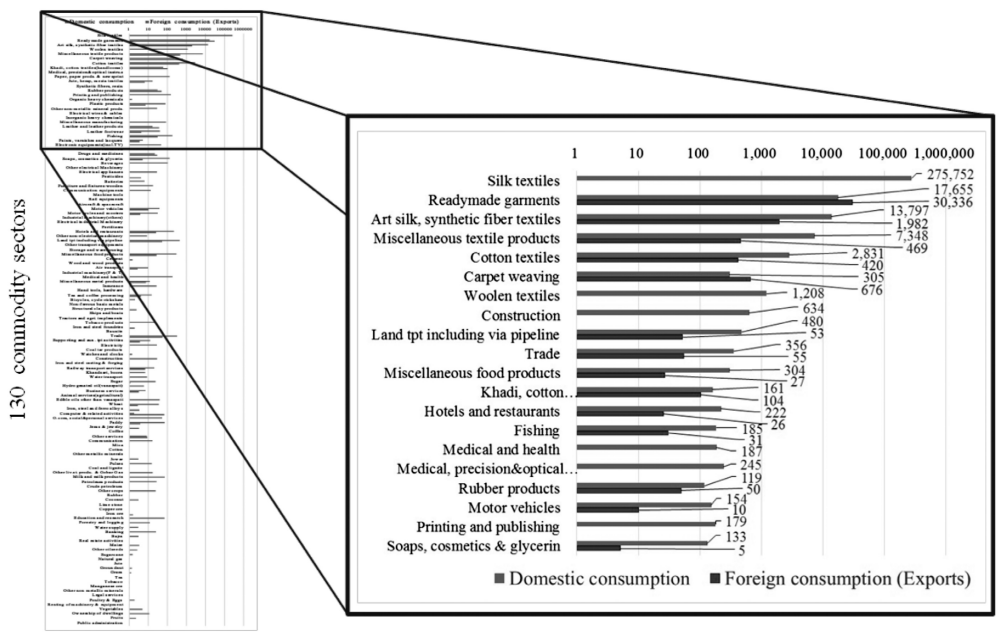


図１　インドにおける生産活動に直接・間接的に関わる児童労働者数

エネルギー科学研究科　エネルギー基礎科学専攻

エネルギー反応学講座
量子エネルギープロセス分野

有機太陽電池における導電性ポリマーと無機半導体間の界面制御

導電性の低分子量有機化合物やポリマーあるいは色素を使った，色素増感，有機薄膜，ペロブスカイト型などの有機系太陽電池の開発における近年の進展はめざましく，例えば東芝において有機薄膜太陽電池のモジュール効率 10％以上を達成し，また，ペロブスカイト型太陽電池においては 20％以上の認証効率も海外で報告されている．これらの有機系太陽電池には，有機材料のみならず金属酸化物や金属硫化物などの無機材料が電子やホールの輸送層や電荷収集のための部材に利用されており，有機材料と無機材料の接合を巧みに工夫することが，高性能な光電変換特性の発現には必要不可欠である．したがって，当分野では，このような複合材料の選択と界面設計及びその機能発現について，基礎的な検討を行ってきた．例えば，これまでに，有機―無機ハイブリッド太陽電池における酸化亜鉛ナノ構造体の形状（ナノ粒子とナノロッド）がポリマーとの界面形成に及ぼす因子や光電変換特性に及ぼす効果を解明したりしてきた．さらに，有機薄膜太陽電池における p-n 成分の入れ子構造を，ZnO ナノロッドアレイを全く使用しないで，有機材料だけを用いて数十ナノメートル間隔で構築することに新たに成功し，バルクヘテロ接合との対比により光電変換特性に及ぼす効果を明らかにした．また，金属酸化物のみならず，Ag-In-Zn-S 系量子ドットの作製を新たに検討した結果，直径 4～6 nm の均質に分散した量子ドットが得られた．分散剤としてオレイルアミンやピリジンなどが利用可能であり，それら分散剤の種類を変えたり，あるいは Ag および In と Zn との組成比を変えたりすることにより，量子ドットのサイズとバンドギャップの大きさはあまり変化せずに，吸収スペクトルのピークが顕著に変化し，価電子帯と伝導帯の値がシフトすることが確認され，バンドギャップ調整が可能であることがわかった．すなわち，有機―無機ハイブリッド太陽電池を構成するにあたり，各材料のエネルギーダイヤグラムに合わせてある特定の波長を選択的に吸収するテイラーメイドな量子ドットを作り分けることにより，量子収率の増大と光電変換効率のさらなる向上が期待される．

電界紡糸炭素複合ナノファイバーの作製と二次電池への応用

リチウムイオン電池は現在様々なデバイスに用いられている二次電池である．その負極にはカーボンが用いられているものが多いが，カーボン負極には安全性や寿命に課題がある．チタン酸リチウムは結晶格子の構造とサイズを変化させることなくリチウムイオンを吸蔵・放出できる材料であり，炭素よりも安全性に優れ，長寿命が期待できる材料である．また，その形状と大きさを，ナノサイズの直径をもつ長さ数ミリから数十センチのファイバーにすると，比表面積が大きくなり，一次元構造であるためにリチウムイオンの輸送距離を短くできる利点がある．当分野では，電界紡糸法を用いてチタン酸リチウムナノファイバーを作製し，それを負極に用いた二次電池特性を評価した．さらに，電子伝導性が低いというチタン酸リチウムの欠点を補うためにチタン酸リチウムをカーボンで覆った炭素複合ナノファイバーを作製した．すなわち，チタン（IV）テトラブトキシド，アセチルアセトン，*N, N*-ジメチルホルムアミド（DMF），酢酸リチウム，ポリビニルピロリドンを混合してチタン酸リチウム前駆体溶液を調製し，電界紡糸用二重針の内側にチタン酸リチウム前駆体溶液を入れ，外側にポリアクリロニトリル（PAN）の DMF 溶液を入れ，針とターゲット板との間に 15 kV の電圧を印加して電界紡糸を行った．作製した熱処理前のチタン酸リチウム前駆体/PAN 混合ナノファイバーの全体の平均直径は 750 nm であり，PAN 層の厚さは 10 nm であった．熱処理後は 290 nm 程に直径は収縮し，二層構造が保たれていた部分と崩れている部分の混在が確認できた．また X 線回折測定からはチタン酸リチウムだけでなくカーボンのピークも確認され，不純物としてルチル型とアナターゼ型の二種の酸化チタンが確認された．また BET 法を用いて算出した比表面積は 19.5 m^2/g であった．以前に作製したチタン酸リチウムナノファイバー（11.2 m^2/g）よりも大きな比表面積を持ち，カーボンがチタン酸リチウムに密に接触していることから，リチウムイオン電池としての特性向上が期待される．

中赤外自由電子レーザーによる格子振動の選択励起

ワイドギャップ半導体を用いた個々のフォノンの選択的励起による，特定の格子振動が及ぼす電子状態への影響・相変化や電荷移動の積極的な制御の可能性を模索する研究を継続中である．本年度はあらたに ZnO を用いるとともに，同じウルツ鉱型の GaN との比較等によって，これらの半導体における欠陥構造の果たす役割を探っている．波長可変な中赤外自由電子レーザー KU-FEL（京都大学エネルギー理工学研究所）によって光学的（非熱的）に直接的なフォノン励起を行い，さらにアンチストークスラマン散乱測定法を用いてフォノン選択励起を観測することを目指すとともに，ハイパーラマン散乱等の手法の併用により，このフォノン分光法の適用範囲を拡げるべく模索中である．

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

エネルギー材料学講座
材料プロセス科学分野

有機溶媒浴からのアルミニウムめっき

アルミニウムの製膜技術として，有機溶媒浴からのアルミニウム電析について研究を行っている．アルミニウムは，水溶液からは電析できないが，有機溶媒，無機溶融塩，イオン液体といった非水溶媒を電解浴として用いることで電析が可能である．当研究室では，これまで，分子性有機溶媒であるジメチルスルホンを用いたアルミニウム電析について研究を行い，110 ℃ 程度の低温で，緻密で平滑なアルミニウム膜を電析する条件を確立している．また，光沢アルミニウムめっき被膜およびポーラスアルミニウム層の形成にも成功している．

ジメチルスルホンを用いた場合に限らず，卑な金属である Al の電析においては，浴中の水分濃度の管理が重要である．浴中への水分の混入によって，電流効率の低下，電析物の表面粗さの増加，およびヤケ面積の増加の報告がある．しかし，浴中の水分濃度とその影響についての詳細な関係は不明であった．そこで，水分を意図的に添加したジメチルスルホン浴から電析を行い，電析膜の外観，微細構造，電流効率および不純物濃度に及ぼす水分濃度の影響ついての分析を行った．本研究の結果，高い電流効率で，均一な表面を持つ高純度の Al 電析膜を得るためには，浴中の水分濃度は可能な限り低く保つことが望ましいことが確認された．しかし，浴に水分が混入しても，浴を不活性雰囲気中で加熱・保持することにより，浴中のプロトン源が除去され，再び高い電流効率で均一な Al 膜の電析が可能となることも明らかとなった．

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．

TiO_2 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 TiO_2 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，$SrTiO_3$ 単結晶基板上にアナターゼ型 TiO_2 薄膜がエピタキシャル成長することが明らかとなった．

ミスト CVD 法による半導体製膜

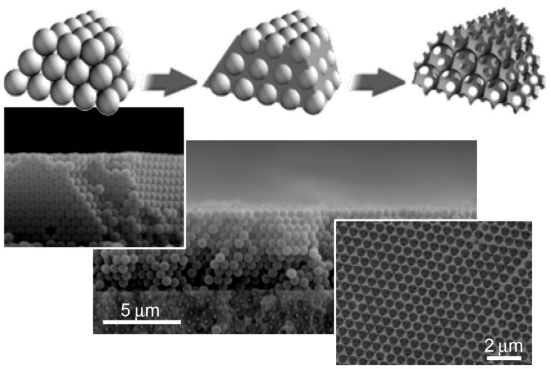
溶液を原料としながらも気相成長と同様の成長が可能なミスト CVD 法による半導体材料の製膜にも取り組んでいる．この方法は，金属原料を含む有機化合物の水溶液やアルコール溶液を超音波によって霧状にし，加熱された反応炉内における熱分解反応によって製膜を行うものである．このミスト CVD 法を用いて，レアメタルや毒性元素を用いないことから次世代の太陽電池の光吸収層として期待される p 型半導体である Cu_2O や Cu_2ZnSnS_4 の成長を目指した．

原料溶液の条件や成長温度を制御することで Cu_2O，Cu_2ZnSnS_4 のいずれも青板ガラス上に成長することが確認され，低環境負荷で大面積化可能なプロセスという産業応用上も非常に有用な方法での製膜を実現した．得られた薄膜の結晶性や電気的特性には未だ改善の余地があるため，優れた特性の膜を得るための研究を行いながら，デバイス応用への展開にも取り組んでいきたいと考えている．

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
助　教　池之上卓己



エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー材料学講座
プロセス熱化学分野

$CaO-Al_2O_3$ 二元系酸化物と H_2+H_2O+HCl ガスとの反応

1．緒言

塩基性酸化物の CaO を含む酸化物と HCl ガスとの反応は，式(1)のように考えられており，均一な酸化物融体への塩素溶解度が報告されている．

$$(CaO)_{melt}+2\,HCl=(CaCl_2)_{melt}+H_2O \qquad \cdots\cdots(1)$$

本研究では温度 1773 K と 1573 K において，初期組成が均一液相および二相共存域にある $CaO-Al_2O_3$ 二元系酸化物と $H_2+HCl+H_2O$ ガスとの反応について調査したので報告する．

2．実験方法

Al_2O_3 濃度（$mass\%Al_2O_3$）を 0% から 64.6% に変化させた $CaO-Al_2O_3$ 二元系酸化物を用いた．図 1 (a)に示した初期組成の試料を 1773 K または 1573 K に保持した炉内に挿入し，HCl 分圧および H_2O 分圧を制御した $Ar+H_2+HCl+H_2O$ 混合ガスを流通させた．一定時間保持して酸化物とガスとを平衡させた後，試料を急冷した．試料中に溶解した塩素濃度の分析，および平衡相の同定を行った．なお，化合物 $Ca_3Al_2O_6$ を C_3A，$CaAl_2O_4$ を CA と略記する．

3．実験結果・考察

図 1 (b)に 1773 K，$P_{HCl}=2.87\times10^{-3}$atm，$P_{H_2O}=3.96\times10^{-2}$atm における試料中の塩素濃度（$mass\%Cl$）と組成（$mass\%Al_2O_3$）との関係，および平衡相の同定結果を示す．初期組成が $CaO+C_3A$ 二相共存領域の試料に塩素はほとんど溶解しなかった．一方，初期に液相を含む組成の試料には塩素が溶解したが，平衡時に液相は存在せず，包接化合物 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ の籠型構造をもつ固相（図中に α と記載）が同定された．この固相は $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$ 中の OH^- が Cl^- に置換した化合物であると考えられ，試料中に溶解した塩素濃度は $CaO:Al_2O_3=12:7$（モル比）近傍で極大となった．さらに，HCl 分圧と H_2O 分圧を変化させた実験結果を基に，1773 K における $CaO-Al_2O_3-CaCl_2$ 擬三元系の相平衡関係を明らかにした．

包接化合物 $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$ 中の OH^- イオンは籠型構造を壊すことなく他の陰イオンと置換できることが知られており，1573 K における塩素置換反応（式(2)）を調べた．

$$Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2+2\,HCl=Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2+2\,H_2O \qquad \cdots\cdots(2)$$

$Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2-Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ を固溶体とみなし，正則溶体モデルを適用すると以下の式が成り立つ．

$$RT\ln[X_{Cl}/(1-X_{Cl})]+2\,RT\ln[P_{H_2O}/P_{HCl}]=\Omega(2\,X_{Cl}-1)+RT\ln K(2) \qquad \cdots\cdots(3)$$

ここで X_{Cl} は $Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ のモル分率，Ω は相互作用パラメータ，$K(2)$ は式(2)の平衡定数である．式(3)の左辺の値を縦軸に，$2\,X_{Cl}-1$ の値を横軸にして実験結果をプロットしたものを図 2 に示す．図から分かるように直線関係が得られ，近似直線の傾きから $\Omega=-60.2$ kJ·mol^{-1} が，切片から反応(2)の標準 Gibbs エネルギー変化 $\Delta G^\circ(2)=-RT\ln K(2)=-143$ kJ·mol^{-1} が得られた．

准教授　長谷川将克

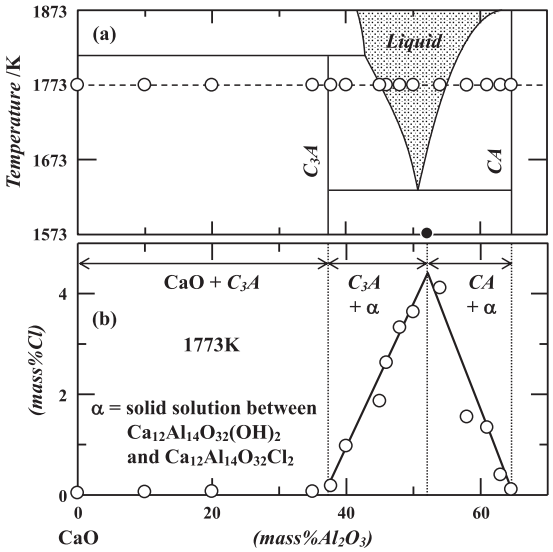


図 1　(a) $CaO-Al_2O_3$ 二元系状態図上に示した実験組成
(b) 塩素濃度と Al_2O_3 濃度の関係

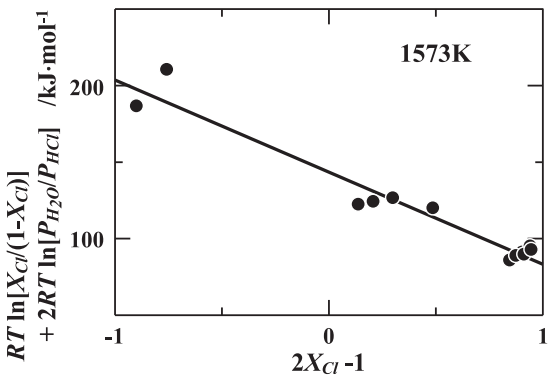


図 2　塩素置換反応への溶体モデルの適用；式(3)の左辺と $(2\,X_{Cl}-1)$ の関係

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー材料学講座
エネルギー応用基礎学分野

圧延再結晶集合組織金属テープへの希土類系酸化物超伝導物質のエピタキシャル成長技術

希土類系層状銅酸化物は液体窒素（沸点：77 K）で冷却するだけで電気抵抗ゼロの状態となる画期的な高温超伝導物質であり，その実用化が望まれている．しかし，実用的レベルのゼロ抵抗電流を流すことのできる電線を作製するためには，その結晶方位を電線全長に渡って単結晶的に揃える（2軸配向させる）必要がある．当研究室は，{100}＜001＞集合組織を有するFCC金属テープや{110}＜001＞集合組織を有する珪素鋼板をテンプレート基材として使用する超伝導線を世界に先駆けて提唱し，低コスト超伝導線の研究開発を先導している．本稿では，{100}＜001＞集合組織Cuテープを用いた高温超伝導線の研究開発の進捗について述べる．

図1にNiメッキした{100}＜001＞集合組織を有するCuテープ上にレーザー蒸着法を用いて導電性Nbドープ$SrTiO_3$（Nb：STO）中間層および$YBa_2Cu_3O_7$酸化物超伝導物質を成長させた試料の断面組織写真を示す．各層の電子線回折パターンから，導電性中間層および超伝導層はCuテープ上でエピタキシャル成長していることがわかった．つまり，$YBa_2Cu_3O_7$結晶が（001）//テープ面かつ［100］//テープ長手方向の状態で単結晶的に2軸配向していた．この成果は，送電時に超伝導状態が破れても，導電性中間層を通じてCu基材に回避電流を流せる安定化層の役割も付与できることを意味し，低コスト超伝導線製造に向けた新しい線材構造の可能性を示した．

磁場を用いた希土類系酸化物超伝導物質の三次元結晶配列技術

多くの機能性材料ではその特性が結晶方位に強く依存するため，結晶方位制御を適切に行うことによって機能性の飛躍的向上が期待できる．しかし，バルク単結晶，薄膜単結晶などで使われるエピタキシャル成長技術以外の結晶方位を揃える技術はあまりない．当研究室では新しい結晶配向制御法である変調磁場を使った「2軸結晶配向」に関する研究にも取り組んでいる．

変調磁場の一つである間欠回転磁場は，180度ごとに静止と回転を繰り返す磁場である．静止工程で磁化容易軸が，回転工程で磁化困難軸が配向し2軸が固定されることで，結果的に3結晶軸を揃えた結晶配列が実現する．また，永久磁石の100～1000倍の磁力を発生する10テスラ級超伝導電磁石を用いることで，通常非磁性と呼ばれる弱磁性物質も対象物質となる．

図2に，双晶構造をもち磁場配向に不利とされる$YBa_2Cu_3O_7$酸化物超伝導物質粉末をエポキシ樹脂中に分散させ，室温で10テスラの変調磁場下で配向させた粉末配向体試料の(103)極点図を示す．明瞭な4回対称性を有するスポットが得られたことから，双晶を含み結晶粒レベルでの磁気異方性が消失する可能性のある結晶粒子でも2軸結晶配向が実現できることがわかった．今後，原理証明レベルから高温超伝導線材の新しい製造プロセスの確立に向けて研究開発を進める予定である．また，磁場配向法は室温で結晶配列を実現できる比較的簡便な技術であるので，幅広い機能性材料に広く展開していくことも可能である．

教　授　土井　俊哉
准教授　堀井　　滋

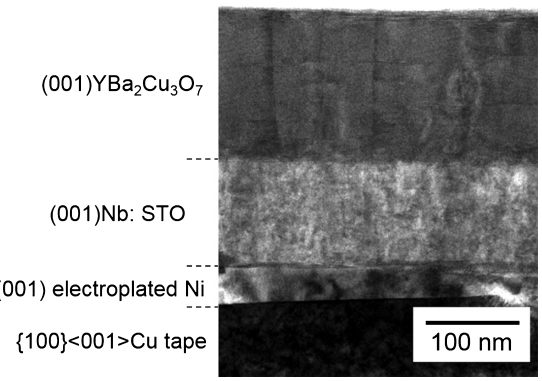


図1　超伝導線の断面組織

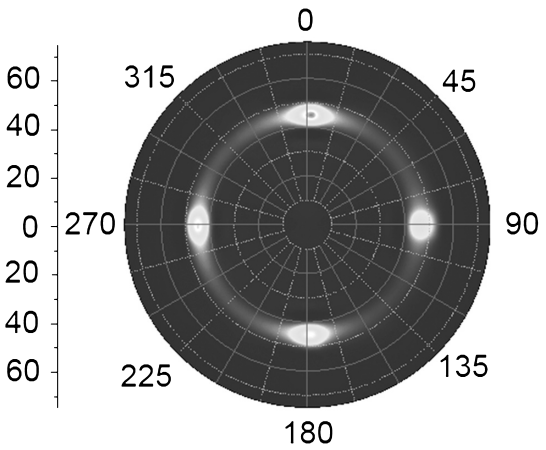


図2　(103)極点図測定結果

平 成 27 年 度 水 曜 会 大 会

●日　時　平成27年６月６日(土)　11:00～17:00
●会　場　京都大学吉田キャンパス工学部物理系校舎

６月６日(土)に平成27年度水曜会大会が開催されました．工学部物理系校舎にて午前に研究室紹介のポスター展示，午後から懇親会，総会，特別講演会が行われました．午前のポスター展示および懇親会には45名，また総会・特別講演会には54名の方々のご参加をいただきました．

工学部物理系校舎２階廊下にて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，同校舎214・215セミナー室にて懇親会が開催されました．邑瀬邦明教授の司会のもとで，松原英一郎会長の挨拶の後，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・昇任教員からの自己紹介もあり，和気藹々とした雰囲気の中，石原慶一教授の閉会の辞とともに盛会のうちにお開きとなりました．その後，物理系校舎の前で記念撮影が行われました．

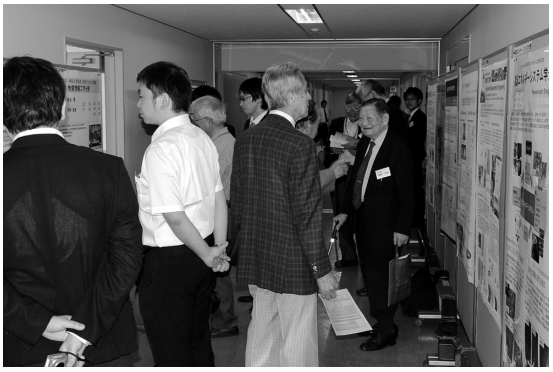
総会は，315講義室に会場を移して行われました．まず，朝倉俊弘教授の司会のもと松原英一郎会長より平成26年度の事業報告がありました．次に，会計幹事の邑瀬邦明教授による会計報告，また会計監事の三ケ田均教授からの監査報告がなされ，いずれも承認されました．続いて次期役員推挙により，新会長に石原慶一教授が選出された後，新会長が挨拶され，抱負などを述べられました．その後，同会場で以下２件の特別講演が行われました．特別講演の内容は，大会記念講演として本誌に寄稿いただいておりますので，詳細はそちらをご覧ください．

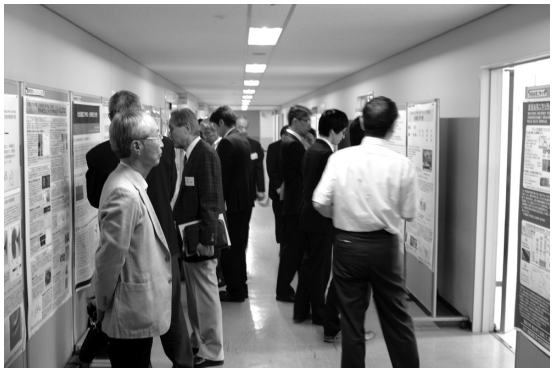
「高効率太陽電池用の高品質 Si インゴット結晶成長技術の研究開発の現状と課題」
FUTURE-PV JST 郡山センター，東北大学名誉教授　中嶋　一雄　氏

「総合博物館 平成26年度特別展『地の宝』を開催して：比企標本の紹介」
京都大学　教授　下林　典正　氏

来年度は，平成28年６月４日(土)に京都大学工学部物理系校舎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．


水曜会大会








邑瀬 邦明





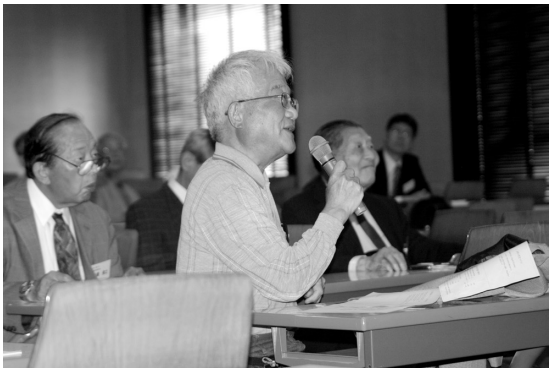




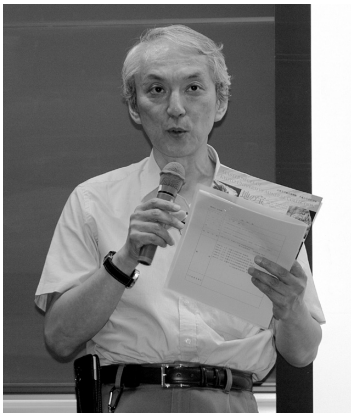





石原　重一













平成26年度水曜会会計報告

平成27年 3 月31日現在
（単位：円）

収　　入		支　　出	
前年度繰越金	4,771,090	会誌印刷代（製版・封筒・郵送料込）	
会　　費	3,024,000	24巻 7 号	1,630,465
会誌広告掲載料（製版代込）		水曜会大会経費（26年 6 月14日）	1,146,524
24巻 7 号	814,680	名簿発行費	2,649,485
名簿広告掲載料（製版代込）		名簿代金返戻	10,500
平成26年11月	414,520	編集委員会経費（ホームページ代含む）	56,772
名 簿 売 上	1,281,000	会誌原稿料	90,000
会 誌 売 上	4,945	通　信　費	
水曜会大会懇親会費	298,000	（切手，後納郵便料，振込手数料）	240,924
預 金 利 息（138＋934）	1,072	事務人件費	1,015,560
物理工学科同窓会	86,162	PC・プリンタ・封筒・文具代等	8,577
寄　　付	500	小　　計	6,848,807
		次年度への繰越金	3,847,162
		内訳　銀行普通預金	1,292,208
		銀行定期預金	2,500,000
		郵便振替預金	16,160
		手 持 現 金	38,794
収　入　合　計	10,695,969	支　出　合　計	10,695,969

上記の通り会計報告いたします.

平成27年 6 月 6 日

会　計　幹　事　　邑　瀬　邦　明

以上の通り相違ございません.

会計監事(監査)　　三 ケ 田　　均

会　　報

京都大学大学院工学研究科教授　松岡俊文先生は定年退職されました.



松岡俊文先生の御略歴

松岡俊文先生は，昭和48年３月東京理科大学理工学部物理学科をご卒業後，同50年３月東京理科大学大学院理工学研究科修士課程物理学専攻を修了され，同年４月から平成10年２月まで石油資源開発株式会社に勤務されました．この間，昭和57年12月から昭和60年４月までカナダ国ブリティッシュコロンビア大学に客員研究員として留学され，帰国後も同社物理探鉱部研究担当主査として同社の物理探査技術の発展に貢献されました．その成果により，昭和63年５月に物理探査学会賞を受賞され，平成７年２月には「反射法地震探査データの高分解能化処理に関する研究」で東京大学より博士（工学）の学位を授与されておられます.

平成10年３月に京都大学大学院工学研究科助教授に着任され，同13年11月京都大学大学院工学研究科教授に昇任し，工学研究科資源工学専攻地殻開発工学講座地質工学分野をご担当になりました．その後組織改変等により，平成15年４月に社会基盤工学専攻地盤工学講座地質工学分野に，同22年４月には都市社会工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に所属換えとなり，同分野をご担当されてきました.

この間，永年にわたって学生の教育と研究者の指導にあたられ，多くの人材を育成してこられました．学内においては，平成19年４月より同20年３月まで京都大学工学部地球工学科長を務められ，また，学外においては，米国物理探査学会（SEG）副会長，物理探査学会会長，同学会理事，同学会企画調査委員会委員長ならびに編集委員会委員長，石油技術協会理事，資源・素材学会理事など国内外の学会の役員を歴任され，各学会の運営に尽力されました．さらに，平成15年４月より同21年３月まで産業技術総合研究所主任研究員を併任されるとともに，同20年10月より日本学術会議第20期，21期，22期連携会員として，学術行政にも尽力されました．海外においても多くの国際会議にもわが国の代表として出席され，特に，平成７年11月の「第三回ジオトモグラフィー国際シンポジウム」と同26年３月の「石油工学におけるナノテクノロジーとナノジオサイエンスに関するシンポジウム」では組織委員長として会議を主宰されました.

先生は30年以上にわたって地下エネルギー資源開発に関わる研究を実施され，多くの業績を挙げておられます．特に，石油工学に関する研究では，原油組成に対する構成分子モデルの構築法（Digital Oil）を提案され，石油工学分野において，世界で初めて分子レベルの議論を行い，ナノジオサイエンス分野の構築とその応用研究を進められました．また，二酸化炭素の地中貯留技術に関する研究では，実験ならびに理論的研究により深部地下帯水層での二酸化炭素の流動現象を解明するための流動シミュレーション手法の開発を進められ，この研究成果を基に，現在も国際協力機構（JICA）と科学技術振興機構（JST）による国際科学技術協力プロジェクトにおいて，ジャワ島のガス田における二酸化炭素の圧入実験をインドネシアの大学および国営石油会社と協同で進めておられます．さらに，油田の地下探査データの処理技術に関する研究では，物理探査で取得される膨大なデータ処理に対して，いち早く並列計算機の利用を提唱され，多くのアルゴリズムの開発を進めてこられました．これらの成果は石油会社が行う反射法地震探査データ処理アルゴリズムとして利用され，MATLAB のデータ処理アルゴリズムモジュールにも繰り込まれて世界で広く利用されています．

以上のように松岡俊文先生は，地下エネルギー資源開発に関わる資源工学分野の進歩に大きく貢献されて来られ，特に，ナノジオサイエンスおよび新たなシミュレーション処理技術を提唱されて石油工学の新領域への展開において指導的役割を果たして来られました．

これまでの先生のご指導に厚く感謝申し上げますと共に，先生が今後もご健勝で益々ご活躍されますことを心よりお祈り申し上げます．

村田澄彦

（環境資源システム工学分野　准教授　昭和60年卒）

ご退職に寄せて：松岡研究室の創成期を振り返る

白　石　和　也

これまでに多くのきっかけや導きを与えて下さった松岡先生に対し，深い感謝の意を表します．私が1998年の４月に地球工学科に入学したのは，松岡先生が京大に着任された直後だったようで，これも一つの幸運だったのかもしれません．学部２回生の時，地球工学科向けの専門科目の一つである「一般力学」の授業で，初めて松岡先生にお会いしました．背が高く，当時は少し赤い鼻が特徴的でした．そして，講義は論理的で明快．それまでに受講した先生方とはなにやら違う，スマートな印象を強く受けたのを覚えています．資源工学コースに進んだ３回生時の「波動工学」という授業では，後の研究の基礎となる波動現象の面白さを学びました．そして，研究室の選択に悩む３回生の末，一学年上の卒論発表会を友人らと聞きに行ったとき，「うちにくればいいじゃん」と声をかけられました．松岡先生にとっては何の気もない一言であったと思いますが，これがきっかけで研究室を最終決定したようなものでした．ところが，研究室に配属された当時はそこの助教授であった松岡先生が、私たちの修士課程への進学が決まり卒業研究に本腰を入れようかというときになって，別の研究室に教授として異動されたのでした．松岡研究室の誕生でした．元の研究室で松岡先生から指導を受けていた学生たちにとってはもう一大事…．ともあれ，地震波を利用して地球内部を可視化するという物理探査に魅せられた私は，研究室配属後の４回生から博士課程修了までの６年間にわたり，新しい物理探査技術や弾性波シミュレーション技術などの研究において松岡先生のご指導を受けました．

私が学生の頃と退職をされる直前の頃とでは，研究室の経営方針や雰囲気はだいぶ違っていただろうと想像されます．しかし，一つ共通するのは，松岡研究室にはたくさんの学生が集まり，多様な研究で学会をリードしてきたということです．応用研究や課題解決が重視される工学系において，純粋に理論や方法論に興味を注ぎ大切にされていたのは，近視眼的な課題解決ではなく，いずれ大きな実を結ぶかもしれない研究の種をいち早く見つけ育てることだったのだと思います．一方，外部の技術者や研究者と多くの深い親交をお持ちのため，実問題に即した研究課題が数多くもたらされたことは，学生が多様なテーマから課題を選び，解決のためにお互いに物事を深く考え合うことにつながったはずです．学生の指導は，教授室に呼び出したりするよりも，先生から学生部屋に出入りしてそこで話をすることが多かったように思います．とても寛容な性格でらっしゃるので，少々不真面目な学生や小生意気な学生にも穏やかに対応されていました．研究室が吉田キャンパスに在る頃はよく，中央食堂や百万遍周辺の食堂に学生たちと共に夕飯を食べに出かけ，研究のことや日々の生活のことなど語らっていました．その後，いつも出町柳からの終電ギリギリまで仕事をされていた先生の姿に，学生達は少なからず刺激を受けていたと思います．

当時の松岡研究室では，秋から年末の頃になると数名の大学院生が教授室に集められ，年度末にむけて短期集中で行ういくつかの研究課題についてミーティングが行われました．研究の目的や方針は示されますが，具体的な中身や作業自体はかなり学生の自由度があ

り，とにかく３月末までに仕事をまとめるのです．ここで重要なことの一つは，期限までに要領よく研究を行って報告書にまとめるという一連の作業を学生が担うということです．卒修論や論文投稿など自己の問題ではなく，納期までに外部に対する義務を果たすということなので，学生にもそれなりの責任感が芽生えます．もう一つの重要な点は，一定期間は普段取り組む研究と異なるテーマで，ものを考えるということです．ときにマルチタスクの状態になりながら異なるテーマの研究をするというのは，学生には少し厳しい場合はあるものの，普段の研究に新たな視点やそれまでと少し違った考え方を持つきっかけを与えてくれます．賛否両論あるかもしれませんが，私はその後に活かされる良い経験であったと思っています．

研究テーマと直結した仕事をしようと就職先に選んだのは，かつて松岡先生が長年働いておられたのと同じ民間石油系企業でした．そこには松岡先生のかつての同僚が大勢いらしたので，大学に移られる以前の逸話を伺うこともありました．また，社会に出て仕事をする中で，学生時代にはあまり知ることのなかった，大学外でのご活動を職場や学会等で見聞きするにつけ，松岡先生の偉大さをより一層感じることとなりました．それなのに卒業後はまめに研究室にご挨拶に伺うこともせず，突然連絡をしたかと思えば転職についての相談をお願いするという不届き者に対して，超多忙中にかかわらず親身に助言や忠告などを授けて下さいました．

さて，私たちは松岡先生から何を学ぶことができたでしょうか．学生として講義を受けたり，研究の進め方，プレゼンの仕方，論文の書き方などは直接的に指導を受けることができました．しかし，松岡先生特有の，人と異なる着眼点，豊かな発想，柔軟な思考，好奇心，遊び心，などは習得したいと思ってもなかなか真似できるものではありません．でもやはり，身近でそれらを感じられたのは幸運です．そして，そんな松岡先生の人間性の総体がなせる，自然で発展的な他者とのつながり方は，良い仕事が次々と創られていく本質のように思います．国内外から多くの人に愛され，たくさんの繋がりで研究の幅が広がって種は育てられ，そしてまた人が集まり互いに良い発展をしていく．松岡研究室の創成期に学び，多くの人が発展的に集うこのネットワークに自分も加われたことを，心から幸せに感じています．

（海洋研究開発機構　平成14年卒／平成19年博）

松岡先生のご退職に寄せて

亀　井　理　映

私と同期は，2003年11月に松岡先生が地質工学研究室に教授として着任された後，最初に配属された４回生でした．学生は，４回生のうちから先端的かつチャレンジングな研究テーマに取り組み，また（研究以外の）仕事も多くさせていただくことで，鍛えあげられたものでした．配属当時，研究室は今とは随分異なり，LAN やメールサーバといったインフラが整っておらず，その構築が私に与えられた最初の仕事であったことを今でもよく覚えています．今でこそネットワークインフラは大学が提供してくれるのが当たり前ですが，当時は研究室毎に個別に構築する時代でした．研究とは直接関係のないことでしたが，現在欠かせないものであるネットワーク環境の技術知識を得るのみならず，IT 整備・維持の裏側にある労力，そしてその重要性を身に染みて学ぶことができました．また，これは研究のみに没頭するのではなく，研究室組織の運用の一端を担うことにもなり，それを通じてマネージメントの大切さを学ぶという，学生には貴重な経験もさせていただきました．

また，配属当時の研究室は小さなグループで，昼間には学生がほとんどいないということが多々ありました．夕方から夜にかけて大学に来て，朝になったら帰るような学生も私も含め少なからずいた時代でした．最近は，研究室を訪れると，昼間から学生部屋で20人を超える学生が活発に議論しているのを見掛け，最近の若者は健全だなぁと思えるのでした．松岡先生もかなり夜遅くまで残られていて，「終電だから～」とあわてて帰られることもしばしばありました．日中は会議や来客などで忙しくされていた先生とのミーティングは，常に夕方以降だったような気がします．朝の出勤は早く，夜は遅くまでという生活にスーパーマンだなと思ったものです．

さて，私の最初の研究テーマは，当時はまだそこまで注目されていなかった波動インバージョンでした．これは波動方程式を用いて物理現象をきちんと再現することに重きがおかれていました．松岡先生は常々，物理現象をきちんと再現したいと話され，波動論のみならず，流体流動，固体運動などありとあらゆる物理現象をきちんと再現することを目指して研究をされていました．近年の松岡先生の研究テーマにある，分子動力学を用いた物性解析は，まさにそれを体現したものであると言えるでしょう．私が波動インバージョンに出会ってから10年以上経った現在，波動インバージョンは，物理探査分野におけるホットトピックに

なっています．いまでも私の研究テーマであり，この出会いがなければ今の私はないと言っても過言ではありません．そう考えると，松岡先生の優れた先見の明を示している事例ではないでしょうか．

また，松岡先生は国内外に広い人脈をお持ちであり，大学および企業の一流の研究者と触れ合い，議論できる貴重な場を多く設けていただき，多くの学生が刺激を受けてきました．私の研究者としての大きな分岐点となる出会いもその一つです．私が修士の折，波動インバージョンの第一人者であるカナダの Pratt 先生が，東京でのワークショップのために訪日された際には，氏を京都大学に招聘し講義をして頂きました．その際に，私は Pratt 先生のお世話係として，多くの時間を共に過ごし，議論する機会を頂きました．その縁もあって，私は修士修了後，カナダへと留学し博士を取得するに至りました．

松岡先生のご退職に合わせて，若手の研究室出身者で，「環境資源システムを支えるジオサイエンス」と題したシンポジウムを開催しました．先生の多様な興味を反映して，物理探査，地質，防災，環境，そしてナノジオサイエンスという幅広い分野での先駆的な発表をしていただくことができました．会場に入りきれないほどの来場者があり，業界関係者が一同に介したとも言えるほどの盛況さでした．まさに先生が多くの分野において一線を走ってきて，多くの卒業生を業界に送り込んできた証と言えるでしょう．

こうした松岡先生を通じた学生･卒業生間の交流は，世代を超えての広がりを見せております．松岡先生のフランクな人柄を受け継いでか，研究室で同時期に机を並べたわけではない先輩・後輩であっても，学会などで，機会があれば飲みに行き，忌憚のない意見を言い合うことができる間柄もあります．これぞまさに，ネットワークということでしょうか．

松岡先生を通じた交流は，今後も続いていくことと思います．松岡先生にはまだまだ一線でご活躍頂き，ご指導ご鞭撻をたまわりますようお願い致します．

松岡先生ご退職おめでとうございます．

（西オーストラリア大　平成15年卒／平成17年修）

松岡俊文先生のご退職に寄せて

宮　川　歩　夢

松岡先生のご定年に際して，先生のご指導のもと大学で研究に励んでいたことが，つい先日の様に感じます．私が先生の研究室に配属されたのは，私が学部４回生のときで2005年のことですから，すでに10年前の事になります．先生には，それ以来，今に至る長きにわたってご指導を賜って参りました．

先生は常々学生に“しなやかに生きる”ことを説いておられ，先生ご自身がまさにそのような生き方を体現されていました．それを最も表すのは，研究室の研究テーマの幅広さだと思います．多くの研究室には，研究室をあげて取り組み，代々受け継がれるテーマがあります．しかし，松岡先生の研究室がもつ研究テーマは多岐に渡るため，各テーマに取り組む学生が足りないほどでした．そのため，私が研究室配属されてすぐの研究室ゼミで，ゼミ後に先輩から「研究テーマが違いすぎて全くわからなかった」ということを聞いて驚きました．それは私が研究室を卒業する頃に，後輩が同じように「研究テーマが違いすぎて他の学生の発表が全くわからない」と言っているのを聞いて，私は変わらない松岡先生の研究室らしさを感じました．

また，研究以外の面でも非常にしなやかな考え方をされていたように感じます．私がそれを一番強く感じたのは，教え子の就職に際しての先生の態度です．先生の研究室には優秀な学生が集まっていたので，各業界ではその学生がそのまま業界に残り活躍することが期待されていました．しかし，そのような学生が，研究していた分野とは異なる業界に就職を決めてくることが度々ありました．そのような時でも先生は，その学生を業界に留めようとするどころか，むしろ嬉しそうに学生の希望する就職先に送り出されていました．先生は学生が研究室で取り組んだ研究に固執するよりも，もっと自由に自分の人生に向き合うことを望まれていたのだと思います．

私自身，松岡先生の研究室を卒業して経験を重ねるにつれ，ようやく先生の“しなやかに生きる”ということの意味がわかってきたように感じています．実は，学生時代の私はそのような松岡先生の“しなやかに生きる”という言葉に対して，少し反発心を頂いておりました．というのも，大学入学当初から研究者を志して自分なりに頑張っていた私にとって，しなやかに生きるという言葉や，様々な研究をポンポン始めるということは，「苦しくても１つのことを頑張ることで新しい発見をする」という私のイメージする研究者像とは違うと感じられたからです．しかし，卒業後研究者として経験を重ねるにつれ，新しい研究に取り組むことにいかに勇気が必要か，またそのような新しいアイディアを自由な発想で産み出すことができることが，いかに研究者として重要かを感じています．しなやかに生きるということの意味を理解し始めるとともに，それを実現してきた松岡先生の偉大さを改めて感じています．

そのような，しなやかに生きる松岡先生に，学生時

代をご指導いただけたことに感謝するとともに，松岡先生のご健勝と益々のご活躍をお祈りして，お祝いの言葉とさせて頂きます．

（産業技術総合研究所　平成18年卒／平成23年博）

松岡俊文先生のご退職に寄せて

國　枝　　真

松岡先生，ご退職誠におめでとうございます．

私が松岡研究室に配属され松岡先生のもとで研究を始めたのは，平成18年，学部４回生の時でした．工学部地球工学科に入学した当初より資源工学に興味があり，松岡研（旧地質工学研究室）を志望いたしました．当時はまだ資源系の研究室は吉田キャンパスにありましたが，その夏に桂キャンパスへの引っ越しが待っているタイミングで，研究生活が慌ただしく始まったことを覚えています．吉田キャンパスの松岡研は，私の研究生活の原点としてとても懐かしく感じます．それから修士課程，博士課程と松岡研に在籍し，平成24年までの丸６年，松岡先生のもとで研究する機会に恵まれました．

松岡先生ご自身の専門は物理探査でしたが，松岡先生は広い視野と興味を持っておられ，研究室に物理探査のテーマを一つ柱として据えられた上で，研究室では分野をこえた様々な研究テーマが動いていました．その中で，平成19年に石油資源開発株式会社からの寄付講座「エネルギー資源開発工学（JAPEX）講座」を立ち上げられ，自らは兼任教授として，エネルギー資源開発に関わる多様な問題についてナノレベルでの理論的解析や実験的解析を行い，マクロレベルへの展開を進める新しい学問分野（ナノジオサイエンス）の構築とその応用研究を進められました．私は幸運にもこの寄付講座の活動時期と重なり，地質工学研究室と寄付講座の先生方のもとでCO_2地中貯留に関する実験や分子動力学法による貯留層流体に関する計算を行ったり，現場試験への参加の機会を得たりと多くの経験をすることができました．学生に様々な経験の機会を与えることで，物事を柔軟に多角的に捉える視野を養わせるという先生のお考えがあったものと思います．

松岡先生は出張や外部の委員会への出席で各地を飛び回り，私たち学生の卒業・修士論文のための研究のご指導，さらにはご自身の研究活動と非常にお忙しい毎日を送っておられました．当時先生は単身で京都に住まわれており，夜遅くまで教授室で作業をされておりました．私は車で通学しており，いざ帰るときになれば，先生は「５分待って」と仰って帰宅の準備を始められ，そのまま車にひょいと乗られ，研究の話をしつつご一緒に帰宅することもあり，私たちに本当に気さくに接してくださいました．また，研究テーマに限らず新しいものへの興味が強く，新しいデジタルガジェットを手に入れては学生部屋に持ち込み，その素晴らしさをお話し（自慢？）され，学生との距離が非常に近い先生でした．

現在，私は石油開発業界でR&Dに携わっておりますが，先生のご提案された研究テーマやアプローチは業界の中で少しずつ広がりつつあると感じます．松岡先生の先見の明ここにあり，という感じですが，それでも先生の追い付くにはまだ数年の時間が必要ではないでしょうか．その時にはまた先を進まれていることかと思います．研究室の名称が「地質工学」から「環境資源システム工学」に変わったのも，松岡先生の考えられる研究テーマが非常に多岐に渡ったためであったと推察いたします．

ご退職後も先生の興味は尽きることなく広がり続けることと思いますが，今後はご家族の皆さまとの時間もさらに大切にされ，ご健康にも十分に留意し，末永くご活躍されることを心よりお祈り申し上げます．引き続きご指導くださいますようどうぞよろしくお願いいたします．

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構
平成19年卒／平成24年博）

松岡俊文先生のご退職に寄せて

石　塚　師　也

松岡先生には，私が学部４回生のときに松岡研に配属されたときからお世話になっています．最先端の研究を行っている研究室として，学生の志望者も多かったことを思い出します．松岡研には，先生方に加えて，多くの博士後期過程の学生や気鋭の研究者が在籍していました．尚且つ最先端の研究テーマや設備があり，恵まれた環境で研究をすることができたと思います．そして，研究室配属から，修士課程・博士後期課程とご指導頂き，現在も公益財団法人 深田地質研究所にて松岡先生にお世話になり，研究を行っています．

松岡先生は，資源工学や地球工学に関連した幅広い学問分野を開拓されていたことが印象的でした．私は，干渉SAR解析技術と呼ばれる，人工衛星のデータを用いて地表変動を推定する物理探査技術を研究し，松岡研在籍中にミリメートル精度での広域の地表変動を議論することに成功した点は，１つの成果と考えています．私が研究室に在籍していた当時は，地震探査を始めとする物理探査技術や構造地質学に関係したアナログ実験，流体シミュレーション，分子シミュレーショ

ンなど，多くの研究がなされていました．それぞれの研究テーマの水準が高く，成果が生まれ，影響を与え合うことで，研究活動が一層活発になっていたように思えます．

松岡先生は，学生の意欲を引き出すことが上手な先生でした．研究課題は，新規性や社会的意義が高く，学生にとってチャレンジングなものも多かったですが，自分の頭で考える機会を得，課題が解決されるにつれ，学生は研究のやりがいや意義，楽しさを学び，研究に打ち込んでいきました．私も，研究のやりがいを学んだ学生の１人で，難しい課題ほど，上手くいかないこともありましたが，そんなときは解決への指針を見つけるよう，指導して頂きました．多くの卒業生が，学術研究やビジネスの世界で活躍していることが，松岡研での学びの多さを物語っていると思います．

私は，研究に魅力を感じていたものの，博士後期過程への進学に際して，漠然としたリスクをとりきれず悩んでいたときがありました．その際は，何度も相談にのって頂きました．私は，物事のリスクを深刻に考えて行動する傾向がありましたが，将来を楽観的に考えて，現在目の前にある事柄に打ち込むことで将来を拓いていくという雰囲気が松岡先生や松岡研にあり，私は大きく影響を受けたと感じています．私は，まだまだ未熟ながら，松岡先生や松岡研の諸先輩方の背中に追いつけるよう，日々努力しているところです．

世界中で研究を行っている先生は，時に美味しいワインや珍しいコーヒーなどを，学生部屋にもってきてくださり，一緒に楽しみました．学生は，そのような経験を通じて，一層，広い世界に興味を持ちました．また，先生は俳句の趣味もお持ちで，学生に俳句を披露されていたこともありました．先生が担当をされている波動工学の授業では，TA をやらせていただきましたが，常に最新の話題を取り入れ，毎年授業内容を工夫されている姿が印象的でした．時には，外力の周期による単振動の位相の変化を説明するための実験道具を作成したり，iphone を用いて近年の科学技術の進歩を説明するなど，学生にとって刺激や学びの多い授業でした．

先生の最終講義は，物理探査技術の革新がいかにして起こったのか，石油工学における次の革新はどのように起こり得るのかという「技術革新」の話でした．特に，先生が提示された「技術革新が起こる法則」は，大変勉強になりました．また，最後のスライドを「革命家を目指すあなたに言いたいこと」という話題で締めくくっておられ，多くの研究者や学生を指導してこられた先生らしい講義だと感銘を受けました．

先生は，現在も幅広い研究テーマに関心をもち，精力的に活動しており，感銘を受けるばかりです．ただ，多忙な先生だからこそ，どうぞこれからもお体をご自愛なさってください．これまでの松岡先生のご指導に厚く感謝申し上げますとともに，今後の先生のご健勝と益々のご活躍をお祈りしつつ，お祝いの言葉とさせて頂きます．

（公益財団法人 深田地質研究所
平成22年卒／平成27年博）

松岡俊文先生の御退職に寄せて

山 邉 浩 立

私が初めて松岡先生にお会いしたのは，2007年，当時私が２回生の折でした．松岡先生は地球科学序論という講義を担当されており，プレートテクトニクスを始めとした地質学をご教示いただきました．その際に松岡先生がお話になられた，「不可視な地下現象を対象としており，一般的には非論理的と誤解されがちだが，地質学とは Geology というだけあり，非常に Logical な学問なのである」というフレーズは当時の私にとっては衝撃的で，思い返せば私を地球科学という分野に誘ったのはまさにその一言だったように思います．それがきっかけで「松岡先生の下で研究をしたい」と思うに至り，2009年に松岡研に配属された際には大変喜んだのを憶えております．

当時の松岡研は，まさしく「多様」の一言に尽きるものでした．私自身は数 μm～mm スケールでの流体挙動を研究しておりましたが，隣には数 km スケールでの地質・地球物理学を研究している学生がおり，反対隣には nm スケールでの分子シミュレーションをおこなっている学生がいたり，様々な国籍の留学生がいたりと，それまで狭い世界で生きてきた私の驚きは多分なものでした．特に４回生の当時はその多様さに戸惑い，英語でおこなわれる研究室内ゼミで先輩の話されている内容が全く理解できず，悔しい思いをしたものでした．しかし，それが少しずつ理解できるようになり，知らず知らずの内に様々な知識を身に着けることができました．現在，私は資源業界でエンジニアの端くれとして働いておりますが，松岡研で培った知見が非常に大きいものであったことを，日々感じています．

私が研究室に入った当時は，松岡先生が推し進めておられたナノジオサイエンスが動き出した頃で，研究室全体の研究テーマも大きく変わろうとしていたときでした．松岡先生にとっては，物理探査分野で先生ご自身が築いてこられた地位を離れられ，新しい分野での挑戦に他ならぬものであったろうと拝察しております．そのチャレンジ精神は，若い私共学生をしても到

底真似できるものではなく，当時還暦を迎えられようとしておられた松岡先生のその精神には非常に驚かされました．先生にとっても新分野なわけですから，当然わからないことも出てきます．そんな時，松岡先生は４回生の学生が相手であろうと教えを請い，貪欲に吸収されていました．他分野で高い地位におられた先生のその姿勢に，学生一同深く感銘を受けたものでありました．

私自身の話になってはしまいますが，私の博士後期過程への進学は，松岡先生の下にいたからこそだったと感じています．松岡先生には多くの「世界」を知る機会をいただきました．それは国際学会での発表の機会であったり，海外の大学への留学であったり，同じ世界でも研究の世界ではなく石油業界という世界であったり，それまで日本の大学という世界より外に出たことのなかった私にとっては，非常に刺激的なものでした．そして，そういった世界で博士号を持って活躍されている方々を見て，私は博士課程への進学を決めました．私は博士課程卒業後，研究の世界を離れ会社員として働いておりますが，それでも松岡先生のご指導無しに今の私はありませんでしたし，一線で働く世界中のエンジニアと何とか渡り合えているのも，先生の下博士課程で得た経験があればこそと感じる日々です．

最後になりましたが，松岡先生にご指導いただき，また松岡研という環境で過ごした時間はとても貴重なものでした．これは松岡研に在籍した全ての学生が感じていることであると確信しております．６年間，時に優しく，時に厳しくご指導いただき，ありがとうございました．そして17年間京大で教鞭をとられ，この度はご退官誠におめでとうございます．先生にご指導いただいた最後の博士となれたことを心より嬉しく，また誇りに思います．松岡先生の益々のご健勝，ご活躍をお祈り申し上げます．

（シュルンベルジェ株式会社　平成22年卒／平成27年博）

松岡俊文先生のご退職に寄せて

田　神　加菜子

松岡先生の研究室で学ぶことは，学部３回生の頃からの私の念願でした．松岡研の研究内容は非常に多彩で，３回生の私は，その中に自身の研究テーマを明確に見出せていたわけではありません．それでも，将来の石油業界の動向を見据えて，柔軟かつ大胆に異分野に挑戦され，ご自身の展望を力強く語られる松岡先生のお姿に感銘を受け，他の研究室と迷うことなく松岡研を志望していたことを覚えています．

念願叶って松岡研に配属された私は，分子動力学（Molecular Dynamics, MD）法を用いて油－水界面の界面特性を研究することとなりました．MD 法は，松岡先生が当時取り入れ始められたシミュレーション手法で，松岡先生にとっても私にとっても，目新しく興味深いものでした．松岡先生は，学生部屋に来られた際や MD 班のゼミ発表の際にいつも鋭い質問を投げかけてくださり，研究の修正点や新たな展望に示唆をくださいました．質疑応答の活発な松岡研のゼミはとても思い出深く，懐かしく感じます．また，松岡研は，企業の方々との共同研究や学会発表の機会にも恵まれていましたので，研究スキルのみでなく，コミュニケーション能力やプレゼンテーション能力も併せて鍛えることができました．

さらに松岡先生は，研究の傍ら弁理士試験の勉強をすることを認めてくださり，私は院生の頃に弁理士資格を取得することができました．弁理士の仕事に将来の進路を見出し，大学院を中途退学する旨を伝えた後も，共同研究やインターン，海外留学など，様々な機会をいただきました．非常に充実した学生生活を送ることができ，松岡先生には心から感謝しております．

大学院を中途退学してすぐに就職した特許事務所では，学生時代の研究内容や知識よりも，学生時代に身に着けた理解力，コミュニケーション能力，プレゼンテーション能力，そして従来技術に課題を見出す，発明者からの提案に質問する，そのような力が重要であると日々感じていました．

この度，結婚を機に特許事務所を退職し，広島大学の知的財産部門で働くこととなりました．奇遇にもアカデミックの世界に戻ることとなった私ですが，やはり企業の改良発明などに飽き足らず，画期的な最新の研究に触れたいとどこかで渇望していたのかもしれません．

結婚・転職の旨を松岡先生にお伝えすると，松岡先生は，「田神さんらしい生き方だね」というお言葉をくださいました．人生は常に選択の連続であり，大きな変化に私自身戸惑うこともありますが，松岡先生のお言葉は暖かく，重みのあるものに感じられました．

松岡先生は，私にとって，研究の指導教員であるとともに，人生に様々な訓示をくださった方でもあります．松岡先生はご退職後も，これまでの情熱を絶やすことなく研究を続けていかれることと思います．そのお姿で，若き研究者たちに訓示を与え続けてください．松岡先生のご健勝とますますのご活躍をお祈りしつつ，お祝いの言葉とさせていただきます．

（広島大学　知的財産マネージャー　平成24年卒）

会 員 消 息

1960年鉱山科卒同期会（2015年5月15日快晴）

近年は毎年開催し，今年は正規で十回目．萩原・小泉の設営で，故地の楽友会館で55年振りに挙行．京洛の宴価を大いに高めた．

快晴の大路は葵祭に，修学旅行に，中国人観光客に，その甲高い声，大喧噪と渋滞の中を漸く辿り着いた．

みやこの陽光・山景・会館・周囲の景観，五十五年を瞬時に短縮，変わらず我等を包む．しかし，おのれ変わり，人変わり，街変わり，時の移ろい止むこと無し．

次回は何時の日，有るや無しや，声無く天を仰ぎ入館．

宴は和洋膳，多弁なれど小食者多し，各員退職以来の趣味を維持している現状談の中で，新機軸は藤本の「借家住込み式海外旅行」，楢原の「駄洒落をシャワーの如く連発する対話」．Sturm und Drang 的な両人．将に，武士に 3 日会わずんば刮目して待つべしの典型，一同痛く刺激さる．

約 3 時間快適に，加齢臭を発する人も無く，「清く，正しく，美しく，楽しく，衛生的」で宝塚の上を行く会であった．



写真１



写真２

出席者．天界より中林・福中・小山・池見・北神．下界は写真－１の右から，成瀬・中納・松下・萩原・灘谷・米田・小泉・久賀・楢原・上村・伊藤・藤本・柳沢．一見イースター島のモアイの如くなれど，全員確り歩いて整列．

出席者の合計鉄道距離，往復 10911.4 km＋α
（α は天界者乗車の 999 の走る銀河鉄道の距離）

同じ場所での考古学的写真－２を成瀬が発掘・提供した．ホームズ的考察で，56年前の1959年２月の先輩送別会と推定．一瞥，青年教官と学童の感に驚く．

元来，碩学泰斗にノーベル賞をと立志中の気鋭の学徒群が，かく見える事は，我等が即身成惚的な心境と環境に馴染んでいる為の錯覚．老囲気に浸らず大いに発憤すべしとの，恩師の戒めと受け止めた．恩師は何時までも有難し．各々方，心して拝観して下さい．何歳になろうとも，駑馬もおだてと自励で，並足・駆け足・ハイキングしよう．

写真－２で，自分が判らない人も居たので，同期生は白丸・三角印を付した．右から，米田・伊藤・小泉・福中（同期会創始者）・中納・柳沢・松下・萩原・小山・梅原・上村・久賀・成瀬・西田・楢原・藤本・池見・中林・中村．写真－１と較べ，顔面関数の56年間の変遷を考察して下さい．

※顔面関数＝環境・趣味・金等の成分の多変数関数であるが，主に時間成分に依存している関数．

なお本写真－２のより精密な「原版」と，本写真では欠席の教官多数列席の「1960年度の送別会の写真（精度稍劣る）」の２枚を，下記にメール下されば送ります．尚，メール便に限らせて下さい．

｛tuneo-y@cna.ne.jp｝　　（文責＝柳沢）

会　員　通　信　欄

平成27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．

柳澤　雅勇（昭和16年12月）　今年98才を迎えます．視力，聴力共に極度に低下し，旅行は不能です．不悪

村上　陽太郎（冶金，昭17）　足は弱くなりましたが，至極元気に過しています．

三宅　敏夫（冶金，昭18）　恙無く毎日を過ごしております．

山本　剛男（冶金，昭20）　なんとか無事に生活しています．

末吉　敏彦（鉱山，昭21）　92歳になりました．おかげさまで元気で写真etcをやっています．

吉田　幹夫（冶金，昭21）　視力が低下しています．

三谷　文夫（鉱山，昭23）　齢を云うと，驚かれますが，まあ，元気に過ごしております．敗戦直後の混乱を思うと，今の世の中は天国です．

谷口　利廣（冶金，昭23）　近所の NPO きずな東羽衣で，お年寄りを相手に，パソコンの指導をしています．

小田　正三（鉱山，昭24）　家内と二人で暮して居りましたが，H25年９月家内が死去し，１人で暮らして居りましたが，腰痛の為，老人ホームに入居致しました．

奥川　卓爾（冶金，昭24）　体調不良

森本　　徹（冶金，昭25）　86才まで会社（今，88才）．この２年間は家内の病気にて忙がしく，昨年この世を去りました（Passed Away）．２人の子供は日曜日交互にわが家へ来ます．

小川　昌平（鉱山，昭26）　９月の誕生日で米寿を迎えますが，今のところ元気に過しています．

荒川　次郎（冶金，昭26）　身体全体的に弱って来ています．現在88才．それでも，週１回の体操教室通ひ，趣味の写真活動，猫３匹の飼育等，毎日忙しいです．

田中　晃三（冶金，昭27）　多段式圧延機用ロールの製造を行い，販路は国内外で輸出60～70%．理研，産技研との共同開発（サポイン事業）を進めており，業界，社会にいささか貢献しております．

前田　　孝（鉱山，昭28）　本年は失礼しますが，いずれ近い年には出席したいと思っています．

倉知　三夫（冶金，昭28）　お蔭様で，それなりに元気にしております．

泉　　泰通（冶金，昭29）　日常生活は変りありません．電磁波問題のボランティアをしています．

江﨑　　澍（冶金，昭29）　京大も遠くなりましたが，先づ々々元気に過ごしております．

清滝　昌三郎（鉱山，昭30）「日々に新たに，又日新たなり」を座右銘として，晴耕雨読　時にはゴルフで馬齢を重ねております．

岡田　　久（鉱山，昭31）　年も年，体調不良で失礼します．

江藤　隆義（冶金，昭31）　老人大学・農作業等で元気に過ごし，同窓会にも出席中です．

長澤　元夫（冶金，昭31）　４月はじめ，同期会を京都で行いました．村上先生，御出席いただいてにぎやかなひとときでした．

野村　悦二（冶金，昭31）　大学，業界を早く卒業できて良かったと思う今日此頃です．

三田村　外喜男（冶金，昭32）　元気にしております．

久賀　俊正（鉱山，昭35）　自宅内，照明の大部分を LED 化しました．毎朝６時半から自宅内でラジオ体操をしています．

高畠　哲雄（鉱山，昭36）　目下囲碁にハマッテます！なかなか上達せず，結果を気にせず，囲碁大会に参加してます．

山本　隆造（冶金，昭36）　私，転倒により歩行困難となり，妻は数年前よりパーキンソン病で入院のため，出席できません．

原田　省吾（鉱山，昭37）　ボランティア活動等で元気に過しております．

日比野　敏（鉱山，昭37）　日々是好日，とはいえ安倍内閣の動き，沖縄辺野古の動き，心穏やかならず．卓球等運動を楽しみ，今，五月，新緑を楽しむ．

松室　知視（冶金，昭37）　元気で，皆様の御活躍を見守り，応援しています．

加藤　肇彦（鉱山，昭39）　インド情報技術大学は昨年退任しました．

澤田　　進（冶金，昭39）　腰痛が出て，これを克服するためのジム通い，運動で多忙．克服したら，また，京都遊びに．

山下　三千雄（冶金，昭39）　入院，リハビリ中．

梅原　達也（冶金，昭40）　毎朝１時間 jogging & walking
酒井　一夫（金属，昭40）　あい変らず，ゆったりやっています．
山口　　勝（金属，昭40）　元気で活動しております．
横山　羌泰（資源，昭41）　昨年６ヶ月間滞在したミャンマーから仕事仲間だった若いカップルが来日し，お茶会・都をどり観劇・桂離宮見学・空中庭園（大阪）・和食店等を案内しました．
東　　勝（冶金，昭41）　生涯現役が目標．
森　　邦彦（冶金，昭41）　元気にいろいろ楽しく暮しております．
大園　智哉（金属，昭41）　みちのくでの生活も約２年．相変らず，短歌とチェロレッスンに励む毎日です．
白井　秀明（金属，昭41）　37年入学，41年卒業のみなよい会の一同．今年の旅行は台湾．皆酔い，紅燃ゆる台北に．
市橋　賢一（資源，昭42）　ご案内ありがとうございます．
岡田　　駿（資源，昭42）　昨年より晴耕雨読の生活に入りましたが，何とか元気にしております．
牧　　武志（資源，昭42）　昨年後半から原油価格が急落していますが，米国のシェール革命が世界のエネルギー，経済に大きな影響を与え始めています．相変らず，米国のシェール革命をウォッチして，あちこちで押し掛け講演をしております．
加藤　雅典（冶金，昭42）　昭和42年冶金卒関東在住者の会を本年４月６日有楽町のイタリア料理店で実施．２階で横の桜が満開を眺めながら11名で歓談致しました．
山川　　洋（冶金，昭42）　晴耕雨読の生活です．
岩坂　光富（金属，昭42）　趣味で古墳時代史を勉強しています．
吉川　正昭（資源，昭43）　布引と高知をいたりきたりのこのごろです．
福田　　隆（金属，昭43）　仕事，スポーツ，旅行と頭と体を休ませないよう努めてます．
米田　　清（金属，昭43）　70才を超えましたが，未だ元気に仕事をしています．最近の日本のディスプレイ事業/技術の低落に落胆しています．
淺井　達雄（資源，昭44）　中京学院大学経営学部特任教授として３年目になります．そのかたわら，昨年，設立した太陽光発電会社は第4発電所がこの３月に稼働開始しました．今のところ順調に推移しています．
萩森　健治（資源，昭44）　地元の国際交流協会の会長になり，外国人への日本語指導や交流などの活動をしております．
池田　辰雄（冶金，昭44）　５月末で兵庫工業会を退職し，完全なリタイアリーになりました．
梶谷　幹男（金属，昭44）　微力ながら，原子力の基礎，応用に尽力しております．
中野　幸紀（冶金，昭45）　中嶋一雄さんの講演を聞きに行きます．よろしくお伝えください．
村島　善樹（金属，昭45）　日本鍛造協会の専務理事を続けております．
北川　正男（資源，昭46）　ダムが社会に理解されるようになってきました．ダムの広報に努力しています．「ダム便覧」クリック！
山田　範保（資源，昭46）　北海道で10年になります．電力会社は，原発再稼働で大変ですが，地盤エンジニアが重要になっていると実感します．
萱原　徹男（資源，昭46）　退職６年目．ライフワークに励み，発展を嬉しく思っています．これは，学生の頃の発想が源となっていて，京都に深く感謝しています．
廣内　鐵也（冶金，昭46）　2014年10月帰国．退職し，京都に住むことになりました．年金生活で京都の歴史や文化の勉強を始めてます．
中島　正博（資源，昭47）　卒業して40年，来年は参加したいです．
高橋　　渉（金属，昭48）　65才となり，年金生活です．水曜会のますますの発展を願っています．
福井　康司（金属，昭48）　東洋アルミニウム㈱にて，まだ現役で働いています．出張も多く，多忙な毎日を過しています．
柏井　善夫（資源，昭49）　インドネシアで Cikampek-Palimanan Toll Road 建設工事の施工管理に2016年２月までの予定で従事しております．BOT（Building, Operation and Transfer）という手法で，マレーシア民間資金で 116km の高速道路を建設し，30年間の運用で建設費用を回収した後，インドネシアに移管するというプロジェクトです．
高畠　　章（金属，昭49）　市中の山居で晴耕雨読を楽しんでおります．
贄川　　潤（金属，昭50）　産業用の LED 照明の会社立上げ，忙しい日々を過ごしています．
楠井　　潤（金属系，昭51）　東洋アルミで Al 粉末とペースト（フレーク）を，グローバルに製造・販売しています．
永尾　卓己（金属系，昭51）　元気に現役続けています．
浅野　　隆（資源，昭52）　昨年定年退職し，現在無職です．
向井　　孝（金属系，昭52）　日立金属㈱を退職し，大阪の実家に帰りました．
久保　　進（資源，昭53）　本年３月末で和歌山県庁を退職し，５月１日から橋本市に再就職しました．
宮脇　新也（金属系，昭53）　６月末よりコベルコ科研に転籍です．

福野　亮(金属系，昭53)　2014年10月 TDK 株式会社を定年退職し，４月より明治大学に奉職しております．

竹士　伊知郎(金属系，昭54)　この国の装置産業の行く末を案じております．

北村　公亮(資源，昭55)　2014年２月に京都に転居してきました．町屋の仮住まいで，家内が町屋カフェ檸檬を始めました．私はあと数年大阪までサラリーマン生活です．毎土曜は，農学部グランドで陸上部の後輩たちと戯れています．

恒川　裕志(金属系，昭55)　6/6は所要あるため，欠席させていただきます．

道本　龍彦(金属系，昭55)　もう57才になりましたが，乾式・湿式とも実験に勤しんでいます．

原田　淳(資源，昭56)　元トヨタのハラダです．次回の講演会では，資源工学科 OB のトヨタ自動車常務役員の中嶋様や MIRAI のチーフエンジニアの田中様にご講演頂いてはいかがでしょうか？

安部　研吾(金属系，昭57)　ご盛会をお祈りいたします．第二の会社人生，２年目です．若い力の育成に力を入れています．

吉留　良史(資源，昭58)　昨年９月より東京勤務です．ジャカルタには４年10ヶ月の駐在でした．

竹内　正(金属系，昭58)　第２の人生をそろそろ考える頃になりました．やりたいことがたくさんあって，困っています．まだ，仕事は当分ありますし．

田中　晶(金属系，昭58)　教員在職６年目です．

佐藤　光司(金属系，昭59)　当日，工場出勤日であり，申し訳ありませんが，欠席とさせて頂きます．

藤野　真(金属系，昭59)　薄板製造技術に関わる仕事に取り組んでいます．

木村　得敏(金属系，昭61)　４月１日より転勤となり，入社以来，初めての本社勤務となりました．

古澤　光一(金属系，昭62)　東京単身赴任となり，医療マーケティングを行っております．

岡部　徹(金属系，昭63)　相も変わらずチタンをはじめとするレアメタルの製錬，リサイクルの研究を続けております．

鈴木　薫(資源，平１)　途上国の電化の仕事に従事しております．

廣岡　知(資源，平１)　昨年10月より朝倉先生，塚田先生研究室でお世話になっています（博士課程）．仕事も大変ですががんばっております．

吉房　宏之(資源，平１)　事務所が五反田から品川に変わりました．

大村　英弘(金属系，平１)　ご無沙汰しております．いつも，水曜会の運営，お疲れ様でございます．遠方で畑違いの仕事をしている小職には参加したことございませんが，忘れられず(？)にずっとご案内いただき，頭がさがるおもいです．ご案内，返信など，ランニングコスト的にはメール，HP，はたまた FB など馴染みの深いものがいいのかもしれません．このたび小職も初めて文章で返信させていただきました．水曜会全体の末永い盛会をお祈りしております．

中森　英行(金属系，平１)　同期が銀行の支店長あたりになられる年代となりました．

山本　健一(金属系，平１)　２月に神奈川県伊勢原市から富士市に転居しました．富士山を見ながら毎日仕事に励んでおります．

磯崎　誠一(金属系，平２)　皆さんお元気でしょうか．

小柳　聡(資源，平３)　福島県川俣町で除染工事に従事しています．

上西　朗弘(金属系，平４)　材料に対するニーズが急激な変化を遂げつつあります．進歩に貢献し世の中に役立つものを生み出していきたいと思います．

西　孝文(資源，平７)　CMOS イメージセンサーの開発に努めています．

武内　淳(資源，平７)　昨年よりアメリカ・ミネソタ州に仕事の関係で滞在しています．豊かな自然に圧倒される毎日です．

山下　彰(資源，平８)　厄年になりました．心身ともに健康に留意しております．

松長　剛(地球工　資源，平16)　忙しい日々を送りつつも，物事を俯瞰的に見ることが出来るようになってきました．

松本　章史(物理工　材料，平18)　２人目の子供ができました．

谷口　清二(地球工　資源，平25)　サッポロビール千葉工場勤務となりました．

法吉　正貴(物理工　材料，平27)　現在，栃木でがんばっています．

森　英嗣(元教官)　日本大学工学部で教育・研究に頑張っております．水曜会の益々のご発展をお祈り致します．

山岡　幸男(元教官)　2014年秋に起った韓国の「ナッツリターン」事件を御記憶でしょうか？私の指導する会社もこんな事は日常茶飯事で，2015年の年賀状で新宮先生に「日本人に生れてよかった」と書きましたら，先生から「福島が起っても原発再稼働．日本もよく似たものです」と返信を頂きました．全くその通りで，アホノミックスも1100兆円．いつデフォルトがくるか？心配です．

平 成 27 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 須 慶 一	MT 法における粒子法の計算精度評価の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
菊 地 海 斗	地中レーダへの位相アレー型アンテナ適用性の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
JEON DAN IN	複雑な傾斜層に対する反射法地震探査データ処理における等価オフセット・プリスタック・マイグレーションの研究	
米 木 梨 奈	地表付近の異方性異常体による地震波動場変化の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
環境資源システム工学分野		
岡 本 直 樹	Molecular Dynamics Simulation of Gas Flow in Nanopores for Shale Gas Development（シェールガス開発のためのナノ空隙内ガス流動の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)
杉 山 俊 平	Construction of Digital Oil with Quantitative Molecular Representation Method（QMR 法を用いた Digital Oil の作成）	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
立 山 　優	Structure Analysis of Solid/Liquid Interfaces for Application to Enhanced Oil Recovery（石油増進回収技術への応用を目的とした固液界面における構造解析）	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
村 松 玲 奈	封圧下のひずみ測定における分布式光ファイバ計測の適用に関する実験的研究	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		
北 代 雅 明	南アフリカ金鉱山で観測された地震の精密震源決定	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
出 崎 秀 一	超臨界 CO_2 及び水による小規模現場岩盤破砕実験	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
西 原 健 吾	シェール供試体の水圧破砕き裂の蛍光法による観察と AE 震源との比較	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
山 形 直 毅	南アフリカ金鉱山で観測された断層沿い AE 活動の b 値解析	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		
蔭 山 　凌	大深度トンネルの施工に関する基礎研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
北 澤 慧 真	地震動による扁平トンネルの路盤コンクリートに対する影響	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
冨 樫 明 迪	トンネルインバート部の盤膨れによるひび割れの対策に関する研究	住友商事㈱
野 田 洋 平	弾性表面波を用いた表面開口き裂の深さの評価	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
地殻環境工学講座		
内 倉 里 沙	黒鉱鉱床における品位分布モデリングと鉱液パス推定への応用	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
小 林 雄 樹	日本における太陽光発電の生産性と変動性に関する時空間統計分析	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
高 橋 貫 太	試錐データと地形解析による地熱地区での透水性亀裂の空間分布推定	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
馬 場 浩 太	打撃削孔時の破壊挙動に基づく岩盤の力学的特性の評価	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		
小 橋 庸 平	銅めっきを利用したアルミニウム積層材の作製	京都大学大学院(修士課程進学)
龍 田 星 奈	ナノ・マイクロ構造金属が細菌の挙動に与える影響	京都大学大学院(修士課程進学)
渡 邉 翔 太	水圧破砕法により頁岩中に造成される亀裂の特性解析	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		
芦 田 昌 祥	高温固体面に衝突するエマルション液滴の冷却特性	京都大学大学院(修士課程進学)
鈴 木 智 貴	マグネシウム合金圧延板の反転負荷におけるひずみ挙動	京都大学大学院(修士課程進学)
藤 﨑 悠 介	純チタン板におけるスプリングバック特性に関する実験的研究	京都大学大学院(修士課程進学)
森 澤 建 太	高温移動平板へ衝突するパイプラミナー流の冷却特性	京都大学大学院(修士課程進学)
三 輪 太 志	高温固体面に衝突する液滴の膜沸騰現象に関する 3 次元数値解析	京都大学大学院(修士課程進学)
ミネラルプロセシング分野		
浅 田 知 輝	オレイン酸塩を用いた微粒モナザイトのマイクロバブル浮選	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
木 下 陽 介	金属有機錯体によるガスハイドレート貯蔵率向上	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
松 嶋 悠 太	マイクロバブル浮選による水中の菌の浮上分離における鉄イオンの影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
森 康 平	食品残渣のメタン発酵における熱・アルカリ前処理の影響の検討	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)

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)**		
石 倉 一 樹	音波検層における全波形インバージョン手法適用可能性の研究	三井石油開発㈱
大久保 蔵 馬	水圧破砕による地域応力場中の亀裂進展に関する研究	INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS
齊 藤 拓 也	港湾鋼材に対する電磁誘導探傷法高度化の研究	国際石油開発帝石㈱
兵 藤 大 祐	地表磁場成分を用いた電磁マイグレーションによる地下構造可視化の研究	三菱商事石油開発㈱

氏　　名	研　究　論　文　題　目	就　職　先
環境資源システム工学分野		
堂　垂　達　也	砂箱実験から推定される付加体先端断層の形成過程	国際石油開発帝石㈱
今　泉　昂　憲	Study of wettability on solid surface and fluid behavior using lattice Boltzmann method（格子ボルツマン法を用いた固体表面の濡れ性と流体挙動に関する研究）	出光興産㈱
片　所　優宇美	Structure Analysis on Oil- and Water-Mineral Interface for Application to Enhanced Oil Recovery Technique（石油増進回収を目的とした鉱物表面の水と油の吸着構造解析）	京都大学大学院エネルギー科学研究科（博士課程進学）
葭　谷　暢　仁	NMR Applications in Petroleum Engineering Molecular Dynamics Simulation and Experimental Study（石油開発分野での NMR 利用に関する分子動力学シミュレーション及び実験的研究）	三菱商事石油開発㈱
地殻開発工学分野		
千　歳　翔　大	単一亀裂内での水攻法挙動に及ぼす圧入水の流入流出位置や圧力の影響に関する研究	石油資源開発㈱
中　尾　尭　雅	周辺環境制御下における岩石の P 波伝播特性	日鉄鉱業㈱
乾　　周　平	室内 AE 測定実験による CO_2 フラクチャリングで造成された亀裂の特徴の検討	ソウルドアウト㈱
計測評価工学分野		
後　藤　裕太郎	断層近傍におけるシングルシェルトンネルの変状メカニズムに関する研究	㈱鉄道建設・運輸施設整備支援機構
原　田　　隼	トンネル掘削時の安定性に着目したインバートの合理的な形状に関する研究	㈱阪急電鉄
播　本　真　一	非接触振動計測を用いた構造部材の劣化診断に関する研究	西日本旅客鉄道㈱
地殻環境工学講座		
手　塚　孔一郎	電力供給の安定化と発電負荷の最小化に基づく電源ベストミックスの分析・評価	大阪ガス㈱
武　藤　雄　太	地球統計学的手法による海底泥層中のレアアース濃度の空間分布推定と資源量評価	丸紅㈱
資源エネルギーシステム学分野		
石　本　淳　也	Mechanical characterization of surface-modified nanoporous Au with self assembled monolayer（自己集積化単分子膜で表面修飾したナノポーラス Au の力学特性評価）	トヨタ自動車㈱
田　中　将　浩	Atomic simulations of a bacterial cell wall interacting with nanoporous Au（ナノポーラス金と相互作用する細菌細胞壁の原子シミュレーション）	積水化学工業㈱
谷　口　清　二	Antimicrobial properties of nanoporous Au and underlying mechanism therein（ナノポーラス Au における抗菌性発現とその機構）	サッポロホールディングス㈱
藤　野　晶　仁	Examination of absorption spectra of carbonates in terahertz range（テラヘルツ帯における炭酸塩の吸収スペクトルの検討）	田中貴金属工業㈱
吉　田　貴　志	Effects of segregated elements on twins in Mg（Mg の双晶に及ぼす偏析元素の影響）	住友電気工業㈱

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		
尾花 航	Hydrodynamics and Heat Transfer Characteristics of O/W Emulsion Drops Impinging on Hot Solid（高温固体面に衝突するエマルション液滴の変形挙動および熱伝達特性）	JFE スチール㈱
口ノ町 陽太	Springback characteristics of a commercially pure titanium sheet in draw bending（純チタン板における引張曲げ成形時のスプリングバック特性）	新日鐵住金㈱
小嶋 慶典	Crystal-Plasticity Finite-Element Analysis on Deformation Behavior in Sheet Steel Considering Dislocation Density（転位密度を考慮した結晶塑性有限要素法による鋼板の変形挙動の解析）	三菱重工業㈱
白砂 大和	Flow Property and Heat Flux Distribution of Pipe-laminar Flow Impinging on a Moving Plate（移動平板へ衝突するパイプラミナー流の流動特性および熱流束分布）	三菱日立パワーシステムズ㈱
高橋 健	Three-dimensional numerical simulation of heat transfer of a liquid droplet impinging on a hot surface（高温固体面に衝突する液滴の熱伝達特性に関する 3 次元数値シミュレーション）	ダイキン工業㈱
ミネラルプロセシング分野		
北谷 卓也	微粒モナザイトのマイクロバブル浮選	サントリーホールディングス㈱
田中 規之	Microbubble Flotation of Bacillus Subtilis（枯草菌のマイクロバブル浮選）	DOWA ホールディングス㈱
森脇 佑	ハイドレート技術のガス精製への応用	JX 日鉱日石エネルギー㈱

博士後期課程修了者

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）**		
今村 尚人	全波形インバージョンを用いた電磁探査法における地下比抵抗構造の高精度推定法の研究	Oregon State University
尾崎 裕介	自然電位法を用いた地下透水構造探査手法の開発研究	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
環境資源システム工学分野		
Mao Chanrithyrouth	Assessment of the Potential for Geological Storage of Carbon Dioxide in Cambodia（カンボジアにおける炭酸ガス地中貯留のポテンシャル評価に関する研究）	カンボジア石油省
石塚 師也	Synthetic Aperture Radar Interferometry Time-series for Surface Displacement Monitoring: Data interpretation and improvement in accuracy（干渉 SAR 時系列解析を用いた地表変動モニタリング：解析結果の解釈および精度の向上）	(公財)深田地質研究所
山邉 浩立	Multiphase Fluid Flow in Porous Media and Its Effect on Seismic Velocity（多孔質媒体中における多相流体流動及び地震波速度へ与える影響に関する研究）	シュルンベルジェ㈱
計測評価工学分野		
御崎 哲一	レーザーを用いたトンネル覆工コンクリートの欠陥検出方法に関する研究	西日本旅客鉄道㈱

氏　　名	研　究　論　文　題　目	就　職　先
地殻環境工学講座		
田　　兵　偉	Geothermal resource assessment in shallow crust of Japan by three-dimensional temperature modeling using satellite imagery and well-logging dataset	四川大学－香港理工大学災害管理・復興学院
呂　　磊	Clarification of saline groundwater system in sedimentary rock area by geostatistical analyses of drilling investigation data	京都大学工学研究科外国人共同研究員
久　保　大　樹	地球統計学的手法を用いた深部地下構造の 3 次元モデリング	京都大学工学研究科特定研究員
資源エネルギープロセス学分野		
窪　田　紘　明	自動車用中空構造部材における高強度化と形状自由度向上に関する研究	新日鐵住金㈱，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
応用地球物理学分野 **(旧 ジオフィジクス分野)**				
今　村　尚　人	全波形インバージョンを用いた電磁探査法における地下比抵抗構造の高精度推定法の研究	三ケ田　　均	平成26年 9 月	
尾　崎　裕　介	自然電位法を用いた地下透水構造探査手法の開発研究	三ケ田　　均	平成27年 3 月	
環境資源 **システム工学分野**				
Mao Chanrithyrouth	Assessment of the Potential for Geological Storage of Carbon Dioxide in Cambodia（カンボジアにおける炭酸ガス地中貯留のポテンシャル評価に関する研究）	松　岡　俊　文	平成26年 9 月24日	
石　塚　師　也	ynthetic Aperture Radar Interferometry Time-series for Surface Displacement Monitoring: Data interpretation and improvement in accuracy（干渉 SAR 時系列解析を用いた地表変動モニタリング：解析結果の解釈および精度の向上）	松　岡　俊　文	平成27年 3 月23日	
山　邉　浩　立	Multiphase Fluid Flow in Porous Media and Its Effect on Seismic Velocity（多孔質媒体中における多相流体流動及び地震波速度へ与える影響に関する研究）	松　岡　俊　文	平成27年 3 月23日	
計測評価工学分野				
御　崎　哲　一	レーザーを用いたトンネル覆工コンクリートの欠陥検出方法に関する研究	朝　倉　俊　弘	平成27年 3 月23日	

氏 名	研 究 論 文 題 目	主 査	取得年月日	備 考
地殻環境工学講座				
田 兵 偉	Geothermal resource assessment in shallow crust of Japan by three-dimensional temperature modeling using satellite imagery and well-logging dataset	小 池 克 明	平成27年３月23日	
呂 磊	Clarification of saline groundwater system in sedimentary rock area by geostatistical analyses of drilling investigation data	小 池 克 明	平成27年３月23日	
資源エネルギープロセス学分野				
窪 田 紘 明	自動車用中空構造部材における高強度化と形状自由度向上に関する研究	宅 田 裕 彦	平成27年３月23日	

博士学位授与者　論文博士

氏 名	研 究 論 文 題 目	主 査	取得年月日	備 考
環境資源システム工学分野				
本 田 博 巳	油ガス田における傾斜油(またはガス)／水接触面の研究	松 岡 俊 文	平成27年３月23日	
高 橋 亨	地盤工学における浅層物理探査データの物理モデルに基づく解釈技術の高度化に関する研究	松 岡 俊 文	平成27年３月23日	
相 澤 隆 生	地盤調査における地震探査の実用化技術に関する研究	松 岡 俊 文	平成27年３月23日	
岡 崎 百合子	高圧液化ガス大規模岩盤貯槽における気密性確保及び評価法に関する研究	松 岡 俊 文	平成27年３月23日	
黒 瀬 浩 公	岩盤空洞の気密性評価のための応力浸透流連成解析手法の適用性に関する研究	松 岡 俊 文	平成27年３月23日	

旧 金 属 系

学部卒業者

氏　　名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
材料設計工学分野		
東　　友 東	無機塩を用いたマグネシウム蓄電池電解質の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
暮 石 有 佑	高配向 Ni ナノワイヤ薄膜を集電体とするリチウム蓄電池用シリコン負極の開発	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
下 川 航 平	マグネシウム蓄電池用スピネル型正極材料の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
前 川 修 也	X 線自由電子レーザーによる多孔性金属錯体の構造ダイナミクス	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
山 口 幸 大	X 線自由電子レーザーコヒーレント回折による GeTe 単結晶薄膜の構造ダイナミクスの可視化	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		
大 谷 祐 基	プロトン伝導セラミック型燃料電池に用いる $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質と La 系カソード材の化学的両立性	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
熊 本 和 宏	新しいチタン製錬に向けたビスマスカソードへのマグネシウムの電解析出	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
法 吉 正 貴	新規混合希土類オキシリン酸塩の合成と物性	千住金属工業㈱
プロセス設計学分野 **（現 物質情報工学分野）**		
秋 庭　　州	ポータブル偏光 X 線	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
石 川　　崇	構造積分の磁性統計への応用	東京三菱 UFJ 銀行
井 上 雅 博	結晶の配位空間上の微視的状態密度	京都大学物理工学科（学部在籍）
今 西 良 太	X 線による凝固核生成	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
藤 原 吉 宏	多層薄膜の簡易分析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
マイクロ材料学分野 **（現 ナノ構造学分野）**		
宇野木　　諒	ボルト用鋼の水素環境下での塑性変形に伴う格子欠陥の形成挙動の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
岡 崎 秀 祐	陽電子寿命法による鉄道レールの損傷評価	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
柳 川 翔 平	In-Zn 合金を溶媒に用いた Zn_3P_2 の結晶成長と物性制御	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
山 口 龍 太	めっき膜を前駆体とした $ZnSnP_2$ 薄膜の組織制御	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
NG KOK LONG	陽電子消滅法によるオーステナイト系耐熱鋼 SUS347H のクリープ損傷評価	東京大学工学研究科（修士課程進学）

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
先端材料物性学分野		
河 村 麻莉乃	柱面劈開を行なった LPSO 相の STM 観察	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
北 村 裕 樹	原子サイズ Zn 接点に見られる異常伸長現象の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
鎮 目 邦 彦	2 探針対向型 STM によるグラフェン膜の観察	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
藤 田 尚 也	Mg の Icosahedral ナノワイヤーの形成初期過程	東京大学大学院工学系研究科（修士課程進学）
量子材料学分野		
木 村 知 紀	IV 族カルコゲナイドの光吸収特性の理論的検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
古 村 尭 大	新規スズ・モリブデン複合酸化物の合成	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
原 田 航	3 次元アトムプローブ法による窒化ケイ素セラミックス粒界の解析	
村 田 憲 治	機械学習に基づいた物性予測のための結晶構造記述子の検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
村 田 信	LISICON 系固体電解質への高エントロピー合成化効果	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		
小 島 舜 介	Ir 単結晶の塑性変形機構	東京大学大学院工学系研究科（修士課程進学）
津 江 晃史郎	$LaNi_5$ の水素化に伴う転位-水素相互作用の APT 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）
丸 山 拓 仁	Mo_5SiB_2 単結晶のマイクロピラー圧縮変形	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
桃 野 将 伍	Mg-TM-RE 系 LPSO 相の変形モード解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
藤 本 修	CrMnFeCoNi 高エントロピー合金単結晶のマイクロピラー圧縮変形	三井住友信託銀行㈱
構造物性学分野		
井 上 悠 太	超微細粒純チタンの力学特性におよぼす不純物濃度の影響	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
佐 治 奈萌子	Fe-Ni 合金マルテンサイトの形態および内部微視組織におよぼす水素の影響	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
米 村 天 志	低炭素マルテンサイト鋼の水素脆性破壊挙動におよぼす不純物元素 P の影響	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
林 杉	中炭素鋼における動的フェライト変態挙動のその場中性子回折による解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
先端材料機能学分野		
浅 井 拓 登	高温圧縮加工された単結晶シリコンの再結晶挙動	讀賣テレビ放送㈱
井 上 亮 輔	Al-Si-Sr 合金の凝固パスと共晶 Si の微細化の関係	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
宮 園 尚	$Mg_{85}Y_9Zn_6$ 合金の規則構造の形成過程の散乱・分光からのアプローチ	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
東 野 行 広	マイクロビーム小角散乱法による組成傾斜試料におけるナノ析出物分布の評価	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
山 下 祥 平	時間分解 X 線イマージングを利用した Ni 基超合金デンドライトの透過率評価	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
磁性物理学分野		
北川晴樹	ストレインゲージ法による MAX 相化合物 Cr_2AlC の熱膨張測定	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
曽我正寛	クラスター硫化物 AV_4S_8 の化学輸送法による単結晶育成	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
中岡佑生	温度差ゆらぎ測定による逆スピンゼーベック効果観測の試み	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
平重憲治	酸素雰囲気制御下での LaCo 置換型 Sr フェライト単結晶育成	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
真多一嘉	複金属窒化物遍歴電子磁性体のアンモニア窒化法による合成及び物性	東北大学医学部
材質制御学分野		
梅田嵩久	非水溶媒からの電析 Co の結晶形	東京大学大学院工学系研究科（修士課程進学）
竹岡駿	ヒドロニウムイオン包摂クラウンエーテルをカチオン種とする新しいイオン液体	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
万ノ友哉	隙間での鉄の酸化溶解挙動と電流振動波形の関係	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
八十嶋珠仁	グライム浴からの希土類の電析	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		
大西淳平	マイクロパターン化アミノ基終端表面への酸化グラフェンの固定化	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
小野恵三	ビニルフェロセン SAM の電気化学応答に対する電解質依存性	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
神澤大基	COP 表面への環状シロキサン重合膜の形成 ―基板表面処理条件の検討―	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
田飼伸匡	液中 AFM 用 Si 探針の化学修飾	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
樂満啓亮	高真空環境でのグラフェンに対する VUV 光照射の影響	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
エネルギー社会工学分野		
今井崇	β-リン酸カルシウムと炭酸リチウムのメカニカル粉末の塩化アンモニウム水溶液へのリン溶出量	㈱日立製作所
谷一慶亮	Al_2O_3 と MgO のメカニカルミリングによるスピネル合成と物性評価	横浜国立大学（修士課程進学）
大澤貴弘	Ir をドープした $CaTiO_3$ の光触媒特性	京都大学大学院（修士課程進学）
山下正峻	Cu_2O 粉末によるメチルオレンジ色素の吸着に及ぼすミリング・熱処理の影響	京都大学大学院（修士課程進学）
安河内大祐	ZnS 結晶構造が光触媒活性に及ぼす影響	京都大学大学院（修士課程進学）
小川尊史	$Ca_3(PO_4)_2$ と Na_2CO_3 の反応に及ぼす CO_2 分圧の影響	ヤマハ発動機㈱

氏名	研究論文題目	就職先
材料プロセス科学分野		
眞方篤史	水溶液からの Ni-Al 合金電析	東京大学大学院（修士課程進学）
宇井賢	フローリアクターを用いた液相析出法による $PbTiO_3$ 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）
河合俊和	ミスト CVD 法を用いた Cu_2O 薄膜の作製と太陽電池への応用	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
形部聖	有機溶媒における塩化アルミニウムの溶存状態の分子動力学シミュレーション	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
嵜村麻子	ジメチルスルホン浴からの Al 電析に及ぼす複数の添加剤の同時添加の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
東野昭太	W_6Cl_{12} をイオン源とする浴からのタングステン電析	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
プロセス熱化学分野		
坂本祐作	CaO-FeO 系スラグ中の FeO 活量に及ぼす Nepheline syenite 鉱石添加の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
玉嶋愛美	CaF_2 代替材料としての天然鉱石 Nepheline syenite の熱力学的特性　～CaO 溶解挙動と塩基度に及ぼす影響～	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
中村勇樹	$CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5$ 系低塩基度脱リンスラグにおける相平衡と P_2O_5 活量	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
西岡寛広	間欠回転磁場下における希土類系高温超電導物質の配向挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
藤原克真	低塩基度脱リンスラグの相平衡に及ぼす耐火物成分 MgO, Al_2O_3 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）
松儀亮太	低塩基度脱リンスラグの熱化学的特性　～Fe_xO, P_2O_5 活量同時測定～	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		
有馬博紀	貴金属電極を用いたリチウム空気電池の研究	㈱UACJ
岡本紳哉	金属複合酸化物を用いた Mg 蓄電池正極の研究	住友電気工業㈱
境田真志	Li 過剰系正極の構造的知見に基づく蓄電池反応機構の解明	パナソニック㈱
中村亮介	シェブレル型マグネシウム蓄電池正極の高電位発現機構	新日鐵住金㈱
楠本隆雄	オリビン型 $LiFePO_4$ 正極の脱リチウム過程の計算機シミュレーション	
表面処理工学分野		
橋本大輝	含鉄廃棄物と希酸による新規水素製造プロセス構築に向けた基礎的研究	数研出版㈱
高橋耕大	リン酸溶液からの析出法による LaP_3O_9 薄膜電解質の作製及び新規リン酸塩系電極材料の探索	㈱ノリタケカンパニーリミテド
土橋一輝	チタンの新製錬法の確立に向けた Bi-Ti 合金からの蒸留精製による粉末チタンの作製	三井金属鉱業㈱

氏　　名	研　究　論　文　題　目	就　職　先
プロセス設計学分野 **（現 物質情報工学分野）**		
大　谷　一　誓	小型電子顕微鏡の開発	三菱電機㈱
竹　内　一　仁	格子の統計情報に基づく自由エネルギーの新表式の開発	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
マイクロ材料学分野 **（現 ナノ構造学分野）**		
勝　部　涼　司	Zn_3P_2 のバルク結晶成長と新奇固溶体形成	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
棱　野　日香理	オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の疲労挙動と格子欠陥	新日鐵住金㈱
武　藤　康　正	水素添加 SUS410 鋼の引張過程における転位および空孔クラスタ挙動の評価	山陽特殊製鋼㈱
先端材料物性学分野		
石　野　裕　士	Y および La の単原子コンダクタンス	JX 日鉱日石金属㈱
村　山　　聡	Au 単原子接点の交流破断電圧	㈱シマノ
山　本　大　輔	貴金属表面に形成される炭素ナノ構造の解明	㈱ブリヂストン
量子材料学分野		
小　河　祐　介	PLD 法による Sn(II) 複合酸化物薄膜の作製	㈱村田製作所
中　島　崇　成	HCP 金属における γ-surface の第一原理計算	日本ガイシ㈱
藤　田　達　也	第一原理計算による中間バンド型太陽電池光吸収層材料の探索	新日鐵住金㈱
結晶物性工学分野		
石　田　裕　基	$L1_2$ 型金属間化合物 Ir_3Nb における特異な降伏応力の温度依存性	トヨタ自動車㈱
永　井　海　人	Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の結晶構造の組成依存性	日新製鋼㈱
中　塚　怜　志	遷移金属ダイシリサイド単結晶のマイクロピラー圧縮変形	三菱重工業㈱
松　本　淳　史	六方晶系に属する金属および金属間化合物単結晶のマイクロピラー圧縮変形	DOWA ホールディングス㈱
構造物性学分野		
長　榮　忠　成	巨大ひずみ加工された Al-Ag および Al-Cu 合金の時効挙動と力学特性	㈱NTTドコモ
松　本　晃　英	Fe-Ni 合金における変形誘起マルテンサイトの組織形態とバリアント選択則	JFEスチール㈱
山　﨑　慎太郎	2Mn-0.1C 鋼の動的フェライト変態挙動	㈱神戸製鋼所
先端材料機能学分野		
橋　本　　歩	磁気異方性を利用した Mn 添加 β-$FeSi_2$ の 3 軸配向組織の形成	関西電力㈱
柳　井　森　吾	その場観察による金属合金の固液共存体の変形挙動の解析と変形機構	トヨタ自動車㈱

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
磁性物理学分野		
妹 尾 岳 彦	交流磁場勾配法を用いた逆スピンゼーベック効果測定	日立金属㈱
高 尾 健 太	永久磁石材料の微視的評価に向けた広帯域周波数自動掃引 NMR システムの開発	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
松 岡 駿 介	長距離相互作用イジングスピングラスにおける平均場描像の妥当性	㈱IHI
材質制御学分野		
石 川 大 祐	エーテル配位型超酸化物イオン液体の探索	トヨタ自動車㈱
姜 唯 宇	イオン液体―グライム混合系における金属 Mg の電気化学	旭硝子㈱
関 勇 佑	水溶液からの電析 Cu_2O 薄膜の配向性とその発現機構	三菱マテリアル㈱
機能構築学分野		
大 西 恭 平	環状シロキサン重合膜被覆による合成樹脂の耐有機溶剤性向上	三菱日立パワーシステムズ㈱
杉 浦 慎太郎	フェロセニルポリエチレングリコール―シリコン接合界面の電子移動特性	ジーエスユアサ㈱
屠 宇 迪	酸化グラフェンの VUV 光還元	京都大学大学院工学研究科（博士課程進学）
薬王寺 重 成	真空紫外光改質シクロオレフィンポリマーの表面官能基解析	川崎重工業㈱
エネルギー社会工学分野		
服 部 洋 輔	燃料電池自動車による地震時停電被害の軽減	
秋 津 裕	日本の中学生のエネルギー・リテラシー調査	京都大学大学院（博士課程進学）
三 谷 明	中古携帯電話端末購買における消費者行動調査	
量子エネルギープロセス分野		
金 應 旻	有機―無機ハイブリッド太陽電池用 Ag-In-Zn-S 系ナノ構造体の作製	日産自動車㈱
早 川 祐 司	電界紡糸法を用いたチタン酸リチウム/カーボン混合ナノファイバーの作製	三菱電機㈱
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アルミニウム電析に及ぼす雰囲気の影響	JX 日鉱日石金属㈱
楢 原 直 人	水溶液プロセスによる微細な三次元周期多孔構造をもつエピタキシャル ZnO 膜の作製	㈱NTTデータ
藤 井 久 史	低融点溶媒を用いた Al-W 合金電析	信越化学工業㈱
山 田 博 文	水溶液プロセスによる Nb および W ドープ TiO_2 薄膜の作製	パナソニック㈱
酒 巻 聡	水溶液プロセスによる As または P 添加 ZnO 膜の作製	日亜化学工業㈱

氏　名	研究論文題目	就職先
プロセス熱化学分野		
齋藤太平	ガス-スラグ-メタル平衡法を用いた Ca_2SiO_4-$Ca_3P_2O_8$ 固溶体中の P_2O_5 活量測定	新日鐵住金㈱
塩見燿平	固体電解質を用いた高温 CO_2 電解における Pt および Fe 電極の構造変化と電解効率の関係	西日本旅客鉄道㈱
福崎有沙	包接化合物 $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$ の熱化学的安定性と塩素置換反応	経済産業省
エネルギー応用基礎学分野		
青木翔太	電子ビーム蒸着 MgB_2 膜の臨界電流特性に与える C, Ni, Fe 添加およびアニール効果	トヨタ自動車㈱
内間貴之	{110} <001> 集合組織 Fe を基材とした $YBa_2Cu_3O_y$ 線材における中間層構造の開発	㈱エヌ・ティ・ティ・データ
中　順平	Fe を基材とした $YBa_2Cu_3O_y$ 超伝導線材の高臨界電流密度化	日本ガイシ㈱
松浦　瞬	磁場中コロイドプロセスによる高次配向性希土類系高温超伝導体の作製	㈱IHI

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		
河口智也	Development of x-ray spectroscopy coupling with resonant scattering -toward applications of practical materials-	京都大学産官学連携本部・特定助教
表面処理工学分野		
大西崇之	（単位認定退学）	京都大学大学院工学研究科
白山　栄	湿式製錬におけるニッケルとコバルトの新しい相互分離法	東京大学大学院工学系研究科
量子材料学分野		
片山翔太	Electronic structures and optical properties of Sn(II) ternary oxides	北海道大学電子科学研究所
設樂一希	Oxide ionic conduction in Bi_2O_3 and its solid solutions	京都大学構造材料元素戦略研究拠点
構造物性学分野		
陳　帥	Transformation-Induced Plasticity and Deformation-Induced Martensitic Transformation of Ultrafine-Grained Metastable Austenite in Fe-Ni-C Alloy	宝鋼集団有限公司
趙　立佳	Dynamic Ferrite Transformation Behavior in 10Ni-0.1C Steel during Thermo-Mechanically Controlled Process	Colorado School of Mines
先端材料機能学分野		
森田周吾	金属合金における固液共存体の変形による偏析形成とモデル化	JFEスチール㈱
磁性物理学分野		
Liu Zhongsheng	Magnetic MAX phases: Itinerant electron magnetism of pure and Mn-doped Cr-based MAX phases	京都大学大学院工学研究科特定研究員

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
材料プロセス科学分野		
宋 徳 鉉	Studies of synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 films with various morphologies（多様な構造の TiO_2 膜の作製および光触媒特性に関する研究）	

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 口 智 也	Development of x-ray spectroscopy coupling with resonant scattering -toward applications of practical materials-	松 原 英一郎	平成27年３月23日	
表面処理工学分野				
白 山 栄	湿式製錬におけるニッケルとコバルトの新しい相互分離法	宇 田 哲 也	平成27年３月23日	
量子材料学分野				
片 山 翔 太	Electronic structures and optical properties of Sn(II) ternary oxides	田 中 功	平成27年３月23日	
設 樂 一 希	Oxide ionic conduction in Bi_2O_3 and its solid solutions	田 中 功	平成27年３月23日	
構造物性学分野				
陳 帥	Transformation-Induced Plasticity and Deformation-Induced Martensitic Transformation of Ultrafine-Grained Metastable Austenite in Fe-Ni-C Alloy（超微細粒組織を有する Fe-Ni-C 準安定オーステナイト合金の変態誘起塑性とマルテンサイト変態に関する研究）	辻 伸 泰	平成27年３月23日	
趙 立 佳	Dynamic Ferrite Transformation Behavior in 10Ni-0.1C Steel during Thermo-Mechanically Controlled Process（10Ni-0.1C 鋼の加工熱処理中に生じる動的相変態に関する研究）	辻 伸 泰	平成27年３月23日	
先端材料機能学分野				
森 田 周 吾	金属合金における固液共存体の変形による偏析形成とモデル化	安 田 秀 幸	平成27年３月23日	
磁性物理学分野				
Liu Zhongsheng	Magnetic MAX phases: Itinerant electron magnetism of pure and Mn-doped Cr-based MAX phases	中 村 裕 之	平成27年３月23日	
エネルギー社会工学分野				
Samia Tabassum	Investigation and improvement of environmental stability of Al-doped ZnO transparent electrode	石 原 慶 一	平成27年１月23日	
Jorge Esteban Gomez Paredes	Labour Footprint: A framework to assess the use of socially undesirable labour in a complex economy	石 原 慶 一	平成27年３月23日	
材料プロセス科学分野				
宋 徳 鉉	Studies of synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 films with various morphologies（多様な構造の TiO_2 膜の作製および光触媒特性に関する研究）	平 藤 哲 司	平成26年９月24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，寄付金その他の収入により支弁する．

【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 2014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
				プロセス熱化学分野
				エネルギー応用基礎学分野
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
		エネルギー応用科学専攻		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
				エネルギー応用基礎学分野
		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

（2014年７月14日改正）

1．正会員は，年間3,000円の会費を納入する．

2．上記細則１．は平成27年度から適用し，平成26年度の会費は，2,000円とする．

3．学生会員は，学部在学中に5,000円の会費を納入する．

4．上記細則３．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．

5．１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７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26年５月27日	泉田　春樹	昭23・冶
平成26年８月15日	堀　　八郎	昭19・鉱
平成25年11月２日	木宮　章吾	昭45・冶
平成26年６月30日	西原　　守	昭20・冶
	竹田　睦夫	昭21・冶
平成25年	野間　哲郎	昭43・冶
平成25年５月10日	宮井　　卓	昭19・冶
	井上　　規	昭31・鉱
平成26年９月６日	平野　　坦	昭24・冶
平成27年１月４日	増田　　勝	昭47・金
平成27年４月11日	松井　　啓	昭25・冶
平成26年５月31日	森谷　孝夫	昭19・鉱
平成26年８月	星野　義夫	昭34・冶
平成26年９月11日	笹栗　弘喬	昭28・鉱
平成26年10月16日	中永　久光	昭27・鉱
平成27年１月23日	関　　近文	昭29・鉱新制
平成27年３月	上原　弘毅	昭16（12）
平成27年３月	佐藤　健吉	昭37・冶
平成25年11月17日	奥谷　吉正	昭34・鉱
平成27年２月17日	山村　和男	昭26・鉱
平成27年２月22日	酒井　利一	昭24・冶
平成23年10月３日	今原　堅次	元教官
平成25年９月	牧　幸三郎	昭25・冶
平成27年４月25日	清水　郁夫	昭28・鉱
	中川　寛志	昭48・金
平成21年11月	加藤　　宏	昭32・冶
平成27年４月21日	岡田　　明	昭23・冶
平成26年５月	川島　　禮	昭28・冶旧制
平成26年６月６日	植田　正明	昭28・冶新制
平成27年６月２日	上田　依孝	昭47・金
平成27年９月23日	太田　　毅	昭25・冶

教　室　報　告

教員人事

＜旧資源系＞

平成27年３月31日　松岡　俊文　教授　定年退職
平成27年６月30日　水戸　義忠　准教授　辞職

＜旧金属系＞

平成27年２月28日　今宿　　晋　助教　転出　東北大学金属材料研究所へ
平成27年３月31日　大場　史康　准教授　転出　東京工業大学応用セラミックス研究所へ

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にしております．

○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，間に合われ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 27 年 度 水 曜 会 誌 編 集 委 員

委員長　杉 村 博 之
幹　事　三 宅 正 男（会誌）　塚 田 和 彦（広告）
委　員　堀 井　滋　奥 田 浩 司　宅 田 裕 彦
学外委員　上 島 良 之　岡 田　智　大 場 史 康
松 井 雅 樹　中 上 晋 志　久 保 雅 寛

平成27年10月25日　印刷　平成27年10月31日　発行
編集兼発行者　石 原 慶 一
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

October 2015

CODEN : SUIYAA
Vol. XXIV, No. 8

Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL
ASSOCIATION
KYOTO

CONTENTS

Retirement Memorial Lectures

History of Oil Exploration and Geophysical Exploration ····· Toshifumi MATSUOKA ····· 927

Memorial Lecture in the Annual Meeting of Suiyokwai

Present Situation in Research and Development of
High-quality Si Ingots for Solar Cells ····· Kazuo NAKAJIMA ····· 939

Special Exhibition of Kyoto University Museum,
"Masterpieces of Kyoto University Mineral Collection":
Introduction to the "Hiki Mineral Collection" ····· Norimasa SHIMOBAYASHI ····· 949

Forum

Visiting Edinburgh ····· Atsushi KITADA ····· 961

Are You Serious for the Development of Beyond Li-ion Batteries? ····· Masaki MATSUI ····· 965

Current Studies in Laboratories ····· 970

Suiyokwai Information ····· 995

Letter to Editor ····· 1011

Regulations ····· 1025

Kyoto University

Japan