

東北大学
レアメタル・グリーンイノベーション
研究開発センター (RaMGI)
令和4年度成果報告書



はじめに

東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター長
工学研究科 教授 成島尚之
(2023年4月着任)

東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター (RaMGI) は、資源とエネルギーの安定的な確保と有効活用を目的とする研究開発拠点として、2014年1月に設置されました。活動の枠組みとしては、I. 一次資源の確保、II. レアメタルの使用量低減・代替材料開発、III. クリーンエネルギー関連デバイス・システムの開発、IV. 未回収レアメタルの再生という4部門の研究領域の密接な連携を図りつつ、資源のサプライチェーンの確立と、次世代を担う我が国の若手研究者・技術者の教育・育成をめざして省エネルギー・低炭素社会の実現に資することを目指しています。これらの研究を推進する施設として、仙台市営地下鉄東西線「青葉山駅」に隣接した場所に「レアメタル総合棟」が、また、片平地区には「レアメタル含有放射性物質取扱研究施設」があり、レアメタル総合棟の1階～3階は学内・共通フロア、4、5階は企業フロアとして利用され、多くの企業に入居して頂き、東北大学の構成員とともに活発な研究活動を進めて頂いております。

東北大学では2023年4月1日から「新型コロナウイルス感染拡大防止のための東北大学の行動指針(BCP)」がレベル1から0に引き下げられました。ここ数年、2020年から始まった新型コロナウイルス感染症の拡大やウクライナ情勢などにより、グローバルサプライチェーンや資源・エネルギー問題を身近なこととして考えさせられました。ポストコロナ時代には、材料の原料となる資源の安定的な確保や効率的な利用、製品からの原料・素材・資源のリサイクル、エネルギーの効率的な活用など資源循環やサプライチェーンを考えた総合的な技術の開発が強く望まれることになるでしょう。さらに、国連が2016年～2030年の15年間で達成するために掲げた目標、SDGs「Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標)」の観点からも、このような技術の開発が注目されてきています。目覚ましい発展を遂げる航空・宇宙開発技術、ハイブリッド自動車または電気自動車に代表される自動車技術、産業用ロボット・介護用ロボットに代表されるロボット技術、携帯電話・液晶パネル・高性能モータなどの電気・電子技術、バイオ・電池などの化学関連技術、さらにはこれらを支える構造物を司る建築・土木技術なども資源、エネルギー、SDGsと関係します。今後、本研究開発センターの果たすべき役割は、益々大きくなるものと思われまます。

ここに「東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター (RaMGI) 令和4(2022)年度成果報告書」をお届けいたします。本研究開発センターが恵まれた研究環境で成果を発信できるのも、多大なるご尽力とご協力頂いている関係各位のおかげであることは言うまでもありません。改めて感謝申し上げます。加えまして、お忙しいところ本成果報告書作成にご協力頂いた各プロジェクトの皆様にも厚く御礼申し上げます。

本研究開発センターは、産学官の密接な連携のもと、世界をリードする研究を加速させて資源循環に係る総合的な研究開発拠点として、国や地域の期待に応えるとともに、我が国の学術、産業、経済、文化の発展に大きく貢献できるよう、努力して参る所存です。

今後ともご指導、ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

目 次

放射性物質を含む廃棄物の処理・処分プロセスに関する研究	1
(教授 桐島 陽)	
省資源・省エネルギー型レアメタル精製・再生プロセスの開発	6
(教授 成島 尚之)	
高機能触媒開発によるレアメタル使用量低減	21
(教授 富重 圭一)	
レアメタル問題対応クリーンエネルギー材料の開発	26
(教授 杉本 諭)	
レアメタル問題対応高強度・耐熱構造材料の開発	44
(教授 貝沼 亮介)	
グリーンイノベーション研究のための革新的成膜技術の応用	59
(教授 小川 和洋)	
レアアース/レアメタルフリー化に資する窒化鉄ナノ粒子材料の開発	69
(教授 齊藤 伸)	
省・脱希土類磁石モータの開発	76
(教授 中村 健二)	
次世代ロボット移動体研究開発プロジェクト	84
(教授 吉田 和哉)	
省ヘリウム、省電力の室温動作高感度磁気センサの開発	94
(教授 安藤 康夫)	
リチウム化合物溶液を用いた高効率空調システムの開発.....	100
(准教授 小林 光)	
レアメタル回収後残渣の有効利用技術の開発.....	104
(教授 久田 真)	
革新的な廃水・廃棄物の処理・資源回収システムに関する開発研究	109
(教授 李 玉友)	
有機物-レアメタル混合廃棄物からの有価資源および レアメタルの同時回収と実証装置開発	118
(教授 渡邊 賢)	
脱炭素化社会に貢献する集積化パワーエレクトロニクス技術の確立	136
(教授 高橋 良和)	
スピントロニクス素子の高信頼性及び集積性・省電力性の向上と、 スピントロニクス不揮発集積回路による飛躍的低消費電力化の実現	140
(教授 遠藤 哲郎)	

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	放射性物質を含む廃棄物の処理・処分プロセスに関する研究			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	多元物質科学研究所・金属資源プロセス研究センター・ エネルギー資源プロセス研究分野・教授 桐島 陽			
3 連絡先 TEL / E-mail	〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 022-217-5143 / kiri@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 29 年 4 月 1 日 ～ 令和 5 年 3 月 31 日 (6 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に ○を付す)	I ○	II	III	IV
	一次資源の確保	使用量低減・ 代替材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	放射性レアメタル			
7 研究組織	東北大学多元物質科学研究所 助教・秋山大輔			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

米国スリーマイル島原発 (TMI) の冷却材喪失事故 (LOCA) や旧ソ連チェルノブイリ原発の原子炉爆発事故と異なり、福島第一原子力発電所 (1F) 事故は大地震による原子炉停止後に津波による全電源喪失と LOCA が発生、炉心が高温状態になり、燃料-被覆管および被覆管-冷却水の反応進展とともに、溶融したと考えられている。1F の廃止措置においては、世界でも経験の無い燃料デブリの取出しに注目が集まるが、デブリ取出し後に直面する処分を見据えた処理の具体的な立案・計画はまだ無い。ワンスルー方式を採る国でなされている使用済燃料 (SF) の直接処分に係る最新の安全研究 (例えば欧州原子力共同体の FIRST-Nuclides プロジェクト) では、高燃焼度 BWR 実燃料の固相状態や水への溶出挙動に関する研究が進むなど、着実に知見を蓄積している。しかし、1F で発生した燃料デブリはウラン酸化物とジルカロイ被覆管やコンクリート、金属構造材等の高温接触により、デブリが形成されたと考えられ、諸外国の SF 研究事例を直接は適用できない。来るべき 1F デブリ最終処分に向けて、新たな科学的知見の取得と新しい概念に基づく処理・処分法の研究・開発は不可欠であるとともに、国の廃炉対策として喫緊の課題である。1F の未知のデブリの処理については、乾式法等の既存技術の適応が考えられているが、対象がシビアアクシデントで発生したデブリである以上、大規模かつ恒久的な処理プラントを建設して処理することは現実性、科学的合理性に乏しいと言わざるを得ず、必要最低限の処理で効果的な方法を探るべきである。そのため研究チームの知識と経験を統合し、処理による固性状変化と処分時の廃棄体健全性確認の両面から、デブリに取り組む必要がある。具体的には、(a) 1F の模擬デブリの調製および固相の性状評価 → (b1) アクチノイド等の核種溶出挙動評価 → (c) 安定化剤添加によるデブリの安定化処理および性状評価 → (b2) 溶出率の低減効果の確認により、(d) デブリの最終処分に向け最適化されたシンプルな処理法を提案する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

放射性物質および同含有物質を扱う場合には、汚染防止や被ばく防止の観点から、管理区域内において、放射線障害防止法や原子炉等規制法に遵守し、研究を進める必要がある。また、多元研 RI 使用施設には、Ge 半導体による γ 線測定システムの他に、Si 半導体による α 線測定システムも確立されており、鉱石中の放射性物質について、放射能測定には不可欠であるとともに、試料中の放射能量の正確な評価が行える。さらに、化学処理等により、放射性物質とくに、ウランのような核燃料物質の濃集が進行し、高純度化が図られる恐れがある。核燃料物質に関しては、多元研 RI 施設では、「鉱石中のウラン及びトリウムの処理に関する研究」や「核燃料廃棄物の処理・処分に関する研究」の許可を得ており、核燃料物質の分離・製造等に関わる法規制への対応においても同施設の利用が不可欠である。

2.3 波及効果について

本プロジェクトの推進により、今後の福島第一原子力発電所の廃止措置の中で最難関課題と考えられている燃料デブリの安全な取り出しと、その後の安定的な保管に必要な基盤情報を提供する。

2.4 産学連携について

基礎研究による成果をもとに、放射性物質を含む廃棄物の処理・処分プロセスに関して他の研究プロジェクトへ応募し、産学官共同研究推進へ寄与したいと考えている。

3 研究成果

「 UO_2 -Fe 系模擬燃料デブリの合成」(担当：桐島 陽)

【緒言】

2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所において冷却材損失事故が発生し、燃料デブリが形成された。溶融が広範囲にわたることで炉心の様々な成分と反応した燃料デブリが生成され、生成時の雰囲気および温度によりその性状が複雑化していると考えられる。しかし現在、原子炉建屋内の放射線量が非常に高く、人の立ち入り調査による燃料デブリの性状把握はできていない。そこで 2019 年度および 2020 年度は、溶融燃料と圧力容器との接触により生成し得る燃料デブリに着目し、 UO_2 -Fe 間の高温相互作用を調査した。この結果、一部の Fe と U が複合酸化物を形成し得ることが分かった。圧力容器の内側には強度を上げるためにステンレス鋼 (SUS) が貼り付けられているため、先ず溶融燃料とこの SUS が反応すると考えられる。そこで、2021 年度は、SUS 中に Fe に次いで含有量の多い Cr に着目し、 UO_2 -Cr 間の高温相互作用について検討を行った。その結果、 1200°C という加熱条件においては、酸化雰囲気の際に U と Cr の相互作用が進行し、複合酸化物 UCrO_4 が生成することが分かった。本年度はより高温の 1600°C の加熱条件で UO_2 -Cr 系の模擬デブリを合成し、この系のデブリが加熱処理条件や浸漬条件により安定性がどのように変化し、核種溶出に影響を与えるのかを検討した。

【成果】

試料は、燃料成分として UO_2 を、反応成分として金属 Cr を用い、 UO_2 -Cr 成分系模擬燃料デブリの合成を行い、その後、キャラクタリゼーションおよび浸漬実験を行った。

模擬デブリ合成では、混合後の物質質量比が 1 : 1 になるよう秤量し、これを粉碎混合後、雰囲気を 2% 酸素雰囲気または純 Ar 雰囲気に保った反応管内にセットした。反応管を外側から電気炉により 1600°C で 1 時間加熱し、高温加熱処理とした。合成後の模擬デブリを粉末 X 線回折 (XRD) にて分析し、生成相の同定を行った。その後、合成した模擬デブリを純水および海水に最長 17 週間浸漬した。浸漬後の試料を同様に XRD にて分析す

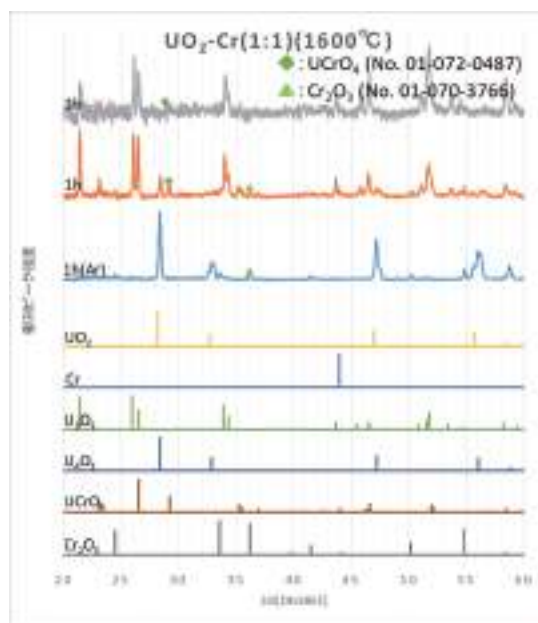


図1 UO_2 -Cr (1 : 1) 試料の 1600°C での加熱処理後の XRD パターン比較 (条件 : $1600^\circ\text{C}/\text{Ar}$ -2vol. % O_2 /1 時間 (グレー), 3 時間 (オレンジ) 加熱, および $1600^\circ\text{C}/\text{Ar}$ /1 時間 (水色) 加熱)

ることにより、浸漬による模擬デブリの相関係の変化の有無を探った。

UO₂-Cr (1:1) 試料の 1600°C 加熱処理後の XRD パターンを図 1 に示す。図では関連する化合物の標準的な XRD パターンを ICSD データベースより選択して比較した。ここから、Ar 雰囲気下においても既に Cr₂O₃ への酸化が見られ、酸化雰囲気下における 1 時間加熱では U₃O₈ および UCrO₄ への酸化が見られる。3 時間加熱では U₃O₈ へ完全に酸化され、Cr 成分は UCrO₄ のみ確認できる。酸化雰囲気下において、3 時間加熱では Cr 成分は UCrO₄ のみ見られることから、Cr は UO₂ と共存し十分に酸化されると UCrO₄ になると言え、UCrO₄ は Cr₂O₃ の生成を経由し生成され则认为られる。これらの模擬デブリを純水および海水に浸漬し、4 週および 17 週経過後に取り出し、真空乾燥した後に XRD 測定を行い、浸漬前後での化学変化の有無を調べた。その結果、Ar 雰囲気下で合成した模擬デブリおよび 2% O₂ 雰囲気下で合成した模擬デブリともに、純水・海水浸漬後に U₄O₉ や U₃O₈ といった主要ウラン酸化物相の相対ピーク強度が減少した。相対的に UCrO₄ のピーク強度が増加した。ここから、水との接触によりわずかに結晶性が失われただけでなく、浸漬により UO₂²⁺ がわずかに溶出し純水中で UO₂ (OH)₂ および UO₃・2H₂O 等の加水分解化学種を形成したと考えられる。純水浸漬後の溶液の pH は 4.08 から 6.18 程度と酸性方向にシフトしており、ここからもウランの加水分解反応の進行が示唆される。

以上の結果から、UCrO₄ は Cr が Cr₂O₃ に十分酸化された後に U 相と反応することにより生成されると言える。さらに先行研究で検討した UO₂-Fe (1:1) 試料に比べ化合物がより低温の 1200°C から生成が始まっている。これは UCrO₄ を生成するのに必要な Cr₂O₃ が、UFeO₄ を生成するのに必要な Fe₂O₃ よりも低い温度で生成できるためであると解釈できる。また、これらの模擬デブリが水に接触した場合、デブリ内のウランの加水分解反応が一部進行することが分かった。

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

トリウム、プルトニウムおよび MA の化学

佐藤修彰、桐島 陽、渡邊雅之、佐々木隆之、上原章寛、武田志乃、北辻章浩、音部治幹、小林大志、東北大学出版会 2022 年 4 月 (ISBN: 9784861633706)

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Akira Kirishima, Daisuke Akiyama, Yuta Kumagai, Ryoji Kusaka, Masami Nakada, Masayuki Watanabe, Takayuki Sasaki, Nobuaki Sato	東北大, JAEA, 京大	Structure, Stability, and Actinide Leaching of Simulated Nuclear Fuel Debris Synthesized from UO ₂ , Zr, and Stainless-Steel	10.1016/j.jnucmat. 2022.153842	Journal of Nuclear Materials 567 153842	有	2022
2	Daisuke Akiyama, Ryoji Kusaka, Yuta Kumagai, Masami Nakada, Masayuki Watanabe, Yoshihiro Okamoto, Takayuki Nagai, Nobuaki Sato, Akira Kirishima	東北大, JAEA	Study on the relation between the crystal structure and thermal stability of FeUO ₄ and CrUO ₄	10.1016/j. jnucmat. 2022. 153847	Journal of Nuclear Materials 568 153847	有	2022

3	Yuta Kumagai, Ryoji Kusaka, Masami Nakada, Masayuki Watanabe, Daisuke Akiyama, Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Takayuki Sasaki	JAEA, 東北大, 京大	Uranium dissolution and uranyl peroxide formation by immersion of simulated fuel debris in aqueous H ₂ O ₂ solution	10.1080/00223131. 2021. 2023055	Journal of Nuclear Science and Technology 59 (8) 961-971	有	2022
4	Ryoji Kusaka, Yuta Kumagai, Masayuki Watanabe, Takayuki Sasaki, Daisuke Akiyama, Nobuaki Sato, Akira Kirishima	JAEA, 京大, 東北大	Raman identification and characterization of chemical components included in simulated nuclear fuel debris synthesized from uranium, stainless steel, and zirconium	10.1080/00223131. 2022. 2128460	Journal of Nuclear Science and Technology 1-11	有	2022
5	Daisuke Akiyama, Charles Duhamel, Akira Kirishima	東北大	Immobilization of Radioactive Waste by an Aluminum Silicate Matrix Formed from Fly Ash or Bentonite	10.1016/j. jnucmat. 2022. 154151	Journal of Nuclear Materials 574 154151	有	2022
6	Ryutaro Tonna, Takayuki Sasaki, Yuji Kodama, Taishi Kobayashi, Daisuke Akiyama, Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Yuta Kumagai, Ryoji Kusaka, Masayuki Watanabe	京大, 東北大, JAEA	Phase analysis of simulated nuclear fuel debris synthesized using UO ₂ , Zr, and stainless steel and leaching behavior of the fission products and matrix elements	10.1016/j.net. 2022. 12.017	Nuclear Engineering and Technology	有	2022
7	Takumi Yomogida, Daisuke Akiyama, Kazuki Ouchi, Yuta Kumagai, Kotaro Higashi, Yoshihiro Kitatsuji, Akira Kirishima, Naomi Kawamura, Yoshio Takahashi	JAEA, 東北大, JASRI, 東大	Application of High- Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy at the U L ₃ -Edge to Assess the U (V) Electronic Structure in FeUO ₄	10.1021/acs. inorgchem. 2c03208	Inorganic Chemistry 61 (50) 20206	有	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

- (招待講演) 放射性廃棄物等の分析に関する基本的視点、桐島 陽、第6回福島第一廃炉国際フォーラム 2022年8月29日 原子力損害賠償・廃炉等支援機構

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	桐島 陽、 寺崎万里子、 宮川和也、 岡本芳浩、 秋山大輔	東北大、 JAEA	深部地下のアクチノイドの移行に 影響を与える地下水成分の研究	日本地球惑星科学連 合 2022 年大会	口頭	2022年 5月23日
2	三島大輝、 秋山大輔、 桐島 陽、 岡本芳浩	東北大、 JAEA	メカノケミカル法を用いたセリウ ムを含む Brannerite 化合物の合成 に関する研究	日本放射化学会第 66 回討論会	口頭	2022年 9月15日
3	武居真秀、 桐島 陽、 上原章寛、 秋山大輔	東北大、 量研機構	熱量滴定によるウラニルイオンと アミノ酸の錯生成熱力学量の決定	日本原子力学会 2022 年秋の大会	口頭	2022年 9月9日
4	秋山大輔、 中角弘樹、 岡本芳浩、 野村光生、 池田素之、 桐島 陽	東北大、 JAEA	異なる結晶相の (U, Zr) O ₂ 固溶 体の合成と相分析	日本原子力学会 2022 年秋の大会	口頭	2022年 9月8日
5	越野陽也、 秋山大輔、 永井崇之、 岡本芳浩、 桐島 陽	東北大、 JAEA	モリブデン酸ジルコニウムを出発 物質とした実験による YP 発生機構 の検討	日本原子力学会 2022 年秋の大会	口頭	2022年 9月7日

4.4 受賞等

なし

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

1. プレスリリース「固溶体化が燃料デブリの「その後、」を決める ～核燃料デブリの安全な保管や処理・処分に関わる新たな化学的知見～」
http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/news_media/20220616/
http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/news_press/20220613/

メディア情報：河北新報 朝刊（2022年6月16日）

タイトル：「福島第1デブリ 固溶体化で化学的安定 東北大など長期保管へ知見」

—その他の掲載情報：

- ・日本経済新聞_電子版（2022年6月13日）
- ・日本の研究.com（2022年6月13日）
- ・Tii 技術情報（2022年6月13日）
- ・fabcross for エンジニア（2022年6月13日）
- ・電気新聞（2022年6月20日）
- ・日刊工業新聞オンライン（2022年6月22日）
- ・日刊工業新聞 紙面記事（2022年6月22日）
- ・日本経済新聞_電子版コラム（2022年7月13日）

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	省資源・省エネルギー型レアメタル精製・再生プロセスの開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科 材料システム工学専攻・教授 成島 尚之			
3 連絡先 TEL / E-mail	仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 022-795-7294/narut@material.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成26年5月1日 ~ 令和5年3月31日 (9年11か月)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I ○	II	III	IV ○
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	省資源省エネルギー 型環境調和プロセス			マテリアルフロー ストック分析
7 研究組織	<ul style="list-style-type: none"> ・工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授・長坂徹也 (022-795-7300, nagasaka@material.tohoku.ac.jp) ・工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授・朱 鴻民 (022-795-7309, hzhu@material.tohoku.ac.jp) ・工学研究科 金属フロンティア工学専攻 准教授・三木貴博 (022-795-7307, miki@material.tohoku.ac.jp) ・工学研究科 金属フロンティア工学専攻 准教授・竹田 修 (022-795-7311, takeda@material.tohoku.ac.jp) ・工学研究科 材料システム工学専攻 教授・成島尚之 (022-795-7294, narut@material.tohoku.ac.jp) ・工学研究科 材料システム工学専攻 准教授・上田恭介 (022-795-7295, ueda@material.tohoku.ac.jp) ・環境科学研究科 先端環境創成学専攻 教授・葛西栄輝 (022-795-4895, kasai@material.tohoku.ac.jp) ・環境科学研究科 先端環境創成学専攻 准教授・村上太一 (022-795-4896, taichi@material.tohoku.ac.jp) ・環境科学研究科 先端環境創成学専攻 教授・成田史生 (022-795-7342, narita@material.tohoku.ac.jp) ・環境科学研究科 先端環境創成学専攻 助教・栗田大樹 (022-795-7344, kurita@material.tohoku.ac.jp) 			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究プロジェクトでは、レアメタルの一次資源確保を目的として、省資源・省エネルギー型の新規な製錬・精製プロセスと、未回収レアメタルの再生プロセスの確立を目指す。すなわち、金属元素のフロー&ストック分析や熱力学・状態図データベース構築を通して、レアメタル製造プロセスに関する総合的な研究開発を行う。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本拠点の開発項目には「I. レアメタル一次資源の確保」と「IV. 未回収レアメタル再生」が掲げられている。本研究プロジェクトは、金属製精錬時の有用元素の効率的な回収や省エネルギー化、さらにはTi等のレアメタルの製精錬技術の高度化・低廉合金元素の有効利用を目指すものであり、本拠点の趣旨に合致している。

2.3 波及効果について

鉄鋼製造プロセスにおいて、高純度Znの効率的な回収法開発や水素有効利用によるCO₂ガス排出量の低減が期待される。さらにTi製精錬技術の高度化・低廉合金元素の有効利用はその低価格化に寄与し、Tiの課題である民生用途開拓につながる。

2.4 産学連携について

本研究プロジェクトに参画する研究者は、多くの金属素材メーカーや商社と共同研究を展開しており、このプロジェクトの推進にあたってさらに緊密な連携をしている。

3 研究成果

3.1 「微量元素制御による高品質鋼製造」(担当:長坂徹也、三木貴博)

【緒言】

製鋼においてMn、Crなどは合金元素として一般的に使用されている。これらの2つの元素は、FeよりもSとの親和性が強い。したがって、Mn、Cr添加鋼では、MnS-CrS-FeSからなる硫化物が生成する。鋼の耐食性、被削性に硫化物組成が影響を与えることから、硫化物相の組成を制御することは重要である。さらに、硫化物系介在物の形態はその組成、つまり、鋼の凝固時の晶出機構と密接に関連していることが知られている。硫化物相の制御および予測をするためには、Fe-Cr-Mn-S相とMnS-CrS-FeS相の平衡に関する知見が重要である。鋼の凝固温度領域において、CrS-MnS相は液相として広い組成範囲で存在する。また、FeSは低い融点を持つことはよく知られている。したがって、Fe-Cr-Mn-S系からの硫化物生成を理解するためには、まず、MnS-CrS-FeS液相の熱力学的性質を知ることが重要であるが、その知見は非常に限られている。

本研究では、Fe-Mn-Cr-S系に存在する液相として溶融金属相と溶融硫化物相の2相を考える。溶融金属相と溶融硫化物相間の平衡により、1843Kにおける溶融硫化物相中の成分活量を求めることができる。本実験結果を用いて、単純正則溶液モデルにより溶融MnS-CrS-FeS系の熱力学的性質を求めた。

【成果】

本研究ではFe-Mn-Cr-S系の溶融金属相と溶融硫化物相間の平衡実験を縦型電気抵抗炉を用いて行った。実験に用いた試料は、電解鉄粉、硫化鉄塊、マンガンフレーク、クロム塊である。各実験において、上記をあわせて23gとなるように混合しAl₂O₃坩堝に入れ、さらにこの坩堝をMgO保護坩堝に入れた。その後、試料を電気抵抗炉の均熱帯にセットし、アルゴン雰囲気下、1843Kで4時間保持した後、炉外に取り出し、Ar気流中で急冷した。急冷後、試料を縦に切断し、半分を樹脂包埋し、研磨を行った。硫化物相の組成はSEM-EDSを用いて決定した。また、金属の組成は試料底部の試料を切断し、Mn、CrはICP-AESで、Sは炭素/硫黄分析装置で分析を行い決定した。本実験結果を用い、溶融MnS-CrS-FeSの1843Kにおける成分活量を予想した結果を図1-3に示す。溶融MnS-CrS-FeS系は理想溶液に近い熱力学的性質を有していることが分かった。

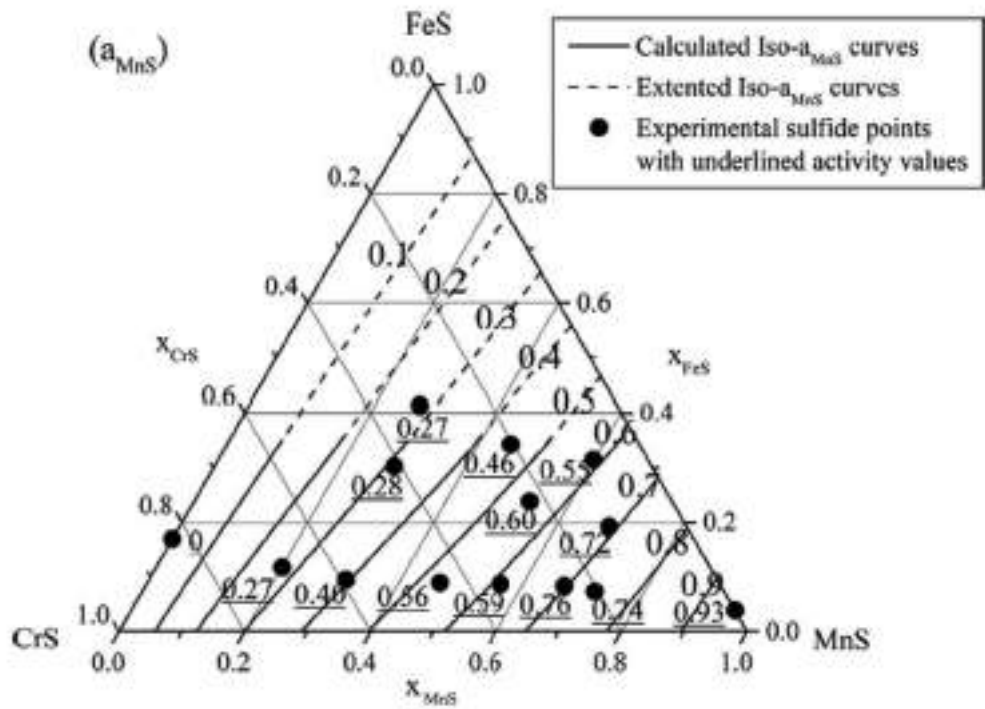


図1 溶融 MnS-CrS-FeS の 1843 K における MnS 成分活量

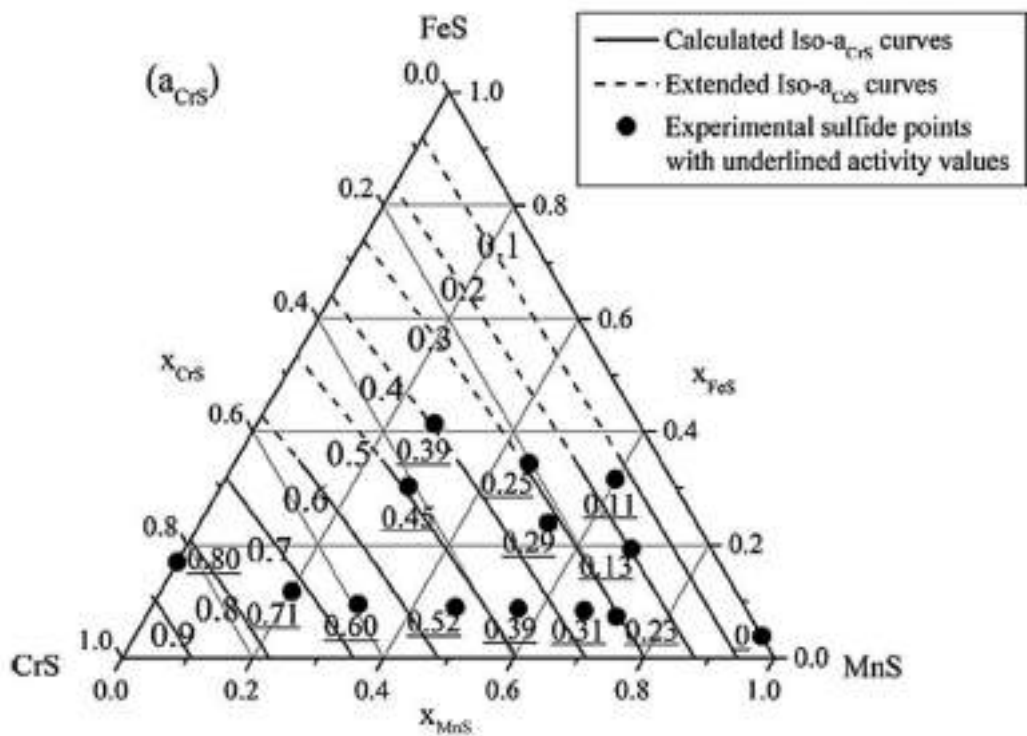


図2 溶融 MnS-CrS-FeS の 1843 K における CrS 成分活量

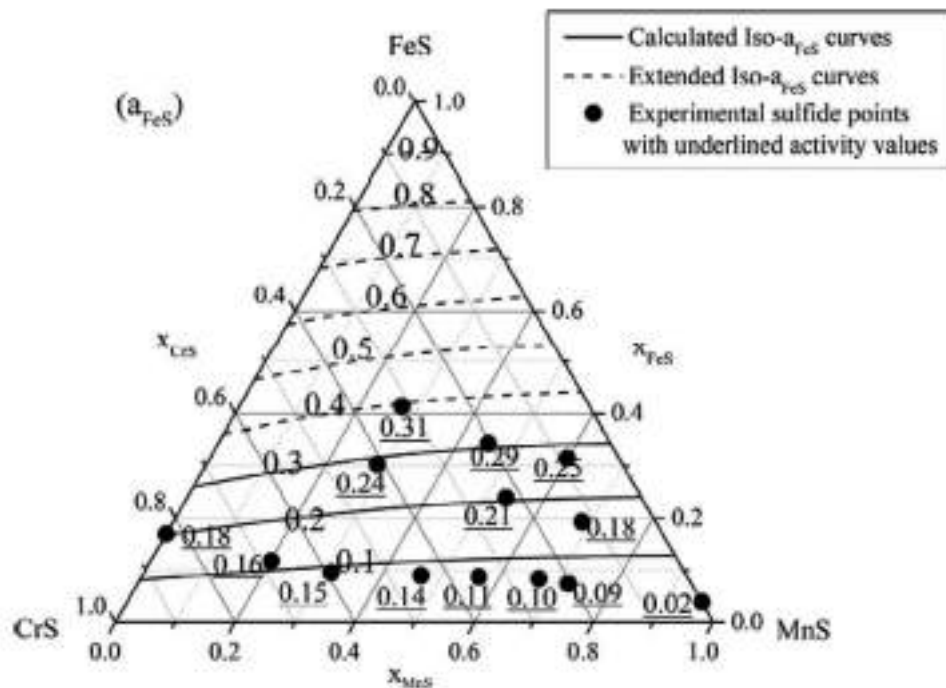


図3 溶融 MnS-CrS-FeS の 1843 K における FeS 成分活量

【謝辞】

本研究の一部は、日本鉄鋼協会の研究助成ならびに日鉄ステンレス（株）の支援を受けて行われた。

3.2 「溶融塩使用固体電解によるアルミ合金スクラップからの高純度アルミ精製技術の開発」(担当: 朱 鴻民、竹田 修)

【緒言】

アルミニウム (Al) の世界生産量は年々増大しており、2019 年の Al の世界生産量は 63.7 Mt であった。Al の大部分は、Al 合金として工業利用されており、シリコン (Si) や銅 (Cu)、マグネシウム (Mg) などの合金元素が添加されている。Al は活性金属であり、合金元素のほとんどが相対的に貴な元素である。現行の Al リサイクルでは、添加された合金元素が酸化反応等によって除去できず、再生地金中に濃縮される。そのため、再生地金は合金元素の許容濃度の高い Al 鋳造材へダウングレードリサイクルされている。現在、Al 鋳造材の大部分は自動車のエンジンブロック等に利用されているが、電気自動車の普及に伴い鋳造材の需要が減少し、行き場のない Al 廃棄物が大量に発生する恐れがある。そこで本研究では、溶融塩電解を用いた Al 合金中の合金元素を除去できるアップグレードリサイクルプロセスの開発を目指し、Al 合金中の合金元素のアノード溶解挙動を解明することを目的とした。

【成果】

電解質として LiCl-KCl (共晶) を用い、5 mol% になるように AlF_3 を添加して電解浴を調製した。アノード板として典型的な Al 鋳造合金 (AC2A, Cu 3.8 mass%, Si 5.1 mass%) を用い、500°C で電気化学測定および電解実験を行った。Al 鋳造合金の定電位電解を行いながら、別途用意した Mo を作用極としてサイクリックボルタンメトリー (CV) を実施し、各元素の溶解挙動をその場分析した。また、定電流電解を行い、電解前後の合金元素の分配を調査した。実験後の生成物および残渣の組成分析、相同定は、X 線回折法 (XRD)、電子顕微鏡法 (EPMA)、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) を使用した。

定電位電解において、アノード電位を低電位側から徐々に電位を上昇させて Cu の溶解挙動を調査したところ、 $-1.7 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$ までは Cu の有意な溶解が認められなかったが、 $-1.5 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$ まで電位を上昇させると Cu の有意な溶解が確認された。Si の溶解挙動については、 $-1.8 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$ までは Si の有意な溶解が認められなかったが、 $-1.7 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$ まで電位を上昇させると Si の有意な溶解が確認された。電流密度 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で定電流電解をした結果、アノードに含有されていた Al のうち 96% がカソードで析出した (収率 96%)。カソードで析出した物質は純 Al で、純度は 99.9% であった。

また、アノードに含有されていた Si のうち 99.7% がアノードスライムに残存し、少なくとも 0.1% が溶融塩中に移行した。アノードに含有されていた Cu のうち 99.9% がアノードスライムに残存し、約 0.1% が溶融塩中に移行した。アノードスライムの全体組成は Al32.9mass%、Cu24.2mass%、Si42.9 mass% であり、Al₂Cu 相と Si 相で構成されていた。以上のことから、Al 鑄造合金中の Al と Cu、Si を高度に分離することに成功した。

3.3 「次世代水素富化高炉における塊成鉄の還元粉化挙動」(担当：村上太一、葛西栄輝)

【緒言】

鉄鋼業から排出される CO₂ 量は日本全体の約 14% を占め、なかでも高炉からの排出量が多いため、その削減は急務である。しかし、国内高炉のプロセス効率には既に限界に近く、既存プロセスの改良のみでは大幅な削減は困難である。そのため、高炉内の主要還元ガスである CO を H₂ ガスに置き換える等の革新的技術が検討されているが、H₂ 還元は吸熱反応であるため H₂ 濃度増加による高炉塊状帯温度の低下が懸念され、これにより高炉の主要原料である焼結鉄の低温還元粉化が助長される可能性が指摘されている。低温還元粉化が進行すると高炉安定操業に悪影響を及ぼすため、その制御や抑制が必要とされている。

これまでに焼結鉄の CO 還元による粉化機構に関する詳細な検討は行われており、主要因はヘマタイトからマグネタイトへの還元に伴う体積膨張であることが知られている。このような高炉内の還元粉化現象をモデル化し、高炉内モデルに取り入れる試み(岩永の式¹⁾)もなされているが、H₂ を含むガス条件でのモデルは存在しない。そこで本研究では、様々な焼結鉄を用いて還元粉化挙動に及ぼすガス組成、温度の影響を広範囲に調査し、粉化挙動が推定可能なモデル式の構築を目的とし、今年度は H₂ 含有条件下での還元粉化後の焼結鉄の粒径変化の温度依存性を調査した。

【成果】

実機焼結鉄試料を図 4 に示す装置を用いて N₂ - (20 - x) % CO - (20 - y) % CO₂ - x % H₂ - y % H₂O ガス流通下、500 ~ 800 °C にて所定時間還元し、前後の重量変化から還元率を算出した。なお、x および y 値は実験温度での水性ガスシフト平衡を考慮して決定した。還元後試料の粉化試験を JIS-M8720 (ドラム転動試験：30rpm、900 回転、2.8mm 篩下重量率から算出) に準じて実施し、粉化試験後の調和平均径を求めた。図 5 に粒径 6.7 - 9.5mm の焼結鉄の還元率と粉化試験後の平均粒径の関係を示す。どの温度でも還元率の増加に伴い、平均粒径は低下し、その変化は 500 °C 付近において最も顕著である。これは、525 °C 付近においてヘマタイトのマグネタイトへの還元における体積膨張が最大になるためであると考えられる。また、図に点線で示した岩永の式と比較すると、特に 600 °C で曲線が低粒径側にシフトしている。これは、還元試験時のガス条件の違いに起因すると考えられる。さらに、600 °C 以下の還元初期には粒径低下が認められない。これは、還元初期は発生する応力が小さいこと、粉化の主要因となる 2 次ヘマタイトの還元の進行に差異があることなどが原因と考えられる。この点を考慮し、粒径 DS の推定式を下記のように再定義した。

$$DS = a(f_s - c)^2 - b(f_s - c) + DS_i$$

なお、 f_s は還元率、 a 、 b および c は劣化係数であり、温度や焼結鉄の種類による影響を受ける。 DS_i は初期粒径である。なお、水素濃度の影響を検討し、従来の報告通り 500 °C における RDI 値は、同じ還元率では 0 % H₂ の方が高くなることを確認したが、DS については大きな影響を受けなかった。

【参考文献】

- 1) 岩永祐治：“高炉操業におよぼす焼結鉄還元粉化性状の影響”，鉄と鋼，68 (1982) 740-749.

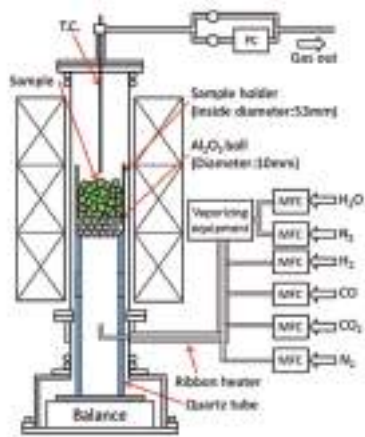


図4 還元試験装置図

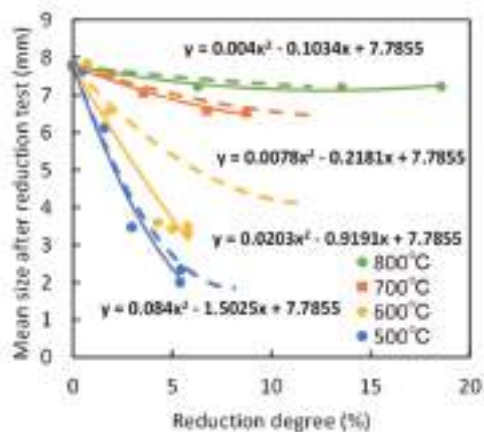


図5 還元粉化後の焼結鉍の調和平均径と還元率の関係

3.4 「水素プラズマアークによるチタン合金溶融領域の検討」(担当:成島尚之、上田恭介)

【緒言】

チタンは構造材料中で最も高い比強度を有し、Ptに匹敵した高い耐食性を有することから、航空・宇宙、軍需、化学プラント、医療等、様々な分野で実用化されている。中でも、Ti-6Al-4V (mass %) 合金は、優れた熱処理性および強度・延性バランスを有する、最汎用チタン合金である。一方、高価格であるため、使用用途は限定されている。チタン製造プロセスの低コスト化には、規格外スポンジチタンやスクラップ材の再利用が有効である。例えば航空機用部材は主に削り出しにて製造されるため、原料インゴットの80～90%が切削屑となる¹⁾。これらスクラップは、切削の際に表面温度の上昇により酸化および酸素固溶を生じる。そのため現在、ほとんどが鉄鋼製造の添加材として消費されている。そこで、Ti-6Al-4V合金をはじめとするチタンスクラップから酸素除去することができれば、リサイクルが可能となる。チタン部材製造には、スポンジチタン等の原料溶解プロセスが必須であることから、溶解プロセスに脱酸機能を付与できれば、高酸素チタンスクラップを溶解原料とした低コスト化につながる。

当グループでは、チタンインゴット溶解に用いられているプラズマアーク溶解に着目し、脱酸機能付与を検討してきた。水素プラズマアーク溶解 (Ar-H₂ フロー溶解) と通常のプラズマアーク溶解 (Ar フロー) からなる二段階プロセス (図6) により、チタン融体表層の酸素濃度を 1.5 mass % から 0.7 mass % まで低減できることを明らかにした²⁾。一方、プラズマアーク溶解はハース (鋳型) に水冷銅を用いており抜熱が大きい。そのため、溶融領域も表層近傍に限定される。実際、上記二段階プロセスにおいても、酸素除去できるのは最表面層だけであり、深さ方向に対しては酸素除去できていない。そこで本研究では、プラズマアーク溶解における溶融領域調査方法を検討し、溶解条件と溶融領域の関係を調査した。

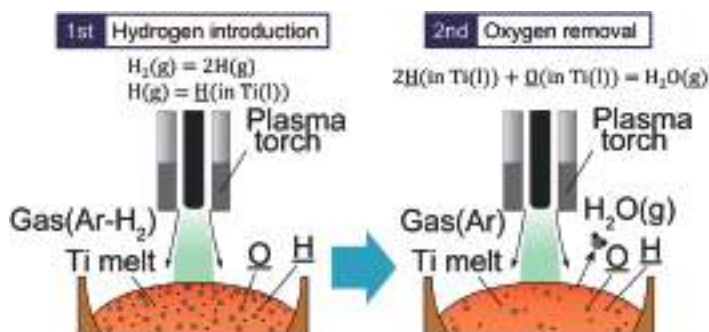


図6 Ar-H₂ プラズマアーク溶解 (1st) と Ar プラズマアーク溶解 (2nd) からなる二段階プロセスによる酸素除去プロセスの模式図

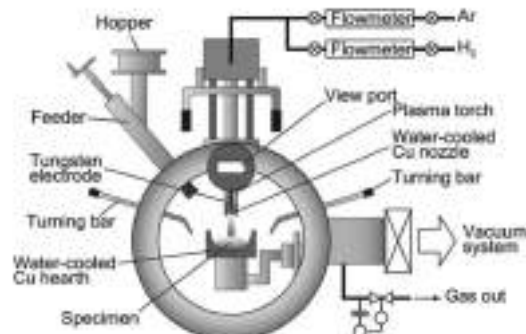


図7 プラズマアーク溶解炉の模式図

【成果】

図7に示すプラズマアーク溶解炉を用いて、市販のTi-6Al-4V合金を溶解した。溶解のハースには、直径80mmの半球状の銅製鋳型を用いた。ハースの体積は $1.34 \times 10^4 \text{ m}^3$ であり、Ti-6Al-4V合金（密度 $4.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）の場合、250g ($5.6 \times 10^5 \text{ cm}^3$)を溶解すると、融体高さは約25mmとなる。

溶解領域調査のために、タングステン(W)をトレーサーとした溶解実験を行った。タングステンはチタンに対して全率固溶型であり、原子番号が大きいためSEM-BSE像において観察が容易である。加えて密度も大きいことから、融体中において浮上することなく、熔融領域全体に分布すると予想される。約230gのTi-6Al-4V合金をあらかじめプラズマアークにて溶解し、ハースに添うような形状とした(図8a)。その上に10gのW粉末をのせ、プラズマアーク着火時の粉末飛散を防ぐために、さらに上からチタン板材(約20g)をのせた(図8b)。以上のように溶解原料をセットして、各種条件にて溶解実験を行った。図9にArのみを用いたプラズマアーク溶解後の試料断面のエッチング後外観、SEM/BSE像およびEDXによるWのマッピングを示す。BSE像およびWマッピング像から、Wは表面から約10mmの領域に分布しており、この部分が融体領域であることが分かった。外観写真からも、Wのマッピングと一致する領域で組織が異なっていることが分かる。すなわち、W粉末をトレーサーに用いることで融体領域の調査が可能であった。

図10に、W粉末をトレーサーとして用いてArプラズマアークおよびHeプラズマアーク溶解後の試料断面のWマッピングを示す。HeプラズマはArプラズマよりも高温になることが知られている²⁾。比較すると、Heプラズマアーク溶解の方が融体領域は深くなっていることが分かる。以上の結果から、本法による融体領域の検討は可能であることが示された。今後は、2段階プラズマアーク溶解に用いられるAr-H₂プラズマアーク溶解、出力やプラズマガス組成、トーチ間距離等の溶解条件と融体領域の関係を、本法を用いて調査する予定である。加えて、融体領域拡大を目指して、鋳型形状の最適化等について取り組む。

【謝辞】

本研究は、科学研究費助成事業 挑戦的研究(開拓)(22K18305)および東北大学 大学院工学研究科・工学部 マテリアル・開発系 先進鉄鋼研究センター基盤研究の援助を受けて実施した。

【参考文献】

1) O. Takeda, T. Ouchi, T.H. Okabe: "Recent progress in titanium extraction and recycling," Metall. Mater.

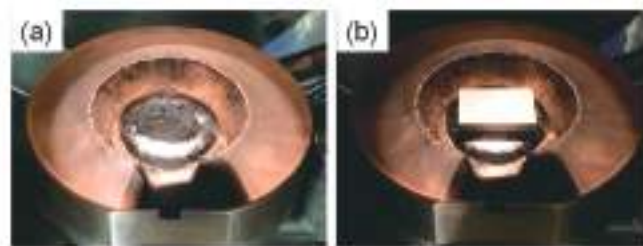


図8 (a) Ti-6Al-4V合金の予備溶解後および(b)その上にW粉末およびTi-6Al-4V合金板をのせて融体領域調査を行った際の試料外観

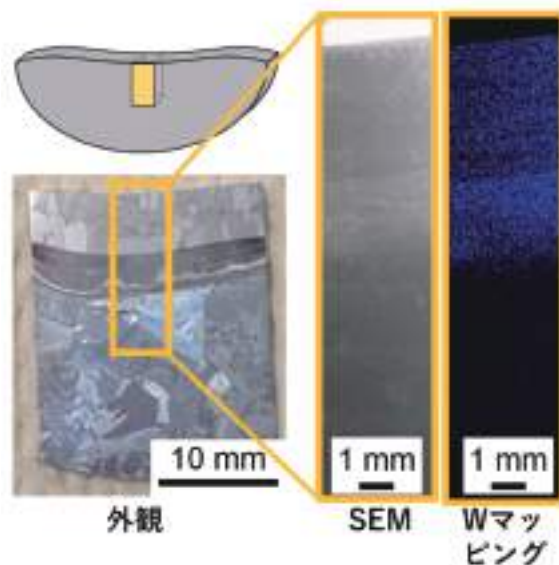


図9 Wトレーサーを用いて溶解後のTi-6Al-4V合金試料の外観、SEM像およびEDXによるWマッピング



図10 Wトレーサーを用い(左)Arプラズマアークおよび(右)Heプラズマアーク溶解後のTi-6Al-4V合金試料の融体領域

Trans. B, 51B (2020) 1315-1328.

- 2) M. Watanabe, F. Sato, R. Abe, K. Ueda, D. Matsuwaka, T. Narushima: “Deoxidation of Ti melt by newly developed two-step plasma arc melting process using hydrogen,” Metall. Mater. Trans. B, 50B (2019) 1553-1558.
- 3) 田中 学, 田代真一: “溶接アークの熱的ピンチ効果に関する一考察,” 溶接学会論文集, 25 (2007) 336-342.

3. 5 「Fe-Co 合金の積層造形と磁歪特性」(担当: 成田史生, 栗田大樹)

【緒言】

本プロジェクトでは、省資源・省エネルギー型のレアメタル精製・再生プロセスにおけるエネルギー回収を目的に、以下の研究を実施中である。

磁歪材料は環境発電（エネルギーハーベスティング）材料として大きく注目を集めている。磁歪材料として、Terfenol-D や Galfenol が広く用いられているが、これらの材料は極めて高価で酸化しやすく、脆いという欠点がある。そこで、研究担当者らは、磁歪 Fe-Co 合金に注目している。磁歪 Fe-Co 合金は Terfenol-D や Galfenol と比較して磁歪特性そのものはやや劣るものの、安価で力学特性および加工性に優れるという特長を有している。本研究では、Fe₅₂-Co₄₈ 合金の緻密構造板とハニカム構造板（図 11）を Laser-Power-Bed-Fusion (LPBF) 法により積層製造し、その性能を市販材料と比較した。また、振動・衝撃吸収性能に及ぼすハニカム構造の影響を解明した。

【成果】

Fe₅₂-Co₄₈ 合金の構造体を LPBF 法により積層製造するため、均一な微細構造、低空隙率、クラックの発生を抑制する最適なプロセスパラメータを決定した。また、ハニカム構造板の振動・衝撃エネルギーハーベスティング性能を評価した。これにより、ハニカム構造では、共振周波数が低い値にシフトすることが明らかになった。さらに、ハニカム構造板は、振動試験で 4.7 倍（図 12）、衝撃試験で 4.9 倍（図 13）の電力密度を示した。しかしながら、ハニカム構造体には様々な種類があり、すべてのハニカム構造体と同じエネルギーハーベスティング性能を示すわけではないことに注意が必要である。

本研究により、ハニカム構造体は効率的に発電することができる構造体であることが明らかになった。しかしながら、Fe₅₂-Co₄₈ 合金板の強度と振動・衝撃エネルギーハーベスティング性能を両立する構造の設計が必要である。一方で、ハニカム構造を用いることで、Fe₅₂-Co₄₈ 合金板の重量が減少し、質量センサとしての感度が向上すると予想される。また、数値計算法は最適な構造を探索するのに有効であり、現在、その開発を進めている。

【まとめ】

Fe-Co 合金の三次元造形体は、省資源・省エネルギー型のレアメタル精製・再生プロセスにおけるエネルギー回収デバイスとして有用であり、構造設計次第でその性能が数倍になることも期待できる。本研究により、Fe-Co 合金の三次元造形体の構造と発電性能の関係が評価され、今後の高エネルギー回収率を達成するための指針が得られた。



図 11 Fe₅₂-Co₄₈ 合金の外観：(a) は緻密構造、(b) はハニカム構造である。なお、(a) の黒線は、固定する場所を決めた際の目印である。

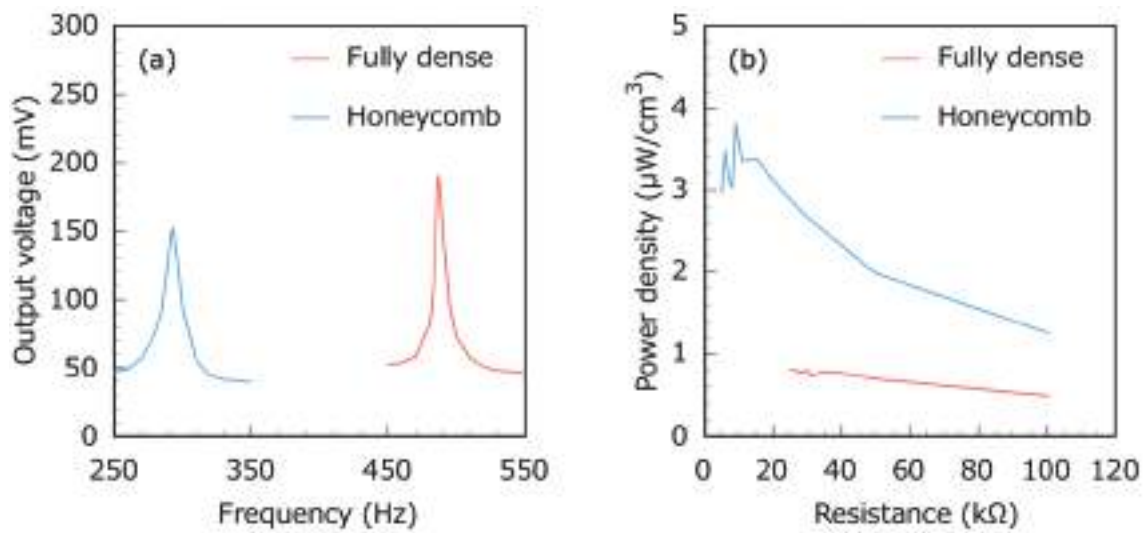


図 12 (a) 出力電圧と周波数の関係、(b) 共振周波数における電力密度と抵抗値の関係

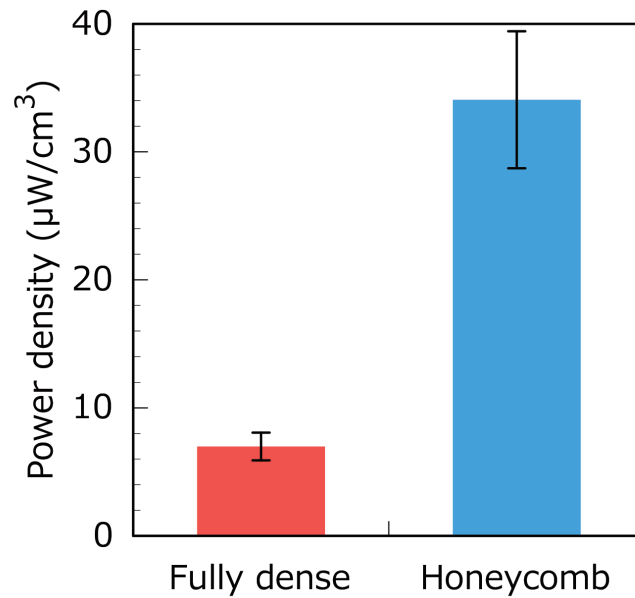


図 13 $\text{Fe}_{52}\text{-Co}_{48}$ 合金板の衝撃エネルギーハーベスティング試験における出力密度

【謝辞】

本研究の一部は、Tohoku University-Université de Lorraine Matching Fund 2022 の支援を受けて行われた。すなわち、ロレーヌ大学（フランス）との共同研究成果である。

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

番号	発表者	所属	タイトル	書籍名、 ページ番号	発表年
1	竹田 修	東北大 (工学研究科)	第6章 製精錬とリサイクル	チタンの基礎と応用, pp.253-288.	2023
2	成島尚之	東北大 (工学研究科)	5.2 【乾式】高温酸化	チタンの基礎と応用, pp.228-251.	2023
3	K. Ueda, T. Narushima	東北大 (工学研究科)	Amorphous calcium phosphate coatings	Phosphate and borate bioactive glasses, ed. by A. Obata, D.S. Brauer, T. Kasuga, Royal Society of Chemistry, pp. 114-133.	2022
4	上田恭介, 成島尚之	東北大 (工学研究科)	金属材料の表面コーティングによる生体適合性付与の考え方	製品利用に向けたバイオマテリアル開発の基本事項と注意点ー材料の特徴・材料劣化・表面解析・安全性試験・ニーズ収集ー, 情報機構, pp.47-61.	2022

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、 ページ番号	査読	発表年
1	L. Yan and T. Miki	東北大(工学研究科)	Thermodynamics of molten MnS-CrS-FeS system at 1843 K	10.2355/ tetsutohagane. TETSU-2021-116	鉄と鋼, 108, 535-540	○	2022
2	X. Lu, Z. Zhang, T. Hiraki, O. Takeda, H. Zhu, K. Matsubae, and T. Nagasaka	東北大(工学研究科)	A solid-state electrolysis process for upcycling aluminium scrap	10.1038/ s41586-022-04748-4	Nature, 606, 511-515.	○	2022
3	J. Paras, O. Takeda, M. Wu, and A. Allanore	東北大(工学研究科)	The Surface tension and density of molten Sc ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , and MgO measured via a pendant droplet method	10.1007/ s11663-022-02508-3	Metall. Mater. Trans. B, 53B, 2077-2087.	○	2022
4	X. Lu, H. Ohno, O. Takeda, T. Miki, Y. Sasaki, H. Zhu, and T. Nagasaka	東北大(工学研究科)	Toward an efficient recycling system: Evaluating recyclability of end-of-life stainless steels by considering elements distribution during a remelting process	10.1111/jiec.13304	J. Indust. Ecol., 26, 1701-1713.	○	2022
5	O. Takeda, K. Nakano, F. Kobayashi, X. Lu, Y. Sato, and H. Zhu	東北大(工学研究科)	Solubilities of RE ₂ O ₃ in REF ₃ -LiF (RE = Nd, Dy) at 1473K	10.1007/ s40831-022-00617-6	J. Sust. Met., 8, 1498- 1508.	○	2022

6	O. Takeda, S. Watanabe, C. Iseki, X. Lu, and H. Zhu	東北大(工 学研究科)	Influence of B-containing compound on electrodeposition of Mo and W in molten fluoride-oxide electrolyte	10.1149/1945-7111/ aca562	J. Electrochem. Soc., 169, 122503 (11 pages) .	○	2022
7	K. Ueda, M. Omiya, K. Kato, H. Kanetaka, and T. Narushima	東北大(工 学研究科, 齒学研究 科)	Effect of niobium and oxygen contents on microstructure and mechanical properties of $\alpha + \beta$ -type Ti- (5 – 25) Nb – (0.5 – 1) O alloys for biomedical applications	10.2320/matertrans. MT-MLA202200	Mater. Trans., 64, 138-146.	○	2023
8	T. Ueda, R. Koizumi, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, H. Kanetaka, and T. Narushima	東北大(工 学研究科, 加齡医学 研究 所, 齒学研究 科)	Antibacterial properties of TiO ₂ layers formed by Au-sputtering and thermal oxidation of titanium under visible light	10.2320/matertrans. MT-MLA2022020	Mater. Trans., 64, 155-164.	○	2023
9	T. Narushima, S. Suzuki, K. Ueda, S.K. Bhattacharya, and R. Sahara	東 北 大 (工 学 研 究 科), NIMS	Analysis of the oxidation and nitridation of Ti-17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo- 4Cr) alloys with added Si in atmospheric treatment	10.2355/ isijinternational. ISIJINT-2022-053	ISIJ Int., 62, 1512-1521	○	2022
10	K. Nakajima, S. Tanaka, K. Mori, H. Kurita, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Effects of heat treatment and Cr content on the microstructures, magnetostriction, and energy harvesting performance of Cr- doped Fe-Co alloys	10.1002/ adem.202101036	Adv. Eng. Mater., 24, 2101036.	○	2022
11	K. Nakajima, M. Leparoux, H. Kurita, B. Lanfant, D. Cui, M. Watanabe, T. Sato, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Additive manufacturing of magnetostrictive Fe- Co alloys	10.3390/ma15030709	Materials, 15, 709.	○	2022
12	H. Kurita, S.M.B. Fakhruddin, D. Neyama, K.Y. Inoue, T. Tayama, D. Chiba, M. Watanabe, H. Shiku, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Detection of virus- like particles using magnetostrictive vibration energy harvesting	10.1016/ j.sna.2022.113814	Sens. Actuators A: Phys., 345, 113814.	○	2022
13	T. Ueno, H. Kurita, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Impact energy harvesting and storage through duct airflow using magnetostrictive clad films	10.1063/5.0109387	AIP Adv., 12, 115109.	○	2022

14	H. Kurita, P. Lohmuller, P. Laheurte, K. Nakajima, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Additive manufacturing and energy-harvesting performance of honeycomb-structured magnetostrictive Fe ₅₂ - Co ₄₈ alloys	10.1016/ j.addma. 2022.102741	Addit. Manuf., 54, 102741.	○	2022
15	H. Kurita, T. Keino, T. Senzaki, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Direct and inverse magnetostrictive properties of Fe-Co-V alloy particle-dispersed polyurethane matrix soft composite sheets	10.1016/ j.sna.2022.113427	Sens. Actuators A: Phys., 337, 113427.	○	2022
16	R. Komagome, K. Katabira, H. Kurita, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Characteristics of carbon fiber reinforced polymers embedded with magnetostrictive Fe-Co wires at room and high temperatures	10.1016/ j.compscitech. 2022. 109644	Compos. Sci. Technol., 228, 109644.	○	2022
17	K. Katabira, T. Miyashita, and F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Stress monitoring capability of magnetostrictive Fe- Co fiber/glass fiber reinforced polymer composites under four- point bending	10.1038/ s41598-022-25792-0	Sci. Rep., 12, 22421.	○	2022
18	D. Neyama, S. M. b. Fakhruddin, K. Y. Inoue, H. Kurita, S. Osana, N. Miyamoto, T. Tayama, D. Chiba, M. Watanabe, H. Shiku, F. Narita	東北大(環 境科学研 究科)	Batteryless wireless magnetostrictive Fe ₃₀ Co ₇₀ /Ni clad plate for human coronavirus 229E detection	10.1016/ j.sna.2022.114052	Sens. Actuators A: Phys., 349, 114052.	○	2023

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	Osamu Takeda	東北大(工 学研究科)	Recent trend on the studies of recycling technologies of rare earth metals	REWAS 2022, TMS 2022 Annual Meeting	国外	2022年 3月3日
2	Osamu Takeda	東北大(工 学研究科)	Viscosity measurement of high temperature melts in wide viscosity range	The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2022)	国外	2022年 9月28日
3	上田恭介	東北大(工 学研究科)	酸素に着目したチタンの低コス ト・高機能化	第2回日本チタン学会講演 大会(2022年度) 日本チタン学会・日本チタ ン協会産学連携委員会共同 主催行事	国内	2022年 12月16日

4	成島尚之	東北大(工学研究科)	TiO ₂ 膜の光触媒活性を利用したチタン表面の抗菌機能化	日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回) 講演大会 企画シンポジウム: 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅲ) ~光を用いる生体情報センシング~	国内	2022 年 9 月 21 日
5	Hiroki KURITA	東北大(環境科学研究科)	Magnetomechanical design and performance evaluation of Iron-Cobalt based magnetostrictive materials and structures for energy harvesting applications	8th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2022)	国際	2022 年 12 月 12 日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	村上太一, 高濱裕記, 丸岡大佑, 葛西栄輝	東北大(環境科学研究科)	次世代水素富化高炉における焼結鉍の還元粉化挙動のモデル化	日本鉄鋼協会秋季講演大会(184回)	国内、 口頭	2022 年 9 月 22 日
2	T. Murakami, Y. Takahama, D. Maruoka, and E. Kasai	東北大(環境科学研究科)	Disintegration behavior of iron ore sinter under high hydrogen reduction condition and its modeling	SynOre2022	国際、 口頭	2022 年 11 月 25 日
3	K. Momma, D. Maruoka, Taichi Murakami, Eiki Kasai	東北大(環境科学研究科)	Effect of hydrogen in the reducing gas of blast furnace on low temperature disintegration mechanism of self-fluxing iron ore pellet	SynOre2022	国際、 ポスター	2022 年 11 月 24 日
4	門間航輝, 丸岡大佑, 村上太一, 葛西栄輝	東北大(環境科学研究科)	高水素雰囲気高炉における塩基性ペレットの低温還元粉化メカニズム	日本鉄鋼協会春季講演大会(185回)	国内、 口頭	2023 年 3 月 9 日
5	K. Ueda, S.S. Friandani, and T. Narushima	東北大(工学研究科)	Effect of carbon contents on the microstructure of Co-Cr-W-Ni alloys for stent applications	Interface Summer Seminar 2022, The 17th International Workshop on Biomaterials in Interface Science	国際、 口頭	2022 年 8 月 24 日
6	S.S. Friandani, K. Ueda, and T. Narushima	東北大(工学研究科)	Microstructures of carbon-added Co-Cr-W-Ni alloys for stent application	The 6th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 5th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science	国際、 ポスター	2022 年 10 月 24 日
7	上田恭介, 成島尚之	東北大(工学研究科)	二段階熱酸化法によりチタン合金上に作製した可視光応答型炭素含有アナターゼ型 TiO ₂ 膜の抗菌性評価	令和 4 年度第 79 回日本歯科理工学会学術講演会	国内、 口頭	2022 年 5 月 22 日

8	橋本 航, 上田恭介, 成島尚之	東北大(工 学研究科)	生体用 Co-Cr-Mo の析 出物に及ぼす加工熱処 理の影響	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会	国内、 ポスター	2022 年 9 月 20 日
9	檜山 快, 植木洸輔, 上田恭介, 成島尚之	東北大(工 学研究科), 近畿大学	生体用 Co-Cr-Fe-Ni-Mo 合金の微細組織および 機械的特性に及ぼす加 工熱処理の影響	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会	国内、 ポスター	2022 年 9 月 20 日
10	本田有作, 植木洸輔, 上田恭介, 成島尚之	東北大(工 学研究科), 近畿大学	高い X 線造影性を有す るステント用 Co-Cr- Ni-Pt-W 系合金開発	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会	国内、 口頭	2022 年 9 月 21 日
11	上田恭介, 柴崎大侑, 山下史祥, 成島尚之	東北大(工 学研究科), 古河テク ノマテリア アル	希土類元素添加による NiTi の非金属介在物制 御	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会	国内、 口頭	2022 年 9 月 23 日
12	A.M. Samuel, K. Ueda, T. Narushima	東北大(工 学研究科)	Preparation of bioactive glass layers on NaOH- treated Ti substrates via sol-gel dip coating method	2022 年度東北大学金属材 料研究所共同研究ワーク ショップ・日本バイオマテ リアル学会東北ブロック講 演会「臨床応用へ向けたバ イオマテリアルサイエンス」	国内、 ポスター	2022 年 10 月 26 日
13	井越翔太, 古泉隆佑, 上田恭介, 伊藤甲雄, 小笠原康悦, 成島尚之	東北大(工 学研究科, 加 齢 医 学 研究所)	新型コロナウイルスス パイクタンパク質の定 量方法確立	2022 年度東北大学金属材 料研究所共同研究ワーク ショップ・日本バイオマテ リアル学会東北ブロック講 演会「臨床応用へ向けたバ イオマテリアルサイエンス」	国内、 ポスター	2022 年 10 月 26 日
14	古泉隆佑, 井越翔太, 上田恭介, 伊藤甲雄, 小笠原康悦, 成島尚之	東北大(工 学研究科, 加 齢 医 学 研究所)	新型コロナウイルスス パイクタンパク質の不 活化評価法の確立	日本金属学会 2023 年春期 (第 172 回) 講演大会	国内、 口頭	2023 年 3 月 10 日
15	上田恭介, A.M. Samuel, J. Jones, 成島尚之	東北大(工 学研究科), Imperial College London	NaOH 処理チタン表面 へのゾルゲル・ディッ プ法による生体活性ガ ラス膜コーティング	日本金属学会 2023 年春期 (第 172 回) 講演大会	国内、 口頭	2023 年 3 月 10 日
16	檜山 快, 植木洸輔, 上田恭介, 成島尚之	東北大(工 学研究科, 加 齢 医 学 研究所), 近畿大学	生体用 Co-Cr-Fe-Mo 系 合金の微細組織と機械 的特性に及ぼす Ni 含有 量の影響	日本金属学会 2023 年春期 (第 172 回) 講演大会	国内、 口頭	2023 年 3 月 10 日
17	T. Ueno, H. Kurita and F. Narita	東北大(環 境 科 学 研 究 科)	Duct wind energy harvesting performance of Fe-Co/Ni clad films	8th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2022)	国際、 口頭	2022 年 12 月 14 日
18	栗田大樹, 中島賢也, 大塚啓介, 榎原幹十朗, 成田史生	東北大(環 境 科 学 研 究 科, 工 学研究科)	積層造形による Fe-Co 合金の構造設計と振動・ 衝撃発電性能	第 31 回 傾斜機能材料シ ンポジウム	国内、 口頭	2022 年 10 月 27 日

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	盧 鑫, 竹田 修, 長坂徹也, 朱 鴻民	東北大(工 学研究科)	リサイクル技術開発本 多賞(第27回)	固体電解プロセスによるアル ミニウムスクラップのアップ サイクリング	一般社団法人 産業環境管理 協会	2022年 10月14日
2	上野俊輝	東北大(環 境科学研 究科)	Best paper award at 8th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS 2022)	Duct wind energy harvesting performance of Fe-Co/Ni clad films	Committee of ACMFMS 2022	2022年 12月14日
3	成田研究室	東北大(環 境科学研 究科)	第8回「ジャパン・レジ リエンス・アワード(強 靱化大賞)」「STOP感 染症大賞」金賞	鉄系複合材料によるウイルス の電池レスセンシングに関す る教育・研究	一般社団法人 レジリエンス ジャパン推進協 議会	2022年 4月27日

4.5 その他(イベント出展、プレス発表等)

番号	発表者	所属	タイトル	発表媒体	形式	発表年月日
1	東北大学	東北大(環 境科学研 究科)	情報を電源フリーでワイヤレス送信でき る微小荷重センシングシステムを開発 —曲げ振動を利用して風邪コロナウイル スの検知に成功—	Web	東北大学プレス リリース	2022年 12月2日

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	高機能触媒開発によるレアメタル使用量低減			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・応用化学専攻・教授 富重圭一			
3 連絡先 TEL / E-mail	022-795-7214 / tomishige@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成25年5月1日 ~ 令和6年3月31日 (11年11か月)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II ○	III	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード		触媒・バイオマス・ 水素製造・化成品		
7 研究組織	工学研究科・応用化学専攻・教授・富重圭一 022-795-7214・tomishige@tohoku.ac.jp 共同研究先企業：ダイセル（入居企業）、三菱ガス化学、日本製鉄、日鉄エンジニアリング 工学研究科・応用化学専攻・准教授・中川善直 022-752-2223・yoshinao.nakagawa.a1@tohoku.ac.jp 工学研究科・応用化学専攻・准教授・林 大和 022-795-7226・yamato.hayashi.b6@tohoku.ac.jp 工学研究科・化学工学専攻・教授・長尾大輔 022-795-7239・dnagao@tohoku.ac.jp			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

様々な有機性資源からの基礎化学品製造のためのプロセスでは固体触媒が用いられているが、この固体触媒の有効成分には、レアメタルが使われることが極めて多く、レアメタル使用量を低減・代替することは、元素戦略の観点からも極めて重要といえる。石油化学工業における基礎化学品製造のためのプロセスや水素製造、石油以外の多様な資源を活用する際に必須となる固体触媒にはレアメタルが使われることが極めて多い。革新的高性能触媒の開発、特に高活性・長寿命触媒の開発を行い、レアメタル使用量低減を目指す。触媒の高性能化を主とし、レアメタル代替の基盤技術についての研究も推進する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

高活性・長寿命触媒を開発することにより、製品の生産量あたりに使用する触媒量を飛躍的に削減することができる。

2.3 波及効果について

金属を大量に使用するラネーニッケルなどの従来型触媒型を置き換えて金属消費量を大幅削減するのみならず、全く新しい反応ルートを革新的触媒により開発することで、石油消費量と二酸化炭素消費量の削減、再生可能資源の活用といった現在世界規模で求められている課題解決に貢献することができる。

2.4 産学連携について

本研究プロジェクト代表者は、入居企業であるダイセルの他、石油化学会社（三菱ガス化学等）、製鉄会社（日本製鉄）、その他多くの企業と共同して新規触媒プロセスの開発を行っており、大学らしいシーズ開発の部分から、エンジニアリング会社を交えた実用に近い研究まで様々なレベルで取り組んでいる。

3 研究成果

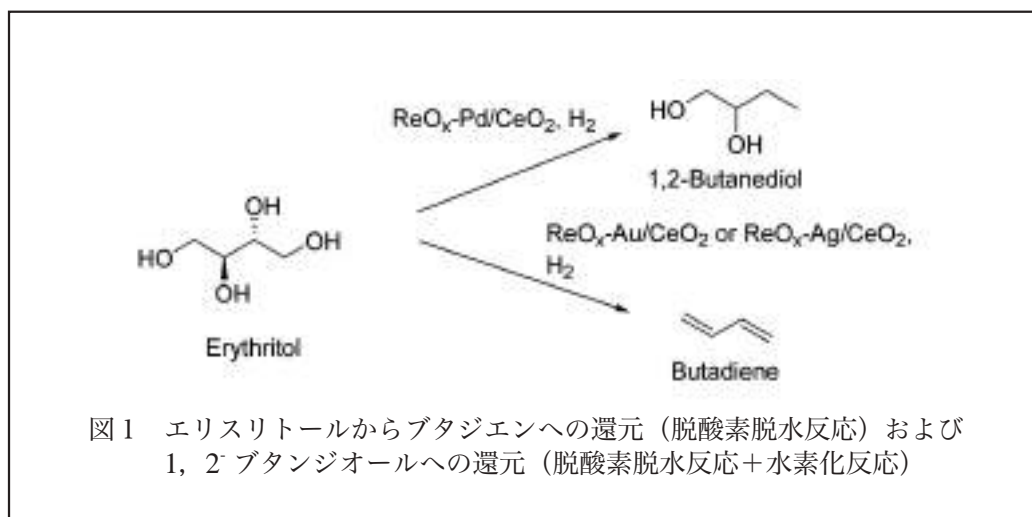
「ポリオール変換触媒の開発」（担当：富重・中川・林・長尾 共同研究先企業：ダイセル）

【緒言】

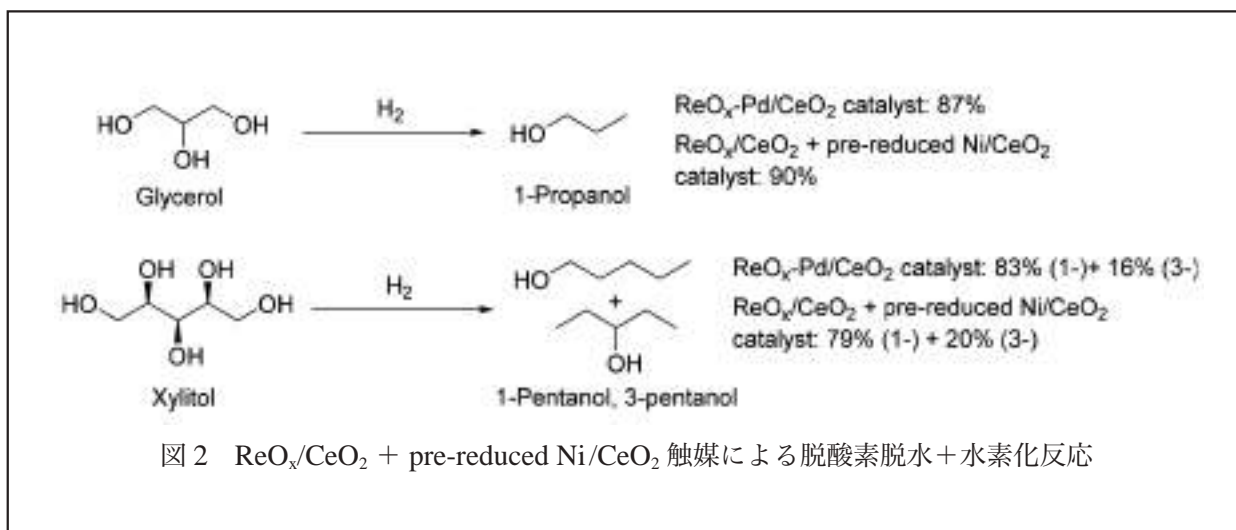
石油の代替として、再生可能資源中唯一の有機資源であるバイオマスの化学原料や輸送用燃料への利用が期待されている。バイオマスは、糖から誘導されるポリオールを代表に酸素含有量が多く、水素を用いた触媒的還元による変換が必要である。本研究では、バイオマス由来物質の水素還元用として高性能な触媒の開発を行う。特に供給量の多いポリオール類の部分脱酸素による有用化成品の合成を行う。

【成果】

昨年度までに、糖の発酵で製造されるエリスリトールの変換に有効な触媒 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒（ $\text{M} = \text{Pd, Au, Ag}$ ）を開発し（図1）、触媒のキャラクタリゼーションによりセリア上に存在する孤立 Re 種が活性点で、 Pd, Au, Ag は水素活性化の役割であることを明らかにした¹⁾。この反応は脱酸素脱水反応と呼ばれるもので、隣接ジオールを除去してオレフィンを生成する有用な反応である。本年度は、水素活性化の役割である $\text{M} = \text{Pd, Au, Ag}$ をより安価な金属で置き換えることを目指した。



M として安価な水素化反応触媒として利用される Ni に着目した。 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ は活性を全く示さなかったが、低活性の要因は Re と Ni が強く相互作用して不活性な bimetallic な種を形成するものと推測し、 Re と Ni を物理的に離れた $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{Ni/CeO}_2$ 触媒を検討した。その結果、 Ni/CeO_2 を還元前処理を行ってから混合することにより、高い活性を示すことが明らかとなった。この $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2 + \text{pre-reduced Ni/CeO}_2$ 触媒系は、 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒と類似した活性・選択性を示し、グリセリン→1-プロパノール、キシリトール→ペンタノールといった変換に利用できた（図2）²⁾。



加えて、ポリオール類の脱酸素反応において新規な選択性を示す触媒 Ir-FeO_x/TiO₂ 触媒を本年度発見した³⁾。この触媒はジオール構造の末端 OH 基を選択変換する選択性を示し、バイオマス変換の可能性を広げるものである。

【謝辞】

本研究の一部は、科研費「基盤研究 S」「基盤研究 B」の支援の下で行われました。本研究の一部は環境省「令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業」、NEDO「若手研究者発掘支援事業」として行われました。

【参考文献】

- 1) N. Ota et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, pp. 1897 (2015); N. Ota et al., *ACS Catal.* 6, pp.3213 (2016); S. Tazawa et al., *ACS Catal.*, 6, pp.6393 (2016) ; Y. Nakagawa et al., *ACS Catal.*, 8, pp.584 (2018) ; K. Yamaguchi et al., *ChemSusChem*, 15, e202102663 (2022) .
- 2) K. Yamaguchi et al., *ACS Catal.*, 12, pp.12582 (2022) .
- 3) B. Liu et al., *ACS Catal.*, 12, pp.15431 (2022) .

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

*件（非公開）

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Keiichi Tomishige, Mizuho Yabushita, Ji Cao, Yoshinao Nakagawa	東北大(工学 研究科)	Hydrodeoxygenation of potential platforms derived from biomass to fuels and chemicals	10.1039/ D2GC01289H	Green Chemistry	有	2022

2	Masazumi Tamura, Shuhei Miyaoka, Yosuke Nakaji, Mifumi Tanji, Shogo Kumagai, Yoshinao Nakagawa, Toshiaki Yoshioka, Keiichi Tomishige	大阪公立大, 東北大(工学研究科, 環境科学研究科)	Structure-activity relationship in hydrogenolysis of polyolefins over Ru/support catalysts	10.1016/j.apcatb.2022.121870	Applied Catalysis B: Environmental	有	2022
3	Kosuke Yamaguchi, Yoshinao Nakagawa, Congcong Li, Mizuho Yabushita, Keiichi Tomishige	東北大(工学研究科)	Utilization of Ni as a Non-Noble-Metal Co-catalyst for Ceria-Supported Rhenium Oxide in Combination of Deoxydehydration and Hydrogenation of Vicinal Diols	10.1021/acscatal.2c03042	ACS Catalysis	有	2022
4	Ben Liu, Yoshinao Nakagawa, Congcong Li, Mizuho Yabushita, Keiichi Tomishige	東北大(工学研究科)	Selective C-O Hydrogenolysis of Terminal C-OH Bond in 1,2-Diols over Rutile-Titania-Supported Iridium-Iron Catalysts	10.1021/acscatal.2c04499	ACS Catalysis	有	2022
5	Yamato Hayashi, Yusuke Ebato, Ryoma Onishi, Hirotsugu Takizawa	東北大(工学研究科)	Sonochemical decomposition of noble metal oxides and sonochemical alloying of gold-silver systems	doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2022.106115	Ultrasonics Sonochemistry	有	2022
6	Toshiki Yamanaka, Yamato Hayashi, Hirotsugu Takizawa	東北大(工学研究科)	Sonochemical synthesis of supersaturated Ga-Al liquid-alloy fine particles and Al ³⁺ -doped γ -Ga ₂ O ₃ nanoparticles by direct oxidation at near room temperature	doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2022.106115	Ultrasonics Sonochemistry	有	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	富重圭一	東北大(工学研究科)	Catalytic conversion of sugars and sugar alcohols using heterogeneous deoxydehydration catalysts and hydrogen	26th Canadian Symposium on Catalysis	オンライン 国際	2022年 5月18日
2	富重圭一	東北大(工学研究科)	バイオマス関連化合物の水素化脱酸素のための触媒と反応系の開発	第130回触媒討論会	国内	2022年 9月21日
3	Yamato Hayashi	東北大(工学研究科)	Fabrication of Nanomaterial processing for SDGs	Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of the Americas	オンライン 国際	2022年 7月27日
4	Yamato Hayashi	東北大(工学研究科)	SDGs oriented processing of nano metal related materials from ceramics powder	47th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites	国際	2023年 1月24日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	Ben Liu	東北大(工学研究科)	Synthesis of secondary mono-alcohols from terminal vicinal alcohols over Ru-ReO _x /SiO ₂ catalyst	TOCAT9	国内開催国際、ポスター	2022年7月25日
2	Congcong Li	東北大(工学研究科)	Selective hydrodeoxygenation of guaiacol to phenolic compounds over iron-ceria-based catalysts with platinum single-atom alloy clusters as a promoter	TOCAT9	国内開催国際、ポスター	2022年7月25日
3	迫間滉太	東北大(工学研究科)	Hydrogenolysis of tetrahydrofuran-2-carboxylic acid over tungsten-modified rhodium catalyst	TOCAT9	国内開催国際、ポスター	2022年7月25日
4	中川善直	東北大(工学研究科)	Production of adipic acid by aerobic oxidation of 2-methoxycyclohexanone with H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ catalyst	TOCAT9	国内開催国際、口頭	2022年7月26日
5	橋本浩基	東北大(工学研究科)	Aerobic oxidative cleavage of 2-hydroxycyclohexanone to 2-hydroxyadipic acid	TOCAT9	国内開催国際、ポスター	2022年7月26日
6	Ji Cao	東北大(工学研究科)	Deoxydehydration and hydrogenation of methyl glycosides to dideoxy sugars over ReO _x -Pd/CeO ₂ catalyst	TOCAT9	国内開催国際、口頭	2022年7月27日
7	迫間滉太	東北大(工学研究科)	2, 5-フランジカルボン酸から2-ヒドロキシアジピン酸への水素化分解用触媒の開発	第130回触媒討論会	国内、口頭	2022年9月22日
8	藤沼隆斗	東北大(工学研究科)	コア-シェル型多孔質シリカ粒子のシェル成長過程における電解質添加の影響	化学工学会第88年会	国内、ポスター	2023年3月15日

4.4 受賞等

なし

4.5 その他 (イベント出展、プレス発表等)

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外国内	発表年月日
1	林 大和	東北大(工学研究科)	東北大学大学院工学研究科極限材料創製化学分野 イベント出展	SEMICON JAPAN2022 (東京ビッグサイト)	国内	2022年12月13-16日

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	レアメタル問題対応クリーンエネルギー材料の開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科 知能デバイス材料学専攻・教授 杉本 諭			
3 連絡先 TEL / E-mail	仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 022-795-3785 / sugimots@material.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 26 年 5 月 1 日 ~ 令和 6 年 3 月 31 日 (9 年 11 か月)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II ○	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替材料開発	デバイス・システム開発	未回収レアメタル再生
6 キーワード		永久磁石	燃料電池・二次電池・電磁波吸収体	
7 研究組織	<ul style="list-style-type: none"> ● 工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授・杉本 諭 共同研究先企業：愛知製鋼株式会社、大同特殊鋼株式会社 ● 工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授・高村 仁 共同研究先企業：日本電気硝子株式会社 ● 工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授・小池淳一 共同研究先企業：株式会社マテリアル・コンセプト ● 工学研究科知能デバイス材料学専攻 准教授・安藤大輔 共同研究先企業：なし ● 環境科学研究科 教授・和田山智正 共同研究先企業：なし 			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究プロジェクトでは、レアメタル利用量の少ない永久磁石、燃料電池、二次電池、太陽電池、固体電解質等の機能性材料の開発を行い、レアメタル問題に対応したグリーンエネルギー関連デバイス・システムの実現を目指す。現在、ハイブリッド自動車、電気自動車などに大量使用されている希土類永久磁石には、Nd、Dy等のレアアースが、さらに、2015年から商用化が一部開始される燃料電池自動車ではPtが電極触媒として大量に使用されている。これら技術は、我が国の未来を担う基幹技術であり、その主要材料のレアメタル依存度はできるだけ低減する必要がある。本研究プロジェクトでは、それらエネルギー変換に係る機能性材料において、レアメタル利用量の低減、代替材料の開発を行なうものである。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本拠点の開発項目には「II. レアメタルの使用量低減・代替材料開発」と「III. レアメタル問題対応クリーンエネルギー関連デバイス・システムの開発」が掲げられている。本研究プロジェクトは、直接的に Dy 等のレアアースや Pt 等の貴金属の利用量削減を目指すものであり、本拠点の趣旨に合致している。この研究プロジェクトにより、Dy、Ce、Nd、Pt、Pd、Rh 等の使用量低減が期待される。

2.3 波及効果について

永久磁石材料においては、粒界構造制御により Dy 利用量の大幅な低減が期待される。燃料電池においては、Pt-遷移金属系コアシェル合金の開発により、Pt を表皮だけに利用する技術が確立されると期待される。同時に、Pt に全く依存しない高温酸化物型燃料電池についても、高性能な酸化物電極の開発が進展する。また、自動車の排気ガス浄化触媒に利用されている貴金属、ならびに Ce と Zr を主原料とする酸素吸蔵材料についても混合導電性酸化物を応用した安価な高性能代替材料の開発が期待される。リチウム二次電池においては、より高エネルギー密度を有する全固体型電池の試作が達成されうる。さらに、太陽電池を低コスト化する配線材料についても進展が期待される。一方で、本センターで実施されている「省資源・省エネルギー型レアメタル精製・再生プロセスの開発」、「レアメタル問題対応高強度・耐熱構造材料の開発」と緊密な連携をとることにより、東北大学の材料研究に関するプレゼンスをさらに高めることが期待される。

2.4 産学連携について

本研究プロジェクトに参画する研究者は、磁石、自動車メーカー、ガス事業者等のエネルギー関連企業と多くの共同研究を展開しており（1. プロジェクト名称ならびに研究組織参照）、このプロジェクトの推進においてもさらに緊密な連携をしている。

3 研究成果

3.1 「高性能永久磁石材料の開発」（担当：杉本 諭 共同研究先企業：愛知製鋼（株））

【緒言】

近年の急速な自動車の電動化に伴い、それらの駆動用モーターに使われる希土類磁石の需要が伸びているが、今後も一層の需要の増加が見込まれている。我々はレアメタルである Dy を含まない Nd-Fe-B 系磁石粉末においても、*d*-HDDR 処理を施すことで、高い異方性（磁化容易軸の配向による）と高い保磁力（結晶粒の微細化による）とを併せ持つ Dy フリー Nd 系異方性磁石粉末の開発を行ってきた。さらに Nd の省資源化の方策として、駆動用モーターの小型化・高速回転化を検討しており、それらの用途の要求特性を満たすための *d*-HDDR 処理磁石粉末の高磁気特性化に取り組んでいる。この他にも、Sm-Fe 系磁石の高特性化や新規高性能磁石探索を目的とした研究も進めており、原料となる磁石の高特性化による機器の小型化やレアメタル元素の使用量低減を通じて、低環境負荷や資源リスク回避への貢献も目指している。

【成果】

Nd-Fe-B 系磁石粉末に対するこれまでの研究で、母合金を Nd リッチ粒界相が液相となる温度付近の 700℃でアニール処理することで、不連続だった Nd リッチ粒界相が連続したものとなり、その後の水素解砕時に粒界での割れが促進され、原料粉末の単結晶化に効果があることを見出した。また、原料粉末作製のための水素解砕処理を 500℃の高温下で行うことで、粉末粒子内のクラックが抑制されるとともに、*d*-HDDR 後の粉末の異方性が向上することがわかった。これは、従来の室温水素解砕の場合に不均化後のクラック近傍の微細組織に見られていた Fe と NdH₂ との間の結晶学的配向が乱れた球状組織（再結合処理後に低異方性領域となる）の形成が抑制されるためであると考えている。

そこで、高温下の水素解砕処理でクラックを低減することによる磁気特性向上の検証のため、従来の室温（23℃）もしくは 500℃で水素解砕した 2 種類の原料粉末を用いて、不均化後の微細組織の比較を行った。それぞれの原料粉末を用いて、異方性が得られる標準的な *d*-HDDR 条件である 820℃、30kPa の水素雰囲気中で不均化した後に回収した試料粉末断面の SEM 写真を図 1 (a) および (b) に示す。この結果から、500℃で水素解砕した場合 (b) では、黄色の実線で示す粉末粒子内のクラックが低減されていることがわかる。さらに、黄色の網掛けで示すクラック近傍の球状組織、すなわち低異方性となる領域が効果的に低減されていることが明らかとなった。上述および図 1 (c) に示す通り 500℃

での水素解砕処理で高い磁気特性が得られており、微細組織の観察結果は、不均化後のクラック近傍の配向の乱れた Fe と NdH₂ とからなる球状組織が抑制されることで高い磁気特性が得られるという我々の考えと矛盾しないものであった。今後も引き続き、磁石粉末における組織制御や *d*-HDDR 処理条件の最適化を進め、より高い磁化と保磁力とを併せもつ Dy フリー Nd-Fe-B 系磁石粉末の開発に取り組んでいく。

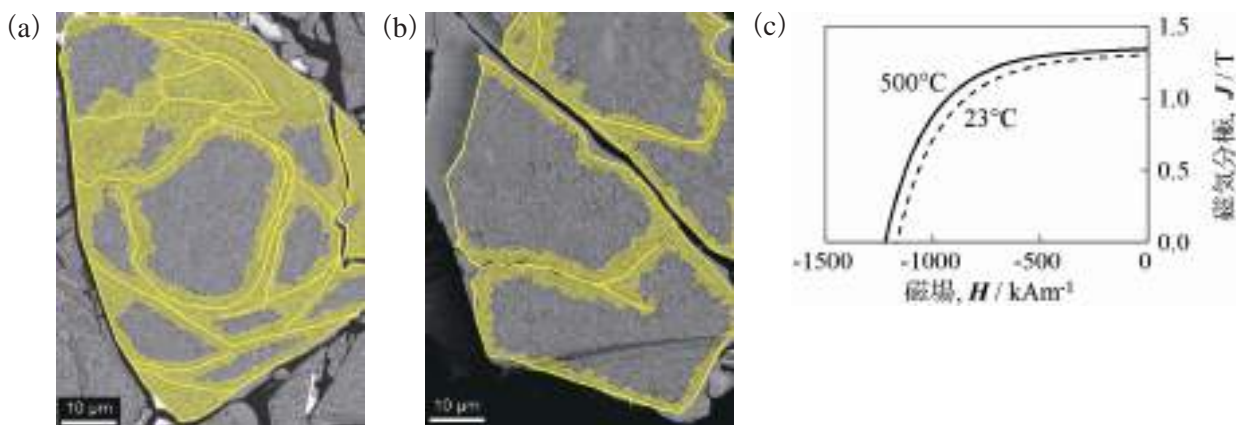


図 1. (a) 23°C および (b) 500°C で水素解砕処理した原料粉末を用いた場合の不均化後の粉末断面の SEM-BSE 像 (黄色の実線は粉末表面および粒内クラック、黄色の網掛けは球状組織の領域を示す)、(c) 同原料粉末の *d*-HDDR 処理後の減磁曲線

【謝辞】

本研究の一部は、NEDO「部素材の代替・使用量削減に資する技術開発・実証事業プロジェクト」(課題番号 JPNP20019) および「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発プロジェクト (MagHEM) (課題番号 JPNP14015)」、文部科学省元素戦略 (拠点形成型) プロジェクト「元素戦略磁性材料研究拠点」(ESICMM) (課題番号 JPMXP0112101004) の支援の下で行われました。

3.2 反応性マグネトロンスパッタリングによる Ag-Fe₂O₃ 系非導電性黒色薄膜の開発」(担当：高村 仁 共同研究先企業：日本電気硝子 (株))

【緒言】

電気的には絶縁性ながらも可視光全域 ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) を強く等強度に吸収する黒色材料が意匠性の高いディスプレイの開発に求められる。本グループでは近年、所望の絶縁性および黒色性を示す Ag-Fe₂O₃ 系サーメット薄膜をパルスレーザー堆積法で開発した。本研究では、その工業応用を促すべく、量産機での成膜形態に近い反応性マグネトロンスパッタリングとオーステナイト系ステンレス (SUS304) および銀箔からなるターゲットを用いて Ag-Fe₂O₃ 系薄膜を作製し、黒色絶縁性が得られる成膜条件とそのメカニズムを検討した。

【成果】

直径 50 mm の SUS304 に直径 9 mm の銀箔を貼り付けたターゲットを用いた場合に、先行研究に近い銀濃度 (54 mol%) の Ag-Fe₂O₃ 系薄膜が得られた。Ar-O₂ 混合ガスの全圧 0.5 Pa および成膜温度 250°C の場合、酸素濃度 2.9% では Ag および Fe が認められ、3.4% および 3.9% では結晶相が Ag のみとなり、4.8% では酸化銀が認められた。サーメット薄膜となった 3.4% O₂ 試料と 3.9% O₂ 試料を比較すると、3.9% O₂ 試料でより高い可視光域平均吸収係数と高いシート抵抗が得られた。その理由は、銀粒子が微細 (10² nm 級) かつ明瞭に微晶質 Fe₂O₃ 系マトリックスから析出したためと電顕観察から示唆された (図 2)。銀の析出は、銀格子への非平衡的な酸素固溶により促進された可能性が第一原理計算より示された。

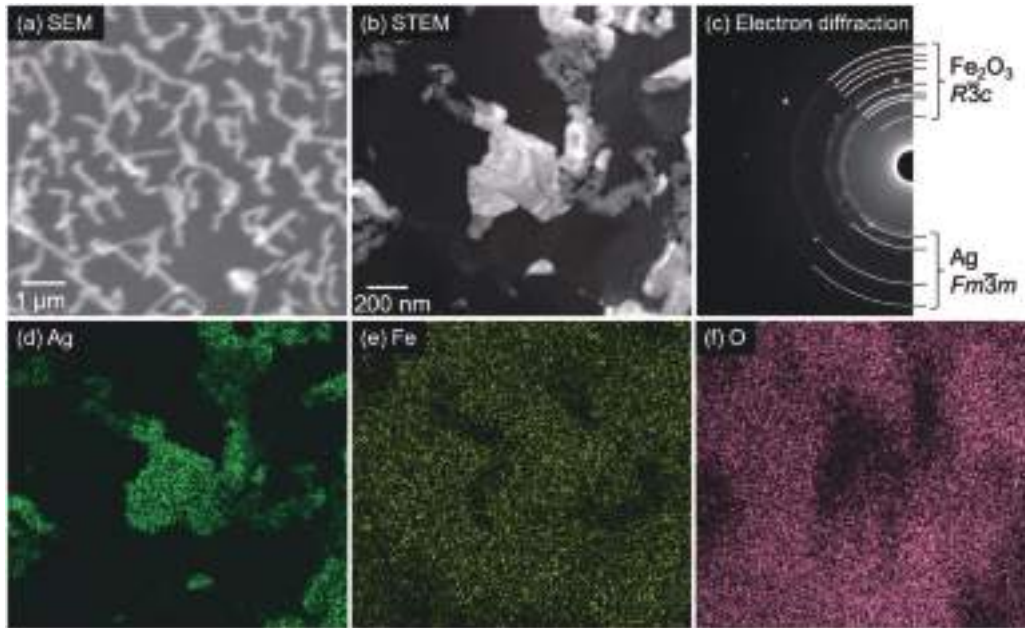


図 2. 3.9% O₂ 下で成膜された Ag-Fe₂O₃ 系サーメット薄膜の (a) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、(b) 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像、(c) 電子線回折像、および、(d-f) その組成像。

3.3 「銅ペースト材料の開発」(担当：小池淳一、須藤祐司、安藤大輔 共同研究先企業：株式会社マテリアル・コンセプト)

【緒言】

近年、再生可能エネルギーへの期待は高まっており、環境発電素子など様々なグリーンエネルギーデバイスの低価格化が期待されている。更に、IoT 社会の発展に伴いウェアラブルデバイス等の革新が期待されている。一般的に、それらデバイスにはフレキシブルプリント回路基板が利用されるが、耐熱温度が 400℃程度と低い。それ故、金属ペースト印刷・焼成により形成される金属配線も低温で形成しなければならない。現在、Ag 微粒子ペーストが主流であるが高コストが課題となっている。最近、安価な Cu 微粒子ペーストを用いて低温で酸化→還元熱処理を二段階行うことで低温焼成が可能であることが報告されている。これまでに私達のグループでは、Cu 微粒子の低温酸化焼結及び還元挙動について調査を行ってきたが、還元後も酸化時の強固な焼結組織が引き継がれることを見出してきた。そこで本研究では、Cu 微粒子酸化焼結挙動に対して更に詳細な解析を加え、その焼結メカニズムを明らかにすることを目指した。

【実験方法】

Cu 微粒子を熱重量測定 (TG) 装置を用いて等温熱処理測定を行い、得られた熱重量変化から酸化過程を評価した。また、得られた酸化過程モデルと実際の焼結組織の比較を行った。加えて、走査・透過電子顕微鏡による組織観察により低温酸化焼結挙動について調査を行った。

【成果及び展望】

200～300℃の範囲の温度にて熱処理した酸化焼結体を X 線回折分析したところ、酸化物として Cu₂O が生成することを確認した。熱処理による Cu 微粒子の重量変化、①酸化により急激に質量が増加する領域 (領域 I) と②緩やかに質量が増加する領域 (領域 II) に分けられた。各領域での酸化過程は領域 I: <表面反応> と領域 II: < Cu₂O 粒界中の Cu の拡散 (領域 II) > が律速であることが分かった。但し、200℃においては、領域 II の後期ステージでは放物線則が成立するが、初期ステージでは三乗則、即ち、電場下でのイオン種の拡散、に律速することが明らかとなった。これは、200℃における Cu 微粒子の酸化速度は、250～300℃の温度範囲での参加速度と比較して遅く、一般的に三乗則が観察される「酸化層の厚さ ≤ 100 nm」の間の時間領域が明確に観察されたためと考えられる。酸化の進行に伴い、Cu 微粒子 (コア) は、その周囲を Cu₂O (シェル) が覆うコア-シェル構造を形成した。それらコアと

シェルの間には「ギャップ (空隙)」が生じており、一部で Cu からなる「架橋構造」により、コアとシェルが繋がっていることが分かった。この架橋構造により連続して酸化が進行することが分かった。透過型電子顕微鏡観察からは、隣接する Cu 微粒子から成長する Cu_2O 同士がぶつかり合うことで複雑な境界を形成している様子が観られ、低温酸化焼結には Cu_2O 同士の物理的な結合が関連していると示唆された。この物理的な結合は還元後も維持され、強固な Cu 焼結体が得られることが明らかとなった。

3.4 「超低消費電力相変化メモリの開発」(担当：須藤祐司 資金制度名：科学研究費補助金)

【緒言】

現在、相変化材料 (PCM) のアモルファス/結晶間の電気抵抗差を利用して情報を記録・消去する相変化メモリ (PCRAM) が次世代メモリとして注目されており、3D Xpoint など本格的な実用化が始まった。一般的に、PCRAM では、電気パルスによるジュール加熱により、PCM を融点以上に大加熱して高抵抗状態、結晶化温度以上に小加熱して低抵抗状態として情報を記録・消去する。情報化社会の益々の発展に伴い、次世代 PCRAM には、更なる大容量化の他に、消費電力の低減が求められている。但し、既存 PCRAM では、ジュール加熱により融点以上に PCM を加熱しアモルファス化する必要があるため、どうしても動作電力は高くなってしまふ。本研究では、PCRAM の課題を解決するため、我々は、逆抵抗変化型 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 相変化材料や結晶/結晶型の相変化を示す多形材料：MnTe に着目し、高速動作並びに省エネルギー動作を実現する次世代不揮発性メモリの創成に挑戦している。ここでは、本年度の MnTe 多形変化材料に関する成果を述べる。

【成果及び展望】

MnTe 薄膜は、複数の構造を持つ多形体として知られる。室温でのスパッタリング成膜により、高温で安定なウルツ鉱型構造 (β 相) が得られることが分かっている。最近では、この β 相の安定性は、薄膜に生じる応力に依存することが分かってきた。更に、基板など周囲の層から受ける熱応力により、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相の変化温度が変化することが明らかとなっている。このことは、成膜時に MnTe 薄膜が受ける応力が β 相の安定化に寄与していることを示唆する。そこで、成膜ままの β -MnTe 薄膜を、リフトオフプロセス技術により基板から分離し、その前後において基板から受ける応力の影響を調査した。更に、分離したフレーク状の β -MnTe サンプルの示差走査熱量 (DSC) 測定を基に、定量的なエンタルピー変化の測定を行った。XRD の結果により、成膜時に (100) 方向に生じた引張応力によって、 β -MnTe 相が安定化していることが分かった。DSC 測定により、Mn 酸化に伴う純 Te の融解を考慮することで、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変化のエンタルピー変化を評価した。測定されたエンタルピー変化 ($\Delta H (\beta \rightarrow \alpha) = -45.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は理論的な文献値とも整合があり、アモルファスの結晶相化と比較して、大きな変化であることが分かった。

今後は、この $\beta \rightarrow \alpha$ 相変化が熱だけでなく、光でも誘起するのかなど、それら材料の光学物性についても評価を行い、次世代光デバイスへの適用を目指す。

3.5 「ナノラメラ組織型 Mg-Ca 合金を用いた水素発生」(担当：安藤大輔 資金制度名：大学運営費)

【緒言】

石油や天然ガスなどの化石燃料は人類の活動を支えているが、それらからのエネルギー生産には CO_2 の排出を伴い環境問題を引き起こしている。水素は、燃焼時に CO_2 を排出しないこと、エネルギー密度が高いこと、化合物の状態でも地球上に豊富に存在すること、といった3つの理由から、エネルギー供給源の1つとして大きな注目を集めている。しかし、水素はエネルギー源として高い可能性を示しているが、化石燃料や炭化水素の水蒸気改質などの産業用水素製造方法には膨大な CO_2 排出が伴い、加えて、水素の状態は気体であるため、体積エネルギー密度が低く、効率的な貯蔵と輸送が困難といった課題がある。従って、化合物または金属の加水分解反応による水素の生成が期待されている。この方法は、①水素生成の原理は、光触媒や熱化学的方法などの他の水素生成方法よりもはるかに単純であり、より穏やかな反応条件とより小さな設備で生成が可能である。加水分解法では、クリーンな水素発生器の実現可能性に加えて、可搬型水素発生資源を生み出すことができると期待されている。そのような背景の下、本研究では、Mg/Mg₂Ca ナノラメラ組織構造を有する Mg-Ca 合金の人工海水との加水分解反応における水素発生特性を調査し、新しい水素供給源アプリケーションとしての可能性を検討した。

【成果及び展望】

この研究のコンセプトは、Mg と Mg_2Ca のナノラメラ組織構造 (図3：典型例) を利用して、電気化学的に Mg より貴でない生成物を有する完全な加水分解反応を達成することである。Mg-10Ca、Mg-15Ca、Mg-16.2Ca、Mg-20Ca および Mg_2Ca の加水分解反応特性について、初相の体積分率、ナノラメラ組織の幅および反応温度を比較しました。Mg-16.2Ca と Mg-20Ca は室温でも完全に反応し、9～14 日後には $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ からなる白色の粉末になった。10～40℃の温度範囲における Mg-Ca 合金の加水分解反応速度は、 $Mg-16.2Ca \geq Mg-20Ca \geq Mg-10Ca \geq Mg-15Ca$ の順で速くなることが分かった。加水分解反応速度の温度依存性の結果から、Mg-10Ca、Mg-15Ca、Mg-16.2Ca、Mg-20Ca および Mg_2Ca の活性化エネルギーは、41.27、43.39、22.07、15.46 および 29.27kJ/mol と見積もられた。本研究により、Mg/ Mg_2Ca ナノラメラ組織構造を形成することで加水分解反応が大きく促進され、水素生成のために人工海水と Mg-Ca 合金が完全に反応することが明らかとなった。

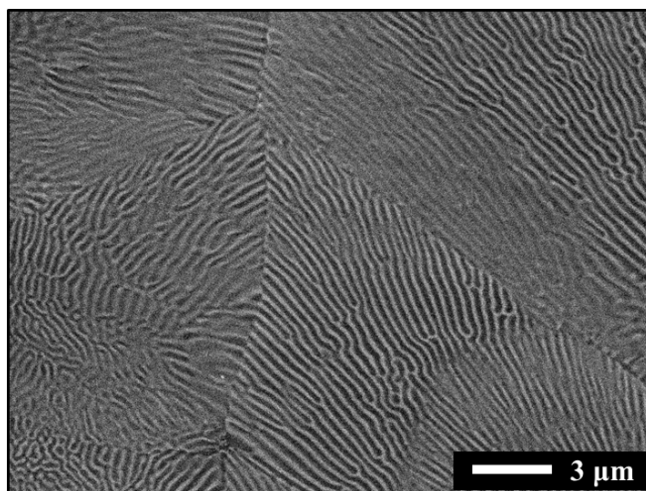


図3. ナノラメラ組織

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金 (21H05009) の支援の下で行われました。

3.6 「Pt 基合金の最表面構造最適化に基づくモデルコアシェル触媒開発」(担当：和田山智正 共同研究先企業：なし)

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEMFC) のカソードおよびアノードでは、それぞれ酸素還元反応 (ORR) および水素酸化反応 (HOR) が進行している。両極における反応を促進する触媒材料開発に向けて、現在 Pt を中心とする合金ナノ粒子の合成とその特性評価が精力的に行われている。触媒反応メカニズムの解明には、活性・耐久性と触媒ナノ構造との関係を原子レベルで明らかにする必要がある。しかし、最表面近傍のマイクロ構造や担体界面と触媒特性の関係性については未解明の部分が多い。我々は、モデル触媒の気相合成 (UHV； $\sim 10^{-8}$ Pa 中) とその特性解明を行っている。

【成果】

1. Ru 添加 Ir (111) 表面系の HOR および H_2O_2 生成特性

Ir (111) 基板上に 1 原子層相当厚の Ru をアークプラズマ堆積した Ru/Ir (111) をアノード触媒表面モデルとして作製した。低速イオン散乱分光分析結果から試料最表面の Ru/Ir 原子組成は、試料作製熱処理温度に依存し、1：1 (673K)、1：2 (773K)、1：4 (873K) であった。HOR 活性は、 Ir_2 や Ir_3 アンサンブルサイトが HOR を担うことがわかった。一方、Ru (0001) の場合 H_2O_2 が生成するのに対し、Ru/Ir (111) では検出限界以下であり、最表面の Ir サイトが H_2O_2 生成抑制に寄与することがわかった。(図4)¹⁾。

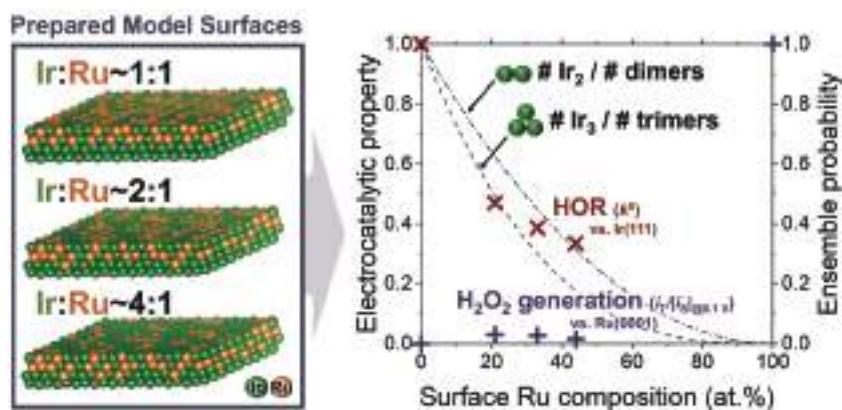


図4. Ru/Ir (111) 表面モデルと電極触媒特性

2. WO_x 修飾 Pt (111) 表面系の HOR および H_2O_2 生成特性

Pt/C 触媒への WO_3 添加は H_2O_2 生成を抑制するとの報告がある。本年は、気相合成により作製した WO_x/Pt (111) 表面系を WO_3 添加 Pt/C 触媒の構造モデルとし、その H_2O_2 生成特性を中心としたアノード触媒特性を調査した。XPS 測定結果と合わせ、電位変動により WO_x 酸化状態は変化するものの、 H_2O_2 生成は低減することがわかった。(図5)。

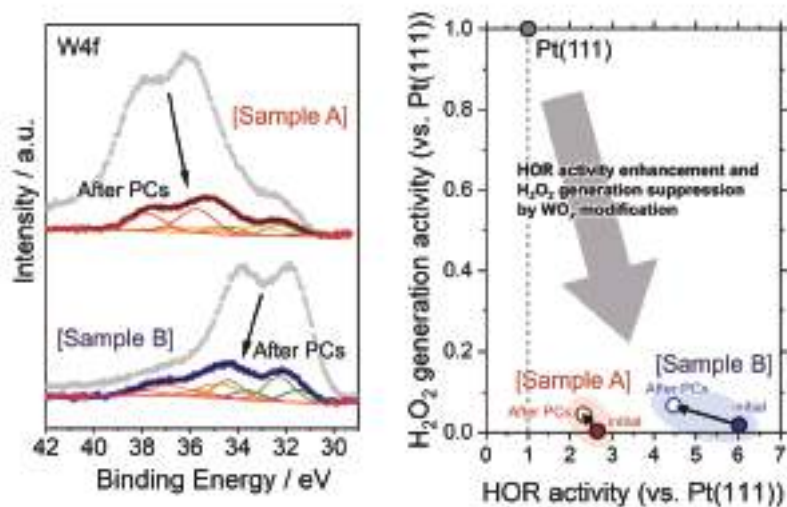


図5. WO_x 修飾 Pt (111) 表面の XPS W4f バンドと電極触媒特性

【謝辞】

本研究の一部は、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／高温低加湿作動を目指した革新的低白金化技術開発」の支援の下で行われた。関係各位に感謝の意を表す。

【参考文献】

- 1) K. Hayashi, K. Kusunoki, T. Tomimori, R. Sato, N. Todoroki, T. Wadayama, "Hydrogen Peroxide Generation and Hydrogen Oxidation Reactions of Vacuum-prepared Ru/Ir (111) Bimetallic Surfaces", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, 2022, 14277-14283.

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	公益財団法人電磁材料研究所	特願 2022-82457	国内	2022年 5月19日	出願	グラフェン複合材料およびその製造方法	渡邊雅人、杉本 諭
2	国立大学法人東北大学	JP2022/024143	PCT	2022年 6月16日	出願	電磁波吸収体、及びその製造方法	杉本 諭
3	トヨタ自動車株式会社、国立大学法人東北大学、株式会社豊田中央研究所	特願 2018-178106/ 特許第 7168394号	国内	2018年 9月21日/ 2022年 10月31日	登録	希土類磁石及びその製造方法	佐久間紀次、庄司哲也、芳賀一昭、一期崎大輔、木下昭人、杉本 諭、松浦昌志、高田幸生
4	トヨタ自動車株式会社、国立大学法人東北大学、株式会社豊田中央研究所	特願 2018-178085/ 特許第 7099924号	国内	2018年 9月21日/ 2022年 7月4日	登録	希土類磁石及びその製造方法	木下昭人、佐久間紀次、庄司哲也、一期崎大輔、平野竜彦、芳賀一昭、杉本 諭、松浦昌志、高田幸生

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、 ページ番号	査読	発表年
1	Saijian Ajia, Hiroataka Asa, Yuichiro Toyoda, Mitsuharu Sato, Masashi Matsuura, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto	東北大(工学研究科)	Development of an alternative approach for electromagnetic wave absorbers using Fe-Cr-Co alloy powders	https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163920	Journal of Alloys and Compounds, 903, 163920-1~9	有	2022年
2	Luo Zhao, Masashi Matsuura, Kuniko Yamamoto, Satoshi Sugimoto	東北大(工学研究科)	High-coercivity SmFe ₁₀ V ₂ powder with Sm-rich layers prepared by a reduction-diffusion process	https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169239	Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 552 (2022), 169239-1~8	有	2022年
3	杉本 諭	東北大(工学研究科)	永久磁石の高性能化にみる複合組織制御	https://doi.org/10.2320/materia.61.275	まてりあ, 61 (5), 275-282	有	2022年
4	松浦昌志, 松田瑠香, 手束展規, 杉本 諭, 石川 尚, 米山幸伸	東北大(工学研究科), 住友金属鉱山(株)	還元拡散法により表面修飾した Sm-Fe-N 系粉末の Sm-rich 相と磁気特性	https://doi.org/10.1541/ieejfms.142.335	電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), 142 (7), 335-340	有	2022年

5	日向陽介, 黒川直樹, 桜田新哉, 松浦昌志, 手束展規, 杉本 諭	東北大(工学研 究科), (株) 東 芝	TbCu ₇ 型 Sm-Fe-Co- Nb-B 系急冷薄帯にお ける相変化温度の組成 依存性	無	電気学会マグネ ティックス研究 会資料, MAG- 22-079 ~ 088, MAG-22-086, 37 ~ 43	無	2022 年
6	N. Kurokawa, M. Matsuura, S. Sakurada, S. Sugimoto	東北大(工学研 究科), (株) 東 芝	Enhancement of magnetic properties and microstructural changes in TbCu ₇ - type Sm-Fe-Co-Nb-B melt-spun ribbons	https://doi. org/10.1016/ j.jmmm. 2022.169414	Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 556, 169414-1 ~ 9	有	2022 年
7	Saijian Ajia, Hiroataka Asa, Mitsuharu Sato, Masashi Matsuura, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto	東北大(工学研 究科)	Enhancement of microwave absorption properties using spinodally decomposed Fe-Cr- Co flakes	https://doi. org/10.1016/ j.jmmm. 2022.170200	Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 564, Part2, 170200-1 ~ 11	有	2022 年
8	松浦昌志, 杉本 諭	東北大(工学研 究科)	Sm-Fe-N 系 Zn ボンド 磁石の高性能化および Sm ₂ Fe ₁₇ -Zn 界面での 微細組織変化	https://doi. org/10.2497/ jjspm.70.61	粉体および粉 末冶金, 70 (2), 61-70	有	2022 年
9	Mina Yamaguchi, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Yusuke Yamazaki, Masaaki Imura, Hitoshi Takamura	東北大(工学研 究科), 日本電 気硝子(株)	Antireflective black coatings comprised of Ag-Fe-O thin films with high electrical resistivity	https://aip. scitation.org/ doi/10.1063/5. 0081463	APL Mater. 10, 031102	有	2022 年
10	Hiroshi Tanimura, Norihiko L.Oamoto, Takao Homma, Yusuke Sato, Akihiro Ishii, Hitoshi Takamura, Tetsu Ichitsubo	東北大(工学研 究科), 東北大 (金属材料研究 所)	Nonthermal melting of charge density wave order via nucleation in VTe ₂	https://doi. org/10.1103/ PhysRevB. 105.245402	Physical Review B 105,245402	有	2022 年
11	Kazuto Murakami, Yoko Sugawara, Junki Tomita, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura	東北大(工学研 究科)	The low-temperature synthesis of cation- ordered Ce-Zr- based oxide <i>via</i> an intermediate phase between Ce and Fe	https://doi. org/10.1039/ d2ta05068d	Journal of Materials Chemistry A 10 (40) 21291- 21299	有	2022 年

12	Daichi Kato, Osamu Tomita, Ryky Nelson, Maria A. Kirsanova, Richard Dronskowski, Hajime Suzuki, Chengchao Zhong, Cédric Tassel, Kohdai Ishida, Yosuke Matsuzaki, Craig M. Brown, Koji Fujita, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yoji Kobayashi, Akinori Saeki, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Ryu Abe, Hiroshi Kageyama, Tatiana E. Gorelik, Artem M. Abakumov	京都大 (工学研 究科), Aachen University, Skolkovo Institute of Science and Technology, National Institute of Standards and Technology, 東京工業 大 (工学院), King Abdullah University of Science and Technology, 大 阪大 (工学研 究科), 東北大 (工 学研究科), University of Ulm	Bi ₁₂ O ₁₇ Cl ₂ with a Sextuple Bi-O Layer Composed of Rock-Salt and Fluorite Units and its Structural Conversion through Fluorination to Enhance Photocatalytic Activity	https://doi. org/10. 1002/adfm. 202204112	Advanced Functional Materials 32 (41) 2204112- 2024112	有	2022 年
13	竹内喬亮, 安藤大輔, 小池淳一, 須藤祐司	東北大学	Cu 微粒子の低温酸化 焼結挙動	https://doi. org/10.2320/ jinstmet. J2022020	日本金属学会誌, 86, 224-231	有	2022 年
14	Mori, S., Wang, Y., Ando, D., Narita, F., Sutou, Y.	東北大学	Thermal stress control of the polymorphic transformation in MnTe semiconductor films	https://doi. org/10.1016/ j.mtla.2022. 101493	Materialia, 24, 101493	有	2022 年
15	Kim, M., Mori, S., Shuang, Y., Hatayama, S., Ando, D., Sutou, Y.	東北大学	Electrical Conduction Mechanism of β-MnTe Thin Film with Wurtzite-Type Structure Using Radiofrequency Magnetron Sputtering	https://doi. org/10. 1002/pssr. 202100641	Physica Status Solidi-Rapid Research, 16, 2100641	有	2022 年
16	Hatayama, S., Yamamoto, T., Mori, S., Song, Y.-H., Sutou, Y.	東北大学, Hanyang University	Understanding the Origin of Low- Energy Operation Characteristics for Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ Phase- Change Material: Enhancement of Thermal Efficiency in the High-Scaled Memory Device	https://doi. org/10.1021/ acsami. 2c13189	ACS Applied Materials and Interfaces, 14, 44604-446135	有	2022 年

17	Uchiyama, T., Ando, D., Sutou, Y.	東北大学	Catalyze hydrolysis reaction for hydrogen generation by Mg/Mg ₂ Ca nanolamellar structure in Mg-Ca alloys	https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165767	Journal of Alloys and Compounds, 91925, 165767	有	2022年
18	Shuang, Y., Hatayama, S., Ando, D., Sutou, Y.	東北大学	Effect of N dopants on the phase change characteristics of Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ film revealed by changes in optical properties	https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154189	Applied Surface Science, 6011, 154189	有	2022年
19	K. Hayashi, K. Kusunoki, T. Tomimori, R. Sato, N. Todoroki, T. Wadayama	東北大学大学院環境科学研究科	Hydrogen Peroxide Generation and Hydrogen Oxidation Reactions of Vacuum-prepared Ru/Ir (111) Bimetallic Surfaces	https://doi.org/10.1039/D2CP01261H	Physical Chemistry Chemical Physics, 24, 2022, 14277-14283	有	2022年
20	K. Hayashi, T. Tomimori, R. Sato, N. Todoroki, T. Wadayama	東北大学大学院環境科学研究科	Enhanced electrochemical hydrogen oxidation reaction and suppressed hydrogen peroxide generation properties on Pt/Ir (111) bimetallic surfaces	https://doi.org/10.1039/D2CP05430B	Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 2023, 2770-2775	有	2023年

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	松浦昌志, 杉本 諭	東北大(工学研究科)	新規粉末作製プロセスによる高特性 Sm-Fe-N 系磁石の開発	粉体粉末冶金協会 2022 年度春季大会(第 129 回講演大会)	国内	2022 年 5 月 24 日
2	杉本 諭	東北大(工学研究科)	永久磁石材料の電磁波吸収体への応用	電気学会 マグネティックス/リニアドライブ合同研究会	国内	2022 年 6 月 3 日
3	堀川高志	東北大(工学研究科), 愛知製鋼(株)	Dy フリー Nd-Fe-B 系異方性ボンド磁石の開発と展望	TECHNO-FRONTIER2022 技術シンポジウム 第 30 回磁気応用技術シンポジウム	国内	2022 年 8 月 24 日
4	松浦昌志, 松田瑠香, 石川 尚, 米山幸伸, 杉本 諭	東北大(工学研究科), 住友金属鉱山(株)	還元拡散法を用いた Sm-Fe-N 系コアシェル粉末の作製とその磁気特性	電気学会 基礎・材料・共通部門大会	国内	2022 年 9 月 13 日
5	杉本 諭	東北大(工学研究科)	永久磁石の高性能化にみる複合組織制御	日本金属学会関東支部: 講習会『磁石・磁性材料の基礎と応用』	国内	2022 年 11 月 18 日

6	松浦昌志, 杉本 諭	東北大(工学 研究科)	Sm-Fe-N 系磁石の磁気特性 向上と微細組織変化	BM シンポジウム 2022	国内	2022 年 12 月 2 日
7	Hitoshi Takamura	東北大(工学 研究科)	Oxygen Surface Exchange Kinetics of Sm-Doped Ceria Catalyzed by Co-Based Oxides	23rd International Conference on Solid State Ionics	国外	2022 年 7 月 18 日
8	須藤祐司	東北大学	相変化材料を用いた省エネ型 次世代不揮発メモリデバイス	一般社団法人 日本材 料科学会主催 第 5 回次世代スマート・ マテリアルの創製と応 用展開に関する研究会	国内	2022 年 12 月 2 日
9	和田山智正	東北大学大 学院 環境科 学研究科	Pt 合金の高エントロピー化 による触媒特性向上	第 154 回電気化学学会 燃料電池研究会セミ ナー	国内	2022 年 5 月 20 日
10	和田山智正	東北大学大 学院 環境科 学研究科	Pt- 遷移金属高エントロピー 合金単結晶表面の酸素還元 反応特性と有機物修飾	第 130 回触媒討論会	国内	2022 年 9 月 20 日
11	和田山智正	東北大学大 学院 環境科 学研究科	高エントロピー合金単結晶 上に構築した Pt 表面の電極 触媒特性	第 33 回電解プロセス 研究会	国内	2022 年 9 月 22 日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	日向陽介, 黒川直樹, 桜田新哉, 松浦昌志, 手束展規, 杉本 諭	東北大(工学 研究科)	TbCu7 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯における相変化温 度の組成依存性	電気学会 マグネ ティックス研究会	口頭	2022 年 8 月 4 日
2	濱田典彦, 度會亜起, 御手洗浩成, 及川勝成, 杉本 諭	東北大(工学 研究科), 愛 知製鋼(株)	電磁鋼板の部分非磁性化技 術の開発とロータコア 35% 高磁力化検証	日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回)講演大会	口頭	2022 年 9 月 22 日
3	Saijian AJIA, Hirota ASA, Mitsuharu SATO, Masashi MATSUURA, Nobuki TEZUKA, Satoshi SUGIMOTO	東北大(工学 研究科)	Fabrication of high- performance microwave absorbers and noise suppression sheets using spinodal decomposed Fe- Cr-Co flakes	粉体粉末冶金協 会 2022 年度秋 季大会(第 130 回 講演大会)	口頭	2022 年 11 月 15 日
4	新保 遼, 堀川高志, 山崎理央, 松浦昌志, 貝沼亮介, 杉本 諭	東北大(工学 研究科)	Ce-Fe-B 系合金の HDDR プ ロセスにおける再結合反応 の水素圧力と温度の関係	日本金属学会 2023 年春期(第 172 回)講演大会	口頭	2023 年 3 月 9 日

5	佐藤光晴, 阿加賽見, 松浦昌志, 杉本 諭, 五十嵐利行, 茶谷健一, 池田 昌	東北大(工学 研究科)	スピノーダル分解した Fe- Cr-Co 系磁石合金による高 性能電磁波吸収体の開発	日本金属学会 2023 年春期(第 172 回)講演大会	口頭	2023 年 3 月 9 日
6	濱田典彦, 堀川高志, 御手洗浩成, 及川勝成, 杉本 諭	東北大(工学 研究科), 愛 知製鋼(株)	電磁鋼板の部分非磁性化技 術における凝固欠陥の抑制	日本金属学会 2023 年春期(第 172 回)講演大会	口頭	2023 年 3 月 9 日
7	Itaru Oikawa, Akihiro Fujimaki, Fuminori Tamazaki, Hiroschi Okamoto, Hitoshi Takamura	東北大(工学 研究科)	Al States in Al ₂ O ₃ -Doped Sc ₂ O ₃ Stabilized ZrO ₂ Studied by Al-27 NMR	23rd International Conference on Solied State Ionics	国外 口頭	2022 年 7 月 22 日
8	西村俊廣, 石井暁大, 及川 格, 高村 仁	東北大(工学 研究科)	δ-LiAlO ₂ の高圧合成とイオ ン伝導特性	第 16 回 固体イ オニクスセミナー	国内 口頭	2022 年 8 月 7 日
9	坂本陽太郎, 石井暁大, 及川 格, 高村 仁	東北大(工学 研究科)	室温成型可能な LiBH ₄ - Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 複合体型固体 電解質の作製	2022 年 電気化 学秋季大会	国内 口頭	2022 年 9 月 8 日
10	横森大輝, 石井暁大, 及川 格, 高村 仁	東北大(工学 研究科)	Co 置換 Bi _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ} の 作製とその構造安定性	2022 年 電気化 学秋季大会	国内 口頭	2022 年 9 月 9 日
11	田中 聖, 石井暁大, 山口実奈, 及川 格, 山崎雄亮, 伊村正明, 高村 仁	東北大(工学 研究科), 日 本電気硝子 (株)	金属ターゲットを用いたマ グネトロンスパッタリング 法による Ag-Fe ₂ O ₃ 系黒色 絶縁膜の作製	2022 年 第 83 回 応用物理学会秋季 学術講演会	国内 口頭	2022 年 9 月 20 日
12	石井暁大, 及川 格, 高村 仁	東北大(工学 研究科)	長鎖脂肪酸融液を用いたイオ ン交換による H _x Li _{1-x} La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 系緻密体の作製とその電気伝 導性	第 48 回 固体イ オニクス討論会	国内 口頭	2022 年 12 月 6 日
13	及川 格, 藤巻慧大, 玉崎史載, 岡本 博, 高村 仁	東北大(工学 研究科), 第 一稀元素化 学工業(株)	固体 NMR による Al ₂ O ₃ 添 加 Sc ₂ O ₃ 安定化 ZrO ₂ の Al 固溶状態回析	第 48 回 固体イ オニクス討論会	国内 口頭	2022 年 12 月 8 日
14	高村 仁, 村上和仁, 菅原蓉子, 富田惇喜, 石井暁大, 及川 格	東北大(工学 研究科)	遷移金属添加 Ce-Zr 系酸化 物の低温規則化挙動	第 48 回 固体イ オニクス討論会	国内 口頭	2022 年 12 月 8 日

15	双 逸, 須藤祐司	東北大学	接触抵抗変化メモリの動作性能	日本金属学会 2022 年秋期大会	口頭	2022 年 9 月 23 日
16	王 吟麗, 双 逸, 中嶋真優, 安藤大輔, 成田史生, 須藤祐司	東北大学	Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ 薄膜の piezoresistive 特性	日本金属学会 2022 年秋期大会	口頭	2022 年 9 月 23 日
17	金 美賢, 双 逸, 安藤大輔, 須藤祐司	東北大学	Cr-Mn-Te 薄膜の多形変化挙動	日本金属学会 2022 年秋期大会	口頭	2022 年 9 月 23 日
18	金 美賢, 双 逸, 安藤大輔, 須藤祐司	東北大学	MnTe 多形の相安定性に及ぼす Cr 添加の影響	応用物理学会 秋季学術講演会	口頭	2022 年 9 月 22 日
19	森 竣祐, 谷村 洋, 市坪 哲, 須藤祐司	東北大学	フェムト秒パルスレーザー照射による MnTe 半導体薄膜の光学的変化	応用物理学会 秋季学術講演会	口頭	2022 年 9 月 23 日
20	Mihyeon Kim, Yi Shuang, Daisuke Ando, Yuji Sutou	東北大学	Raman study of polymorphic-manganese telluride thin film	第 34 回 相変化研究会	口頭	2022 年 11 月 18 日
21	Serina Ozawa, Mihyeon Kim, Wang Yinli, Yi Shuang, Daisuke Ando, Yuji Sutou	東北大学	Local structure change and piezoresistivity of MnTe ₂ thin film in tensile testing	第 34 回 相変化研究会	口頭	2022 年 11 月 18 日
22	Yinli Wang, Yi Shuang, Mayu Nakajima, Daisuke Ando, Fumio Narita, Yuji Sutou	東北大学	Resistance change during tensile testing in Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ film	第 34 回 相変化研究会	口頭	2022 年 11 月 18 日
23	Shin-Young Kang, Mihyeon Kim, Yi Shuang, Daisuke Ando, Yuji Sutou	東北大学	Role of Si on Structural and Electrical Properties in Phase Change Material GeTe	第 34 回相変化研究会	口頭	2022 年 11 月 18 日
24	竹内喬亮, 安藤大輔, 小池淳一, 須藤祐司	東北大学	Cu 微粒子の酸化焼結メカニズム	日本金属学会 2023 年春季大会	ポスター	2023 年 3 月 7 日
25	李 世元, 双 逸, 安藤大輔, 須藤祐司	東北大学	Effect of sputtering condition on constituent phase and electrical property of MnTe ₂ film	日本金属学会 2023 年春季大会	ポスター	2023 年 3 月 7 日
26	森 竣祐, 須藤祐司	東北大学	リフトオフプロセスによる β-MnTe フレーク試料の作製と熱量測定	日本金属学会 2023 年春季大会	口頭	2023 年 3 月 8 日

27	金 美賢, 双 逸, 安藤大輔, 須藤祐司	東北大学	Cr-Mn-Te 多形変化薄膜の 不揮発性相変化メモリへの 応用可能性	日本金属学会 2023 年春季大会	口頭	2023 年 3 月 8 日
28	姜 信英, 金 美賢, 逸 双, 安藤大輔, 須藤祐司	東北大学	Electrical properties study of Si-doped GeTe	日本金属学会 2023 年春季大会	口頭	2023 年 3 月 8 日
29	王 吟麗, 双 逸, 中嶋真優, 安藤大輔, 成田史生, 須藤祐司	東北大学	Piezoresistive effect of Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ crystalline film during tensile test	日本金属学会 2023 年春季大会	口頭	2023 年 3 月 8 日
30	双 逸, 須藤祐司	東北大学	酸素ドーパントによる CrN 薄膜の P-N 変換	日本金属学会 2023 年春季大会	口頭	2023 年 3 月 8 日
31	Shinyoung Kang, Mihyeon Kim, Shuang Yi, Daisuke Ando, Yuji Sutou	東北大学	Tuning of Conductance Values by Si Doping in GeTe for Artificial Synapse Characteristics	応用物理学会 秋季学術講演会	口頭	2023 年 3 月 17 日
32	千田祥大, 富森 雄, 江幡朋陽, 田口 昇, 五百蔵勉, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科、産 業技術総合 研究所	原子レベルで制御した Pt- Cantor alloy 単結晶表面系 の真空合成と酸素還元反応 特性評価	日本金属学会 2022 年秋季講演 大会	口頭	2022 年 9 月 22 日
33	林 謙汰, 上川光瑠, 富森 雄, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	タングステン酸化物修飾 Pt (111) の過酸化水素生成お よび水素酸化反応特性	日本金属学会 2022 年秋季講演 大会	口頭	2022 年 9 月 22 日
34	富森 雄, 林 謙汰, 千田祥大, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt/ 遷移金属高エントロピー 合金 /Pt (111) 表面系の過 酸化水素生成および水素酸 化反応特性	日本金属学会 2022 年秋季講演 大会	口頭	2022 年 9 月 22 日
35	Y. Chida, T. Tomimori, T. Ebata, N. Taguchi, T. Ioroi, N. Todoroki, and T. Wadayama	東北大学大 学院環境科 学研究科	Oxygen Reduction Reaction of Pt and Non- PGM Transition Metal High Entropy Alloys Single Crystal Stacking Structures	242nd ECS meeting	口頭	2022 年 10 月 9 日
36	K. Hayashi, H. Kamikawa, N. Todoroki and T. Wadayama	東北大学大 学院環境科 学研究科	WO _x /Pt (111) Prepared As PEFC Model Anode Catalyst: Surface Structure and Suppressed Hydrogen Peroxide Generation	242nd ECS meeting	口頭	2022 年 10 月 9 日

37	千田祥大, 富森 雄, 江幡朋陽, 田口 昇, 五百蔵勉, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科, 産 業技術総合 研究所	Pt-ハイエントロピーおよ びミドルエントロピー合金 系の表面マイクロ構造と酸素 還元反応特性	第 63 回 電池討 論会	口頭	2022 年 11 月 8 日
38	富森 雄, 林 謙汰, 千田祥大, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni ハイエ ントロピー合金単結晶表面 の過酸化水素生成および水 素酸化反応特性	第 63 回 電池討 論会	口頭	2022 年 11 月 8 日
39	林 謙汰, 富森 雄, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	走査型電気化学顕微鏡によ り評価した白金族元素最稠 密表面上の過酸化水素生成 挙動	第 63 回 電池討 論会	口頭	2022 年 11 月 9 日
40	上川光瑠, 千田祥大, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt/SnO ₂ 単結晶モデル電極 の表面マイクロ構造と ORR 特性	第 13 回 新電極 触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	口頭	2022 年 11 月 25 日
41	江幡朋陽, 千田祥大, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	電位掃引下における Pt 基合 金薄膜重量変化の EQCM 測定	第 13 回 新電極 触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	口頭	2022 年 11 月 25 日
42	小林拓海, 千田祥大, 富森 雄, 江幡朋陽, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	メラミン修飾 Pt-HEA 単結 晶表面系の ORR 特性	第 13 回 新電 極触媒シンポジ ウム & 宿泊セ ミナー	口頭	2022 年 11 月 25 日
43	伊藤悠悟, 千田祥大, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni ハイエ ントロピー合金薄膜におけ る表面 Pt 濃縮層の形成	日本金属学会 第 172 回講演大 会	ポス ター	2023 年 3 月 7 日
44	千田祥大, 富森 雄, 田口 昇, 五百蔵勉, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科, 産 業技術総合 研究所	気相合成した Pt-多元系合 金単結晶表面系の構成元素 種が及ぼす ORR 特性への 影響	電気化学会 第 90 回大会	口頭	2023 年 3 月 28 日 (予定)
45	江幡朋陽, 千田祥大, 富森 雄, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt-ハイエントロピー合金系 の酸素還元反応特性に及ぼ す軽元素添加の影響	電気化学会 第 90 回大会	口頭	2023 年 3 月 28 日 (予定)
46	小林拓海, 千田祥大, 富森 雄, 江幡朋陽, 轟 直人, 和田山智正	東北大学大 学院環境科 学研究科	Pt-ハイエントロピー合金単 結晶低指数面の ORR 特性 に及ぼすメラミン表面修飾 の影響	電気化学会 第 90 回大会	口頭	2023 年 3 月 28 日 (予定)

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	藤崎敬介(編著), DENIS Nicolas, 八尾 惇, 川添良幸, 赤城文子, 松尾哲司, 池田文昭, 進藤裕司, 小田原峻也, 榎園正人, 杉本 諭, 中島 晋, 西内武司, 大森賢次, 広沢 哲, 曾根原誠, 山崎克巳, 清水敏久, 青木哲也, 脇若弘之	豊田工業大学、 東北大(工学研 究科), 他	令和4年度 出版賞	モータ駆動システムのための 磁性材料活用技術(コロナ社)	公益社団法人 日本磁気学会	2022年 9月7日
2	小林拓海	東北大学大学院 環境科学研究科	優秀ポス ター賞 第 1位	メラミン修飾 Pt-HEA 単結晶 表面系の ORR 特性	触媒学会 燃料電池関連 触媒研究会	2022年 11月25日
3	林 謙汰	東北大学大学院 環境科学研究科	多元物質科 学奨励賞	原子レベル構造規制表面構築 に基づく PEFC 用アノード触 媒のボトムアップ開発	東北大学多元物 質科学研究所	2022年 12月22日

4.5 その他(イベント出展、プレス発表等)

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国内外	発表年月日
1	入山恭彦, 杉本 諭	大同特殊鋼(株), 東北大(工学研 究科)	東北大学と大同特殊鋼 の連携強化に向けた『大 同特殊鋼×東北大学共 創研究所』の設置につ いて –グリーン社会の 実現に向けた高機能軟 磁性材料の研究推進–	東北大学 HP https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/07/press20220701-01-daido.html	プレスリ リース	2022年 7月1日
2	佐藤光晴, 阿加賽見, 松浦昌志, 杉本 諭	東北大(工学研 究科)	Fe-Cr-Co 系合金粉末 を用いた新たなノイズ 抑制材料の開発	マイクロウェーブ 展 2022	ポスター	2022年 11月30日~ 12月2日
3	茶谷健一, 杉本 諭	(株) トーキン, 東北大(工学研 究科)	5G 移動通信システム 対応の電磁波吸収材料 を開発 –レアアースフ リー Fe 系磁石合金で 高性能化を実現–	東北大学 HP https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/03/press20230301-01-5g.html	プレスリ リース	2023年 3月1日

4	Daichi Kato, Osamu Tomita, Ryky Nelson, Maria A. Kirsanova, Richard Dronskowski, Hajime Suzuki, Chengchao Zhong, Cédric Tassel, Kohdai Ishida, Yosuke Matsuzaki, Craig M. Brown, Koji Fujita, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yoji Kobayashi, Akinori Saeki, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Ryu Abe, Hiroshi Kageyama, Tatiana E. Gorelik, Artem M. Abakumov	京都大 (工学研究科), Aachen University, Skolkovo Institute of Science and Technology, National Institute of Standards and Technology, 東京工業大 (工学院), King Abdullah University of Science and Technology, 大阪大 (工学研究科), 東北大 (工学研究科), University of Ulm	無機化合物の2つの基本構造の共存と制御を達成ー環境浄化や人工光合成の実現に向けた新たな材料設計指針を提示ー	東北大学 HP https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/08/press20220803-01-photocatalytic.html	プレスリリース	2022年 8月3日
5	村上和仁, 菅原蓉子, 富田惇喜, 石井暁大, 及川 格, 高村 仁	東北大 (工学研究科)	排ガス浄化のための酸素貯蔵セラミックスを低温作動化ー EU の排ガス規制厳格化への対応に期待ー	東北大学 HP https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/09/press20220928-04-gas.html	プレスリリース	2022年 9月28日
6	和田山智正	東北大学大学院 環境科学研究科	燃料電池用触媒の動向 (3～34 ページ) ～燃料電池用触媒として高価な Pt が多用されているが、機能や耐久性を高めて Pt の使用量を減らすことが、急務～	Yano E plus 2022年6月号 (No.171)	矢野経済 研究所 定期刊行 物	2022年 6月13日

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	レアメタル問題対応高強度・耐熱構造材料の開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・金属フロンティア工学専攻・教授 貝沼 亮介			
3 連絡先 TEL / E-mail	仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 022-795-7321 / kainuma@material.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 26 年 5 月 1 日 ~ 令和 5 年 3 月 31 日 (9 年 11 か月)			
5 開発項目との関 連 (該当部分に ○を付す)	I	II ○	III	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード		マイクロ組織制御		
7 研究組織	<ul style="list-style-type: none"> ・ 工学研究科金属フロンティア工学専攻 教授・貝沼亮介 (022-795-7321, kainuma@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科金属フロンティア工学専攻 教授・及川勝成 (022-795-7345, k-oikawa@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科金属フロンティア工学専攻 准教授・大森俊洋 (022-795-7322, omori@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授・吉見享祐 (022-795-7324, yoshimi@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授・武藤 泉 (022-795-7298, mutoi@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科材料システム工学専攻 教授・野村直之 (022-795-7356, nnomura@material.tohoku.ac.jp) ・ 工学研究科材料システム学専攻 教授・佐藤 裕 (022-795-7352, ytkasato@material.tohoku.ac.jp) 			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究プロジェクトは、橋梁、船舶、自動車に用いられる強度材料、ならびに、発電タービンやジェットエンジンに用いられる耐熱材料において、レアメタルに過度に依存しない高性能構造材料の開発を目的とする。特に高強度鉄鋼材料、形状記憶材料、制振材料、高温耐熱材料、高耐食材料などを研究対象とし、マイクロ組織制御に主眼をおいて低レアメタルな構造・耐熱材料の開発を推進する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

拠点の開発項目には「II. レアメタルの使用量低減・代替材料開発」が掲げられている。本研究プロジェクトは、Ni, Cr, Co, Nb 等のレアメタルの利用量削減を目指すものであり、本拠点の趣旨に合致している。

2.3 波及効果について

NiやMnなどレアメタル添加元素に過度に依存せずに高強度を実現するため、コンピュータシミュレーション等も利用して加工熱処理条件を最適化することで結晶粒微細化組織を目指す。また、防食と強度を兼ね備えた粉末冶金や接合技術を利用したクラッド材の開発、高性能な溶融亜鉛メッキや溶融アルミメッキ技術の確立、腐食防食の先端研究によるステンレス鋼や耐食材料におけるNiやCrの使用量低減を目指す。さらに、著しく高温強度に優れるMo基超耐熱材料を開発することで既存のNi基およびCo基耐熱材料に利用されているレアメタルの使用を抑制する。

2.4 産学連携について

無し

3 研究成果

3.1 「Fe-Si系合金状態図の実験的決定」(担当：貝沼亮介、大森俊洋 共同研究先企業：無)

【緒言】

Znメッキは、自動車鋼板等の鉄鋼防食技術として広く利用されている。Znは古来より用いられてきた元素ではあるが、近年その資源枯渇が問題として取り上げられている。一方、Znに換わる防食技術としてAlメッキが挙げられる。大量生産に向く溶融Alメッキにおいては、基底相とメッキ層との界面において激しい反応が生じ、 η -Fe₂Al₅相と呼ばれる脆弱な金属間化合物が形成されることが知られており、その反応を防止するためにAlへのSiの添加が行われ実用に供されている。一方、Fe-Si合金は電磁鋼板の基本系でもあり機能性材料としても重要な位置づけにある。しかし、従来のFe-Si状態図にはラインコンパウンドとして記載されている化合物も多く、より精密な状態図の決定が必要である。そこで、本研究では、基礎となるFe-Si2元系の実験的決定を行った。

【成果】

図1に本研究で決定したFe-Si状態図の相平衡を示す。700～1200℃の温度領域における γ ループ以外の相平衡が精密に決定できた。Fe側には従来の報告通りbcc規則構造を有する α' -FeAlおよび α'' -Fe₃Alの存在が確認され、規則化により固相線と液相線が湾曲していることが分かる。また、低温におけるキュリー温度は、 α'' の化学量論組成である25%Alにおいて屈曲が見られた。金属間化合物に関係した相平衡については、Fe側に存在する β -Fe₂Alは報告より単相域が狭く、 β -Fe₂Al + ε -FeAl \rightarrow η -Fe₅Al₃の包析反応温度は、報告値より30℃程度高温に存在することが分かった。また、 η -Fe₅Al₃はわずかな固溶幅を有していることが判明したが、低温で生じる η -Fe₅Al₃ \rightarrow α'' + ε -FeAl共析反応温度は明確に決定することが出来なかった。Si側に存在する ζ_a -FeAl₂単相域は、温度と共にその存在組成域が高Si濃度側へシフトすることが判明した。

【謝辞】

本研究を推進するにあたり、東北大学韓光植博士にご協力を頂きました。ここに、御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) K. Han, M. Saito, J. Xia, I. Ohnuma, R. Kainuma, J. Alloys and Comp., 919 (2022) 165810.

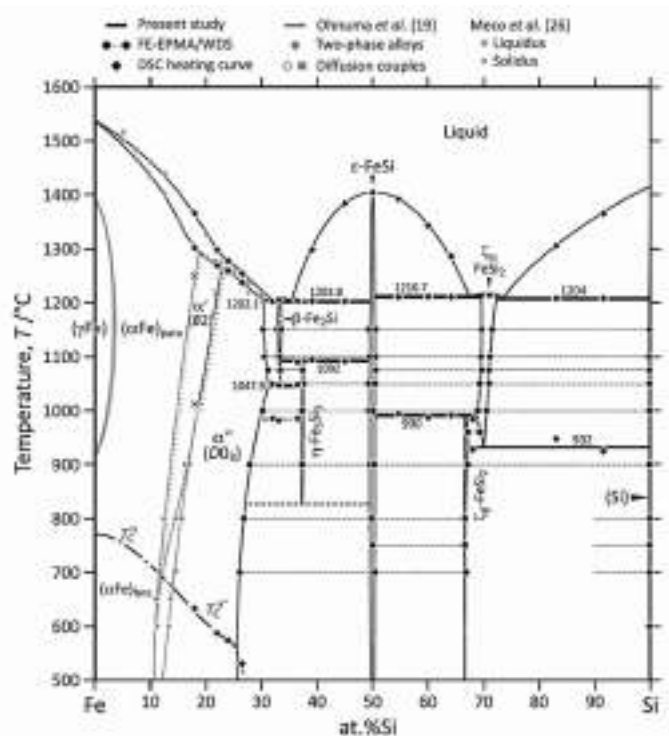


図1 決定したFe-Si系状態図¹⁾

3.2 「Cu-P, Fe-Ni-P 系状態図の研究」(担当：及川勝成 共同研究先企業：無し)

【緒言】

Cu-Ni-Fe-P 合金は、高強度で、導電性が高いことから、端子・コネクタ材料として使われており、自動車などの輸送機器に多くの電装部品が使われるようになり、その需要が伸びている。この合金では、析出する Ni の燐化物の種類や大きさなどを制御する必要がある⁽¹⁾。また、連続鋳造時には、P の偏析などで割れなどが生じることから、その抑制のために偏析の予測と制御が必要となる。これらの現象にとって、もっとも基礎的な知見となるのが、相平衡、状態図となる。しかしながら、それらの情報が十分な精度で得られているとは言い難い。昨年度に Cu-P 系, Fe-Ni-P 系状態図を実験的に明らかにしている。本研究では、CALPHAD 法に基づいて Cu-P, Sn-P, Ni-P 系の熱力学的解析を行った。

【成果】

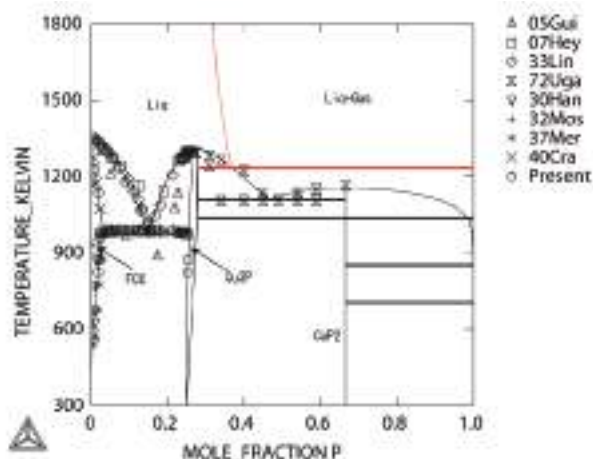


図1 Cu-P 系計算状態図

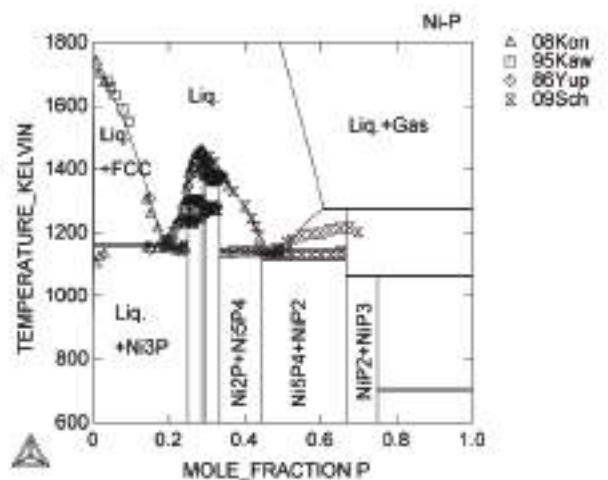


図2 Ni-P 系計算状態図

図1にCu-P系の計算状態図を示している。計算結果は、本研究グループの実験データも含めて、良く一致している。図2は、Ni-P系の計算状態図を示している。Ni₅P₄近傍の融点が鋭くなっているのがよく再現できている。一方、Ni₂P近傍の融点は、実験とのずれも見られる。このずれは高P近傍で、本来のPの液相が分子液相に対して、モデルが十分に対応していないことが原因と考えられる。図3はSn-P系の計算状態図を示している。Pの溶解度は十分に再現できているが、化合物の融点は多少のずれがある。これは、本来、ガス相と平衡する化合物が液相と平衡するのは高圧の時のみであり、その高圧の効果が計算に反映されていないためと考えられる。今後、これらを修正して、より精度の高い計算状態図データベースを構築していく必要がある。

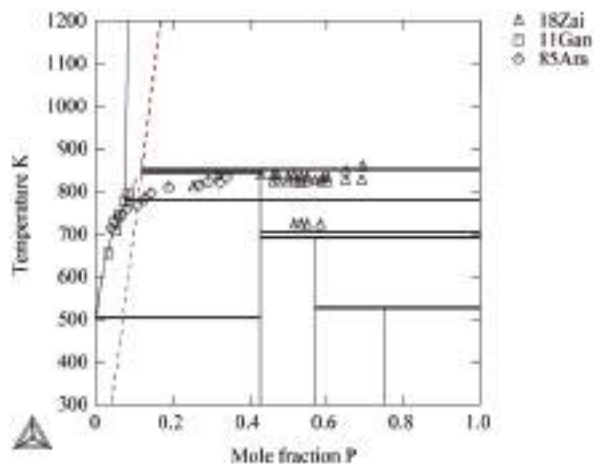


図3 Sn-P 系計算状態図

【参考文献】

- (1) Y. Aruga, D. W. Saxey, E. A. Marquis, H. Shishido, Y. Sumino, A. Cerezo and D. W. Smith, Effect of P Content on Stress Relaxation and Clustering Behavior in Cu-Ni-P Alloys, Mater. Trans., 51 (2010), 1802-1808.

3.3 「Mo 基超高温材料の研究開発」(担当：吉見享祐 共同研究先企業：無し)

【緒言】

航空機エンジンや火力発電タービンの高圧タービン動翼は単結晶ニッケル基超合金が主力となっており、ニッケル基超合金は現代社会の私達の生活になくはならない重要な金属材料の一つとなっている。カーボンニュートラルが標榜される昨今、これら熱機関のエネルギー変換効率の改善は急務となっており、その核心的材料技術の一つであるニッケル基超合金の耐熱性の向上は、重要な課題である。しかしながら、最新鋭の航空機エンジンや火力発電タービンの最高稼働温度は 1700°C に達しつつあり、ニッケル基超合金の耐熱性能は限界を迎えている。この問題を解決するため、タービン翼表面に遮熱コーティングを施したり、翼内部を空気や水蒸気で冷却する冷却構造を施したりする工夫がなされている。しかしこの冷却構造がニッケル基超合金の見かけの耐熱性を著しく低下させており、結果的に十分なエネルギー変換ができていない。したがって、熱機関のエネルギー変換効率を根本的に改善には、無冷却構造で使用可能な、ニッケル基超合金の耐熱性を凌ぐ新たな超耐熱材料が必要となっている。

そこで我々は現在、ニッケル基超合金の融点を大幅に上回る融点と優れた耐熱性能を有する新たな耐熱材料、いわゆる「超耐熱材料」の開発に乗り出している。本報告では、このモリブデン基超耐熱材料＝モシブチック合金の 2022 年度の研究成果の一部を紹介する。

【成果】

第 1 世代モシブチック合金（公称組成 65Mo-5Si-10B-10TiC in mol%）をガスアトマイズ法によって粉末試料とした。粒径 150 μ m 以上 400 μ m 以下の粉末に対して、放電プラズマ焼結法を用いて焼結体を作製した。その後、焼結体を JAXA にて 1500°C、加熱率 1.5MW/m²、表面気圧 15kPa、1 サイクル 180 秒でアーク加熱風洞試験を行った。図 1 に、アーク加熱風洞試験による酸化膜厚さと加熱サイクル数の関係を示す。比較のため、アーク溶解法で作製された第 1 世代モシブチック合金に対してアーク加熱風洞試験を行った場合と、粉末焼結体を 1500°C で等温酸化した場合の酸化膜のデータも示す。1500°C という高温でありながら、モシブチック合金は 15 min 程度の短時間で良好な耐酸化性を発揮することが明らかとなった。今後、宇宙往還機等の熱防御システム等への応用が期待される。

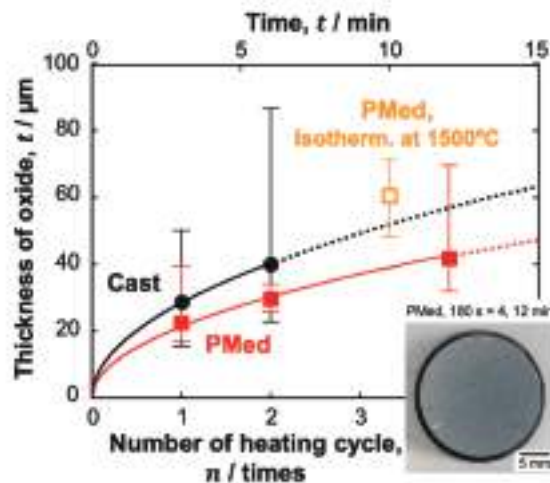


図 1 第 1 世代モシブチック合金をアーク加熱風洞試験することによって生成した酸化皮膜と加熱サイクルとの関係。PMed はガスアトマイズ粉末を放電プラズマ焼結法で焼結した試料。Cast はアーク溶解法で作製したインゴット試料。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 21H04606 で一部助成を受けたものです。

3.4 「省 Mo 型高耐食ステンレス鋼開発の基盤研究」(担当:武藤 泉 共同研究先企業:無し)

【緒言】

ステンレス鋼は優れた耐食性を有し、広く利用されている。ステンレス鋼に対して Mo を合金化することにより耐孔食性が向上することが分かっている。しかし、耐孔食性向上の機構は未解明である。通常、添加された Mo はステンレス鋼中に固溶の状態で存在している。これに対して、本研究では Mo 濃化領域を含有したステンレス鋼を作製し、Mo 濃化領域がステンレス鋼の耐食性に与える影響について調査した。試料作製には、低温かつ短時間の焼結が可能な放電プラズマ焼結法 (SPS, Spark Plasma Sintering) を利用した。また、焼結後の熱処理が耐食性に及ぼす影響も調査した。

【成果】

試料として、ガスアトマイズ SUS304L ステンレス鋼粉末と 2.5 mass% の Mo 粉末を混合し、SPS 焼結を行った。焼結温度は 1100 °C、焼結時間は 20 min とした。焼結後、高温熱処理 (1300 °C、5h 保持後、水冷) と溶体化処理 (1100 °C、30 min 保持後、水冷) を行った。その後、試料表面を 1 μ m のダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行った。比較材として Mo 無添加の SUS304L 焼結体、および SUS316L の焼結体を同様の手順で作製した。Mo を添加した SUS304L 焼結体試料表面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。また、ElectronProbeMicroAnalyzer (EPMA) による定量分析を行った。耐食性評価のため動電位アノード分極測定をおこなった。電極面積を 5 mm \times 5 mm とし、動電位アノード分極曲線を測定した。溶液は 0.1 mol/L NaCl を用い、pH は 6.0 とした。焼結後の熱処理の影響を調査した。SUS304L 粉末と Mo 粉末 (2.5 mass%) を混合し、SPS 焼結を行った。焼結後、熱処理条件を次のように変えて、4 種類の試料を作製した。a) 溶体化処理のみ、b) 1200 °C (5h) 処理 \rightarrow 溶体化処理、c) 1250 °C (5h) 処理 \rightarrow 溶体化処理、d) 1300 °C (5h) 処理 \rightarrow 溶体化処理。作製した試料の表面観察及び動電位アノード分極測定を行い、組織の変化と耐食性への影響を調査した。電位の基準は Ag/AgCl (3.33 mol/L KCl) とする。

光学顕微鏡による試料表面の組織観察より、焼結体には未焼結部によるポイドが確認された。SEM 等を用いた観察により Mo 濃化領域が試料全体に分散している様子が見られた。Mo 濃化領域では Mo と Cr が濃縮していた。熱処理中に Mo や Cr が拡散して Mo 濃化領域が形成されたと考えられる。さらに、Mo 濃化領域は、Mo が多い相と、やや少ない相の二相となっていることが分かった。

焼結体の動電位アノード分極測定ではいずれもポイドの存在のため電流値は安定しなかった。SUS304L 焼結体、SUS316L 焼結体では電位の上昇とともに電流値が増加し続け、不動態域は確認できなかった。一方、Mo 濃化領域を有する SUS304L 焼結体では電流値上昇の後、およそ 0.3V で電流値が低下し、再不動態化が起こった。その後、0.83V で孔食成長による電流値の上昇が見られた。Mo 濃化領域を有する SUS304L 焼結体は、他の試料よりも孔食電位が高く、耐食性に優れることが分かった。

熱処理の条件が異なる試料について組織観察を行った。溶体化処理のみを行った試料では、Mo 濃化領域はほぼ Mo の単相となっていた。高温で熱処理を行った場合には、Mo 濃化領域の見かけの面積 (体積) が拡大することが分かった。熱処理の温度が高くなるほど、Mo 濃化領域の体積分率は高くなった。

次に、分極曲線の測定を行った。溶体化処理のみを行った試料では、Mo 濃化領域が優先的に溶けだし、不動態化は起こらなかった。また、1200 °C もしくは 1250 °C で熱処理をした試料でも不動態化は起こらなかった。しかし、1300 °C で熱処理した試料では再不動態化が起こり、4 種類の試料の中で最も高い耐食性を示した。

以上より、次のことが分かった。① SUS304L 粉末と Mo 粉末を混合・焼結し、熱処理をすることで Mo と Cr の濃化相を有する焼結ステンレス鋼を作製することができた。② Mo 濃化領域を含有する SUS304L 焼結体は Mo 無添加 SUS304L 焼結体や SUS316L 焼結体よりも高い耐食性を示す。③ 焼結後の熱処理条件により耐食性が変化した。熱処理温度が 1300 °C であるとき、Mo 濃化領域の体積分率が高くなり、耐食性も向上する。

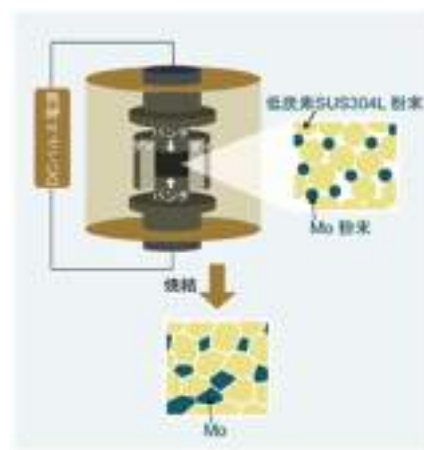


図 1 Mo が分散したステンレス鋼の作製方法

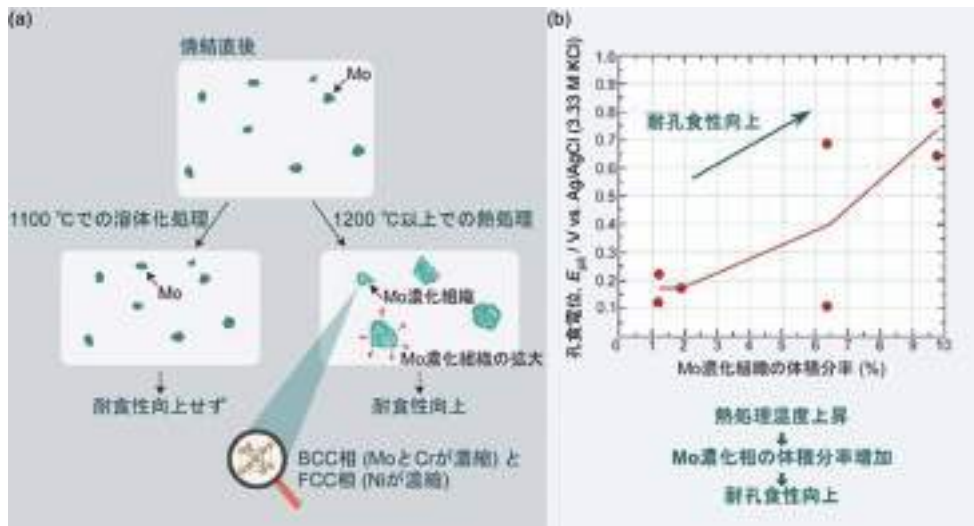


図2 (a) Mo 濃化組織の形成機構、(b) NaCl 水溶液中での耐孔食性に及ぼす Mo 濃化組織の体積分率

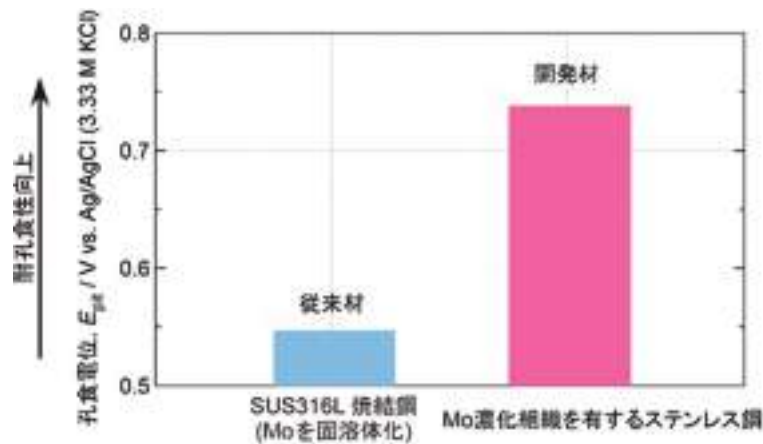


図3 同一 Mo 量での耐孔食性の比較、溶液：0.1mol/L NaCl (25°C)

3.5 「粉末積層造形法による機能性構造化に関する研究」(担当:野村直之 共同研究先企業:無し)

【緒言】

チタンおよびその合金は、低密度、高比強度、良好な耐食性、優れた生体適合性などから、航空宇宙、自動車、医療の分野で使用されている。二酸化炭素排出量削減の観点から、特に輸送用の用途では薄肉化による軽量化が求められており、これを実現するためには材料の更なる高強度化が必要となる。我々の研究グループでは、Tiの強化元素として、炭素、窒素、酸素に着目し、これらを含む材料としてMXeneに着目した。MXeneを炭素源として利用した高性能Ti部材の作製を提案する。Ti-6Al-4V (Ti64)/MXene複合粉末を用いてレーザ積層造形(L-PBF)を行うことで、レーザ照射により形成した熔融池内で炭素を過飽和に固溶させることが出来る可能性がある。本研究では、Ti64/MXene複合粉末を作製し、粉末特性、組織および機械的性質におよぼすMXene添加の影響を調べた。

【成果】

ヘテロ凝集法を用いてTi64粉末の表面にMXeneを付着させることに成功した。Ti64/MXene粉末は、Ti64粉末と同様の粒度分布や球状形態を維持しながらレーザ吸収率が向上した。この複合粉末を用いてL-PBFを実施したところ、緻密な造形物を作製することに成功した。この造形物は、均一な針状 α' -Tiマルテンサイト組織で構成されていた。SEM-EDSによる元素マッピングの測定結果から、炭素の局所的な濃縮は観察されなかった。すなわちレーザ照射中に、MXeneはTiマトリックス中に固溶したことが示唆された。Ti64/MXene積層造形体の硬さは、Ti64積層造形体(391HV)よりも高いビッカース硬度(418HV)を示した。Ti64/MXene積層造形体の優れた機械的特性は、主に固溶強化と結晶粒の微細化に起因するものと考えられた。

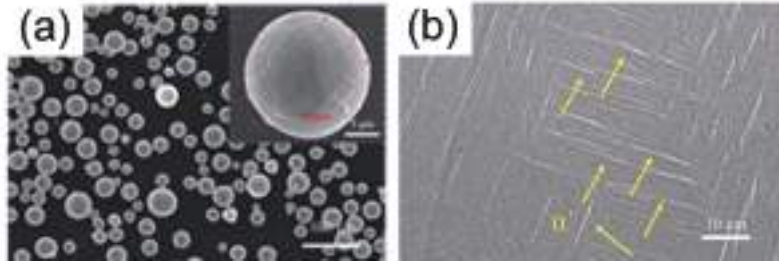


図 (a) Ti64/Mexene 複合粉末と (b) 積層造形体の微細組織

3.6 「Al/Fe 異種金属接合界面制御に関する研究」(担当:佐藤 裕 共同研究先企業:日本製鉄)

【緒言】

高強度鋼には高価な合金元素が多く含まれている。構造物を製造する場合、構造物全体に高強度鋼が必要な場合は少なく、適材適所の材料選定により省資源化が可能である。すなわち、高強度鋼に他の金属材料を溶接・接合して構造物を製造すれば、レアメタルの使用量を削減できるが、多くの場合、異種金属間の化学反応に伴い脆弱な金属間化合物が形成される。異種金属接合の中でも最も用途が広い鋼と Al 合金の接合 (Al/Fe 異種金属接合) においても同様で、接合界面に脆弱な金属間化合物 (IMC) 層が形成されるため、良好な継手強度を得ることは難しい。一般的に、接合界面に形成される IMC 層の厚さが薄くなると継手強度が向上すると言われている。一方、我々のグループでは、TIG アークブレイジングによる Al/Fe 異種金属接合過程での IMC 形成と継手強度に及ぼす添加元素の影響について系統的に調べた結果、接合界面に形成される IMC である η -Fe₂Al₃ が、Ni 添加で微細化し、継手強度が向上することを示した¹⁾。さらに、Zn 添加も Al/Fe 界面の強度を向上させることが報告されている^{2), 3)}。そこで本研究では、Al-Zn 溶接材料と Ni めっき鋼板を用いて、Al と鋼の重ね TIG アークブレイジングを行い、Al/Fe 異種金属接合部の接合強度に及ぼす Ni および Zn 複合添加の影響を調査することを目的とした。

【成果】

被接合材として、板厚 2mm の 5052Al 合金板と Ni めっき IF 鋼板 (Ni めっき厚さ: 0 ~ 30 μ m) を使用した。また、溶接材料として Al-Zn 合金棒 (Zn 添加量: 0 ~ 5at.%) を用いて、TIG アークブレイジングによる Al/Fe 異種金属接合を行った。接合条件はアーク電流 140A、アーク電圧 9V、接合速度 200 mm/min とし、シールドガスとして Ar を 20L/min の流量で用いた。また、濡れ性向上のためフッ素系フラックスを IF 鋼に塗布した。接合強度は接合方向と垂直に切断した短冊状の試験片を用いて、引張せん断試験により評価した。さらに、IMC 層のマイクロ組織解析を SEM、EPMA、XRD 法により行い、また、IMC 層の硬さをナノインデンテーション法により測定した。

引張せん断試験による破断試験片の外観 ((a) および (b)) と継手強度に及ぼす Ni 量の影響を図 1 に示す。破断は接合界面で生じており、継手強度は Ni 量が 3at.% までは Ni 量とともに増加し、その後減少した。FSW においても、Ni 添加による継手強度の上昇が確認され、3at.% の Ni 添加において、もっとも高い継手強度が得られた。

Ni めっき厚さ、および Zn 添加量と接合強度の関係を図 1 に示す。添加なしの場合の接合強度が 44 MPa であったのに対して、Ni、Zn 添加はどちらも接合強度を向上させ、それぞれ得られた最大接合強度は、Ni 添加で 66MPa (20 μ mNi)、Zn 添加で 62MPa (3at.% Zn) であった。さらに、Ni と Zn の複合添加は接合強度を著しく向上させ、接合強度は 120MPa まで向上した (20 μ mNi+3 at.% Zn)。なお、引張せん断試験後の破面に XRD 法を適用した結果、破断は接合界面に形成された η -Fe₂Al₃ 層内部を進展したことが示唆された。

接合界面の組織解析および組成分析の結果、IMC 層の大部分が η 層で構成されることが推察された。また、IMC 層の厚さが Ni と Zn の複合添加でほとんど変化しないことから、接合強度向上の原因は IMC 層厚さの減少によるものではないことが示唆された。 η 層の硬さに及ぼす添加元素の影響を調べた結果、Zn 添加による η 層の硬さ低下³⁾ が確認されるとともに、Ni と Zn の複合添加は、 η 層の硬さをさらに低下させることが明らかになった。接合強度と η 層の硬さの関係を調べた結果、 η 層の硬さの低下にともなって、接合強度が向上する傾向が確認されたことから、Ni と Zn の複合添加による Al/Fe 接合強度の向上は、 η 層の硬さ低下が原因の 1 つであることが示唆された。

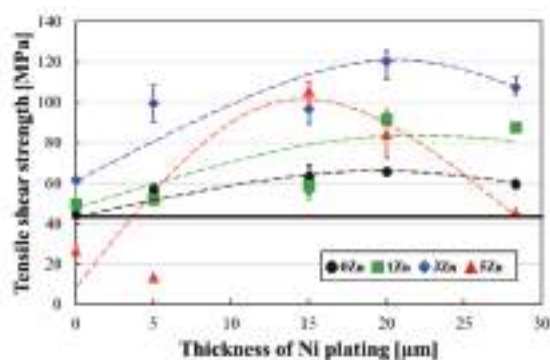


図1 引張せん断強度に及ぼす Ni めっき厚および Zn 添加量の影響

【参考文献】

- 1) H.S. Furuya, et al. : *Metall. Mater. Trans. A*, 49A (2018) , 6215.
- 2) G. Qin, et al., *J. Mater. Process. Technol.*, 273 (2019) , 116255.
- 3) J. Yang, et al., *Mater. Sci. Eng. A*, 645 (2015) , 323.

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	T. Odaira, S. Xu, K. Hirata, X. Xu, T. Omori, K. Ueki, K. Ueda, T. Narushima, M. Nagasako, S. Harjo, T. Kawasaki, L. Bodnáróvá, P. Sedlák, H. Seiner, and R. Kainuma	東北大学 (工学研究 科)	Flexible and Tough Superelastic Co-Cr Alloys for Biomedical Application	https://doi.org/10.1002/adma.202202305OPENACCESS	ADVANCED MATERIALS,, 2202305 (1-11)	有	2022年
2	K. Ioroi, Y. Aono, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma	東北大学 (工学研究 科)	Melting Point of Pure Cr and Phase Equilibria in the Cr-Si Binary System	https://doi.org/10.1007/s11669-022-00954-9	Journal of Phase Equilibria and Diffusion (J. Phase Equilib. Diffus, Vol. 43) 229-242	有	2022年

3	K. Han, M. Saito, J. Xia, I. Ohnuma, <u>R. Kainuma</u>	東北大学 (工学研究 科)	Experimental determination of phase diagram involving silicides in the Fe-Si binary system	https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165810	Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS, Vol. 919, 165810 (1-11)	有	2022年
4	S. Xu, T. Odaira, S. Sato, X. Xu, T. Omori, S. Harjo, T. Kawasaki, H. Seiner, K. Zoubková, Y. Murakami & <u>R. Kainuma</u>	東北大学 (工学研究 科)	Non-Hookean large elastic deformation in bulk crystalline metals	https://doi.org/10.1038/s41467-022-32930-9 OPEN ACCESS	nature communications, Vol. 13, No. 5307, 1-8.	有	2022年
5	星崎航太郎, 金子昂弘, 井田駿太郎, 吉見享祐	東北大学 (工学研究 科)	第一原理計算による非 化学量論 (Ti, TM) C _x (TM = Zr, Nb, Mo) の線形弾性破壊力学に 基づく破壊靱性値の評 価		日本学術振興会 耐熱金属材料第 123 委員会研究 報告、63 (3), 293-305.	無	2022年
6	阿部尚馬, 井田駿太郎, 関戸信彰, 和田 武, 加藤秀実, 吉見享祐	東北大学 (工学研究 科)	超微細組織を有する MoSiBTiC 合金の強度 と耐酸化性		日本学術振興会 耐熱金属材料第 123 委員会研究 報告、63 (3), 307-316.	無	2022年
7	H. Saito, <u>I. Muto</u> , M. Nishimoto, Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Corrosion-resistant sintered stainless steels with non-equilibrium Mo-rich phases	https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104211	Materials Today Communications, 33 (2022), 104211.	有	2022年
8	K. Matsumura, M. Nishimoto, <u>I. Muto</u> , Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Sudden pH and Cl ⁻ Concentration Changes during the Crevice Corrosion of Type 430 Stainless Steel	https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac9bda	Journal of The Electrochemical Society, 169 (2022), 101506.	有	2022年
9	R. Takayama, M. Nishimoto, <u>I. Muto</u> , Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Micro-Electrochemical Aspects of the Effects of Temperature on Pit Initiation at MnS Inclusion in Type 304 Stainless Steel	https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac9d6c	Journal of The Electrochemical Society, 169 (2022), 111501.	有	2022年
10	T. Kosaba, <u>I. Muto</u> , M. Nishimoto, Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Chemical Conversion Treatment of AA5083 Aluminum Alloy and AISI 1045 CarbonSteel under Galvanically Coupled Condition in Na ₂ MoO ₄ : Effect of pH on CorrosionResistance	https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2022163	Materials Transactions, 64 (2023), 568-577.	有	2023年

11	M. Kato, M. Nishimoto, <u>I. Muto</u> , Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Role of Cu in corrosion resistance of CoCrCuFeNi medium-entropy alloys: Importance of compositional change and thickening of oxide films	https://doi. org/10.1016/ j. corsci. 2023.110982	Corrosion Science, 213 (2023), 110982.	有	2023 年
12	Z. Shao, M. Nishimoto, <u>I. Muto</u> , Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Fabrication of a model specimen for understanding micro- galvanic corrosion at the boundary of α -Mg and β -Mg17Al12	https://doi. org/10.1016/j.jma. 2022.10.020	Journal of Magnesium and Alloys, 11 (2023), 137- 153.	有	2023 年
13	H. Kakinuma, <u>I. Muto</u> , Y. Oya, T. Momii, Y. Jin, Y. Sugawara, N. Hara	東北大学 (工学 研究科) UACJ 北 京科学技 術大学	Change in Oxygen Reduction Reactivity of Intermetallics: A Mechanism of the Difference in Trenching Around Al-Fe and Al-Fe-Si Particles on AA1050 in NaCl	https://doi. org/10.1149/1945- 7111/acb6ba	Journal of The Electrochemical Society, 170 (2023) 021503.	有	2023 年
14	S. Amatsuka, M. Nishimoto, <u>I. Muto</u> , M. Kawamori, Y. Takara, Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科) 神戸 製鋼	Micro-electrochemical insights into pit initiation site on aged UNS S32750 super duplex stainless steel	https://doi. org/10.1038/ s41529-023- 00335-8	npj Materials Degradation, 7 (2023), 15.	有	2023 年
15	Zhenxing Zhou, Suxia Guo, Shunpei Kato, Weiwei Zhou, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	Laser powder bed fusion of MoSiBTiC alloy powders produced by freeze- dry pulsed orifice ejection method	10.1016/j.jallcom. 2022. 165997	<u>Journal of</u> <u>Alloys and</u> <u>Compounds,</u> <u>165997-</u> <u>165997.</u>	有	2022 年
16	Weiwei Zhou, Nina Takase, Mingqi Dong, Naoki Watanabe, Suxia Guo, Zhenxing Zhou, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	Elucidating the impact of severe oxidation on the powder properties and laser melting behaviors	10.1016/j. matdes. 2022. 110959	<u>Materials and</u> <u>Design, 221,</u>	有	2022 年
17	Mingqi Dong, Weiwei Zhou, Zhenxing Zhou, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	Simultaneous enhancement of powder properties, additive manufacturability, and mechanical performance of Ti- 6Al-4V alloy by 2D-nanocarbon decoration	10.1016/j. msea. 2022. 144215	<u>Materials</u> <u>Science and</u> <u>Engineering A,</u> <u>859.</u>	有	2022 年

18	Mingqi Dong, Weiwei Zhou, Zhenxing Zhou, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	Microstructures and Mechanical Properties of Carbon-Added Ti Composites Fabricated by Laser Powder Bed Fusion or Spark Plasma Sintering	10.2320/ matertrans.mt- mla2022008	MATERIALS TRANSACTIONS, 64 (1) 54-60	有	2023 年
19	Chenguang Li, Suxia Guo, Zhenxing Zhou, Weiwei Zhou, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	<u>Powder Fabrication and Laser Powder Bed Fusion of a MoSiBTiC-La2O3 Alloy</u>	10.3390/ cryst13020215	Crystals, 13 (2) 215-215,	有	2023 年
20	Weiwei Zhou, Takato Kousaka, Shin-ichi Moriya, Takahiro Kimura, Takayuki Nakamoto, <u>Naoyuki Nomura</u>	東北大学 (工学研究 科)	<u>Fabrication of a strong and ductile CuCrZr alloy using laser powder bed fusion</u>	10.1016/j.addlet. 2023. 100121	Additive Manufacturing Letters, 5 100121-100121	有	2023 年
21	K. Kurabayashi, S. Tokita, <u>Y.S. Sato</u>	東北大学 (工学研究 科)	Effect of Ni Addition on the Interfacial Strength of Al/Cu Dissimilar Welds Produced by Friction Stir Lap Welding	10.3390/ met12030453	Metals, 12, 453	有	2022 年
22	佐藤 裕, 宮森智子, 鶴田 駿, 粉川博之	東北大学 (工学研究 科)	炭素鋼の摩擦攪拌接合 性に及ぼす水中施工お よび表面錆の影響	10.2355/ tetsutohagane. tetsu-2022-024	鉄と鋼, 108, 902-910	有	2022 年
23	J.-D. Kim, S.P. Murugan, S.-W. Choi, <u>Y.S. Sato</u> , J.-K. Hong, C. Ji, C.-S. Kwak, Y.-D. Park	東北大学 (工学研究 科) 他	Twin Boundary Induced Grain Coarsening in Friction Stir Welding of Fine- and Ultra-Fine- Grained Commercially Pure Titanium Base Metals	10.3390/ met12081361	Metals, 12, 1361	有	2022 年
24	Z. Lyu, <u>Y.S. Sato</u> , S. Tokita, Y. Zhao, J. Jia, A. Wu	東北大学 (工学研究 科) 他	Homogenization of microstructure and mechanical properties of wire arc additive manufactured martensitic stainless steel through optimization of post- process heat treatment	10.1016/j. jmr. 2022.10.077	Journal of Materials Research and Technology	有	2022 年
25	P. Hsieh, C. Lia, H. Liu, P. Lin, P. Shen, S. Huang, <u>Y.S. Sato</u> , C. Tsai	東北大学 (工学研究 科) 他	Microstructure and mechanical property of gas tungsten arc and friction stir welds of L12 precipitate FCC high-entropy alloy	10.1063/5. 0117251	APL Materials, 10, 111111	有	2022 年

26	P. Li, Y. Tong, X. Wang, Y.S. Sato, H. Dong	東北大学 (工学研究 科) 他	Microstructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi2. 1/6061-T6 aluminum- matrix composites prepared by friction stir processing	10.1016/j.msea. 2022.144544	Materials Science and Engineering A, 863, 144544	有	2022 年
27	K.T. Suzuki, S. Omura, S. Tokita, Y.S. Sato, Y. Tatsumi	東北大学 (工学研究 科) 他	Drastic Improvement in Dissimilar Aluminum-to-Steel Joint Strength by Combining Positive Roles of Silicon and Nickel Additions	10.1016/j. matdes. 2022. 111444	Materials & Design, 225, 111444	有	2023 年

他 0 件 (内 査読有 25 件)

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	野村直之	東北大学 (工学研 究科)	リコーティング実験とシミュ レーションによる粉末床溶融結 合法用 Ti-6Al-4V 合金粉末の流 動性評価	(一社) 粉体粉末冶金協会 2022 年度春季大会 (第 129 回)	国内	2022 年 5 月 25 日
2	Y.S. Sato	東北大学 (工学研 究科)	Control of microstructure and tensile properties of wire arc additive manufacturing of martensitic stainless steel via control of interpass temperature	International Welding & Joining Conference-Korea 2022	国外	2022 年 10 月 5 日
3	Y.S. Sato	東北大学 (工学研 究科)	Homogeneity of Microstructure and Mechanical Properties of Wire Arc Additive Manufactured Martensitic Stainless Steel by Control of Interpass Temperature	Visual-JW 2022 (The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation)	国外	2022 年 10 月 26 日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	S. Mochimaru, T. Ito, S. Xu, X. Xu, T. Omori, Ryosuke Kainuma	東北大学 (工学研 究科)	Novel Co-Al-Si Shape Memory Alloys with B2- Structured Parent Phase	MRS (Materials Research Society) Fall Meeting & Exhibit	口頭	2022 年 11 月 29 日
2	李 炯録, 許 勝, 大森俊洋, 具沼亮介	東北大学 (工学研 究科)	Cu-Al-Mn 形状記憶合金の 異常粒成長挙動に及ぼすミク ロ組織の影響	(公社) 日本金属学会 2021 年秋期 (第 177 回) 講演大会,	口頭	2022 年 9 月 22 日

3	許 晶, 大平拓実 (現:三菱マテリアル), 許 勝, 平田研二 (現:産総研), 大森俊洋, 植木洸輔 (現:近大), 上田恭介, 成島尚之, 長 迫実, S. Harjo, 川崎卓郎, L. Bodnárová, P. Sedlák, H. Seiner, 貝沼亮介	東北大学 (工学研究 科)	低ヤング率を有する Co-Cr- Al-Si 超弾性合金	(公社) 日本金属学会 2021 年秋期(第 177 回) 講演大会,	口頭	2022 年 9 月 22 日
4	X. Ji, T. Hoshi, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma	東北大学 (工学研究 科)	Effect of Al and Cr contents on superelasticity in Fe- Mn-Al-Ni shape memory alloys	MSE 2022 Congress, (Virtual)	口頭	2022 年 9 月 28 日
5	K. Ioroi, Yuki. Aono, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma	東北大学 (工学研究 科)	Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cr-Si binary system	TMS 152th Annual Meeting	口頭	2023 年 3 月 20 日
6	海老名航, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優	東北大学 (工学研究 科)	Mg 濃化組織を含有するアル ミニウム合金 AA7075 の作製 と耐食性の評価	日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回) 講演大会	口頭	2022 年 9 月 20 日
7	齋藤 遥, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優	東北大学 (工学研究 科)	Mo 濃化第二相によるステン レス鋼の腐食挙動への影響	日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回) 講演大会	口頭	2022 年 9 月 20 日
8	海老名航, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優	東北大学 (工学研究 科)	防食元素の濃化組織によるアル ミニウム合金 AA7075 の高 耐食化	腐食防食学会 第 69 回材料と環境討 論会	口頭	2022 年 10 月 4 日
9	齋藤 遥, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優	東北大学 (工学研究 科)	Mo が濃縮した第二相を有す るステンレス鋼の耐食性評価	腐食防食学会 第 69 回材料と環境討論会	口頭	2022 年 10 月 4 日
10	H. Saito, I. Muto, M. Nishimoto, Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科)	Effects of secondary phases in stainless steel on corrosion resistance	242th ECS Meeting	口頭	2022 年 10 月 9 日
11	H. Yoshida, I. Muto, M. Nishimoto, M. Takaya, Y. Kyo, T. Minoda, Y. Sugawara	東北大学 (工学研究 科) UACJ	Micro-Electrochemical Analysis of Initiation Processes of Intergranular Corrosion of Al-Cu and Al- Cu-Mg Alloys	242th ECS Meeting	口頭	2022 年 10 月 9 日

12	西本昌史, 武藤 泉, 土井教史, 河野佳織, 菅原 優	東北大学 (工学研究 科) 日本 製鉄	炭素鋼の金属組織と耐孔食 性に及ぼすポリビニルピロ リドン溶液を用いた焼入れ の影響	日本金属学会 2023年春期(第172 回)講演大会	口頭	2023年 3月9日
13	西本昌史, 武藤 泉	東北大学 (工学研究 科)	放電プラズマ焼結とマイク ロ電気化学計測を利用する ステンレス鋼の硫化物系介 在物の耐孔食性解析	日本鉄鋼協会 第185回春季講演大 会	口頭	2023年 3月9日
14	村松兼志, 野村直之, 周 偉偉, 林 直志	東北大学 (工学研究 科)	レーザー粉末床溶融結合法 を用いたMoへのAl ₂ O ₃ - ZrO ₂ 共晶セラミックスコー ティングの作製	(一社)粉体粉末冶金 協会2022年度春季大 会(第129回)	口頭	2022年 5月25日
15	M.DONG, W.ZHOU, N.NOMURA	東北大学 (工学研究 科)	Preparation of nanoparticle- decorated metal powders via hetero-agglomeration for laser additive manufacturing	(一社)粉体粉末冶金 協会2022年度春季大 会(第129回)	口頭	2022年 5月25日
16	七海詩音, 周 偉偉, 野村直之	東北大学 (工学研究 科)	積層造形用チタン合金粉末 の付着力におよぼす熱処理 の影響	(公社)日本金属学会 2022年秋期(第170 回)講演大会	ポスター	2022年 9月20日
17	片桐大智, 中谷勇喜, 周 偉偉, 野村直之, 安藤大輔, 須藤祐司, 田邊由紀子, 阿部吉彦	東北大学 (工学研究 科)	レーザー粉末床溶融結合法の 造形パラメータがNiTi造形 体の超弾性特性に与える影 響	(公社)日本金属学会 2022年秋期(第170 回)講演大会	ポスター	2022年 9月20日
18	中谷勇喜, 片桐大智, 野村直之, 周 偉偉, 須藤祐司, 安藤大輔, 田邊由紀子, 阿部吉彦	東北大学 (工学研究 科)	レーザー粉末床溶融結合法に より作製したNiTi積層造形 体の作製と評価	(一社)粉体粉末冶金 協会2022年度秋季大 会(第128回)	口頭	2022年 11月16日
19	渡邊直樹, 周 偉偉, 野村直之	東北大学 (工学研究 科)	ステンレス鋼積層造形体内 部における酸化物の制御	(一社)粉体粉末冶金 協会2022年度秋季大 会(第128回)	口頭	2022年 11月16日
20	掛川直樹, 七海詩音, 周 偉偉, 野村直之	東北大学 (工学研究 科)	積層造形用Ti-6Al-4V合金 粉末の流動性に及ぼす表面 処理の影響	(一社)粉体粉末冶金 協会2022年度秋季大 会(第128回)	口頭	2022年 11月16日
21	鶴田 駿, 久米俊也, 加藤陸人, 佐藤 裕	東北大学 (工学研究 科)	表面加熱を用いたオーステ ナイト系ステンレス鋼の粒 界性格分布制御	(一社)溶接学会, 2022年度春季全国大会	口頭	2022年 4月13日
22	鈴木聖顕, 大村 隼, 鶴田 駿, 佐藤 裕, 巽雄二郎	東北大学 (工学研 究科)日 本製鉄	Al/Fe異種金属接合での界 面組織形成に及ぼすSiおよ びNi複合添加の影響	(一社)溶接学会, 2022年度春季全国大会	口頭	2022年 4月13日

23	佐藤 裕, 宮口雅也, 鍋田 駿, 桑嶋孝幸, 園田哲也, 佐々木龍徳, 久保貴寛	東北大学 (工学研究科) 岩手県工業技術センター	コールドスプレー法で得られた多孔質膜を介する金属/熱可塑性樹脂の接合技術の開発	(一社) 溶接学会, 2022 年度春季全国大会	口頭	2022 年 4 月 13 日
24	鈴木聖顕, 大村 隼, 鍋田 駿, 佐藤 裕, 巽雄二郎	東北大学 (工学研究科) 日本製鉄	Al/Fe 異種金属接合の接合強度に及ぼす Ni および Zn 複合添加の影響	(一社) 溶接学会, 2022 年度秋季全国大会	口頭/ ポスター	2022 年 9 月 8 日
25	窪田凌士, 鍋田 駿, 佐藤 裕, 武岡正樹, 大橋良司	東北大学 (工学研究科) 川崎重工業	Al/Fe 複動式摩擦攪拌点接合における超硬合金ツール変質機構の解析	(一社) 溶接学会, 2022 年度秋季全国大会	口頭/ ポスター	2022 年 9 月 8 日
26	倉林康太, 三村俊介, 佐藤 裕, 鍋田 駿	東北大学 (工学研究科)	Al/Cu 摩擦攪拌接合継手の引張強度に及ぼす Ni 添加の影響	(一社) 溶接学会, 2022 年度秋季全国大会	口頭/ ポスター	2022 年 9 月 8 日
27	鍋田 駿, 三鍋雄紀, 佐藤 裕	東北大学 (工学研究科)	304 ステンレス鋼の通電加熱低変形接合性に及ぼす接合条件の影響	(一社) 溶接学会, 2022 年度秋季全国大会	口頭	2022 年 9 月 8 日
28	久米俊也, 佐藤 裕, 鍋田 駿	東北大学 (工学研究科)	表面熱処理を用いた 304 オーステナイト系ステンレス鋼の表面粒界工学	(一社) 日本鉄鋼協会, 第 184 回秋季講演大会	口頭	2022 年 9 月 21 日
29	K.T. Suzuki, S. Omura, S. Tokita, Y.S. Sato, Y. Tatsumi	東北大学 (工学研究科) 日本製鉄	Strength Improvement in Dissimilar Al/Steel Weld by Simultaneous Addition of Si and Ni	Visual-JW 2022 (The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation)	口頭	2022 年 10 月 25 日

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	窪田凌士	東北大学 (工学研究科)	優秀ポスター発表賞	Al/Fe 複動式摩擦攪拌点接合における超硬合金ツール変質機構の解析	(一社) 溶接学会	2022 年 9 月 8 日

4.5 その他 (イベント出展、プレス発表等)

番号	発表者	所属	タイトル	発表媒体	形式	発表年月日
1	武藤 泉	東北大学 (工学研究科)	3D 積層造形用ステンレス鋼材の高耐食化の新機構を発見モリブデン濃化組織を有する高耐食鋼を開発	東北大学 HP https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/08/press20220830-02-3d.html	プレスリリース	2022 年 8 月 30 日

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	グリーンイノベーション研究のための 革新的成膜技術の応用			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	大学院工学研究科 附属先端材料強度科学研究センター 教授 小川 和洋			
3 連絡先 TEL / E-mail	仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-701 022-795-7542 / kogawa@rift.mech.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 28 年 4 月 1 日 ~ 令和 5 年 3 月 31 日 (8 年間)			
5 開発項目との関 連 (該当部分に ○を付す)	I	II ○	III	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	コーティング	常温接合	太陽光	セラミックス
7 研究組織	工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・教授・小川和洋 TEL : 022-795-7542、E-mail : kogawa@rift.mech.tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・教授・三浦英生 TEL : 022-795-6986、E-mail : hmiura@rift.mech.tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・教授・橋田俊之 TEL : 022-795-7523、E-mail : hashida@rift.mech.tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・准教授・竹田陽一 TEL : 022-795-4831、E-mail : takeda@rift.mech.tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・准教授・市川裕士 TEL : 022-795-4826、E-mail : ichikawa@tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・助教・齋藤宏樹 TEL : 022-795-6933、E-mail : hiroki.saito@tohoku.ac.jp 工学研究科・附属先端材料強度科学研究センター・助教・Chrystelle Bernard TEL : 022-795-6933、E-mail : chrystelle.bernard@rift.mech.tohoku.ac.jp			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

地球温暖化が深刻な問題となっており、様々な分野で温室効果ガスである二酸化炭素の削減が急務の課題となっている。我が国日本においても、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにするカーボンニュートラルを目指すことを宣言している。当研究プロジェクトにおいては、発電用ガスタービンや航空機エンジンの燃焼効率の向上による二酸化炭素低減に関する研究を進めている。その一つとしては、ガスタービンにアンモニア専焼技術を適用するための技術開発が進められているが、アンモニア燃焼環境においては、還元環境になるため、保護性の酸化物は生成せず、さらに、基材の窒化も懸念される。基材の窒化は材料強度を上昇させ、ぜい性的な破壊へ繋がる懸念されるものの、どの程度窒化するのか、その窒化が強度的に悪影響を及ぼすのかに関する検討例は少ない。

また、従来のガスタービンでは、燃焼効率の改善を考慮した燃焼温度の高温化が図られ、高温の燃焼

ガスから金属基材を保護するための酸化物系セラミックスを用いた遮熱コーティング（TBC：Thermal Barrier Coating）の適用が必要不可欠となっている。しかし、これまで酸化環境下で使用されていた従来の TBC が、アンモニア燃焼による還元性環境下での使用の可否は明らかになっていない。特に、酸化物系セラミックスである YSZ 自体が還元され、材料劣化を引き起こす可能性が考えられる。現在、第 1 ステップとして、水素ガス環境下における TBC の経年劣化挙動評価を実施している。

また、次世代航空機においては、燃焼温度の向上による燃費向上を目的に、エンジン材料を従来の Ni 基超合金から SiC/SiC セラミック基複合材料（CMC：Ceramic Matrix Composite）に換えるための研究が進められている。しかし、SiC/SiC-CMC は、燃焼中の水蒸気酸化により減肉劣化することが知られており、CMC 上への耐環境コーティング（EBC）の開発が必要不可欠となっている。そこで、本プロジェクトでは、き裂が生じても運転中に自己治癒する EBC の開発を進めている。さらに、航空機機体材料へ適用される CFRP は絶縁材料であるため、飛行中の雷電流による損傷が危惧されている。そこで、比較的簡易的な手法であるコールドスプレー法により、耐雷性を付与するコーティングの開発も進めている。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本拠点の開発項目には「Ⅱ. レアメタルの使用量低減・代替材料開発」と「Ⅲ. レアメタル問題対応クリーンエネルギー関連デバイス・システムの開発」が掲げられている。本研究では、地球温暖化抑制といった環境負荷軽減のためのグリーンイノベーション研究を推進しており、本拠点の趣旨に合致している。また次世代ガスタービン用 SiC/SiC 耐環境コーティングの開発を実施することで、これまでの Ni 基超合金から SiC/SiC へ代替が可能となり、レアメタル使用の軽減に繋げていく点、アンモニア燃焼を可能にするための材料評価ならびに材料開発に関する研究を推進している点も本拠点の趣旨に合致している。

2.3 波及効果について

アンモニア発電においては還元や窒化が懸念されるため、耐還元・耐窒化コーティングの開発を実施しており、この技術により、アンモニア発電機器の強度信頼性を確保することが考えられる。また、次世代ガスタービン・航空機用 SiC/SiC 耐環境コーティングの開発を実施しており、これまでの Ni 基超合金から SiC/SiC へ代替が可能となり、レアメタル使用の軽減に繋がるなどの波及効果も期待される。さらには、航空機機体材料である CFRP は、樹脂部の電気抵抗がこれまでの金属材料と比べて高く、雷電流の流入に起因するジュール熱で機体が大きく損傷することが危惧されている。そのための耐雷性コーティングを開発しており、洋上風力発電や空飛ぶ自動車等への応用も期待される。

2.4 産学連携について

現在、グリーンイノベーションに繋がる成膜技術に関し、電力、重工業、半導体、鉄鋼メーカー等の企業と連携することで、高品位コーティングの製造、それを用いた機械的特性、耐環境特性、機能性の付与に関する共同研究を進めている。今後は、それらの皮膜のさらなる高品位化、新しいアプリケーションの開拓等を民間企業との共同研究を通じて進めていく。

3 研究成果

3.1 「水素ガスタービンの還元性雰囲気における遮熱コーティングの経年劣化評価」（担当：小川和洋，市川裕士，齋藤宏輝 共同研究先企業：東北電力（株））

【緒言】

我が国日本においては、2050 年までにカーボンニュートラル（Carbon Neutrality：CN）を達成させると宣言した。そのため、現状のガスタービン等は、燃料を天然ガス等から二酸化炭素を排出しない水素やアンモニアへ移行することが急務の課題となっている。従来のガスタービンにおいては、高温保安部材に酸化物系セラミックスを用いた遮熱コーティング（TBC）¹⁾³⁾ の適用が必要不可欠であった。ただし、これまでのガスタービンにおける TBC の使用環境は、大気中で燃料が燃焼している状態の酸化環境であった。しかし、ガスタービンが水素を燃料とする場合、ガスタービンの TBC の使用環境は現在の酸化環境から水素を含む還元環境へと移行するが、水素還元環境下での劣化挙動の評価例は少ない。そこで本研究では、Ni 基超合金基材上に、酸化物系セラミックスである 8wt% イットリア安定化ジルコニア（8YSZ）セラミックスを成膜した TBC に関し、酸化および還元環境下での高温熱処理試験を実施し、その劣化挙動を評価した。

【成果】

TBC 試験片に対し、大気雰囲気における等温酸化試験と 5% H₂ ガスおよび 95% アルゴンガスを用いた還元環境で、熱処理を行った。この際、試験はすべて 5°C/min の昇温速度で、1100°C で 0 ~ 500 時間熱処理を行った。図 1 に、大気環境および水素環境において高温曝露した TBC 試験片の断面 SEM 観察例を示す。

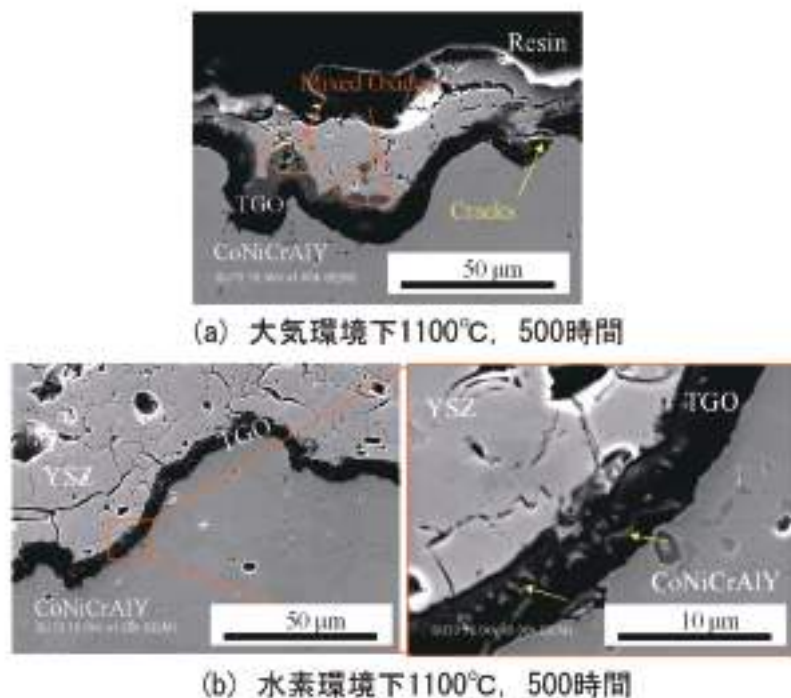


図 1 大気環境および水素環境において高温曝露した TBC 試験片の断面 SEM 観察例

この結果から、大気環境では、酸化物系セラミックトップコートを基材表面に設けた金属ボンドコート (CoNiCrAlY 合金) の界面に厚い酸化皮膜 (Thermally Grown Oxide: TGO) の形成が認められた。また、この層はコントラストの異なる 2 層から成っており、SEM 像中の黒い層は Al の酸化物であるアルミナ、グレーの層は Co, Ni, Cr の酸化物が混合した層であることを EDX 分析により確認した。

大気環境よりも薄いものの、水素環境においても界面において同様の TGO の形成が確認された。ただし、この TGO 内には点状の相の存在が認められ、これを EDX 分析したところ、Y および Zr のピークが検出された。大気下ではこのような TGO 中の Y や Zr は認められず、この結果から、酸化物系セラミックスである YSZ 中の酸素イオンが活性な金属と化学反応を起こそうとして、YSZ 中の Y や Zr が拡散したことが考えられる。このようなセラミックトップコート中の元素の拡散を評価した例はなく、TBC の水素環境下における経年劣化メカニズムを解明する上で極めて重要な知見を得た。今後は、より長時間により熱処理により、経年劣化状態の評価および劣化メカニズムの詳細を検討していく必要がある。

【参考文献】

- 1) Guo S, Kagawa Y. Young's moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system [J]. Scripta Materialia, 2004, 50 (11) : 1401-1406.
- 2) Duan K, Steinbrech R W. Influence of sample deformation and porosity on mechanical properties by instrumented microindentation technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18 (2) : 87-93.
- 3) Qiao X, Wang Y M, Weng W X, et al. Influence of pores on mechanical properties of plasma sprayed coatings : case study of YSZ thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 2018, 44 (17) : 21564-21577.

3.2 「低圧コールドスプレー法による CFRP 上への金属皮膜形成とその成膜メカニズム解明」 (担当：小川和洋，市川裕士，齋藤宏輝 共同研究先企業：東レ 株))

【緒言】

近年、航空機は軽量化およびメンテナンスコスト削減の要求から、航空機機体への炭素繊維強化複合材料 (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic) の適用が急ピッチで進められている。しかし、航空機の構成部材として CFRP の使用割合が高まるにつれて、飛行中に生じる機体への落雷が問題となっている。従来の航空機は、アルミニウム合金を主とする金属製の機体であったため、被雷しても雷電流による損傷は軽微であった。しかし、CFRP は金属と比べて電気抵抗が高く、雷電流の流入に起因するジュール熱で、機体が大きく損傷することが危惧されている。そのため現在は、CFRP 表面に金属製の薄いメッシュを貼り付ける等の対策が取られているが、製造コストの増加、被雷後の修理プロセスの煩雑化等の課題を有している。そこでこれらの問題を解決すべく、CFRP 上に高効率かつ低コストで金属成膜可能なプロセスの開発が望まれており、低圧 CS 装置を用い、CFRP 上への金属粒子成膜が検討されている⁴⁾⁻⁶⁾。昨年の研究では、熱可塑性 CFRP 上への Cu 成膜を試み、良好な皮膜の形成に成功した。しかし、皮膜の密着強度が使用する粒子径に依存する可能性が懸念されたため、今年度は粒子径による成膜性の評価を実施した。

【成果】

熱可塑性 CFRP 上に、平均粒径の異なる純 Cu を成膜した。Cu の粒径は、5、10、20 μm の 3 種類を用意し、予備試験により得られた最適なスプレー条件で成膜を行った。成膜後の外観を図 2 に示す。図からわかるように、粒径の小さいものほど良好な成膜性を示すことが確認された。

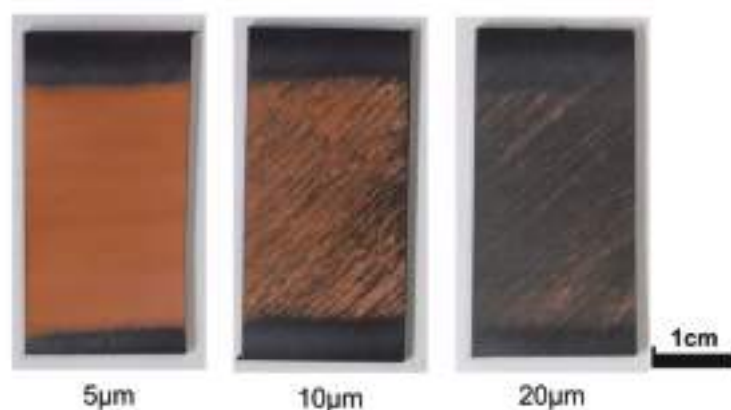


図 2 熱可塑性 CFRP 上への粒径の異なる Cu 粒子成膜外観

また、SEM を用いて基材表面を観察し、各粒子で低倍率の全体図と高倍率の拡大図を図 3 に示す。図から、粒径の増加に伴い粒子付着面積が減少していることがわかり、炭素繊維の露出面積が増加が確認された。これは粒径が増加したことによる粒子の衝突エネルギーの増加が原因であると考えられる。衝突エネルギーの増加に伴い、基材表面の樹脂層を排除し、炭素繊維の露出面積が増加することで Cu 粒子の堆積可能な樹脂部面積が減少し、Cu 粒子の付着が困難になったことが考えられる。また図 3 (f) の平均粒径 20 μm の粒子では至るところで炭素繊維の破断が確認された。このことから、粒径が増加したことで衝突エネルギーが増加し、樹脂を排除、および炭素繊維の切断が生じ、成膜性が低下したものと考えられる。

以上の結果から、CFRP 上への金属成膜では、樹脂層を排除しない衝突エネルギーでスプレーすることで成膜が可能になると考えられる。またこの結果は、金属粒子の成膜には、樹脂の存在が重要であると言える。

【謝辞】

この成果の一部は、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) の委託業務の結果得られたものです。関係者確認に謝意を表します。

【参考文献】

- 4) H. Che, X. Chu, P. Vo, and S. Yue, Metallization of Various Polymers by Cold Spray, J. Therm. Spray

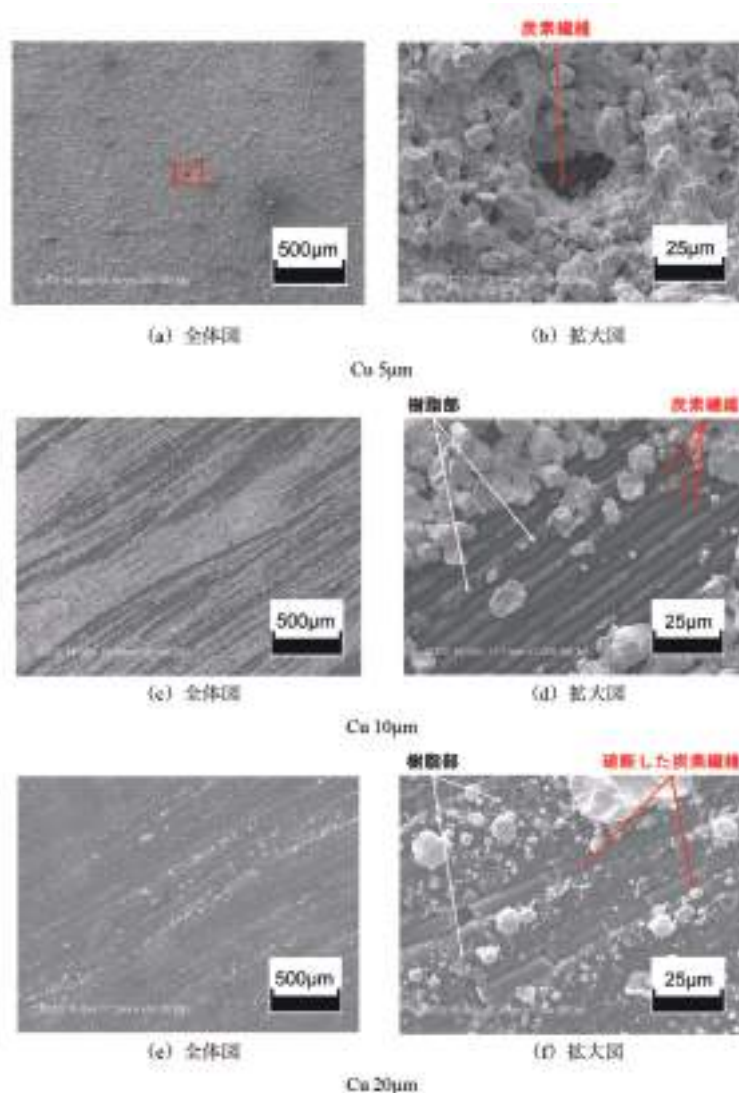


図3 試験片表面SEM像 Cu 5 μ m (a) 全体図 (b) 拡大図
Cu 10 μ m (c) 全体図 (d) 拡大図 Cu 20 μ m (e) 全体図 (f) 拡大図

Technol., 2018, 27, p 169-178.

- 5) V. Gillet, E. Aubignat, S. Costil, B. Courant, C. Langlade, P. Casari, W. Knapp, and M.P. Planche, Development of Low Pressure Cold Sprayed Copper Coatings on Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP), Surf. Coat. Technol., 2019, 364, p 306-316.
- 6) W. Tang, J. Zhang, Y. Li, B. Yu, and J. Zhao, Numerical Simulation of the Cold Spray Deposition of Copper Particles on Polyether Ether Ketone (PEEK) Substrate, J. Therm. Spray Technol., 2021, 30, p 1792-1809.

3.3 「プラズマ溶射による耐環境コーティング (EBC) の開発」(担当：小川和洋，市川裕士，齋藤宏輝 共同研究先企業：(株)フジミインコーポレーテッド)

【緒言】

地球温暖化への対応が急務である昨今，低燃費かつ低環境負荷の航空機エンジンの開発が求められている。具体的な方策として，燃焼温度の向上による高熱効率化，部材軽量化による推力重量比の向上などが挙げられる⁷⁾。従来，航空機用のジェットエンジンのタービンプレード部材にはNi基超合金が用いられてきたが，耐熱性や密度において優位なSiCセラミック基複合材料 (Ceramic Matrix Composites : CMC) を適用する研究が進められている⁸⁻⁹⁾。SiC-CMCをガスタービン部材として適用するためには，化学反応による高温水蒸気環境下における揮発・減肉の問題を解決する必要がある。そこで，水蒸気酸化からSiC部材を保護する耐環境コーティング (Environmental Barrier Coatings : EBC) の導入が不可欠となっている。

EBCには高い耐熱性、耐水蒸気腐食性、さらに熱膨張係数におけるSiCとの親和性が求められる¹⁰⁾。EBCのトップコートには複数の材料が検討されている¹¹⁻¹²⁾が、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は耐熱性、耐水蒸気腐食性に優れ¹³⁾、SiCと近い熱膨張係数を有する¹⁴⁾ことから最も有力な材料の一つである¹⁵⁾。さらに、これまでの研究^{16,17)}から $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -EBCにSiCを添加することで皮膜に生じたき裂が埋まる自己治癒性と、皮膜の化学組成が安定化する組織安定性が発現することが分かっている。

当研究室では $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ -EBCの自己治癒性に及ぼすSiC添加量および粒径の影響について検討を行ってきた。高温酸化環境下で自己治癒性の検討を行い、SiC添加量が多く添加SiCの粒径が小さいほど自己治癒性が高いことが明らかになった。ただし、これまでの多くの自己治癒EBCの研究¹²⁻¹⁴⁾において評価対象としているき裂のサイズは幅 $1\mu\text{m}$ 以下、長さ $10\mu\text{m}$ オーダーである。実機のエンジンが吸い込む異物(Foreign Object Debris : FOD)との衝突においてはより長大なき裂の発生が想定されることから、長大なき裂に対する自己治癒性の検討が必要である。また、高速回転するガスタービンではブレード1枚の損傷が即座に機器全体の損傷に波及する。CMCとEBCのシステムとしてFODとの衝突に対する破壊じん性を高めることが求められ、EBCの動的損傷挙動を評価する必要があるが、このような評価を行った例は少ない。したがって、本研究はEBCへの単粒子衝突試験により、実機で生じうる損傷に対する $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ -EBCの自己治癒現象の有効性評価およびEBCの耐衝撃性評価に向けた指針を提案することを目的とし、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ -EBCに対して高速で鋼球を衝突させ、動的損傷挙動を評価した。また、衝突により生じた損傷に対して皮膜の自己治癒性が十分に機能するか評価を行った。

【成果】

本研究では、厚さ約 10mm の高アルミナ質板材に大気圧プラズマ溶射法(Air Plasma Spray : APS)を用いて $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 皮膜を成膜した。溶射は、予備試験により最適化した条件を用いた。基材上にボンドコートとしてSiを成膜した後、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ を成膜した。本研究においてはSiC粒子(フジインコーポレーテッド製: Green Silicon Carbide)を0, 2.5, 10wt.%と変化された3種類の $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ 造粒粉末を用いた。

試験片の動的損傷挙動の観察およびき裂損傷の導入のために単粒子衝突試験を実施した。図4に単粒子衝突試験装置(Single Particle Impact Test System : SPITS)の模式図を示す。

供給ガスの圧力により発射管内で加速された飛翔体が、真空状態の衝突試験室に設置された試験片に衝突する構造となっている。加速管出口と試験片の間には2本のレーザーが照射されており、飛翔体がレーザー部を通過した信号をオシロスコープにて受信し、2本のレーザーを通過した時間差から飛翔速度を導出する。加速管長、加速ガス種、ガス圧により発射速度を制御することが可能である。本装置を用い、直径 3mm の鋼球をEBC表面に衝突させ、そのときに発生した亀裂長さから動的破壊じん性を計測する手法の確立を検討した。

図5に、衝突試験後の10wt.%SiCを添加したEBCを 1300°C で1時間高温酸化させる前後の表面写真を示す。図5(a)が溶射まま試験片の衝突試験後の表面であり、(b)が(a)を1時間熱処理した後の表面である。(c)は100時間高温酸化試験片に衝突試験を行った試験片の表面であり、(d)が(c)を1時間熱処理した後の表面である。(a)と(b)を比較すると、熱処理前に存在していた破線部のき裂が治癒していることが確認された。本試験におけるき裂は肉眼で確認できることから幅は $100\mu\text{m}$ オーダーであることが推定され、長さは画像から 10mm 以上である。これまで数 mm のき裂についての自己治癒性は確認されていたが、これまでの実績よりも顕著に大きなき裂が治癒することを確認できた。一方で、(c)と(d)を比較するとき裂が治癒せず残存していることが分かる。これまでの知見から、本皮膜の自

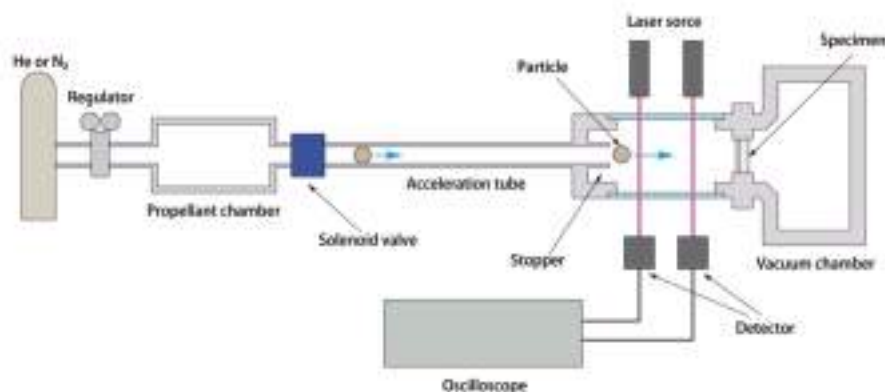


図4 単粒子衝突試験装置の概略図

自己治癒性において大きな役割を果たす SiC の酸化反応は酸化初期 50 時間で顕著に進行するため、自己治癒性も酸化初期に発現するもののその後急速に減衰することが分かっている。衝突試験前の 100 時間の熱処理によって、皮膜の SiC はほぼ完全に反応してしまい、自己治癒能が残っていないためにき裂が治癒しなかったと考えられる。ガスタービンを機体から下ろさずに運転できる寿命である On-Wing Life が数万時間に及ぶことを考慮すると、自己治癒性が発現する時間を長くすることが本皮膜の最も大きな課題の一つであることが改めて示された。皮膜の構造改良や SiC 粒子への耐酸化処理など多角的な視点からの取り組みが求められる。

また、今回試験におけるき裂は試験片幅全体に広がったため、き裂長さから動的破壊じん性値を求めることができなかった。今後は、衝突速度を抑え、試験片全体にき裂が延びない状態での評価が重要である。

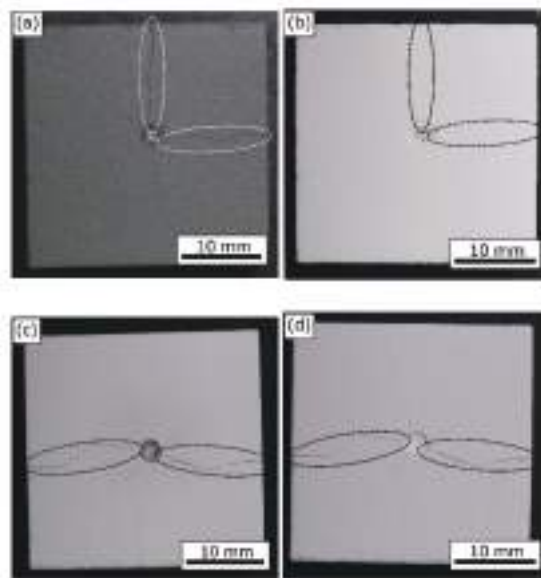


図5 衝突試験後の 10 wt.%SiC を添加した EBC を 1300°C で 1 時間高温酸化させる前後の表面写真

(a) : 溶射まま試験片の衝突試験後の表面, (b) : (a) を 1 時間熱処理した後の表面,

(c) : 100 時間高温酸化後に衝突試験を行った試験片の表面, (d) : (c) を 1 時間熱処理した後の表面

【参考文献】

- 7) I. Spitsberg and J. Steibel, Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.1, No.4, pp.291-301 (2004).
- 8) N.A. Nasiri, N. Patra, N. Ni, D.D. Jayaseelan, and W.E. Lee, Oxidation Behaviour of SiC/SiC Ceramic Matrix Composites in Air, Journal of the European Ceramic Society, Vol.36, No.16, pp..3239-3302 (2016).
- 9) H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa, Potential Application of Ceramic Matrix Composites to Aero-engine Components, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol.30, No.4, pp.489-496 (1999).
- 10) K.N. Lee, D. Zhu, and R.S. Lima, Perspectives on Environmental Barrier Coatings (EBCs) Manufactured via Air Plasma Spray (APS) on Ceramic Matrix Composites (CMCs): A Tutorial Paper, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.30, No.1-2, pp.40-58 (2021).
- 11) S.R. Shah and R. Raj, Multilayer Design and Evaluation of a High Temperature Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, No.2, pp.516-522 (2007).
- 12) K.N. Lee, Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics, Surface and Coatings Technology, Vol.133-134, pp.1-7 (2000).
- 13) S.B. Wang, Y.R. Lu, and Y.X. Chen, Synthesis of Single-Phase β -Yb₂Si₂O₇ and Properties of Its Sintered Bulk, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.12, No.6, pp.1140-1147 (2014).
- 14) Y. Xu, X. Hu, F. Xu, and K. Li, Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings: Present Status and Perspective, Vol.43, No.8, pp.7847-5855 (2017).

- 15) K.N. Lee, D.S. Fox, and N.P. Bansal, Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and Si₃N₄ Ceramics, Journal of European Ceramic Society, Vol.25, No.10, pp.1705-1715 (2005).
- 16) T. Kitahara, K. Mitani, H. Saito, Y. Ichikawa, K. Ogawa, and T. Masuda, Improvement in the Self-healing Property of Plasma-Sprayed Environmental Barrier Coatings by SiC Addition, Journal of Thermal Spray technology, in Press.
- 17) K. Mitani, H. Saito, Y. Ichikawa, K. Ogawa, T. Masuda, and N. Okamoto, Effect of SiC Content and Particle Size on the Self-healing Property of Plasma-Sprayed Environmental Barrier Coatings, Japan Thermal Spray Society, Vol.59, No.1 pp.27-32 (2022).

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

番号	出願者	出願番号	国内、外国、PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	東北大学, 東レ(株)	PCT/ JP2022/004682	PCT	2022/2/7	出願済、 国際段階	金属皮膜を有する炭素 繊維強化プラスチック成 形体	小川和洋, 市川裕士, 齋藤宏輝, 海老原寛明

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、 ページ番号	査読	発表年
1	Kitahara, T., Mitani, K., Saito, H., Ichikawa, Y., Ogawa, K., Masuda, T.	Tohoku Univ., Fujimi Incorporated.	Improvement in the Self-healing Property of Plasma-Sprayed Environmental Barrier Coatings by SiC Addition	10.1007/s11666- 022-01441-w	Journal of Thermal Spray Technology, 31 (8), pp. 2314- 2326	有	2022
2	Lin, H., Liu, Y., Liang, W., Song, Y., Ogawa, K.	Tohoku Univ.	Effect of the Y ₂ O ₃ amount on the oxidation behavior of ZrB ₂ -SiC-based coatings for carbon/ carbon composites	10.1016/ j.jeurceramsoc. 2022.05.006	Journal of the European Ceramic Society, 42 (12), pp. 4770-4782	有	2022
3	Meng, Y., Saito, H., Bernard, C.A., Ichikawa, Y., Ogawa, K.	Tohoku Univ.	Parametric Study to Repair Leaks in Water Pipe Using the Low- Pressure Cold Spray Technique	10.1007/ s11666- 022-01469-y	Journal of Thermal Spray Technology, 31 (8), pp. 2560-2576	有	2022

他 45 件 (内 査読有 45 件)

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	齋藤宏輝, 他	東北大学	低圧コールドスプレー法によるCFRP上への高速金属成膜	溶接学会 2022 年度 秋季全国大会	国内	2022 年 9月9日
2	Yuji ICHIKAWA	Tohoku University	Advanced Interfacial Microstructure Characterization for Understanding Cold Spray Deposition	9th Tsukuba International Coating Symposium (TICS 9)	国内	Dec. 12, 2022
3	Kazuhiro Ogawa	Tohoku University	Cold Sprayed Dissimilar Material Coatings	9th Tsukuba International Coating Symposium (TICS 9)	国内	Dec. 12, 2022
4	小川和洋	東北大学	コールドスプレー法による積層造形の可能性	日本塑性加工学会第 350 回塑性加工シンポジウム	国内	2023 年 2月2日

他 5 件

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	羽鳥友雅, 齋藤宏輝, 市川裕士, 小川和洋, 平野正樹	東北大学, タツタ電線	低圧コールドスプレー法を用いた亜鉛成膜に及ぼす混合粒子の効果	日本機械学会 2022 年度年次大会	対面, 口頭	2022 年 9月14日
2	孫 競択, 齋藤宏輝, ベルナル クリステル, 市川裕士, 小川和洋	東北大学	コールドスプレーポリマー成膜に及ぼすナノアルミナ添加量の影響	日本溶射学会第 116 回 (2022 年度 秋季) 全国講演大会	対面, 口頭	2022 年 11月17日
3	K. MITANI, H. SAITO, Y. ICHIKAWA, K. OGAWA, T. MASUDA, N. OKAMOTO	Tohoku University, Fujimi Incorporated	Oxidation Behavior of Yb silicate Environmental Barrier Coatings	CAMS2022 The7th Conference of the Combined Australian Materials Societies	Online	June 3, 2022

他 25 件

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	Fan Liu, Shinpei Doi, Fumio Ogawa and Toshiyuki Hashida	Tohoku University	Best presentation, Chemistry and Materials Society	Sensitive and Robust Piezoresistive Sensor based on Pyrolytic carbon- densified Carbon nanotube Yarn Achieved by Chemical Vapor Infiltration	2022 5th International conference on Materials Design and Applications (ICMDA 2022)	April 15- 18, 2022
2	市川裕士, 篠田健太郎	東北大学 大学院工 学研究科, 産総研	日本溶射学会 レビュー賞	Current Status and Challenges for Unified Understanding of Bonding Mechanism in Solid Particle Deposition Process	日本溶射学会	2022 年 6 月
3	小川和洋	東北大学	日本機械学 会フェロー		日本機械学会	2023 年 2 月 7 日

他 9 件

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	レアアース/レアメタルフリー化に資する窒化鉄ナノ粒子材料の開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・電子工学専攻・教授 齊藤 伸			
3 連絡先 TEL / E-mail	TEL : 022-795-7171 / E-mail : ssaito@ecei.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 27 年 4 月 1 日 ~ 令和 5 年 3 月 31 日 (8 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に ○を付す)	I	II ○	III	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	窒化鉄系材料	磁性ナノ材料		
7 研究組織	工学研究科・電子工学専攻・准教授・小川智之 (TEL : 022-795-7134・E-mail : tomoyuki.ogawa.d1@tohoku.ac.jp) 工学研究科・電子工学専攻・特任教授・飛世正博 (TEL : 022-795-7134・E-mail : masahiro_tobise@ecei.tohoku.ac.jp) 研究補助員 1 名			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究では、資源リスクに脅かされない至極ありふれた元素の鉄と窒素から構成される強磁性体金属間化合物の準安定窒化鉄 (Fe-M)₁₆N₂ 系材料の創製ならびに磁石バルク体化を目指したプロセスの研究開発を行う。特に、高保磁力化・高熱耐性化に資する第三元素置換・添加を意図した「新規窒化鉄系材料創製」、および、各種評価技術を駆使しながら、「バルク成型プロセス」を構築し、個々の粒子が磁氣的に孤立し、かつ、高充填率および高配向度ならびに必要な機械的強度を実現する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本研究の主眼となる窒化鉄は希土類元素や希少元素を全く用いない新たな磁性材料と位置付けられ、磁石用代替候補材料のひとつとして本研究を取り組むことは本研究開発センターの「II 使用量低減・代替材料開発」の趣旨に十分に合致する。

2.3 波及効果について

本研究開発の進展により、レアアース・レアメタルを使わない新たな高飽和磁化材料の実現が可能となれば、その応用展開は多岐にわたり、モーターが基幹機器となる自動車産業のみならず電気電子機器産業、ロボット、医療産業等への大きな波及効果が見込める。

2.4 産学連携について

これまで、METI/NEDO 所管の高効率モーター用磁性材料技術研究組合 (MagHEM) が主導する産学官プロジェクト内で、(株) T&T イノベーションズと共同研究を強力に推進しており、また、2022 年

度から新たに総合電機メーカーの共同実施先として NEDO プロジェクトに参画し、新たな鉄系材料の研究開発を推進している。現在進行中の国家プロジェクトのみならず、素材メーカーから部材・部品メーカー、電気電子関連機器メーカー、自動車関連メーカー等までの川上から川下までの産業構造を見据え、本研究開発を通して得られた成果を積極的に活用・展開していくことを考えている。その中で、知的財産や技術ノウハウの保護が必要となった場合は、適宜、企業スペースの活用を図る等の措置を講じ、実用化に向け留まることなく常に前進する研究開発環境を構築することを考えている。

3.1 【公開成果】「強磁性窒化鉄粒子の単相合成とその磁気物性の解明」(担当：小川智之、飛世正博、齊藤 伸、共同研究先：戸田工業(株)、(株) T & T イノベーションズ、(株) Future Materialz、京都大学、東京工業大学、岡山理科大学)

【緒言】

レアアースあるいはレアメタルを含まない高飽和磁化材料は、将来の磁気デバイス用中核材料として期待される。高飽和磁化に加えて、磁気異方性を積極的に制御することが可能となれば、高性能・小型モーター用材料や高周波電子デバイス用材料への応用展開も期待される。我々は、鉄原子と窒素原子のみで構成され、純鉄を超える飽和磁化を示す強磁性窒化鉄に着目した。本材料は 1972 年に薄膜形態としてその存在が提唱していたものの¹⁾、他の相との混相などにより単相粉末として得ることはできなかった。このため、飽和磁化などの実験データの再現性に乏しく、結晶磁気異方性や図 1 に示す 3 つの鉄サイト (Fe (I), Fe (II), Fe (III)) それぞれの局所磁気モーメントに関する知見もなかった。本研究では、最適な原材料を合成し、それを用いて高含有率強磁性窒化鉄が得られる前駆体の合成技術を構築し、強磁性窒化鉄の磁気物性を明らかにした。また、結晶磁気異方性の増大や強磁性窒化鉄相の熱分解温度の高温化などの更に高い磁気特性を将来的に獲得することを意図して、これまで本研究グループで研究実績を有する薄膜形態において、鉄サイトを第三元素で置換した α' -(Fe, M)-N 薄膜の磁気物性を検討した。

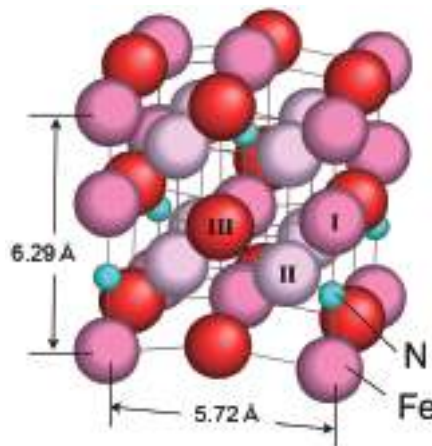


図 1 強磁性窒化鉄の結晶構造。

【成果】

1) 強磁性窒化鉄粉末の単相合成技術の確立

図 2 に示す X 線による結晶構造解析から、窒素原子が歪んだ鉄の結晶構造中で秩序を持って配列していることを意味する超格子回折が多数観察されており、合成した強磁性窒化鉄は α'' 型の結晶構造であることを確認した。結果として、グラムオーダーでの高い合成再現性を世界で初めて確認している。また、図 3 に示すように、飽和磁化は 5K の極低温において 234emu/g、300K においても 226emu/g を示し、薄膜形態の値 (240emu/g) と同程度となっている。また、従来のバルク形態純鉄の飽和磁化値 220emu/g @ 5K および 218emu/g @ 300K を大きく上回ることから、その高い含有率を確認できる。さらに、詳細な磁気トルク解析およびスイッチング磁界分布解析から、強磁性窒化鉄の結晶磁気異方性は $9.6 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ と見積もられ、薄膜形態の値 ($\sim 10 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$) と同程度となっている。また、得られた強磁性窒化鉄粒子に対し、偏極中性子回折実験とその詳細な解析結果より³⁾、Fe (I), Fe (II), Fe (III) の各鉄サイトの局所磁気モーメントが $m_1 = 1.4 \pm 0.2\mu_B$ 、 $m_2 = 1.8 \pm 0.2\mu_B$ 、 $m_3 = 2.6 \pm 0.3\mu_B$ である

ことを世界で初めて実験的に実証した。 $m_1 \leq m_2 < m_3$ の関係は Mössbauer 分光解析結果における超微細磁場の関係²⁾とも一致し、過去の第一原理計算結果とも矛盾しない。

本研究成果の一部を発表した原著論文²⁾は、得られた結果の学術的重要性と工学応用展開の可能性が評価され、2015年9月に(公社)応用物理学会 第37回(2015年度)応用物理学会優秀論文賞の受賞に繋がった。

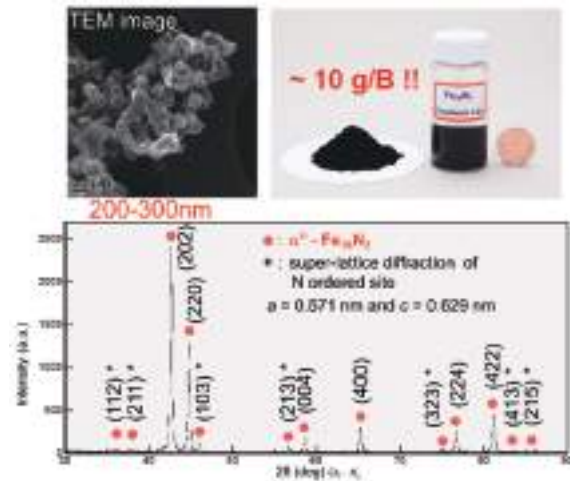


図2 合成した強磁性窒化鉄粉末の TEM 像 (左 上)、粉末写真 (右上)、X 線回折の結果。

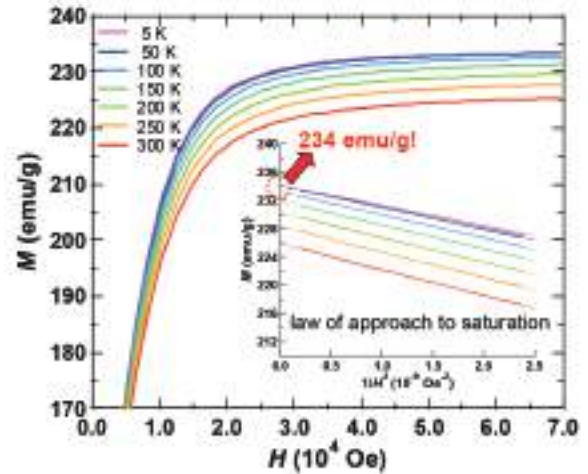


図3 強磁性窒化鉄の磁化曲線。挿図は飽和漸近則を用いた解析結果。

2) 強磁性窒化鉄相の熱安定性、磁気異方性の向上に関する検討

薄膜形態における過去の研究から、強磁性窒化鉄は準安定相であり、200°C程度で純鉄 (α -Fe) 相と安定相窒化鉄 (γ -Fe₄N) 相に熱分解することが知られていた。熱分解温度 ($T_{p,d}$) の更なる高温化の可能性を調べるために、Fe サイトを第三元素で置換した α' -(Fe, M)-N 相薄膜の作製を行い、磁化の温度依存性からそれら薄膜の $T_{p,d}$ の評価を行った。第三元素 M として、特に、bcc 固溶する VI 族元素である Cr, Mo, W について検討を行った。

超高真空対応対向ターゲット式マグネトロンスパッタ法および Fe ターゲットに M 元素チップを所望組成で埋め込んだ複合ターゲットを用いて、 α' -(Fe, M)-N 薄膜を 0.2 nm/sec の成膜レートで MgO (100) 基板上に成膜した。試料層構成は MgO(100) 基板/FeM (5nm)/(Fe, M)-N (300nm)/Cu cap (50 nm) である。基板温度を室温とし、Ar と N₂ の混合ガスの全圧を 10 mTorr 固定として N₂ 流量比を 0 ~ 10% まで変化させた。磁気測定は図 4 左図に示すように、薄膜面内方向の外部磁場 1kOe の磁化の値を温度を変化させながら測定し、磁化が不可逆性を示す温度を熱分解温度 ($T_{p,d}$) とした。

図 4 右図に各 M 元素 (M = Cr, Mo, W) で置換した α' -(Fe, M)-N 相薄膜における $T_{p,d}$ の M 置換量依存性を示す。置換量 8at.% 程度までは M 元素置換量の増加とともに $T_{p,d}$ は 100°C 程度まで減少傾向を示すものの、10at.% 以上では Cr 置換で 400°C 程度、Mo 置換では 500°C 以上まで $T_{p,d}$ が著しく増大していることが分かった。

一方、結晶磁気異方性定数エネルギー (K_u) の更なる向上の可能性を探るため、Fe サイトを第三元素で置換した α' -(Fe, M)-N 相薄膜の作製を行い、磁気トルク法を用いてそれら薄膜の K_u の評価を行った。第三元素 M として、bcc 固溶する VI 族元素である上記の Cr, Mo, W に加え、スピン軌道相互作用の増大を期待して新たに Ni, Pd, Pt についても検討を行った。

超高真空対応対向ターゲット式マグネトロンスパッタ法を用いて、 α' -(Fe, M)-N 薄膜を MgO (100) 基板上に成膜した。試料層構成は MgO (100) 基板/FeM (5nm)/(Fe, M)-N (300nm)/Cu cap (50 nm) である。

in-plane および out-of-plane 薄膜 X 線回折の結果から、作製した α' -(Fe, M)-N 相薄膜は結晶 c 軸が薄膜面垂直方向に配向した擬単結晶薄膜であることが分かった。N 濃度 11at.% の α' -(Fe, M)-N 相薄膜の磁気トルク法から得られた K_u の M 濃度依存性は、14at.% まで M 濃度 (M = Cr, Mo, W) の増加に伴い、 6×10^6 erg/cm³ から 3×10^6 erg/cm³ まで単調減少することが分かった。また、M = Ni, Pd, Pt においても M 濃度増加にともない、 6×10^6 erg/cm³ から 2×10^6 erg/cm³ まで単調減少するものの、M = Pd, Pt において M 濃度 8at.% までは、単調減少割合は M = Cr, Mo, W に比べ小さく、また、

M = Pd に比べ Pt の方が単調減少割合は小さい。これは α' 相中における Fe 原子サイトの Pt 原子置換が他の M 原子置換に比べスピン軌道相互作用が強いためと考えられる。

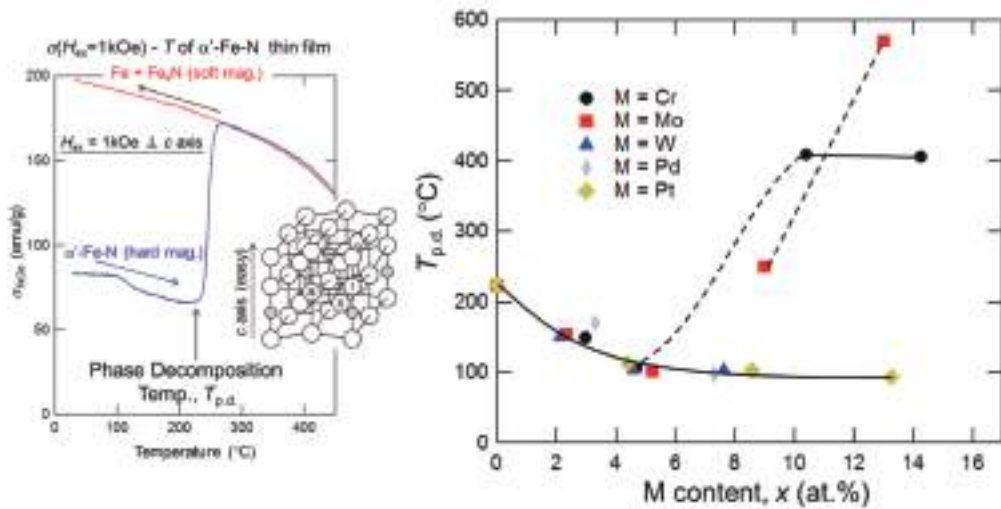


図4 $T_{p,d}$ の磁気的評価方法の一例 (左図) と M 元素 (M = Cr, Mo, W) 置換した α' -(Fe, M)-N 薄膜における $T_{p,d}$ の M 置換量依存性。

3) 強磁性窒化鉄ナノ粒子柱状集合体における GHz 帯域磁気応答に関する検討

我々は、磁性ナノ粒子集合体を GHz 帯域で駆動させるひとつの手法として、高飽和磁化ナノ粒子を一方向に並べることで集合体中の内部磁界を揃え形状異方性を付与することを提案している⁴⁾。これまで、純鉄ナノ粒子を用いて外部磁界を印加しながら母材を固化することで柱状集合体を実現してきた。しかし、この手法ではナノ粒子の配列が不十分・不均一であった。そこで、本研究では、高飽和磁化ナノ粒子として窒化鉄 (α' -Fe₁₆N₂) ナノ粒子を用い、更に、外部磁界と同時に外部電界を印加することで、粒子配列と同時に母材料の配列を促し柱状集合体形状の積極制御を試みた。また、得られた集合体の反磁界係数および高周波磁気特性の評価を通して、GHz 帯域駆動の検証を行った。

作製した円盤状試料の各方向 (x, y, z) の磁化曲線から算出した反磁界係数を用いて得られる面内形状異方性指数 m ($= N_y/N_x$) の充填率依存性を図5に示す。これより、今回用いたエポキシ樹脂の適用と外部磁界に加え外部電界を同時印加することにより、 m は最大で 35 程度まで大きくなり、これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造が促進していることを示唆する。図6に、Sパラメータの S₁₁ 実数成分の周波数依存性を示す。図中矢印で示すスペクトルの極大位置は強磁性共鳴周波数を示し、 m が 16 から 30 まで増加するとともに、11.7GHz から 19.1GHz まで増大していることが分かった。これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造の促進により集合体中の内部磁界が大きくなり、結果として、高周波駆動化に繋がったものと考えられる。

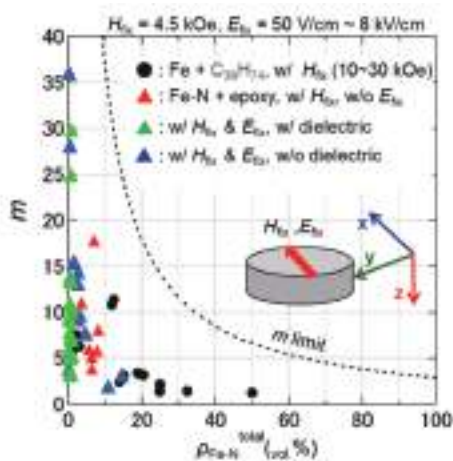


図5 静磁気特性から得られた面内異方性指数 m の窒化鉄粒子濃度依存性。

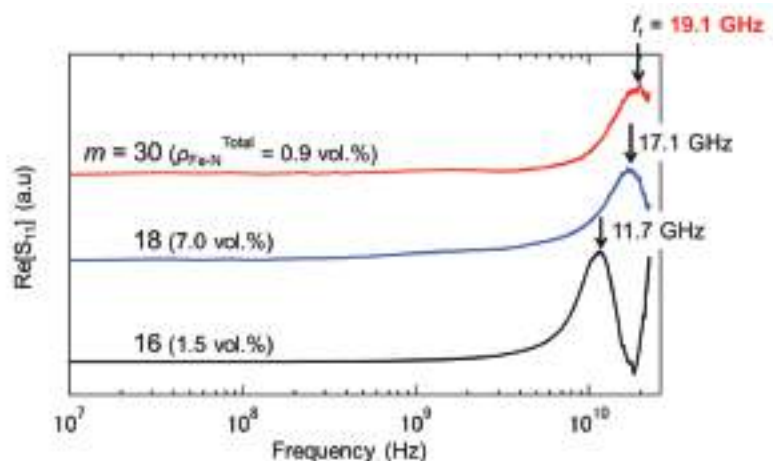


図6 窒化鉄柱状集合体における S₁₁ の周波数依存性。

4) 強磁性窒化鉄系複合材料の作製とその磁気特性

強磁性窒化鉄 (α'' - Fe_{16}N_2) は大きな飽和磁化 (234emu/g) と結晶磁気異方性 ($1 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$) を有し¹⁾、サブミクロンサイズ～ナノサイズの粒子粉末およびそれらのバルク体は将来の低消費電力・高効率モータや高周波デバイス、電磁波吸収用部材などに資する新たな高機能磁性材料²⁾のひとつとして注目されている。しかしながら、磁気異方性が既存の希土類系永久磁石材料に比べ小さいことから、応用展開を図る上で特性の改善が必要となる場合がある。

本研究では、 α'' - Fe_{16}N_2 粉末の高飽和磁化の特徴を活かしつつ Fe_{16}N_2 相の高異方性化を実現することを意図し、既存の希土類系材料の一例として Sm-Fe-N 相に着目し、それら粉末の複合化を行うことで、残留磁化 (M_r) や保磁力 (H_c) 等の磁気特性の制御性に関する基礎検討を行った。

高磁気異方性を有する Sm-Fe-N 磁石粉末(日亜化学工業社製)と α'' - Fe_{16}N_2 粉末を所望の比率で混合し、無磁場中で樹脂をバインダーとして簡易成型しミリメートルサイズのバルク状試料を作製した。結果の一例として、作製した試料の磁化曲線を図7に示す。非常に興味深いのは、窒化鉄粉末単体(同図中点線)あるいは Sm-Fe-N 粉末単体(同図中実線)とは異なる磁化曲線となり、両者の中間的特性が得られている点にある。特に、 Fe_{16}N_2 と Sm-Fe-N の磁化が一緒になって外部磁場に追従し、保磁力近傍で一斉に磁化反転する挙動が観測されている。これは Fe_{16}N_2 粉末と Sm-Fe-N 粉末間で強い磁氣的相互作用(交換相互作用など)が存在していることを示唆している。また、図8に示すように、 M_r および H_c の磁気特性の絶対値には改良の余地が残されるものの、組成比率に対し系統的に磁気特性が変化していることが分かり、 α'' - Fe_{16}N_2 -Sm-Fe-N 複合材料において再現性良く磁気特性を制御できることが示唆された。

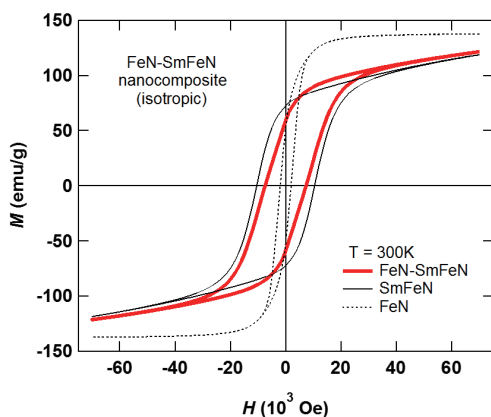


図7 Fe_{16}N_2 、Sm-Fe-N、および、それらナノコンポジットバルク体の磁化曲線。

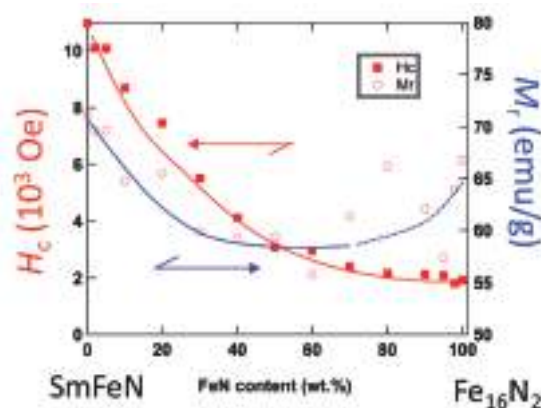


図8 Fe_{16}N_2 -Sm-Fe-N ナノコンポジットにおける残留磁化、保磁力の組成依存性。

5) 強磁性窒化鉄粒子の磁気履歴損失特性とナノバイオ応用

強磁性窒化鉄ナノ粒子の磁化曲線における磁気履歴現象を活用したナノバイオ分野応用展開のひとつとして、ハイパーサーミア材料の可能性を検討した。平均粒径 8.4 nm、32 nm、394 nm の酸化鉄ナノ粒子を化学的に合成を行い、それらを原料として、水素ガスを用いた還元熱処理、ならびに、アンモニアガスを用いた窒化熱処理を行うことで Fe_{16}N_2 相の単相合成を試みた。平均粒径 32 nm では、 Fe_{16}N_2 相ほぼ単相が得られ、163emu/g の飽和磁化、および、985Oe の保磁力が得られた。また、 $\pm 300\text{Oe}$ の DC 外部磁場で得られた磁化曲線から推定される発熱量は 20W/g となり、酸化鉄材料に比べ 12% 程度大きくなった。これは、 Fe_{16}N_2 相が酸化鉄より大きい飽和磁化と保磁力を有するためと考えている。

【緒言】

本研究の一部は、NEDO「希少金属代替材料開発プロジェクト」、および、「METI-NEDO/MagHEM 未来開拓研究プロジェクト/次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発プロジェクト」、日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究 (S) (21226007)、(公財) 浦上奨学会 研究助成金、産総研-東北大マッチング研究支援事業、科学研究費補助金 基盤研究 (B) (23360132, 18H01466)、基盤研究 (C) (19K05264)、若手研究 (A) (26709018)、挑戦的研究 (萌芽) (18K19895)、の支援の下で行われました。また、ナノコンポジット材料の研究推進にあたり、Sm-Fe-N 磁粉をご提供いただきました日亜化学工業株式会社様に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20, 492 (1972).
- 2) T. Ogawa *et al.*, Appl.Phys.Express **6**, 073007 (2013).
- 3) H. Hiraka *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 134427 (2014).
- 4) 小川智之、まぐね **12**, No. 3, 115 (2017).

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	T. Yoneyama, A. Kuwahata, T. Murayama, L. Tonthat, S. Yabukami, Y. Sato, Y. Teramura, W. Ikeda-Ohtsubo, T. Ogawa	東北大(医工学研究科、工学研究科、農学研究科)、東京大、National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Simplified fabrication of magnetic nanoparticles with directly adsorbed antibodies for bacteria detection	10.1109/TMAG.2022.3168360	IEEE Transaction on Magnetics 58 (5), 5300406-1-5300406-6 (2022).	有	2022
2	M. Hashimoto, S. Takahashi, K. Kawahara, D. Yokoe, T. Kato, T. Ogawa, M. Kawashita and H. Kanetaka	ファインセラミックスセンター、東北大(工学究科、歯学研究科)、東京医科歯科大	Effect of citric acid content on magnetic property of magnetite particles for detecting virus	10.2109/jcersj2.22098	Journal of the Ceramic Society of Japan 130 (11), 882-888 (2022).	有	2022
3	Y. Kusano, T. Furuta, R. Maki, T. Ogawa, T. Fujii	岡山理科大、東北大(工学研究科)、岡山大	Spinodal Decomposition in the Mg-Al-Fe-O System	10.1021/acs.inorgchem.2c02843	Inorganic Chemistry 61 , 18170-18180 (2022).	有	2022
4	E. Watanabe, H. Kura, T. Ogawa, Y. Ichikawa and K. Ogawa	デンソー、東北大(工学究科)	Fabrication of Soft Magnetic Fe-Ni Films by Direct Deposition of Nanoparticle Agglomerates using Cold Spray Technique	10.1007/s11666-022-01481-2	Journal of Thermal Spray Technology	有	2022
5	L. Tonthat, M. Kimura, T. Ogawa, N. Kitamura, Y. Kobayashi, K. Gonda and S. Yabukami	東北大(工学研究科、薬学研究科)、茨城大	Development of gold-coated magnetic nanoparticles as a theranostic agent for magnetic hyperthermia and CT imaging applications	10.1063/90000592	AIP Advances 13 , 025239-1-025239-5 (2023).	有	2023

6	K. Oka, T. Ogawa, H. Yamamoto, C. Sakaguchi, R. Gallage, N. Kobayashi and M. Azuma	近畿大、東北 大(工学研究 科、多元研)、 東京工業大、ル フナ大、Future Materialz、 KIST	Compaction of α "- Fe ₁₆ N ₂ particles by high-pressure treatment at several gigapascals	10.1016/ j.scriptamat. 2023. 115390	Scripta Materialia 229, 115390- 1-115390-4 (2023).	有	2023
---	--	--	---	---	--	---	------

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	小川智之	東北大(工学 研究科)	化学的手法による鉄基ナノ粒子 の合成とその集集体制御および 磁気特性	日本セラミックス協会基礎 科学部会 第61回セラミッ クス基礎科学討論会	口頭発表	2023年 1月8日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	T. Ogawa, Y. Honnami and Y. Endo	東北大(工学 研究科)	Fabrication of columnar structured α "-Fe ₁₆ N ₂ nanoparticle assembly and its static and dynamic magnetic properties	International Conference on Fine Particle Magnetism 2022 (ICFPM2022)	口頭発表	2022年 10月20日
2	L. TonThat, M. Kimura, T. Ogawa, N. Kitamura, Y. Kobayashi, K. Gonda and S. Yabukami	東北大(工学 研究科、薬 学研究科)、 茨城大	Development of gold-coated magnetic nanoparticles as a theranostic agent for magnetic hyperthermia and CT imaging applications	59 th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2022)	口頭発表	2022年 10月31日
3	小川智之, 久留宮悠平, 渡部英治, 藏 裕彰, 齊藤 伸, 中村健二, 市川祐土, 小川 洋	東北大(工学 研究科)、デ ンソー	コールドスプレー法を用いて作 製したFeナノ粒子集集体の磁 気特性	粉体粉末冶金協会 2022年度秋季大会 (第130回講演大会)	口頭発表	2022年 11月15日

4.4 受賞等

優秀講演発表賞

「コールドスプレー法を用いて作製したFeナノ粒子集集体の磁気特性」

小川智之, 久留宮悠平, 渡部英治, 藏 裕彰, 齊藤 伸, 中村健二, 齋藤宏輝, 市川裕土, 小川和洋
粉体粉末冶金協会 2022年度秋季大会(第130回講演大会)

2022年11月17日(同志社大学、京都)

4.5 その他(イベント出展、プレス発表等

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	省・脱希土類磁石モータの開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	大学院工学研究科・技術社会システム専攻・教授 中村 健二			
3 連絡先 TEL / E-mail	022-795-7053 / kenji.nakamura@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	2022年4月1日 ~ 2025年3月31日 (3年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	省・脱希土類モータ	磁気ギャードモータ	次世代移動体	
7 研究組織	● 工学研究科 技術社会システム専攻 教授・中村健二 共同研究先企業：(株) 日立製作所			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

Nd-Fe-B 焼結磁石は、世界最強の希土類磁石であり、これを用いた永久磁石モータは、他のモータと比較してトルクが大きく、効率も高いため、様々な分野への適用が進んでいる。特に、急速に普及が進んでいるハイブリッド自動車や電気自動車の駆動用モータとして欠かせない存在である。また、ドローンやエアモビなど、次世代航空移動体の動力としても期待されている。しかしながら、ネオジムやジスプロシウムなどの希土類元素は、供給とコストに対する不安があることから、国内外で省・脱希土類磁石モータの研究が活発に行われている。ここで、省・脱希土類磁石モータの開発の方向性としては、

- 希土類磁石を削減し、フェライト磁石などで削減分を補う
- 希土類磁石の代替として、Sm-Fe-N 磁石やフェライト磁石などを用いる
- リラクタンسモータや巻線界磁モータに、フェライト磁石等を補助的に付加する
- リラクタンスモータの構造を工夫し、磁石レスのままに性能向上を図る

以上の4つに大別されるが、いずれも一長一短があるため、用途や要求される性能によって、最も適した方式は異なる。また、最近では高速回転化によって小型軽量化したモータと磁気ギャードモータを組み合わせることで、トルク密度を向上させる方法も注目されている。

そこで本研究では、解析および実験を通じて、上記の省・脱希土類磁石モータや磁気ギャードモータの得失を系統的にまとめることで、これらのモータの設計・開発に資する指針を与えることを目的とする。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

省・脱希土類磁石モータの開発は、本研究開発拠点が掲げる研究開発の一つであり、まさに趣旨に合致している。

2.3 波及効果について

省・脱希土類磁石モータの設計・開発に資する指針を与えることにより、希土類磁石モータに匹敵す

るかあるいは凌駕するモータの実現可能性が高まり、より高性能なモータを安価かつ安定的に供給することが可能となり、それを用いたハイブリッド自動車や電気自動車、燃料電池自動車等の環境にやさしい自動車の普及に貢献できると考えられる。さらに、ドローンやエアモビなど、次世代航空移動体の普及にも寄与することが期待される。これにより、二酸化炭素排出量が削減され、地球温暖化の防止につながると期待される。

2.4 産学連携について

本研究プロジェクトに参加する研究者は電機メーカ、自動車関連メーカ等と多くの共同研究を行っており、このプロジェクトの推進に当たっても緻密な連携をしている。現時点では企業スペースへの入居は未定であるが、今後の共同研究の状況によっては、入居する企業が現れる可能性がある。

3 研究成果

3.1 「小型 EV 用アキシシャルギャップ SR モータの運転領域拡大に関する研究」(担当：中村健二 共同研究先企業：(株)日立製作所)

【緒言】

SR モータは永久磁石を用いないため、安価で構造が単純・堅牢である。しかしながら、希土類磁石モータと比べて、一般にトルクや効率は劣るのが課題であった。これに対して担当者らは、アキシシャルギャップ構造に着目し、空間利用率の向上とギャップ面積の拡大により、SR モータであっても、希土類磁石モータに匹敵するトルク密度を達成できることを明らかにした。また、図1に示すように、このアキシシャルギャップ SR モータ (AFSRM) を小型 EV に搭載し、十分な走行性能を有することを実証した。しかしながら一方で、従来のモータ制御手法である瞬時相トルク分配制御 (IPTDC) では、高速回転時に出力トルクが低下し、車両としての運転領域が狭いことが明らかになった。

そこで今年度は、IPTDC を改良し、従来固定されていた励磁区間を回転速度やトルク指令値に応じて柔軟に変化させるとともに、高速領域では電流連続制御も適用することで、運転領域を拡大させることを検討した。



図1 アキシシャルギャップ SR モータを搭載した小型 EV (左) とモータ部の拡大写真 (右)

【成果】

図2に提案する制御手法の模式図を示す。同図に示すように、提案手法では励磁区間を3つの Section に分け、励磁を行う。まず、Section I では $\theta = \theta_{1e}$ において相トルクが $\frac{2}{1}T^*$ に到達できるように、(1) 式に基づいて励磁開始角 θ_b を算出し、励磁を行う。

$$\begin{aligned} \theta_b &= \theta_{1e} - \omega \cdot t \\ &= \theta_{1e} - \frac{\omega \phi(\theta, \tau)}{V_{DC}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで $\varphi(\theta, \tau)$ はトルク τ と回転子位置角 θ から磁束 φ を算出するルックアップテーブル (LUT) である。この LUT の入力は $\theta = \theta_{ie}$, $\tau = \frac{1}{2}T^*$ である。(1) 式からわかるように、励磁開始角の算出に回転速度とトルク指令値を用いることで、励磁区間を柔軟に調整することができる。なお、過度な励磁開始角の前倒しは負トルクを増大させるため、励磁開始角は $\theta_b > -20\text{deg.}$ となるよう制限を設けている。

次いで Section II では、駆動回路を適切にスイッチングさせることで、励磁と環流の2つのモードを高速に切り替えてトルクヒステリシス制御を行い、合計トルクがトルク指令値を追従するように制御する。

最後に、Section III では、前相のトルクが十分に立ち上がるまでトルクを維持する必要があるため、励磁終了角は回転数に応じて決定する。具体的には、600rpm 以下の中低速域では、従来通り巻線電流を次の励磁開始までに一旦ゼロにする、いわゆる電流断続制御を行う。一方、600rpm 以上の高速域では巻線電流をゼロに減衰させずに次の励磁を行う、いわゆる電流連続制御を行う。

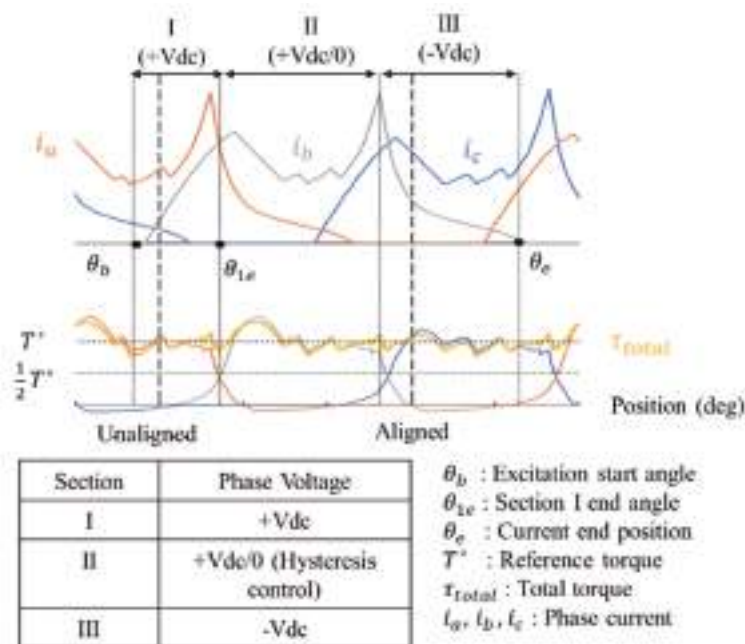


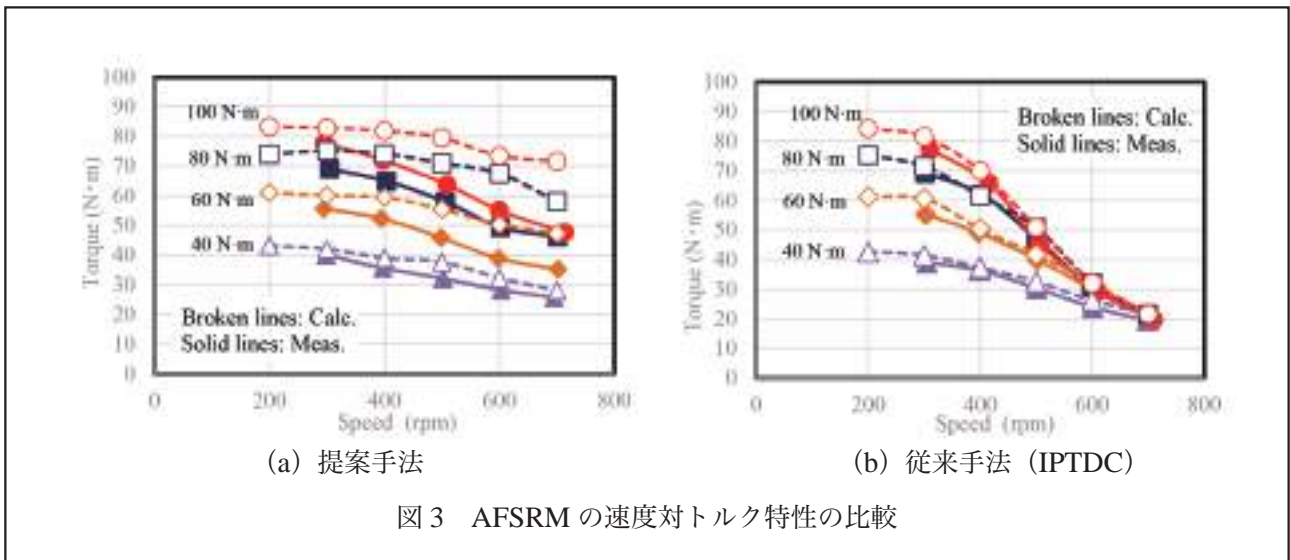
図2 提案制御手法の模式図

図3(a)に、上述の新しい制御手法を適用した場合の速度対トルク特性の計算値と実測値を示す。同図(b)は従来のIPTDCを適用した場合の結果である。これらの図を見ると、提案手法の方が運転領域が広いことが了解される。特に、電流連続制御を適用している高速域ではIPTDCと比べ約2倍のトルクを得ることができている。したがって、本制御手法を用いることで、本モータを搭載した小型EVは従来よりも高速域まで加速可能になり、運転領域を拡大できることが実証実験からも明らかになった。

なお、実測値と計算値の誤差の原因は、電流連続制御では隣接相間の磁氣的相互作用が大きくなるが、現状のシミュレーションモデルではそれを無視しているためである。

【参考文献】

- ・ 中澤貫太, 中村健二, “小型EV用アキシアルギャップ型SRモータの運転領域拡大に関する検討”, 電気学会回転機研究会, RM-22-114, 2022.



3.2 「500N·m 級磁気ギヤードモータの解析設計・試作試験」(担当：中村健二 共同研究先企業：(株) 日立製作所)

【緒言】

機械式ギヤードモータは、モータを高速回転領域で運転し、機械式ギヤによって減速することで所望の出力を得ることができるが、歯車の歯同士を接触させて動力を伝達するため、本質的に振動や騒音、摩耗や発塵の問題があり、また定期的なメンテナンスを要する。さらに、大型機になると接触部の冷却や摩耗低減のために潤滑油システムが必須となり、システムが大型化・複雑化する。一方、機械式ギヤを用いずに低速大トルクを実現するモータとして、ダイレクトドライブモータがあるが、その出力トルクは体格に比例するため、小型化が難しいという課題がある。

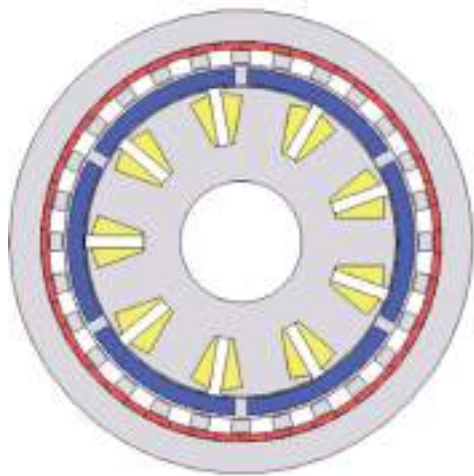
そこで近年、磁気ギヤと永久磁石モータを融合一体化させた「磁気ギヤードモータ」が注目されている。磁気ギヤはモータの出力を非接触で増減速できるため、機械式ギヤで問題となる摩耗や発塵がなく、振動や騒音を大幅に抑制可能であり、保守性に優れる。また、磁気ギヤードモータとして融合一体化した際に、磁気ギヤ単体と比較して体格がほとんど増加しないため、機械式ギヤードモータやダイレクトドライブモータよりも、高トルク密度を達成できる。このように、磁気ギヤードモータは、体格の増加を抑えながら低速大トルク化できることや、保守性に優れることから、電気自動車や電気推進船、エアモビ、洋上風力発電への応用が期待されている。

しかしながら一方で、先行研究では、磁気ギヤードモータのトルク密度の向上に関する解析結果の報告が多く、実機の試作および効率の評価を行った報告は少ない。特に 100N·m を超える大型機の試作試験結果の報告はわずかである。そこで本研究では、最大トルク 500N·m を目標に磁気ギヤードモータの解析設計・試作試験を行った。

【成果】

図4に、3次元有限要素法(3D-FEM)に基づく電磁界解析を用いて設計した磁気ギヤードモータの諸元を示す。外径寸法は直径380mm、軸長50mmである。極対数は低速側回転子(LSR)が25極対、高速側回転子(HSR)が3極対、ポールピース(PP)の極数が28極である。磁石材料はネオジム焼結磁石(N40SH)、鉄心材料は厚さ0.35mmの無方向性ケイ素鋼板(35H300)である。

図5に、試作機のLSR、HSR、PP、固定子と実験装置の外観を示す。LSR鉄心は、ケースを取り付けるため、8カ所の突起が設けられている。また、HSR鉄心は、ケースと接続する都合上、磁石に対して4mmオーバーハングしている。PPの支持にはCFRPを用いており、CFRPホルダの溝にPPを挿入して接着固定している。また、固定子巻線とコアには熱電対を設置した。組み立て後の試作機の総重量は130kgであり、同図に示すように試作機はカップリングを介して直接パウダブレーキへ接続している。パウダブレーキは最大トルク1200N·m、最高回転数2000rpmが測定上限であるMAGTROL社製の4PB15-DG-6000を用いた。



Diameter	mm	380
Axial length	mm	50
LSR yoke radial length	mm	26
LSR magnets radial length	mm	6
PP radial length	mm	11
PP ratio		0.44
HSR magnets radial length	mm	13
Embedding depth of HSR magnets (PP side / Stator side)	mm	3.0/1.0
Shaft diameter	mm	100
Each air gap length	mm	1.0
No. of Pole pair of HSR magnets		3
No. of Pole pieces		28
No. of Pole pair of LSR magnets		24
Gear ratio		8.33
No. of slots		9
Winding diameter	mm	1.0
No. of turns per slot (No. of parallel)	turns	9(18)
Winding space factor	%	47.4
Permanent magnet material		N40SH
Iron core material		35H300

図4 設計した磁気ギヤードモータの諸元

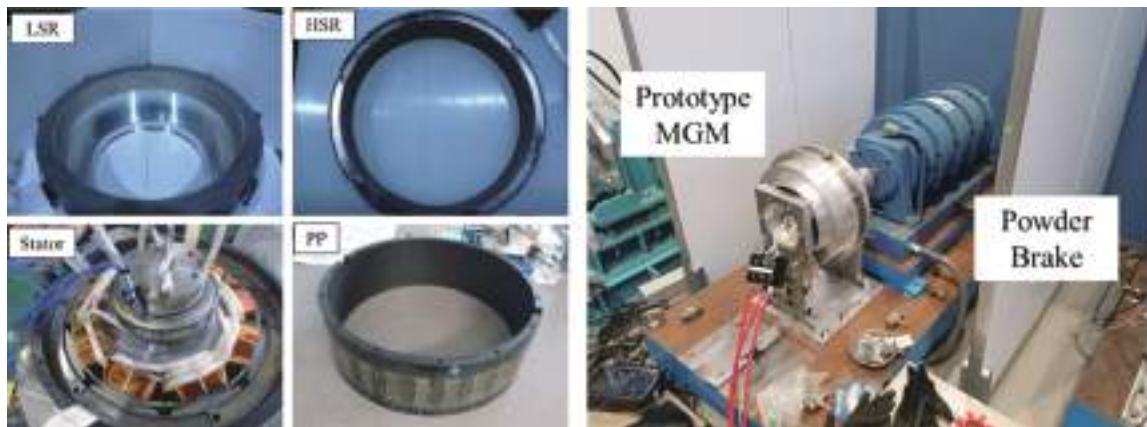


図5 磁気ギヤードモータの各部と実験装置 (@レアメタル棟) の外観

図6に、電流密度対トルク特性の比較を示す。3D-FEMによる計算値と実測値の傾きが良好に一致していることがわかる。425 N·m 時の電流密度は 7.0 A/mm^2 、電流実効値は $99 \text{ A}_{\text{rms}}$ である。続いて、図7に損失の比較を示す。実測の銅損は巻線に取り付けた熱電対により換算した抵抗値で算出している。この図を見ると、銅損はトルク特性と同様に概ね一致している。一方、銅損以外の損失の実測値 W_o と、3D-FEM で求めた鉄損と磁石渦電流損の和の計算値 $W_i + W_{em}$ の差が大きいことがわかる。具体的には、鉄損と磁石渦電流損の総和の平均値は 23.7 W 、銅損以外の損失の実測値の平均は 82.2 W であり、 58.5 W の差が生じた。この差の原因は、3D-FEM では考慮できない機械損、およびケース損や PWM のキャリア高調波起因の鉄損などの影響が挙げられるが、実験した回転数が低速であることから、特に機械損の影響が大きいと考えられる。

図8に効率の比較結果を示す。同図より、効率は $100 \sim 250 \text{ N}\cdot\text{m}$ の間で最大となり、 $400 \text{ N}\cdot\text{m}$ 以上の高負荷側は減少することがわかる。3D-FEM の最大効率は 88.5% 、実測における最大効率は $250 \text{ N}\cdot\text{m}$ 時の 78.2% であった。

【謝辞】

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21J1075, JP16H04310 と東北大学 AIE 卓越大学院プログラムにより助成を受け行った。

【参考文献】

- ・ 伊藤巨輝, 中村健二, 伊藤 誠, 高畑良一, 高橋暁史, “500N・m 級磁気ギヤードモータの試作試験”, 電気学会回転機研究会, RM-22-119, 2022.
- ・ K. Iwaki, K. Ito, K. Nakamura, “Experimental Verification of Increasing Torque Density by Magnetic Interaction in 500 N・m class IPM-type Magnetic-Geared Motor”, HOA-08, Intermag 2023 (発表予定)

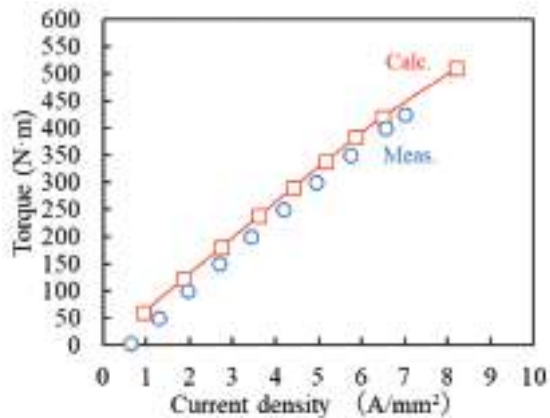


図6 電流密度対トルク特性

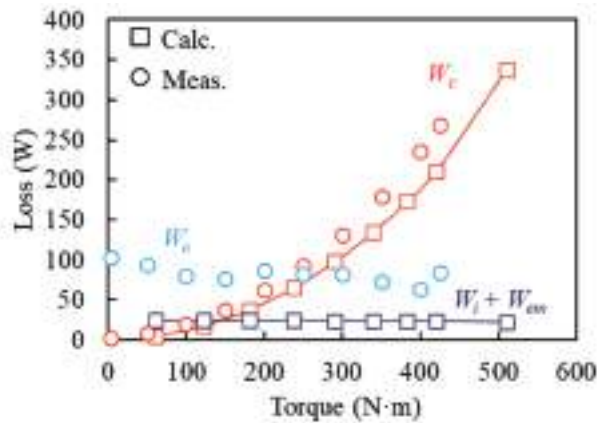


図7 損失の比較

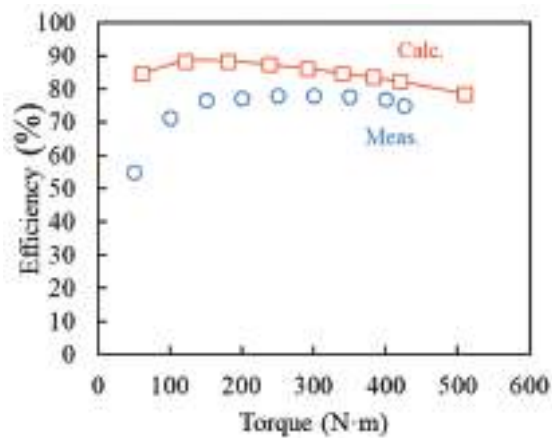


図8 効率の比較

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	佐藤航汰, 中村健二	東北大 (工学研究科)	小型 EV 用アキシナルギャップ型スイッチトリラクタンスモータの損失に関する実験的考察	10.20819/ msjtmsj.22TR502	日本磁気学会論文特集号, Vol.6, No.1, pp.39-43	○	2022 年

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国内外	発表年月日
1	中村健二	東北大(工学研究科)	磁気ギヤ・磁気ギヤードモータの最新の研究紹介	第 42 回 モータ技術シンポジウム	国内	2022 年 8 月 5 日
2	K. Nakamura	東北大(工学研究科)	Contactless Magnetic Gears and Magnetic-Geared Motors	The 4th International Symposium on AI and Electronics	国内	2023 年 2 月 13 日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	伊藤巨輝, 中村健二	東北大(工学研究科)	小型 EV 用インホイール磁気ギヤード SR モータの提案	日本磁気学会学術講演会, 08pB-9	口頭	2022 年 9 月 8 日
2	中澤貫太, 中村健二	東北大(工学研究科)	小型 EV 用アキシナルギャップ型 SR モータの運転領域拡大に関する検討	電気学会回転機研究会, RM-22-114	口頭	2022 年 10 月 26 日
3	伊藤巨輝, 中村健二, 伊藤 誠, 高畑良一, 高橋暁史	東北大(工学研究科), 日立製作所	500N・m 級磁気ギヤードモータの試作試験	電気学会回転機研究会, RM-22-119	口頭	2022 年 10 月 26 日
4	岡崎晃洋, 中村健二	東北大(工学研究科)	10MW 超級磁気ギヤのトルク密度向上に関する検討	電気学会 MAG/MD/LD 合同研究会, MAG-22-117/MD-22-135/LD-22-088	口頭	2022 年 11 月 22 日
5	伊藤巨輝, 中村健二	東北大(工学研究科)	磁気ギヤと SR モータを融合一体化した磁気ギヤードモータ	電気学会 MAG/MD/LD 合同研究会, MAG-22-118/MD-22-136/LD-22-089	口頭	2022 年 11 月 22 日
6	岩城圭悟, 伊藤巨輝, 中村健二	東北大(工学研究科)	VR 型磁気ギヤの性能向上に関する基礎検討	電気学会 MAG/MD/LD 合同研究会, MAG-22-119/MD-22-137/LD-22-090	口頭	2022 年 11 月 22 日

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	伊藤亘輝	東北大(工学研究科)	電気学会優秀論文発表賞	500 N・m 級磁気ギヤードモータの試作試験	電気学会	2023 年 3 月
2	伊藤亘輝	東北大(工学研究科)	電気学会優秀論文発表賞	磁気ギヤと SR モータを融合一体化した磁気ギヤードモータ	電気学会	2023 年 3 月
3	中澤貫太	東北大(工学研究科)	電気学会優秀論文発表賞	小型 EV 用アキシナルギャップ型 SR モータの運転領域拡大に関する検討	電気学会	2023 年 3 月

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	次世代ロボット移動体研究開発プロジェクト			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・航空宇宙工学専攻・教授 吉田 和哉			
3 連絡先 TEL / E-mail	022-795-6992 / yoshida.astro@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 26 年 4 月 1 日 ~ 令和 5 年 3 月 31 日 (9 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に ○を付す)	I ○	II	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	点検・探査ロボット		屋外自律無人自動車 高機能センサおよび アクチュエータ フィールドロボット	
7 研究組織	<p>工学研究科・航空宇宙工学専攻・教授・吉田和哉 022-795-6992・yoshida.astro@tohoku.ac.jp</p> <p>情報科学研究科・応用情報科学専攻・教授・田所 諭 022-795-7022・tadokoro@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>未来科学技術共同研究センター・教授・大野和則 022-795-7025・kazunori@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>情報科学研究科・応用情報科学専攻・准教授・昆陽雅司 022-795-7025・konyo@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>情報科学研究科・応用情報科学専攻・准教授・多田隈建二郎 022-795-7025・tadakuma@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター・特任准教授・岡田佳都 022-795-7025・okada@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター・助教・渡辺将広 022-795-7025・watanabe.masahiro@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター・特任助教・小島匠太郎 022-795-7025・kojima@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター・特任助教・ハヌフォ ベゼラ 022-795-7025・bezerra.ranulfo@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター・特任助教・阿部一樹 022-795-7025・abe.kazuki@rm.is.tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・航空宇宙工学専攻・助教・サントラ シュレヤ 022-752-2166・santra.shreya.a2@tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・航空宇宙工学専攻・特任助教・レネ ミカエル 022-752-2166・laine.mickael@tohoku.ac.jp</p>			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本プロジェクトでは、レアメタルに関連する次世代ロボット技術、具体的には、(1) レアメタル精錬プラント点検用のロボット技術、(2) レアメタル消費者である電気自動車の自動運転技術、(3) レアメタル探査に資するロボット技術、(4) グリーンイノベーションに資するロボット技術の研究開発を進めている。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本拠点の開発項目には、デバイス・システム開発に関連し、(1) レアメタル精錬プラント点検用のロボット技術、(2) レアメタル消費者である電気自動車の自動運転技術、(3) グリーンイノベーションに資するロボット技術が掲げられている。また、一次資源の確保に関連し、(4) レアメタル探査に資するロボット技術が掲げられている。これらの開発項目は、レアメタルの探査、利用に関するロボット技術ならびに、グリーンイノベーションに資するロボット技術の開発を目指すものであり、本拠点の趣旨に合致している。

2.3 波及効果について

3.1にて詳述する「レアメタル関連ロボット群に対する評価軸の検討と評価実験」では、研究が進むことでレアメタル関連施設にロボットを導入する際の明確な性能評価が可能となり、レアメタル関連施設へのロボット導入の促進が期待される。また、3.2にて詳述する「屋外自律無人自動車の研究開発」では、レアメタル精錬プラント内の無人物資搬送を実現するほか、バッテリー等にレアメタルを使用しているため、レアメタル使用用途の拡大が期待される。

一方、3.3にて詳述する「未踏領域における資源探査ロボットの研究開発」では、一次資源が期待される未踏領域として、砂漠のような広大なエリア、および、近年、水資源、ヘリウム3、およびレアメタルの可能性が指摘されている月面において有用資源の探査に資するロボットの基礎研究を行うものである。この研究により、一次資源の確保を可能とするロボット技術の進展が期待される。

2.4 産学連携について

本研究プロジェクトに参画する研究者は、実フィールドを有する官公庁（国土交通省、文部科学省他）ならびに、実調査や調査機器開発を行う企業と多くの共同研究を展開しており、このプロジェクトの推進にあたり、更に緊密な連携を行っている。

3. 研究成果

3.1 「レアメタル関連ロボット群に対する評価軸の検討と評価実験」(担当:田所 諭, 大野和則, 岡田佳都, 昆陽雅司, 多田隈健二郎 共同研究先: NPO 法人国際レスキューシステム研究機構)

【緒言】

本センターで確立を目指すレアメタルに係るサプライチェーンにロボットが組み込まれていくためには、明確な評価軸をもってレアメタル関連ロボットの性能を評価し、評価結果を産業や社会に公開していく必要がある。そのために、レアメタル関連ロボット群に対する明確な評価軸を検討し、評価フィールドの開発と評価実験を実施している。

【成果】

本研究の成果は、レアメタル関連ロボットの(1) 評価フィールドの開発と(2) 評価実験の実施である。

(1)については、共同研究先企業である国際レスキューシステム研究機構の主導により平成27年度に設計・製作したフィールド(右図)の維持管理を、令和4年度も継続した。これにより、フィールド内の階段や瓦礫・配管などを用いたロボットの移動・点検性能評価や、フィールドに向けて設置したモーションキャプチャカメラを用いたロボットの挙動計測を常時実施可能な状態を維持でき、(2)のロボットを始めとする多数の評価



試験が可能となった。

(2) については、評価フィールドにおいて、飛行ロボット [2] やクローラロボット [3]、索状ロボットの評価実験を随時実施した。発表文献 [1] [2] [3] [4] はロボット分野の難関学会および雑誌での発表であるほか、[5] は発表学会における優秀講演賞を受賞するなど、評価フィールドを活用してえた成果が国内外で高く評価された。

【参考文献】

- [1] Kazunori Ohno, Koutarou Satou, Ryunosuke Hamada, Takatomi Kubo, Kazushi Ikeda, Miho Nagasawa, Takefumi Kikusui, Sandeep Kumar Nayak, Shotaro Kojima, Satoshi Tadokoro, “Electrocardiogram Measurement and Emotion Estimation of Working Dogs,” IEEE Robotics and Automation Letters, vol. 7, no. 2, pp. 4047-4054, April 2022, doi : 10.1109/LRA.2022.3145590.
- [2] Ching Alvin Quek, Kazunori Ohno, Yoshito Okada, Daiki Fujikura, Abe Satoshi, Masaki Takahashi, Zitong Han, Satoshi Tadokoro, “Active Autorotation of Micro Aerial Vehicle with Foldable Winged Shell for Impact Mitigation under Free Fall,” IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2022.
- [3] Shotaro Kojima, Tomoya Takahashi, Ranulfo Bezerra, Takaaki Nara, Masaki Takahashi, Naoto Saiki, Kenta Gunji, Pongsakorn Songsuroj, Ryota Suzuki, Kotaro Sato, Zitong Han, Kagetora Takahashi, Yoshito Okada, Masahiro Watanabe, Kenjiro Tadokuma, Kazunori Ohno and Satoshi Tadokoro. “Heterogeneous robots coordination for industrial plant inspection and evaluation at World Robot Summit 2020.” Advanced Robotics (2022) : 1-18.
- [4] Ryota Suzuki, Yoshito Okada, Yoshiki Yokota, Tatsuyoshi Saijo, Haruhiko Eto, Yuya Sakai, Kenichi Murano, Kazunori Ohno, Kenjiro Tadokuma and Satoshi Tadokoro “Cooperative Towing by Multi-Robot System That Maintains Welding Cable in Optimized Shape,” IEEE Robotics and Automation Letters (RA-L), VOL.7, NO. 4, 2022.
- [5] 小熊一矢, 岡田佳都, 衛藤晴彦, 坂井郁也, 大野和則, 多田隈建二郎, 田所 諭, “協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステム—第5報: 最小ポテンシャルエネルギーの原理に基づく車両間ケーブルの三次元形状と両端拘束力の実時間予測—,” 第23回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 2022

3.2 「屋外自律無人自動車の研究開発」(担当: 田所 諭, 大野和則, 昆陽雅司, 岡田佳都)

【緒言】

東北地方の山間部, 人口流出により公共交通が廃止された地域, 東日本大震災で被災した沿岸部では, 生活を続けるために車による移動が必要不可欠である。一方, 高齢化による免許の返納により車を運転することが続けられずに生活に困る場合や, 障害を隠して重大事故に繋がる場合などが存在している。また, レアメタル精錬工場等の工場では, 屋外で物品を効率的に運搬するための自動化のニーズが存在している。本プロジェクトでは, 屋外で人間と物の流れを自動化する研究に取り組む。研究開発を通して, レアメタルの利用を抑えた自動車の開発と制御, レアメタル精錬工場等で必要になる自動搬送の技術を開発する。



【成果】

本年度の成果は, (1) 土木建設や砕石などの過酷現場で物を自動で運搬する大型ダンプのためのレトロフィット技術を開発したこと, (2) 人が近づけない大規模火災現場で自律的に放水砲やホースの敷設を行う消防ロボットの開発を行ったこと, (3) 洋服のカスタム製造を支援する複数運搬ロボットの自律協調知能の開発を行ったことである。

具体的な成果は, NEDO 次世代 AI インテグレート の支援のもと, 後付け機器を利用した大型ダンプトラックの自動運転の研究や実証実験に取り組んだ [1] [2]。人が操縦するダンプやバックホウの動きを参考に, 人の運転に近いダンプトラックの自動運転技術を開発した。

人が近づけない高熱線環境下でロボットを保護する外装の開発 [3] と, 自動で活動する消防ロボットの開発を行った。COVID-19 時代にも貢献する密を消防ロボット技術を開発した [4]。

洋服のカスタム製造を支える運搬ロボットの研究開発を香港大学と共同研究を実施し、工場内の似た物の配置が存在する環境を得意とする地図構築方法 (LayoutSLAM) [5] や、複数のカスタム生産の注文が入ってきた時の運搬ロボットや作業員への仕事の割り振りのアルゴリズム [6] を開発した。

【謝辞】

本研究は、NEDO 次世代人工知能インテグレート技術開発、NEDO 特別講座、タフ・サイバーフィジカル AI 研究センター、InnoHK の The Innovation and Technology Commission of the HKSAR Government の支援をもとに実施された。

【参考文献】

- [1] T. Akegawa *et al.*, “Loading an Autonomous Large-Scale Dump Truck: Path Planning Based on Motion Data from Human-Operated Construction Vehicles,” *2022 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)*, Kyoto, Japan, 2022, pp.6577-6584, doi: 10.1109/IROS47612.2022.9981828.
- [2] 大野和則, 鈴木高宏, 小島匠太郎, 宮本直人, 鈴木太郎, 小松智広, 浅野公隆, 垣崎寛人, レトロフィット技術を利用した大型 6 輪ダンプトラックの自動土砂運搬, *SICE 計測と制御*, 2022, 61 巻, 9 号, p.645-650, (2022 年 9 月号), Online ISSN 1883-8170, Print ISSN 0453-4662, <https://doi.org/10.11499/sicejl.61.645>
- [3] Jun Fujita, Yoshihiro Tamura, Hisanori Amano, Kazunori Ohno and Satoshi Tadokoro, “Novel exterior cover design for radiant heat resistance of firefighting robots in large-scale petrochemical complex fires,” *Robomech J* 9, 13 (2022) . <https://doi.org/10.1186/s40648-022-00229-5>
- [4] Jun Fujita, Hisanori Amano, Kazunori Ohno & Satoshi Tadokoro (2022) Consideration of the contribution of operating a firefighting robot system for large fires to prevent COVID-19 infection among firefighters, *Advanced Robotics*, DOI: 10.1080/01691864.2022.2155490
- [5] K. Gunji *et al.*, “LayoutSLAM: Object Layout based Simultaneous Localization and Mapping for Reducing Object Map Distortion,” *2022 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)* , Kyoto, Japan, 2022, pp. 2825-2832, doi: 10.1109/IROS47612.2022.9981492.
- [6] R. Bezerra *et al.*, “Heterogeneous Multi-Robot Task Scheduling Heuristics for Garment Mass Customization,” *2022 IEEE 18th International Conference on Automation Science and Engineering (CASE)* , Mexico City, Mexico, 2022, pp.439-446, doi: 10.1109/CASE49997.2022.9926509.

3.3 「未踏領域における資源探査ロボットの研究開発」(担当：吉田和哉，共同研究先企業：ispace)

【緒言】

一次資源の確保の観点から、人によるアクセスが困難な未踏領域において、ロボット技術を駆使した資源探査を行うことは重要である。一次資源が期待される未踏領域として、砂漠のような広大なエリア、海洋底などがあげられるが、月や小惑星も有力な候補である。特に、近年では、月面における水資源、ヘリウム 3、およびレアメタルの可能性が指摘されており、まずは有用資源の分布を確認することが必要である。そこで、未踏領域における資源探査ロボットの基礎研究として、月の表面を広く覆っているとされている、レゴリスの上を車輪走行するロボットの走行力学を明らかにする研究を行い、砂上を走行する車輪の力学特性に関するデータを集積し、シミュレーションモデルの構築を行う。

【成果】

月レゴリスに代表される軟弱地盤上を走行する車輪型ロボットの牽引駆動特性を明らかにするため、下図に示すような単輪走行試験装置を開発した。土壌の供試体として珪砂 (SiC) を使用し、珪砂で満たされた砂箱の上を、さまざまな速度および牽引条件で車輪を走行させる実験を行い、基礎データを収集した。同装置は、走路長 6m の区間を、最大 20km/h にて車輪走行実験を行うことができるものであり、これまでに開発された同種の装置の中では、最高速度条件で実験を行うことができるものである。令和 4 年度には同装置を用いて、異なる車輪径のタイヤを用いた走行実験を積み上げることにより、軟弱土壌を高速走行する資源探査ロボットを設計するための基礎データを収集・蓄積し、シミュレーションモデルの構築に向けて大きく寄与することができた。



図 開発した単輪走行試験装置
 (左図：直径 260mm の車輪を用いて、最大 6m の走行実験を行うことができる。
 右図：珪砂土壌を走行する実験の様子。最大速度 20km/h の実験が可能。)

【謝辞】

本研究は、株式会社 ispace との共同研究の下で実施された。

【参考文献】

- [1] S Ono, R Lichtenheldt, K Yoshida, Stress Analysis of Soil Beneath Wheel for Planetary Rover by Using Discrete Element Method, International Conference on Particle-Based Methods (PARTICLES 2021), 2021.
- [2] S Ono, R Lichtenheldt, K Yoshida, Soil flow Analysis for Planetary Rovers based on Particle Image Velocimetry and Discrete Element Method, ISTVS 20th International Conference.
- [3] M Endo, S Endo, K Nagaoka, K Yoshida, Terrain-dependent Slip Risk Prediction for Planetary Exploration Rovers, Robotica 39 (10), 1883-1896, 2021.

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連 2 件

1. 田所 諭, 大野和則, 岡田佳都, 小島匠太郎, 奈良貴明, 電波計測装置, アメリカ仮出願 63/355, 442, 2022
2. 大野和則, 根津翔一, 犬の給餌器, 特願 2022-086095, 2022

4.2 著書、論文

(1) 著書

番号	発表者	所属	タイトル	書籍名、 ページ番号	発表年
1	大野和則, 鈴木高宏, 小島匠太郎, 宮本直人, 鈴木太郎, 小松智広, 浅野公隆, 垣崎寛人	東北大学、千葉工業大学、コーワテック、三洋テクニクス、佐藤工務店	レトロフィット技術を利用した大型 6 輪ダンプトラックの自動土砂運搬	SICE 計測と制御, 61 巻, 9 号, p.645-650,	2022
2	大野和則, 岡田佳都	東北大学	[事例] ドローン橋梁点検システム	ロボット工学ハンドブック (第 3 版), コロナ社, IV-7.13	2023
3	大野和則	東北大学	災害対応ロボットとは	ロボット工学ハンドブック (第 3 版), コロナ社, V-8.1	2023
4	大野和則	東北大学	[事例] サイバー救助犬	ロボット工学ハンドブック (第 3 版), コロナ社, V-8.5	2023

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名, ページ番号	査読	発表年
1	K. Ohno, K. Satou, R. Hamada, T. Kubo, K. Ikeda, M. Nagasawa, T. Kikusui, S. K. Nayak, S. Kojima, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Electrocardiogram Measurement and Emotion Estimation of Working Dogs	IEEE Robotics and Automation Letters, vol.7, no.2, pp.4047-4054, doi: 10.1109/LRA.2022.3145590.	有	2022
2	C. A. Quek, K. Ohno, Y. Okada, D. Fujikura, A. Satoshi, M. Takahashi, Z. Han, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Active Autorotation of Micro Aerial Vehicle with Foldable Winged Shell for Impact Mitigation under Free Fall	IEEE International Conference on Robotics and Automation, pp. 5908-5915, doi: 10.1109/ICRA46639.2022.9812294.	有	2022
3	J. Fujita, Y. Tamura, H. Amano, K. Ohno, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Novel exterior cover design for radiant heat resistance of firefighting robots in large-scale petrochemical complex fires	Robomech J Vol.9, No.13 doi: 10.1186/s40648-022-00229-5	有	2022
4	J. Fujita, H. Amano, K. Ohno, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Consideration of the contribution of operating a firefighting robot system for large fires to prevent COVID-19 infection among firefighters	Advanced Robotics, doi: 10.1080/01691864.2022.2155490	有	2022
5	R. Suzuki, Y. Okada, Y. Yokota, T. Saijo, H. Eto, Y. Sakai, K. Murano, K. Ohno, K. Tadokuma, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Cooperative Towing by Multi-Robot System That Maintains Welding Cable in Optimized Shape	IEEE Robotics and Automation Letters, vol.7, no.4, pp.11783-11790 doi: 10.1109/LRA.2022.3183529.	有	2022
6	K. Gunji, K. Ohno, S. Kojima, R. Bezerra, Y. Okada, M. Konyo, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	LayoutSLAM: Object Layout based Simultaneous Localization and Mapping for Reducing Object Map Distortion	Proc. of 2022 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS) , pp. 2825-2832, doi: 10.1109/IROS47612.2022.9981492.	有	2022
7	T. Akegawa, K. Ohno, S. Kojima, N. Miyamoto, T. Suzuki, T. Komatsu, T. Suzuki, Y. Shibata, K. Asano, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Loading an Autonomous Large-Scale Dump Truck: Path Planning Based on Motion Data from Human-Operated Construction Vehicles	Proc. of 2022 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS) , pp. 6577-6584, doi: 10.1109/IROS47612.2022.9981828.	有	2022

8	Y. Yokota, D. Fujikura, Y. Okada, K. Ohno, K. Tadakuma, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	HueCode2: An Illumination-Robust Meta-Marker Overlaying Multiple Fiducial Markers using Optimal Color Scheme	Proc. of 2022 IEEE 18th International Conference on Automation Science and Engineering (CASE) , pp. 583-588, doi: 10.1109/CASE49997.2022.9926583.	有	2022
9	R. Bezerra, K. Ohno, S. Kojima, H. A. Aryadi, K. Gunji, M. Kuwahara, Y. Okada, M. Konyo, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Heterogeneous Multi-Robot Task Scheduling Heuristics for Garment Mass Customization	Proc. of 2022 IEEE 18th International Conference on Automation Science and Engineering (CASE) , pp. 439-446, doi: 10.1109/CASE49997.2022.9926509.	有	2022
10	S. Kojima, T. Takahashi, R. Bezerra, T. Nara, M. Takahashi, N. Saiki, K. Gunji, P. Songsuroj, R. Suzuki, K. Sato, Z. Han, K. Takahashi, Y. Okada, M. Watanabe, K. Tadakuma, K. OhnoS, Tadokoro	Tohoku Univ.	Heterogeneous robots coordination for industrial plant inspection and evaluation at World Robot Summit 2020	Advanced Robotics, Vol.36 No.21, pp.1102-1119, doi: 10.1080/01691864.2022.2111230	有	2022
11	Y. Ambe et al.,	Tohoku Univ.	Radio-Map-Based Flight Planning of Autonomous Repeater Drones for Bridge Inspection	2022 IEEE 33rd Annual International Symposium on Personal, Indoor and Mobile Radio Communications (PIMRC) , Kyoto, Japan, pp.1-6. doi: 10.1109/PIMRC54779.2022.9977921.	有	2022
12	S. K. Nayak, K. Ohno, R. Bezerra, M. Konyo, S. Tadokoro	Tohoku Univ.	Autonomous Human Navigation Using Wearable Multiple Laser Projection Suit	2022 IEEE International Symposium on Safety, Security, and Rescue Robotics (SSRR) , Sevilla, Spain, pp.53-60.doi: 10.1109/SSRR56537.2022.10018708.	有	2022
13	Asakawa, T., Nishiwaki, T., Ohno, K., Yokoyama, S., Okada, Y., Kojima, S., Satake, Y., Miyata, Y., Miyazawa, Y., Ito, Y., Kajita, H.	Tohoku Univ.	Fundamental Study on Automated Interlayer Reinforcing System with Metal Fiber Insertion for 3D Concrete Printer	Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022, pp.411-416. https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-06116-5_61 .	有	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	大野和則	東北大学	ロボティクス・メカトロニクス部門：インフラ点検・維持管理に関する ロボティクス・メカトロニクス部門の取り組み	機械学会の一般開放行事招待講演、[W252] 機械・インフラの保守・保全、信頼性強化～部門連携・学会連携への期待～	国外	2022年 9月12日
2	大野和則	東北大学	ドローンを利用したインフラ点検の取り組み	第10回 JADA 建築ドローン技術セミナー	国内	2022年 9月28日
3	大野和則	東北大学	インフラ維持管理に貢献する最先端のロボット技術	関西ライフライン研究会	国内	2022年 11月2日
4	大野和則	東北大学	実世界で活躍するタフなロボット技術の研究開発－災害対応ロボット、インフラ点検ロボット、サイバー救助犬など－	令和4年度 SICE 四国支部学術講演会	国内	2022年 12月8日
5	大野和則	東北大学	ロボット技術を利用した使役犬の能力の拡張の試み	RC-52 第69回バイオ・マイクロ・ナノテク研究会	国内	2022年 12月20日
6	岡田佳都	東北大学	実世界の情報を収集するインフラ点検・災害対応ドローン	日本航空宇宙学会中部支部第301回定例談話会	国内	2022年 6月22日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

- 横山 慈, 明河 哲, 鈴木高宏, 西條達慶, 鈴木太郎, 柴田幸則, 大野和則, 小島匠太郎, 小松智広, 宮本直人, 浅野公隆, 田所 諭, シミュレータを利用した異なる土砂の種類と積み下ろし位置による土砂山形状の解析, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2022 (ポスター) 2022年6月2日
- 根津翔一, 大野和則, 佐藤浩太郎, 小島匠太郎, 土橋直子, 永澤美保, 菊水健史, 田所 諭, 活動中のイヌに報酬を与えるスーツ搭載給餌器の開発 ロボティクス・メカトロニクス講演会 2022 (ポスター) 2022年6月3日
- 軍司健太, 大野和則, 小島匠太郎, Ranulfo Bezerra, Hanif Aryadi, 桑原雅夫, 岡田佳都, 昆陽雅司, 田所 諭, 空間内のレイアウトパターンを活用した歪みの無い地図構築 第40回日本ロボット学会学術講演会, 2022年9月8日
- Ranulfo Bezerra, Kazunori Ohno, Shotaro Kojima, Hanif Aryadi, Kenta Gunji, Masao Kuwahara, Yoshito Okada, Masashi Konyo, Satoshi Tadokoro, PEFTST: A Heterogeneous Multi-Robot Task Scheduling Heuristic for Garment Mass Customization 第40回日本ロボット学会学術講演会, 2022年9月8日
- 小島匠太郎, 奈良貴明, 高橋知也, Ranulfo Bezerra, 軍司健太, 岡田佳都, 渡辺将広, 多田隈建二郎, 大野和則, 田所 諭, 異種ロボットによるプラント点検タスクの分業と WRS2020 における評価, 第23回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会 (ポスター) 2022年12月14日
- 小熊一矢, 岡田佳都, 衛藤晴彦, 坂井郁也, 大野和則, 多田隈建二郎, 田所 諭, 協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステム－第5報：最小ポテンシャルエネルギーの原理に基づく車両間ケーブルの三次元形状と両端拘束力の実時間予測－, 第23回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会 (ポスター) 2022年12月15日
- 横山 慈, 佐竹 陽, 大原 玄, 大野和則, 岡田佳都, 小島匠太郎, 浅川智哉, 西脇智哉, 梶田秀幸, 宮澤友基, 伊藤陽平, 建築に利用可能なコンクリート 3D プリンタの開発, 第20回建設ロボットシンポジウム (ポスター) 2022年8月25日
- 浅川智哉, 西脇智哉, 宮田賢優, 宮澤友基, 梶田秀幸, 大野和則, 建設用 3D プリンタに適用可能な層間補強システムの開発に関する基礎研究, 2022年度日本建築学会大会学術講演会, 2022年9月5日
- 大野和則, 明河 哲, 小島匠太郎, 横山 慈, 鈴木太郎, 小松智広, 宮本直人, 鈴木高宏, 柴田幸則, 浅野公隆, 田所 諭, 後付運転ロボットを利用した積載量 40t の大型 6 輪ダンプトラックの自動土砂運搬, ロボティクス・メカトロニクス講演会, ロボティクス・メカトロニクス講演会, 11P1-B03, 2022

10. 西條 慶, 大野和則, 小島匠太郎, 田所 諭, 深層強化学習によるバックホウの軟弱な斜面を移動する動作の獲得, ロボティクス・メカトロニクス講演会, 12A1-T09, 2022
11. 藤田 淳, 小島弘義, 奈良貴明, 軍司健太, 小島匠太郎, 大野和則, 田所 諭, 円錐鏡反射式 LiDAR の光路解析, ロボティクス・メカトロニクス講演会, 12P1-Q02, 2022
12. 奈良貴明, 岡田佳都, 小島匠太郎, 大野和則, 志賀信泰, 安田 哲, 滝沢賢一, 田所 諭, 移動ロボットの増加によって位置推定精度が向上する手法の検討, 第 40 回日本ロボット学会学術講演会, 4F2-03, 2022
13. Hanif Aryadi, Ranulfo Bezerra, Kazunori Ohno, Kenta Gunji, Shotaro Kojima, Masao Kuwahara, Yoshito Okada, Masashi Konyo, Satoshi Tadokoro, Voronoi-based multi-path roadmap using imaginary obstacles for multi-robot path planning, 第 40 回日本ロボット学会学術講演会, 2I2-06, 2022
14. 小島匠太郎, 大野和則, 鈴木高宏, 浅野公隆, 鈴木太郎, 宮本直人, 横山 慈, 田所 諭, 周囲の状況に応じて速度と追従精度のバランスをとる安全な軌跡追従制御の検討, 第 23 回公益社団法人 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 1A2-D03, 2022
15. 小熊一矢, 岡田佳都, 衛藤晴彦, 坂井郁也, 大野和則, 多田隈建二郎, 田所 諭, 協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステム—第 4 報: 車間距離の維持と目標車両位置の連続性の考慮による狭所における無衝突牽引動作の実現—, 第 23 回公益社団法人 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 1P2-B11, 2022
16. 軍司健太, 岡田佳都, 横田将輝, 西條達慶, 大野和則, 小島匠太郎, Ranulfo Bezerra, Hanif Aryadi, 昆陽雅司, 田所 諭, 異方摩擦により受動回転ローラを模擬するメカナムホイールの高精度軽量シミュレーション, 第 23 回 公益社団法人 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 1P3-D03, 2022
17. 根津翔一, 大野和則, 小島匠太郎, 永澤美保, 菊水健史, 田所 諭, 多くの餌を異なる向きに供給できるイヌ搭載給餌器の開発, 第 23 回 公益社団法人 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 3P2-F06, 2022
18. 黒崎吉隆, 西條達慶, 大野和則, 小島匠太郎, Bezerra Ranulfo, 田所 諭, バケットやアームを利用した段差や斜面の自動踏破の検討, 第 23 回 公益社団法人 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 3P2-G18, 2022
19. 小熊一矢, 岡田佳都, 衛藤晴彦, 坂井郁也, 大野和則, 多田隈建二郎, 田所 諭, 協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステム—第 6 報: 多体モデルの関節角記号微分に基づく弾性ケーブルの 3 次元形状予測の高速化—, 計測自動制御学会東北支部 第 340 回研究集会, 2022

4.4 受賞等

1. 2022 年 4 月 12 日, 学術論文顕彰受賞, 小松智広, 永谷圭司, 平田泰久, 鈴木高宏, 大野和則「既存 6 輪ダンプトラックの自律走行のためのレトロフィット型ハンドル駆動用エアモータの制御」に対して, 公益財団法人油空圧機器技術振興財団
2. 2022 年 12 月 23 日, SI2022 優秀講演賞受賞, 小島匠太郎, 大野和則, 鈴木高宏, 浅野公隆, 鈴木太郎, 宮本直人, 横山 慈, 田所 諭, SI2022 にて発表した「周囲の状況に応じて速度と追従精度のバランスをとる安全な軌跡追従制御の検討」に対して, 公益社団法人計測自動制御学会システムインテグレーション部門
3. 2022 年 12 月 23 日, SI2022 優秀講演賞受賞, 小熊一矢, 岡田佳都, 衛藤晴彦, 坂井郁也, 大野和則, 多田隈建二郎, 田所 諭, SI2022 にて発表した「協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステム—第 5 報: 最小ポテンシャルエネルギーの原理に基づく車両間ケーブルの三次元形状と両端拘束力の実時間予測—」に対して, 公益社団法人計測自動制御学会システムインテグレーション部門
4. 2022 年 12 月 23 日, SI2022 優秀講演賞受賞, 軍司健太, 岡田佳都, 横田将輝, 西條達慶, 大野和則, 小島匠太郎, Ranulfo Bezerra, Hanif Aryadi, 昆陽雅司, 田所 諭, SI2022 にて発表した「異方摩擦により受動回転ローラを模擬するメカナムホイールの高精度軽量シミュレーション」に対して, 公益社団法人計測自動制御学会システムインテグレーション部門
5. 2022 年 12 月 23 日, SI2022 優秀講演賞受賞, 小島匠太郎, 奈良貴明, 高橋知也, Ranulfo Bezerra, 軍司健太, 岡田佳都, 渡辺将広, 多田隈建二郎, 大野和則, 田所 諭, SI2022 にて発表した「異種ロボットによるプラント点検タスクの分業と WRS2020 における評価」に対して, 公益社団法人計測自動制御学会システムインテグレーション部門

6. 2023年2月28日, 指導学生の横山将輝さんが2022年度計測自動制御学会学術奨励賞・研究奨励賞を受賞, 公益社団法人計測自動制御学会
7. 2023年3月7日, 指導学生の横山 慈さんが自動車技術会大学院研究奨励賞を受賞, 公益社団法人自動車技術会
8. 2023年3月22日, みちのくインフラ DX 奨励賞, 東北大学・佐藤工務店の共同研究成果の「レトロフィット技術を用いた大型ダンプトラックの自動土砂運搬」に対して, 東北復興 DX・i-Construction 連絡調整会議
9. 2023年3月1日, 2022年度日本機械学会賞(技術), 藤田 淳, 天野久徳, 村角謙一, 大野和則, 小島匠太郎, 石油コンビナート等の大規模火災に対応可能な消防ロボットシステムに対して, 日本機械学会
10. 2023年1月5日, 指導学生の小熊一矢さんが計測自動制御学会東北支部 優秀発表賞を受賞, 計測自動制御学会東北支部 第340回研究集会で発表した「協調牽引により溶接ケーブルを最適形状に維持する群ロボットシステムー第6報: 多体モデルの関節角記号微分に基づく弾性ケーブルの3次元形状予測の高速化ー」に対して, 計測自動制御学会東北支部

4.5 その他(イベント出展、プレス発表等)

1. 大野和則、ロボット技術と人工知能を活用した地方中小建設現場の土砂運搬の自動化に関する研究開発、NEDO AI NEXT FORUM 2023ービジネスとAI最新技術が会おう、新たなイノベーションが芽生えるー、ブース展示、2023年2月16日～2月17日

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	省ヘリウム、省電力の室温動作高感度磁気センサの開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	大学院工学研究科 先端スピントロニクス医療応用工学共同研究講座・教授 安藤 康夫			
3 連絡先 TEL / E-mail	022-752-2168 / yasuo.ando.d1@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 26 年 4 月 1 日 ~ 令和 6 年 3 月 31 日 (10 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I ○	II ○	III ○	IV ○
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	ヘリウムの確保 電力の確保	ヘリウム使用量および 電力使用量の削減	室温動作デバイス 開発	
7 研究組織	<p>工学研究科・先端スピントロニクス医療応用工学共同研究講座・教授・安藤康夫 022-752-2168・yasuo.ando.d1@tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・応用物理学専攻・教授・大兼幹彦 022-795-7946・mikihiko.ogane.e4@tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・応用物理学専攻・助教・中野貴文 022-795-7949・takafumi.nakano.a5@tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・先端スピントロニクス医療応用工学共同研究講座・特任准教授・窪田崇秀 022-752-2168・takahide.kubota@tohoku.ac.jp</p> <p>工学研究科・応用物理学専攻・特任研究員・松崎 齊 022-752-2168・hitoshi.matsuzaki.c4@tohoku.ac.jp</p> <p>材料科学高等研究所・教授・水上成美 022-217-6003・shigemi.mizukami.a7@tohoku.ac.jp</p> <p>医学系研究科・てんかん学分野・教授・中里信和 022-717-7343・nkst@med.tohoku.ac.jp</p> <p>スピンセンシングファクトリー株式会社・熊谷静似 022-752-2282・seiji.kumagai@spintronics.co.jp</p> <p>スピンセンシングファクトリー株式会社・藤原耕輔 022-752-2282・kosuke.fujiwara@spintronics.co.jp</p>			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究プロジェクトは、室温で動作可能な生体磁場計測用磁気センサおよび核磁気共鳴 (MRI) 装置を開発するものである。脳や心臓などから発生する微弱な生体磁場 ($10^{-12} \sim 10^{-15} \text{T}$) あるいは組織観察に必要な MRI 信号を測定することは、医療診断、生体機能解明のために非常に重要である。しかし、現在その磁場計測には超伝導量子干渉素子 (SQUID) が、MRI 測定には超伝導磁石が用いられている。これらの技術は、いずれも液体ヘリウムによる冷却およびヘリウムの再凝縮化が必要であり、液体ヘリウムの価格および再凝縮のための電力価格は莫大である。一方、本研究プロジェクトで開発を進めている強磁性トンネル接合を用いた TMR センサは室温動作が可能であり、桁違いに安価でかつ実用的な医療機器として飛躍的な普及が期待できる。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

ヘリウムの年間販売量である約 1,400 万 m^3 の内、医療機器 (SQUID, MRI) は約 25 % を使用している。ヘリウムは天然ガス田からの副産物として採取され、日本は約 95 % を米国からの輸入に依存してきた。しかし、最近、そのヘリウムの枯渇が問題視され、国内外において使用制限が始まっている。また、ヘリウムは米国のほか、カタール、アルジェリア、英国、ロシアなど 6 カ国でしか採取できない希少元素であり、増産対策も十分でないため、需給ギャップが拡大し続けている。

このような希少元素もレアメタルと同様に戦略的に需給を検討していく必要がある。現在ではヘリウムの液化再凝縮の技術が進み、消費量は減少の傾向にあるが、一方でそのための電力コストが上昇し、ランニングコストとしては根本的な解決に至っておらず、室温で動作するデバイスの開発が必須である。

2.3 波及効果について

室温で動作する TMR センサによる生体磁場計測や MRI 測定が実現することで、ヘリウムを一切用いない医療診断、生体機能解明が可能となり、液体ヘリウムの再凝縮に必要な莫大な電力も削減することができ、加えて、TMR センサは冷却が不要なことからデュワーが不要であり、装置自体も小型で桁違いに安価になると予想される。このような設備コスト、ランニングコストの低下から TMR センサによる生体磁場計測や MRI 測定は飛躍的に普及することが期待でき、社会に対するインパクトは非常に大きいと考えられる。

2.4 産学連携について

共同研究を始めて以来、コニカミノルタ株式会社との連携は非常に密である。TMR センサ素子の成膜、素子形成、測定評価に至る一連のプロセスを企業の技術者が東北大学に来訪して行い、定常的に実験結果や開発の進捗を報告し合っている。このような体制で研究開発を行うことで、TMR 生体磁気センサの迅速な製品応用が実現すると考えられる。また、東北大学発ベンチャー企業である、「スピンセンシングファクトリー株式会社」を本レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センターで得られた成果をベースとして設立した。医療応用のみならず、様々な産業分野で革命的な進展を可能にするデバイスとして、TMR 磁気センサを普及させることが企業設立の目的である。今年度は、スピンセンシングファクトリー社との共同研究による研究開発用の TMR センサモジュールの制作を行う。また、医療応用として大塚製薬株式会社とスピンセンシングファクトリー株式会社と共同研究講座を 2022 年度よりスタートし、社会実装を推し進めている。

3. 研究成果

3.1 「室温高感度磁気センサの開発による、ヘリウムガス使用量の大幅削減」(担当：安藤 康夫 共同研究先企業：大塚製薬 (株)、コニカミノルタ (株)、スピンセンシングファクトリー (株))

【緒言】

脳や心臓等の電氣的活動が作る磁場を計測することで、医療診断や生体の機能解明が行われている。本研究はこの生体磁場の計測を、室温動作可能な強磁性トンネル接合 (MTJ) を用いたトンネル磁気抵抗 (TMR) センサで行うことを目的に研究開発を行っている。今年度は、TMR センサの製品応用に向けて、量産スパッタ薄膜成膜装置を用いて、MTJ 多層膜の高性能化を行った。また、磁束コンセントレータを用いることで TMR センサの大幅な感度改善を実現した。さらに、感度の飛躍的な改善を目的とした、新規軟磁性材料の開発に取り組んだ。また、研究成果を医療機器だけでなく医療応用や産業応用を目指して開発に取り組んだ。

【成果】

●TMR センサの高性能化

TMR センサ用強磁性トンネル接合 (MTJ) 多層膜の高性能化とともに、磁束を効率的に素子に印加するための磁束集束構造の形状最適化を行った。図1 (左) に検出可能磁場の周波数依存性を示す。生体信号計測に重要な低周波数領域において、検出可能磁場 $540 \text{ fT/Hz}^{0.5}$ (at 1 Hz) が室温下で観測された。この検出可能磁場は、TMR センサにおける世界最高の値を更新したものである。図1 (右) に検出可能磁場の年次推移を示す。我々のグループのデータは、断トツで世界トップであるとともに、性能向上の進捗も他グループに比べて圧倒的であることが分かる。今後、さらに一桁性能を改善することで、脳磁場のリアルタイム検出の実現を目指す。

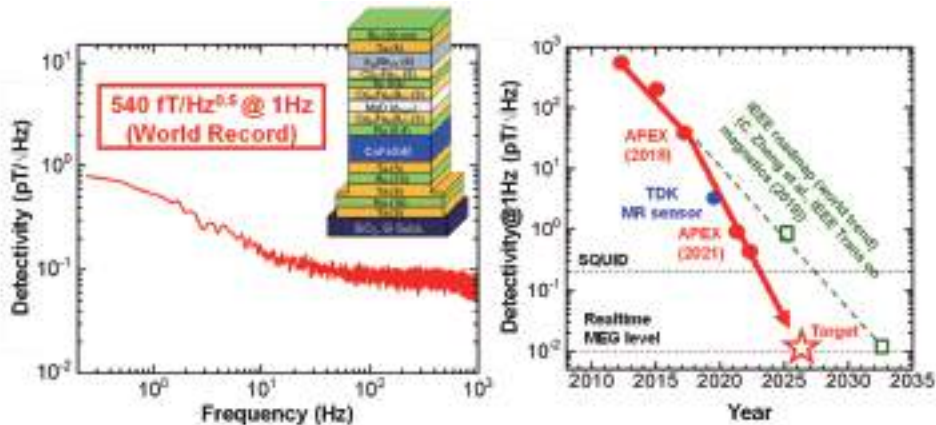


図1 (右) 検出可能磁場の周波数依存性, および, (左) 検出可能磁場の年次推移

●脳磁場信号のリアルタイム測定

高性能化された TMR センサを用い、磁気シールド室内で健常被験者を対象として脳磁 (MEG) 測定を行った。手首への電気刺激に対する体性感覚誘発反応磁場を測定したデータを、数 1,000 回積算処理した結果を図2に示す。比較のために、同磁気シールドルーム内に設置されている SQUID 脳磁計を用いて測定した結果も併せて示す。図2から分かる通り、SN比はまだ SQUID に比べて若干低いですが、脳磁波形の形状は TMR センサで測定した結果も同じであり、体性感覚誘発磁場を室温下において、確実に検出できたといえる。

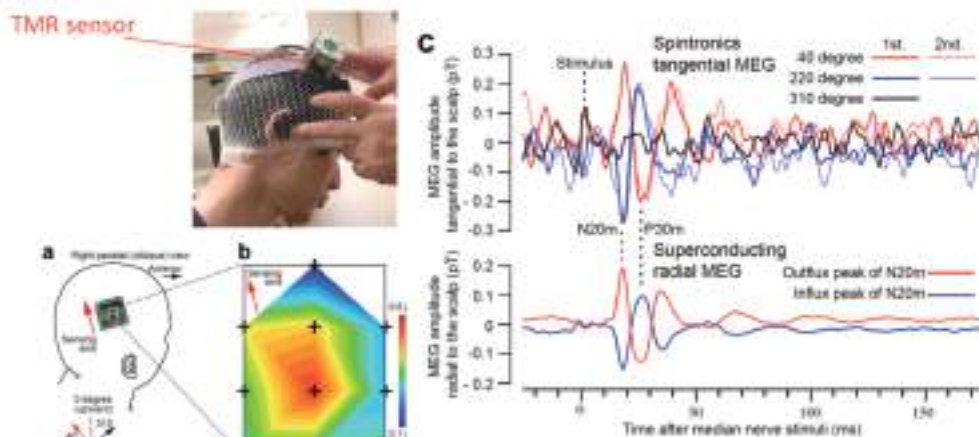


図2 TMR センサを用いた脳磁測定の結果

●核磁気共鳴信号のリアルタイム測定

前年度に引き続いて、TMR センサを用い、核磁気共鳴イメージ（MRI）測定の実理であるプロトンの核磁気共鳴（NMR）信号の測定を行った。水を含んだペットボトルサイズの容器に、プロトン核磁化を励起するためのソレノイドコイルを巻き、容器中央に TMR センサを配置した。また、コイル付き容器の外側に、外部磁場印加用のヘルムホルツコイルを設置した。ソレノイドコイルにパルス電流を印加して核磁化を励起した後、ヘルムホルツコイルにより発生させた直流外部磁場方向に核磁化が緩和する過程を TMR センサによって測定した。今年度は、センサ構造の最適化によって NMR 信号の高 SN 化に成功した（図 3 左）。また、NMR 信号強度の水量依存性を測定した結果、数 10cc の水量まで計測可能なことが明らかになった（図 3 右）。

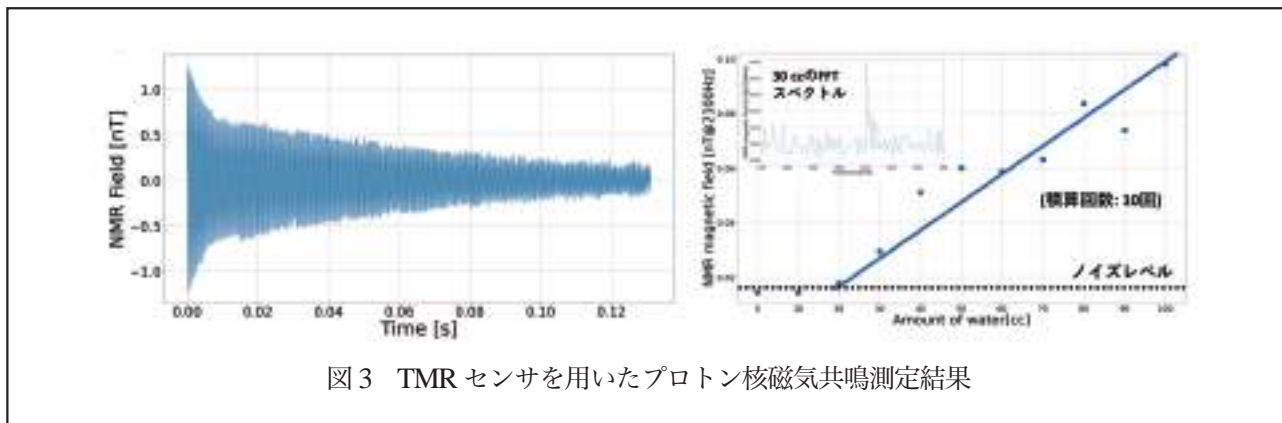


図 3 TMR センサを用いたプロトン核磁気共鳴測定結果

【謝辞】

本研究は東北大学先端スピントロニクス研究開発センター、スピントロニクス学術連携研究教育センター、スピントロニクス国際集積センターの支援を受けて行われた。

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	K. Kurashima, M. Kataoka, T. Nakano, K. Fujiwara, S. Kato, T. Nakamura, M. Yuzawa, M. Masuda, K. Ichimura, S. Okatake, Y. Moriyasu, K. Sugiyama, M. Oogane, Y. Ando, S. Kumagai, H. Matsuzaki, H. Mochizuki	旭化成エレクトロニクス, 東北大学, スピンセンシングファクトリー	Development of Magnetocardiograph without Magnetically Shielded Room Using High-Detectivity TMR Sensors		Sensors, 23, 646	有	2023

2	Takayuki Hojo, Nobuki Tezuka, Takafumi Nakano, Masakiyo Tsunoda, and Mikihiko Oogane	東北大学大学 院工学研究科	Low magnetic damping constant in half-metallic Co ₂ FeAl Heusler alloy thin films grown by molecular beam epitaxy		AIP Advances 13, 025204	有	2022
3	Takafumi Nakano, Kosuke Fujiwara, Seiji Kumagai, Yasuo Ando and Mikihiko Oogane	東北大学工学 研究科, スピン センシングファ クトリー	TaFeB spacer for soft magnetic composite free layer in CoFeB/MgO/ CoFeB-based magnetic tunnel junction		Appl. Phys. Lett. 122, 072405 (2023)	有	2022
4	Shoma Akamatsu, Mikihiko Oogane, Masakiyo Tsunoda, Yasuo Ando	東北大学工学 研究科	Magnetic tunnel junctions using epitaxially grown FeAlSi electrode with soft magnetic property		AIP Advances, 12, 075021 (2022)	有	2022

他 4 件 (内 査読有 4 件)

4.3 招待講演, 口頭発表, ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	TMR 磁気センサの高感度 化の現状と今後の応用展開	2022 センシング技術応用セ ミナー	国内	6月14日
2	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	スピントロニクスセンサの生 体磁場計測応用	日本生体磁気学会	国内	6月15日
3	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	TMR 磁気センサの高感度 化技術と応用展開	第 30 回 磁気応用技術シ ンポジウム	国内	8月23日
4	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	スピントロニクス磁気センサ	第 21 回 スピントロニクス 入門セミナー	国内	11月18日
5	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	TMR 磁気センサの基礎と 応用	2023 年電子情報通信学会	国内	3月9日

他 1 件

(2) 口頭発表, ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表 年月日
1	伊藤 淳, 金 珍虎, 大兼幹彦	東北大学 工学研究 科	非破壊検査応用に向けた TMR セ ンサによる鉄板の固有振動計測	第 46 回日本磁気学 会学術講演会	口頭	9月6日
2	北條峻之, 手束展規, 中野貴文, 角田匡清, 大 幹彦	東北大学 工学研究 科	MBE 法による Co ₂ FeAl ホイス ラー合金電極強磁性トンネル接 合の作製	第 46 回日本磁気学 会学術講演会	口頭	9月6日
3	菊地竜太郎, アルマダウイ ミフタ, 角田匡清, 大兼幹彦	東北大学 工学研究 科	L ₁₀ -(MnCo)Al 電極と MgAl ₂ O ₄ 絶縁層を用いた MTJ における TMR 効果	第 46 回日本磁気学 会学術講演会	口頭	9月6日

4	赤松昇馬, 中野貴文, 大兼幹彦, 角田正清, 安藤康夫	東北大学 工学研究 科	組成および原子規則度制御によ る軟磁性 FeAlSi 薄膜実現のため の指針	第 46 回日本磁気学 会学術講演会	口頭	9月6日
5	伊藤 淳, 瀨崎宏海, アルマダウイ ミフタ, 大兼幹彦	東北大学 工学研究 科	TMR センサ出力の周波数特性評 価	第 83 回応用物理学 会秋季学術講演会	口頭	9月20日

他 8 件

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表 年月日
1	大兼幹彦	東北大学工学研 究科	みやぎ産業科学 振興基金研究奨 励賞	量子スピントロニクス センサの超高感度化 に関する研究	みやぎ産業科学 振興基金	2022 年 5月21日
2	M. Oogane, K. Fujiwara, A. Kanno, T. Nakano, H. Wagatsuma, T. Arimoto, S. Mizukami, S. Kumagai, H. Matsuzaki, N. Nakasato, and Y. Ando	東北大学工学研 究科, 東北大 学 AIMR, 東北 大学医学系研究 科, コニカミノル タ, スピンセンシ ングファクトリー	第 44 回応用物理 学会優秀論文賞	Sub-pT magnetic field detection by tunnel magneto- resistive sensors	応用物理学会	2023 年 3月15日

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	リチウム化合物溶液を用いた高効率空調システムの開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・都市・建築学専攻・准教授 小林 光			
3 連絡先 TEL / E-mail	TEL : 022-795-7883 / E-mail : hikaru.kobayashi.c6@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成26年4月1日 ~ 令和6年3月31日 (10年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	空気調和	高効率化	低炭素化	廃液回収
7 研究組織	<ul style="list-style-type: none"> ● 東北大学大学院・工学研究科 都市・建築学専攻 准教授・後藤伴延 TEL : 022-795-4845 E-mail : tomonobu.goto.a7@tohoku.ac.jp ● 東北大学大学院・工学研究科 都市・建築学専攻 教授・持田 灯 TEL : 022-795-7884 E-mail : akashi.mochida.d1@tohoku.ac.jp 			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究は、リチウム化合物溶液等の吸湿性を有する液体（以降、デシカント液）を活用した除湿空調システムの実現を目的としている。本プロジェクトは透湿性中空糸膜を介してデシカント液と湿潤空気を接触させて除湿し、湿分をデシカント液にのせて搬送して、屋外の再生装置にて外気に放出するシステムを開発する。実用化を前提として従来の除湿空調システムよりも高効率でコンパクト且つ経済的なシステムを目指す。また、本システムに用いるデシカント液の量を極力減らすと共に、空調運用段階での溶液の飛散や汚損を防止し、長期に亘って使用できるシステムを目指す。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

本プロジェクトはクリーンエネルギー関連デバイス部門に属している。従来からデシカント液を用いてエアシャワーの様に気液を空調機内で直接接触させる単体の除湿システムが開発されているが、こうしたシステムではデシカント液の空調空気中への飛散が懸念されるほか、デシカント液そのものの汚れによる劣化も懸念される。また、空調機内でデシカント液が大气解放されているため、本研究で目指す室内外機をセパレートしたマルチエアコン型のシステムは高低差に起因してデシカント液が室内機で漏洩するリスクがあり実現できない。ゼオライトなどの固体のデシカントモジュールを用いた除湿空調システムが実用化されているが、装置の大きさや建物内を貫くダクト接続などが導入の妨げになることも多い。本研究が良好な結果に繋がれば、必要最小限のデシカント液によって従来よりも扱いやすくコンパクトな除湿空調機（室内機）を複数配管で接続した大規模なマルチ除湿システムを実現できる可能性がある。建築のグリーンイノベーションに寄与する事が期待される。

2.3 波及効果について

温暖化対策に端を発するカーボンニュートラル化は喫緊の課題であり、日本は2020年10月に2050年カーボンニュートラルを宣言した。また、2021年10月にはカーボンニュートラル宣言と整合する日本のNDC (Nationally Determined Contribution) を国連に提出し、2030年度に2013年度比で温室効果ガスを46%削減し、さらに50%の高みに向けて挑戦するとの目標を掲げた(業務部門:50%削減、家庭部門:66%削減)。日本の最終エネルギー消費の約3割を占める建築関連部門(業務・家庭部門)における省エネ化の重要性は極めて大きい。本プロジェクトは、除湿冷房需要の多いオフィスや商業建築の空調の除湿を高効率化するほか、コンパクトな除湿ユニットを実現することで既存空調へのレトロフィットを含めた冷房の省エネルギー化に寄与する事を目指している。国内では建築空間の新たな除湿方式としての利用に加え産業用の空気処理への利用も期待できる。また、発展の著しい南アジアなどの高温・高湿な地域で増大していく冷房需要によるエネルギー消費の圧縮に貢献することが期待される。

2.4 産学連携について

大手総合建設会社技術研究所との共同研究にて実用化を前提とした取り組みを進めている。2021～2022年度にかけて、RaMGI側では新たに検討に加えた中空糸膜の実験を進めた。2022年には同材料による実用化推進を決定し、2023年度から始動する目論見で、大手建設会社、膜を供給するメーカー、本研究PJによるの産学3者の共同研究を準備している。

3. 研究成果

「中空糸膜を用いた密閉型湿式デシカント空調システムの開発」(担当:小林 光 共同研究先企業:大成建設株式会社)

【緒言】

最も普及しているロータ式デシカント空調機は、外気などの湿潤空気を回転する多孔質のデシカントロータを通過させることで除湿(水蒸気の吸着)するシステムで、吸湿後のロータは半回転して再生部に入り、50～60℃程度の温風で加熱再生(水蒸気の脱着)される。デシカントロータを出た除湿後の空気は吸着熱で高温になるため冷却を要する。ロータ式デシカント空調機で確実に除湿できるものの、冷却・加熱が必要であって、期待に反して省エネルギーにならないケースもある。そこで、本研究では吸湿性の液体であるデシカント液と透湿性中空糸膜を用いる事で、除湿に於いて吸着熱の影響を受けにくく、コンパクトで性能の良いデシカント空調システムの実現を目指している。これまでの成果により、本システムによる除湿再生では20℃程度の比較的高温の溶液で高温多湿空気を直接除湿・冷却出来る事を確認している(通常のアパート用冷水は7℃)。また、デシカント液の再生では、溶液温度を45℃程度とした条件で夏季の外気にも水蒸気を放出可能であり、また溶液は脱着後に気化熱によって32℃まで冷却されることを確認している。

【成果】

これ迄の実験から、性能面で有望と考えられる2種類の透湿性中空糸膜(膜1、膜2と称する)について、実機における除湿、加湿量調整の為の情報を得ることを意図した実験を行った。実験装置の概略を図-1に示す。これ迄、実験室実験で除湿液の濃度を一定に維持して、液温を変化させることで除加湿性能を比較検討している。これに加え、膜内外の水分ポテンシャル差による透湿性能を評価した。実験条件を表-1に、その結果を図

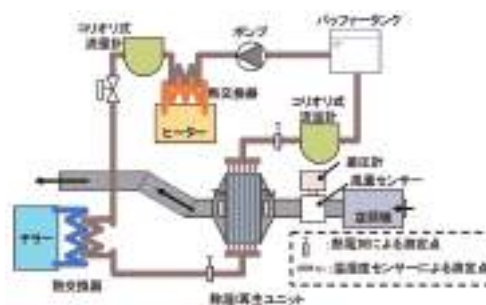


図-1 除湿ユニット実験システム概要

表-1 実験条件

Case	LiCl 水溶液		流入空気	
	液温 [°C]	濃度 [%]	温度 [°C]	RH [%]
1	25	26% (膜1, 膜2)	33°C	60%
2	30			
3	35			
4	40	30% (膜2のみ)		
5	45			
6	50			

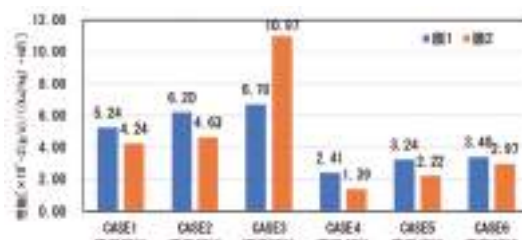
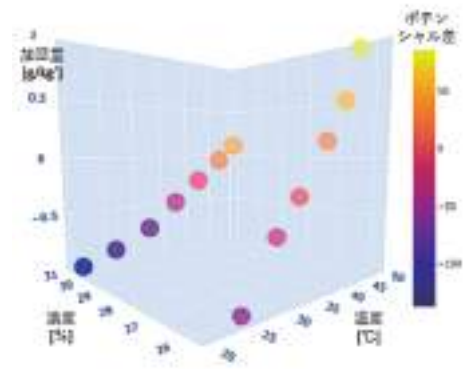


図-2 水分ポテンシャルを駆動力とした性能

－2に示す。液濃度が一定であれば、除・加湿量と液温はほぼ線形になることが確認され、処理空気的水分ポテンシャル及び塩化リチウム濃度が等しい条件下では、液温のみの制御で加湿量を制御できることが確認されている。この結果をポテンシャル差を駆動力として整理した場合、除湿、加湿温度帯でそれぞれの透湿性能が概ね一致した。除湿（Case1-3）と加湿（Case4-5）において透湿性能に差が見られ、除湿液からの水の脱着にかかる潜熱に起因すると考えられる。

図－3は膜2ユニットにおける、液温及び液濃度と加湿量の関係を示す。プロットの色は除湿液と処理空気的水分ポテンシャル差を示す。液濃度が低いほど、また液温が高いほど加湿量が大きくなることが確認され、除湿量は概ねその逆の様子を示す。液温が下がるにつれ、各濃度下の除湿量の差は小さくなる。除湿においては高い液濃度、或は定温を必要とし、加湿においては低い液濃度と高温によって透湿を促進できる。



図－3 液温及び液濃度と加湿量の関係

夏季の除湿時には、液温を20℃未満に低下させることが期待されるが、空調において20℃は冷熱として十分に高い温度であり、これを15℃程度まで低下させることは全く難しくない。また、冬季の加湿時に溶液濃度を下げることが、溶液のバッファータンクを備えることで比較的容易であると考えられる。

これらの実験及び考察より、ラボ実験をベースとした実機への移行を図ることとなった。また、膜の透湿性能は、デシカント用途に最適化をしていない状態であり、透湿ほかの機能性を含めた性能向上の可能性が予見されている。

【謝辞】

本研究の一部は、JSPS 科研費 15K14071 の助成を受けたものです。

【参考】

- 1) 小林光他：密閉型調湿膜ユニットを用いた湿式デシカント空調システムの開発 その14 膜材の比較検証，日本建築学会大会学術講演梗概集，2022.9, pp.1864～65
- 2) 関根賢太郎他：密閉型調湿膜ユニットを用いた湿式デシカント空調システムの開発 その15 実証機による除湿・加湿実験結果，日本建築学会大会学術講演梗概集，2022.9, pp.1866～67

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

なし

4.2 著書，論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

なし

4.3 招待講演，口頭発表，ポスター発表等

(1) 招待講演等

なし

(2) 口頭発表, ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	小林 光 関根賢太郎 斎藤 淳 渡辺深雪	東北大学	密閉型調湿膜ユニットを用いた湿式デシカント空調システムの開発 その14 膜材の比較検証	日本建築学会大会2022	国内, 論文投稿 オンライン 口頭発表	2022年 9月
2	関根賢太郎 斎藤 淳 小林 光 渡辺深雪	大成建設	密閉型調湿膜ユニットを用いた湿式デシカント空調システムの開発 その15 実証機による除湿・加湿実験結果	日本建築学会大会2022	国内, 論文投稿 オンライン 口頭発表	2022年 9月
3	小林 光 関根賢太郎 渡辺深雪	東北大学	密閉型湿式デシカント空調システムの開発 透湿性中空糸膜の検討及び実証機による除湿・加湿実験	空気調和・衛生工学会大会2022	国内, 論文投稿 口頭発表	2022年 9月

4.4 受賞等

なし

4.5 その他 (イベント出展, プレス発表等)

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	レアメタル回収後残渣の有効利用技術の開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・土木工学専攻・教授 久田 真			
3 連絡先 TEL / E-mail	TEL : 022-795-7428 / E-mail : makoto.hisada.b8@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 26 年 4 月 1 日 ~ 令和 6 年 3 月 31 日 (10 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に ○を付す)	I	II	III	IV ○
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	アルカリ活性材料	未利用資源	リサイクル	脱炭素社会
7 研究組織	<ul style="list-style-type: none"> ●工学研究科土木工学専攻 教授・久田 真 ●工学研究科土木工学専攻 准教授・皆川 浩 ●工学研究科土木工学専攻 准教授・宮本慎太郎 □共同研究先企業：JFE スチール (株) 			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

本研究では、レアメタル回収プロセスの過程で副産される残渣の建設材料としての有効利用技術を確立することを最終的な目的に定めている。本研究チームでは、これまでに製鉄の際に副産されるスラグや震災の際に発生したガレキの建設材料としての有効利用について研究してきた。本プロジェクトではこれらの技術を応用してレアメタル回収後の残渣の有効利用技術の評価と同技術の確立を目指す。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

鉱山や製品からレアメタルを回収する場合には残渣が生じる。通常、残渣は産業廃棄物として処理されるため、最終処分場の寿命に影響を及ぼすことが予想される。他方で、当研究グループでは、製鉄の際に副産されるスラグや震災の際に発生した震災ガレキを有効利活用するための技術開発に取り組んでおり、この技術を平時においても他分野に適用することで、持続可能な社会構築の一助になることが考えられる。

以上の理由により、レアメタル回収後に生じる残渣を有効利活用することは、本事業の活発化の一助となり得ると考えられるため、この点において、センターの趣旨と合致すると考えている。

2.3 波及効果について

レアメタルの回収には必ず残渣が生じるものであり、レアメタル回収技術が確立され、積極的に行われるようになると、必ず最終処分場の寿命が問題視される。本研究は、レアメタル回収時の残渣を産業副産物として他分野に適用することが目標であり、この技術が確立されれば、持続可能な社会の構築につながる。

2.4 産学連携について

本プロジェクトについて、本研究成果は JFE スチール（株）との共同研究により行われたものである。

3. 研究成果

3.1 「ステンレススラグを混和して炭酸化養生したアルカリ活性材料の圧縮強度と CO₂ 固定量」 (担当：皆川 浩, 宮本慎太郎, 久田 真 共同研究先企業：JFE スチール (株))

【緒言】

カーボンニュートラルの達成に向けて、建設材料の分野でも各種の検討が行われている。コンクリート分野では、製造時の二酸化炭素排出量の多いポルトランドセメントの使用量を減ずる事例や、結合材を高炉スラグ微粉末などの産業副産物に置き換えた硬化体（アルカリ刺激剤を添加させることによって硬化させるアルカリ活性材料、以下 AAM）が事例として挙げられる。その他にも、 γ -2CaO \cdot SiO₂ (γ -C₂S) をポルトランドセメントに混和して硬化体を炭酸化養生することで、二酸化炭素を硬化体内に固定化する技術¹⁾もある。この技術は、二酸化炭素が γ -C₂S と反応して炭酸塩として硬化体内に固定化され、空隙を閉塞することで硬化体の圧縮強度の増加に寄与するものである¹⁾。ステンレススラグはこの γ -C₂S を含有することが知られている。

本研究ではステンレススラグ微粉末単味を高濃度の二酸化炭素雰囲気暴露し、ステンレススラグ微粉末の炭酸化の可能性について検討した。さらに、ステンレススラグ微粉末を混和した高炉スラグ微粉末を主結合材とする AAM 硬化体を炭酸化養生し、その圧縮強度と二酸化炭素固定量について評価した。

【成果】

1. 実験概要

1.1 使用材料

結合材として高炉スラグ微粉末 (GB, 密度 2.90 g/cm³) とステンレススラグ微粉末 (SLS770, 1450, 5340) を用いた。SLS770, 1450, 5340 の特性として主要な化学組成、密度および比表面積を表-1 に示す。刺激剤は 48% 水酸化ナトリウム溶液 (48% NaOH) を、凝結調整剤として 50% グルコン酸溶液 (AG) を用いた。

1.2 試料作製

SLS 単味の炭酸化の可能性を評価するために、SLS5340 に水を徐々に加えて練り固め、プラスチック製の皿に薄く敷き均し、40℃・33%rh・CO₂ 濃度 20% の環境下で炭酸化養生を 5 日間行った。

また、SLS770, 1450, 5340 を混和した AAM 硬化体の各種物性を評価するために、結合材、48% NaOH と AG を混和した練混ぜ水をプラスチック製容器に順次投入し、ハンドミキサーにて 5 分間の機械練りを行った。練混ぜ後、20×20×80mm のアクリル製型枠に AAM ペーストを打ち込み、24±2 時間後に脱型した。その後 20×20×20mm と 20×20×1mm に湿式カッターで成型し、40℃・43%rh の環境下で気中養生、または 40℃・43%rh・CO₂ 濃度 20% の環境下で炭酸化養生をそれぞれ材齢 7 日まで行い、その後 20℃・58%rh の環境下で気中養生を行った。AAM ペーストの配合を表-2 に示す。

1.3 実験項目

(1) 粉末 X 線回折

炭酸化養生前後の SLS5340 単味の試料を用いて、粉末 X 線回折法により γ -C₂S と炭酸塩鉱物である calcite に着目した分析を行った。

(2) CO₂ 固定量

20×20×1mm の AAM ペースト供試体 (AAM1450) について、材齢 1 日 (炭酸化養生前) および 7 日 (炭酸化養生後) において試料を採取し、24 時間ごとの質量変化率が 0.1% 以下になるまで減圧環境下で 20℃で乾燥させた。その後、150 μ m のふるいを全通するように試料をメノウ乳鉢で粉碎し、粉末試料を得た。その粉末試料に対して燃焼触媒酸化方式の全有機体炭素計を用いて全炭素量 (TC) を測定した。1 回あたりの分析に用いた試料量は約 50mg で、試料の加熱温度は 900℃とし、炭素が検出されなくなるまで焼成した。

(3) 圧縮強度試験

20×20×20mm の AAM ペースト供試体を用い、他条件は JIS R 5201 に準じて材齢 1, 3, 7, 14, 28 日における圧縮強度を測定した。

(4) 細孔径分布 (MIP)

水銀圧入式ポロシメーター（MIP）を用いて、AAM1450 の空隙径分布を測定した。測定用試料は材齢 28 日の 20 × 20 × 5 mm 供試体から 5 mm 角の試料を切出し、多量のアセトンにて水和を停止した後、真空乾燥および凍結乾燥で乾燥させたものを使用した。

2. 実験結果・考察

2. 1 SLS5340 単味の XRD 測定結果

炭酸化養生前後の SLS5340 単味の試料の XRD 測定結果を図-1 に示す。図-1 より、炭酸化養生前後の両方で γ -C₂S と calcite のピークが確認できるが、炭酸化養生後の方が γ -C₂S のピークは減少し、calcite のピークは増加しており、高濃度の二酸化炭素雰囲気によって calcite が生成されたと考えられる。このことから、ステンレススラグ単味は二酸化炭素と反応し、炭酸塩鉱物のうち少なくとも calcite を生成すると考えられた。

2. 2 CO₂ 固定量

AAM1450 における TC 測定の結果より、材齢 1, 7 日における炭素含有率から全炭素が CO₂ に由来するとして計算すると、質量減少率はそれぞれ 2.57% と 15.7% であった。この結果より、AAM1450 は炭酸化養生によって CO₂ を硬化体内部に固定化することが確認された。

2. 3 圧縮強度および細孔径分布

図-2 より、いずれの水準においても材齢 1 日後から炭酸化養生をすることで圧縮強度は 1.3 ~ 1.5 倍ほど増加した。ここで、図-3 より、炭酸化養生によって AAM1450 の細孔径分布は微細になる方向にシフトしていた。ポルトランドセメント硬化体を対象とした既往の報告²⁾では、 γ -C₂S をセメントに混和し炭酸化すると、組織が緻密化し、圧縮強度が増加するとしている。本研究でも AAM 硬化体が CO₂ を固定化していること、細孔構造が炭酸化養生により緻密になっていることから、ステンレススラグに含有する γ -C₂S が calcite となって硬化体の組織が緻密化した可能性がある。

3. 結論

- (1) 本研究で用いた SLS は二酸化炭素固定能を有する。
- (2) SLS を混和した高炉スラグ微粉末を主結合材とする AAM ペーストを炭酸化養生すると、CO₂ を硬化体内部に固定化するとともに、材齢 28 日の圧縮強度は炭酸化養生なしの硬化体と比較して増加する。

【参考文献】

- 1) 取違ら： γ -2CaO・SiO₂ を混入して強制炭酸化したセメント系材料による環境負荷の低減, Cement Science and Concrete Technology, No.63, 2009
- 2) 宇城ら： γ -C₂S の炭酸化反応における水の影響とセメント水和物が共存した時の挙動, Cement Science and Concrete Technology, Vol.68, pp.186-191, 2014

表-1 ステンレススラグ微粉末の特性

種類	T.Fe	SiO ₂	Cl	CaO	MgO	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
SLS770	4.8	19.3	< 0.02	45.2	10.9	3.12	770
SLS1450	4.4	19.6	< 0.02	45.8	12.1	3.12	1450
SLS5340	3.4	19.9	< 0.02	46.6	12.5	3.40	5340

表-2 配合（空気量は除く）

水準	W/P* [%]	単位量 [kg/m ³]						
		GB	SLS			W	48% NaOH	AG
			770	1450	5340			
AAM770	43.5	879	377	0	0	401	277	1.46
AAM1450	43.5	879	0	377	0	401	277	1.46
AAM5340	43.5	879	0	0	377	401	277	1.46

*P = GB+SLS

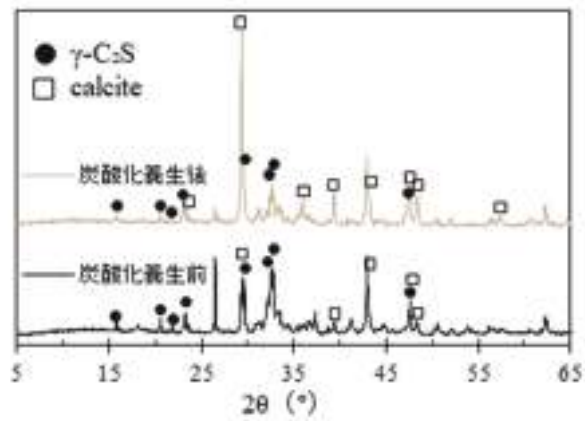


図-1 SLS5340 単味の試料の XRD の測定結果

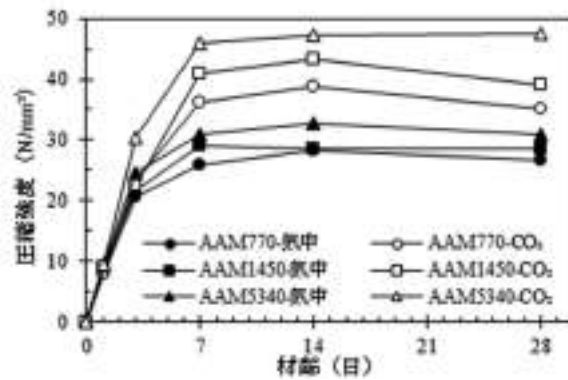


図-2 圧縮強度の試験結果

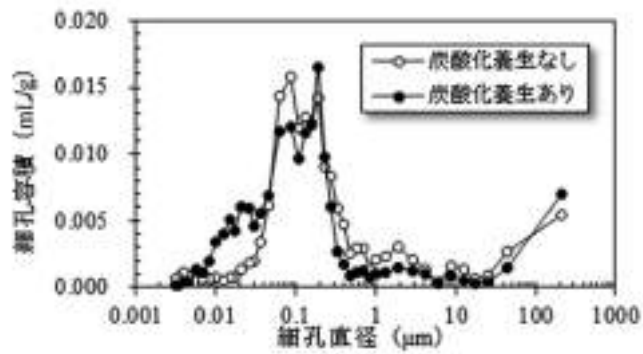


図-3 細孔径分布 (AAM1450)

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	音田大翔, 皆川 浩, 宮本慎太郎, 久田 真, 田 恵太, 松永久宏	東北大学, JFE スチー ル	ステンレススラグを混和して炭酸化養生したアルカリ活性材料の圧縮強度と CO ₂ 固定量		土木学会東北支部令和3年度技術研究発表会講演概要集, V-2	無	2023

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

なし

4.2 著書, 論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

なし

4.3 招待講演, 口頭発表, ポスター発表等

(1) 招待講演等

なし

(2) 口頭発表, ポスター発表等

なし

4.4 受賞等

なし

4.5 その他 (イベント出展, プレス発表等)

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	革新的な廃水・廃棄物の処理・資源回収システムに関する開発研究			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・土木工学専攻・教授 李 玉友			
3 連絡先 TEL / E-mail	TEL : 022-795-7464 / E-mail : gyokuyu.ri.a5@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 29 年 4 月 1 日 ~ 令和 6 年 3 月 31 日 (7 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II	III	IV ○
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	リサイクル	廃棄物処理	バイオマス エネルギー	省エネルギー脱炭
7 研究組織	所属部局：東北大学大学院・工学研究科 専攻：土木工学専攻 役職：教授 氏名：李 玉友 TEL : 022-795-7464 E-mail : gyokuyu.ri.a5@tohoku.ac.jp			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

国連食糧農業機関による報告によれば、毎年人間の食料として供給される約 16 億トンの食品が廃棄され、食品廃棄物の炭素フットプリントは約 33 億トンの二酸化炭素であり、大気中に放出される温室効果ガスに相当する。これは、気候変動と地球温暖化と明らかに関連する深刻な問題となっている。従来の廃棄物処理方法である埋立、焼却、そして堆肥化は、大量の温室効果ガスを発生させるため望ましくない。また、世界の経済主体の 70% 以上が、中期的にはカーボンネットゼロ排出を達成することに約束され、食品廃棄物の処理に対する適切な対策が緊急に必要となる。AnMBR (嫌気性膜生物反応器) 技術は、膜分離を伴った嫌気性消化処理と定義される。AnMBR の特別な機能は、混合液を反応器内に保持し、膜ろ過によって透過液を排出することである。このユニークな機能により、総生物量の保持、出水品質の向上、余剰汚泥発生量の低減、エネルギーの回収などは実現できるようになっている。

一方、養豚場からの未処理排水には有害な病原菌や汚染物質が含まれているため、人間の健康や環境に大きな影響と脅威を与えている。研究 2 では、嫌気性消化とアナモックス法の組み合わせで養豚排水に対する処理を行い、水質汚染の原因となる栄養分や汚染物質を除去し、汚染のリスクを低減し、水資源を保護することを目指している。また、この過程で発生するバイオガスを再生可能エネルギーとして利用し、さらに持続可能なエネルギーミックスを推進できる。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

このプロセスはエネルギーを節約するだけでなく、メタンガスを発生させて利用することもできる。比較的クリーンなエネルギーとして、メタンガスは燃焼した後、汚水中の希少金属元素の濃縮と抽出に使用することができる。また、汚水中の金属元素のほとんどが汚泥中に遮断されているため、汚泥の焼却処理により、その含有する希少金属を回収することもできる。なお、従来に比べて経済的な高有機物・高窒素濃度畜産排水の処理が可能になるだけでなく、その回収・利用が可能になることから、資源の安定供給にも貢献することが出来る。また、学術的な知見の蓄積にも貢献する。

2.3 波及効果について

従来に比べて経済的に高濃度排水・廃棄物の処理が可能になるだけでなく、資源の回収・利用が可能になることから、資源の安定供給にも貢献することができ、学術的な知見の蓄積にも貢献する。

2.4 産学連携について

現在、豚ふん尿処理については会社とパイロット規模の実証実験を行っている。

3. 研究成果

3.1 「高固形分嫌気性膜分離法による高油脂分生ごみよりエネルギー・主要元素の挙動」

【緒言】

高固形脂肪と食品廃棄物（FW）の共消化における中温（37℃）中空膜を用いた嫌気性膜分離反応槽（HF-AnMBR）の共消化性能を、180日間調べた。油脂：FWの比率は乾燥重で10%、30%、50%に増加させ、有機負荷率（OLR）を2.33から14.64 g-化学的酸素要求量（COD）/L/dに増加させた。OLRが2.33、9.36、12.76、14.64 g-COD/L/dの場合、メタンのCOD変換効率はそれぞれ83.13%、84.85%、82.63%、84.30%で、汚泥成長率はそれぞれ0.001、0.097、0.065、0.016 gTS/gCODであった。濾過液中のCOD、タンパク質、炭水化物濃度については平均値がそれぞれ2.25、0.50、0.18 g/Lであった。HF-AnMBRの長期的な安定性能は、脂肪と食品廃棄物の共処理に役立つことが示された。

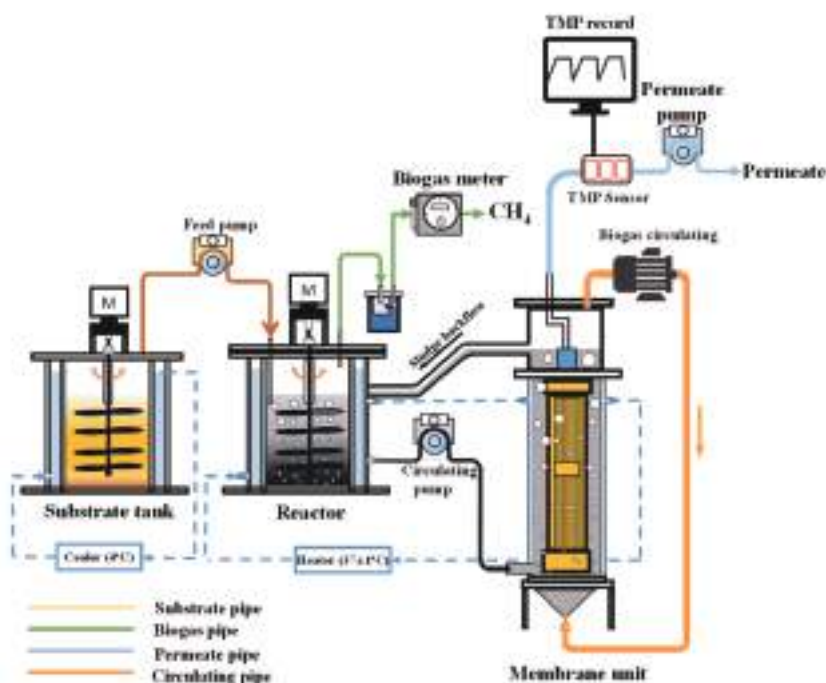


図-1 実験装置の概略図

表-1 定常状態における運転指標のまとめ

指標	単位	Phase I (n = 15)	Phase II (n = 9)	Phase III (n = 16)	Phase IV (n = 9)
ガス生成状況					
ガス生成速度	L/L/d	1.16±0.34	4.63±0.33	6.05±0.24	6.84±0.25
メタン生成速度	L/L/d	0.678±0.21	2.78±0.15	3.69±0.20	4.32±0.17
CH ₄ 含有率	%	59±3	60±3	61±2	63±2
CO ₂ 含有率	%	41±3	40±3	39±3	37±2
メタン回収率	L/g-VS _{sub}	0.41±0.01	0.42±0.02	0.475±0.04	0.49±0.04
汚泥性状					
MLTS	g/L	25.34±2.13	23.98±2.17	36.05±2.44	39.92±3.06
MLVS	g/L	19.88±1.37	19.84±2.38	31.38±2.44	34.89±2.88
COD	g/L	33.96±3.54	35.21±6.17	44.32±3.06	44.16±2.71
タンパク質	g/L	12.03±2.67	9.75±1.31	15.24±1.17	23.30±5.41
炭水化物	g/L	4.56±1.97	3.35±0.75	5.20±0.99	5.32±0.79
脂質	g/L	0.80±0.39	0.79±0.37	1.21±0.14	1.67±0.22
アルカリ度	g/L	5.48±0.80	7.25±0.41	6.94±0.38	6.75±0.55
アンモニア窒素	g/L	1.40±0.21	1.80±0.12	1.92±0.10	1.94±0.15
ろ液性状					
COD	g/L	2.12±0.44	2.22±0.76	2.40±0.37	2.27±0.09
タンパク質	g/L	0.47±0.19	0.47±0.14	0.58±0.17	0.47±0.08
炭水化物	g/L	0.17±0.04	0.20±0.05	0.18±0.05	0.19±0.04
Alkalinity	g/L	1.81±0.59	1.97±0.19	1.52±0.32	1.18±0.15
分解状況					
COD	%	83±2	85±1	83±2	84±4
タンパク質	%	47±3	82±2	70±4	61±4
炭水化物	%	86±3	96±4	95±3	95±4
脂質	%	92±6	96±5	98±3	98±6
TS	%	75±3	89±3	85±4	86±7
VS	%	79±3	90±3	87±4	87±5

【成果】

この長期連続実験は4つのフェーズに分けられた。フェーズIでは、基質のTSは5%、HRTは30日であった。スタートアップ後、フェーズII、III、IVのHRTは15日に短縮され、基質のTSは10%とされた。その後、脂肪の割合を10%から30%、50%に増やすことで、残りのフェーズのOLRを増加させた。バイオガスの生成量は著しく増加し、それぞれ4.63±0.25、6.05±0.24、6.84±0.25 L/L/dで。メタン組成はそれぞれ60.1±2.75%、61.0±1.53%、63.2±1.50%であった。両方とも48%と5%増加された。中空糸膜の優れた微細ろ過効果により、ろか液中のCOD、タンパク質、炭水化物の濃度はかなり低く、平均して2250、500、190mg/Lであり、大きな変化はなかった。油脂を増加すると、C/N比が増加し、TANが減少し、アルカリ度も同様の傾向を示したが、TANの濃度は1500mg/Lから徐々に2000mg/Lまで増加し、アルカリ度は実験全体を通じて約6000mg/Lで一定であった。AnMBRの長期的な安定性は、高油脂分食品廃棄物の処理はが効果的に図られたことが示されている。

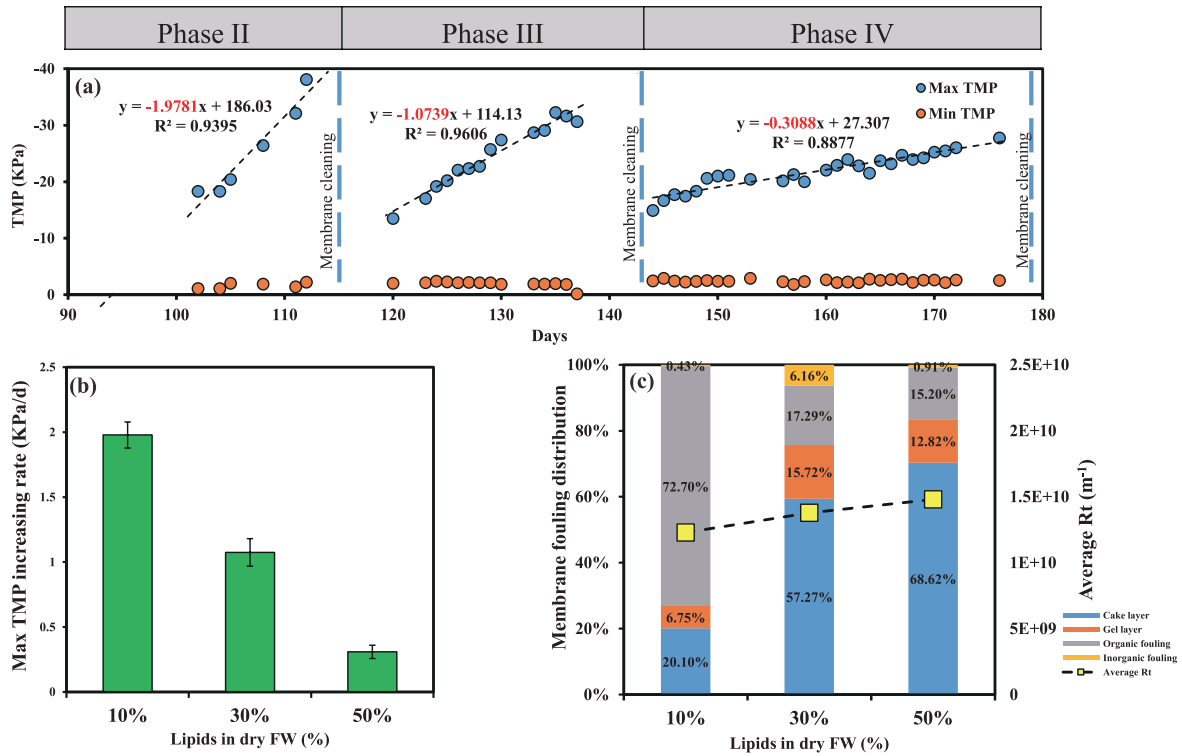


図-2 膜ファウリング状況：ろ過圧差、発展速度、寄与率

MLTS の増加に伴い、膜ファウリングの発展速度は低下した傾向が見られ、脂肪の添加により LCFA が豊富になり、疎水性メタン菌が増加し、細胞表面の親水性が高くなったことが考えられる。それに伴い、最大 TMP の増加率も低下した。II フェーズでは、主な膜抵抗は有機汚染抵抗であり、III フェーズでは、ケーキ層抵抗が主要な膜抵抗となった。

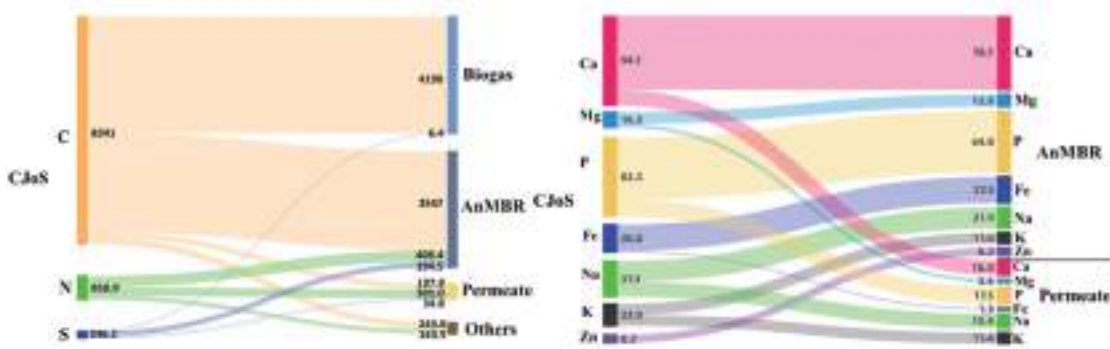


図-3 AnMBR における元素のマスフロー

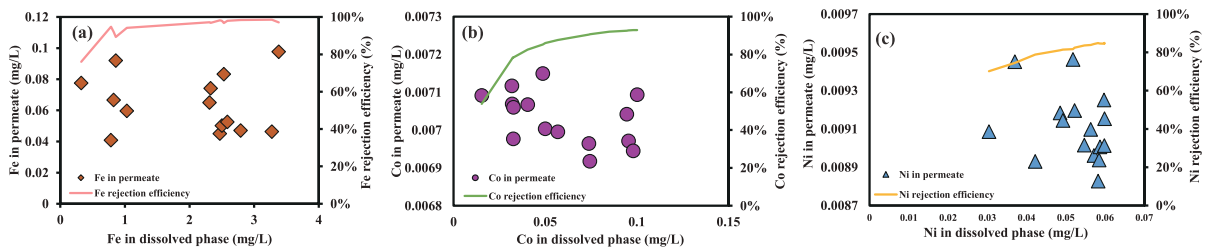


図-4 Fe、Ni、Co に対する膜のろ過効果

鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) などはメタン発酵にとって重要な微量元素である。このプロセスは SRT と HRT のデカップリングにより、50 %の微量元素が膜によって濃縮された。

3.2 「高濃度豚ふん尿消化液に対応する新規 Anammox プロセスの開発」

【緒言】

豚ふん尿のメタン発酵消化液に生物的分解性有機物 (BOM) が存在するため、部分亜硝酸化、Anammox、脱窒素と COD 消化を同時に行うプロセス (SNADCO) を採用し、一つのリアクターで窒素と BOM の除去を実現した。SNADCO プロセス中、Anammox 細菌 (AnAOB)、アンモニア酸化細菌 (AOB) と脱窒素細菌 (DB) は脱窒素と関わる。また、DB と普通の従属栄養生物 (OHOs, COD 消化に利用する) は COD 除去と関わる。DB は BOM を利用して Anammox 過程で生成する硝酸塩を N_2 に変換して、脱窒素効率 (NRE) を向上させ、同時に AnAOB と OHOs の COD 抑制リスクを軽減する。

本研究は SNADCO プロセスを採用して、アンモニア態窒素濃度と BOD_5/N 比が脱窒素循環のない Anammox システムへの影響に関して研究を行い、Anammox システムの安定的運転に対するコントロール対策とシステム最適原水アンモニア態窒素濃度を明確にして、Anammox プロセスによる豚ふん尿メタン発酵消化脱水液処理の応用に参考を提供する。

図-5 で SNADCO プロセスの概略を紹介する。リアクターの有効容積は 5L であり、リアクター内部温度はヒーターにより $25 \pm 1^\circ C$ に維持する。蔵王ファームから採集した豚ふん尿脱離液を基質として、処理水循環ポンプを用いて全窒素濃度を 320 mg/L 以下に維持できるようにした。

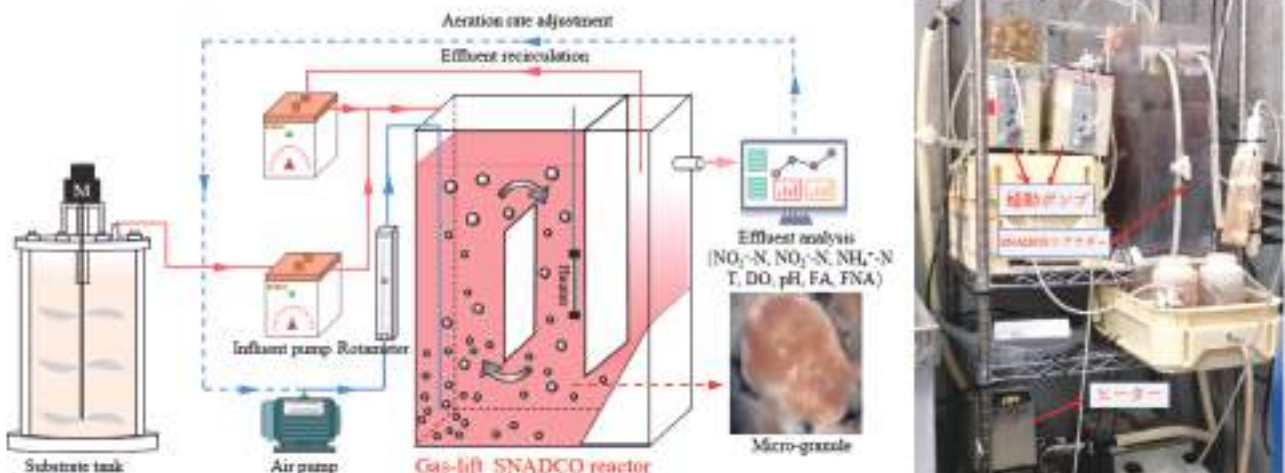


図-5 SNADCO リアクター

【成果】

本研究で利用する脱水液の水質特性 (mg/L) は以下となる。実験中、NLR は 1.0gN/L/d に維持した。脱水液を希釈して、原水のアンモニア態窒素濃度をそれぞれ 500 mg/L、1000 mg/L、1500 mg/L と 2100 mg/L (未希釈) にした。SNADCO プロセスの運転条件を表-2 で示す。

表-2 SNADCO プロセスの運転条件とリアクター運転パフォーマンス

Run	Unit	I	II	III	IV
Time	d	1-56	57-77	78-122	123-146
Dilution times	—	4	2	1.3	—
Recirculation rate	%	100	300	500	600
pH _{inf}	—	8.45±0.07	8.23±0.13	8.14±0.13	8.16±0.13
NH ₄ ⁺ -N _{inf}	mg/L	501.6±38.2	962.9±42.5	1495.1±55.5	2111.5±40.6
COD _{inf}	mg/L	667.4±147.1	879.9±206.6	1186.7±217.8	1921.2±143.9
BOD _{5inf}	mg/L	435.1±89.3	506.1±10.1	1091.1±63.3	1283.9±184.0
HRT	h	12	24	36	50.5
NLR	gN/L/d	1.00±0.08	0.96±0.04	1.00±0.04	1.00±0.02
COD/N	—	1.35±0.33	1.00±0.07	0.79±0.15	0.91±0.07
BOD ₅ /N	—	1.05±0.05	0.54±0.02	0.71±0.02	0.59±0.10
pH _{eff}	—	7.98±0.37	8.03±0.34	8.37±0.24	8.26±0.19
NO ₂ ⁻ -N _{eff}	mg/L	4.9±3.0	2.5±2.1	7.3±6.5	57.1±40.6
NH ₄ ⁺ -N _{eff}	mg/L	25.3±17.3	12.1±13.3	30.4±29.6	207.3±131.5
NO ₃ ⁻ -N _{eff}	mg/L	34.3±13.6	71.8±13.0	96.1±14.6	66.6±26.3
TN _{eff}	mg/L	64.5±17.0	84.7±16.6	136.4±29.2	331.1±186.8
COD _{eff}	mg/L	332.9±147.1	154.0±43.6	206.4±58.1	337.2±128.6
BOD _{5eff}	mg/L	29.9±17.1	44.7±17.5	10.8±6.2	25.7±24.4
NRE	gN/L/d	87.3±2.3	91.2±1.6	90.9±2.1	84.2±9.1
NRR	%	0.87±0.06	0.88±0.04	0.91±0.05	0.84±0.1
COD 除去	%	48.4±22.6	80.8±9.1	82.5±4.4	82.1±7.2
BOD ₅ 除去	%	93.7±3.3	91.1±3.6	98.9±0.6	97.9±2.2

原水および処理水データに基づいて、SNADCO プロセスにおける窒素と COD の物質収支と除去経路を評価した (図-6)。2100 mg/L のアンモニア態窒素濃度を除去するために、SNOA は 0.04 ~ 0.10 gN/gVSS/d であり、SAA は 0.23 ~ 0.31 gN/gVSS/d と高い活性を示した。NADCO プロセスでは、AOB によってアンモニウムの約 56% を亜硝酸塩に変換させ、AnAOB によって残りのアンモニウムを N₂ に酸化した。

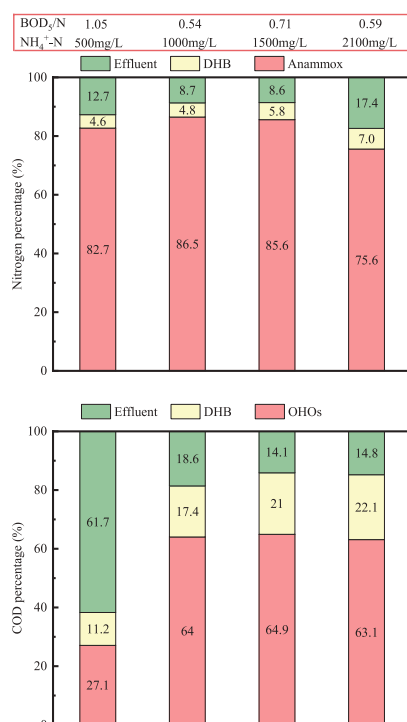


図-6 システム窒素と COD 除去経過分析

【謝辞】

本研究は、経済産業省と文部科学省の支援を受けて設立された東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター（RaMGI）で実施された。

ここに関係者の方々に対しまして、謹んで御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 畜産経営対策部養豚経営課，養豚経営における若手生産者の取り組み，畜産の情報，2016.
- 2) Lei, Z., Takagi, H., Yamane, I., Yamazaki, H., Naito, M., Kure, K., & Sugiura, K. (2019). Antimicrobial usage on 72 farrow-to-finish pig farms in Japan from 2015 to 2017. *Preventive veterinary medicine*, 173, 104802.
- 3) Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons.
- 4) Nakakubo, R., Møller, H. B., Nielsen, A. M., & Matsuda, J. (2008). Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion. *Environmental Engineering Science*, 25 (10), 1487-1496.
- 5) Hai, R., He, Y., Wang, X., & Li, Y. (2015). Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater in a sequencing batch biofilm reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23 (1), 303-308.
- 6) Effect of temperature and organic loading rate on siphon-driven self-agitated anaerobic digestion performance for food waste treatment. *Waste management*, 74, 150-157.
- 7) Chang, I.S., Field, R., Cui, Z., 2009. Limitations of resistance-in-series model for fouling analysis in membrane bioreactors: A cautionary note. *Desalin. Water Treat.* 8, 31-36.
- 8) Cheng, H., Hiro, Y., Hojo, T., Li, Y.Y., 2018. Upgrading methane fermentation of food waste by using a hollow fiber type anaerobic membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 267, 386-394.
- 9) Li, Y.Y., Sasaki, H., Yamashita, K., Saki, K., Kamigochi, I., 2002. High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process. *Water Sci. Technol.* 45, 143-150.
- 10) Ren, Y., Wang, C., He, Z., Qin, Y., Li, Y.Y., 2022. Enhanced biomethanation of lipids by high-solid co-digestion with food waste: Biogas production and lipids degradation demonstrated by long-term continuous operation. *Bioresour. Technol.* 348, 126750.
- 11) Ye, M., Liu, J., Ma, C., Li, Y.Y., Zou, L., Qian, G., Xu, Z.P., 2018. Improving the stability and efficiency of anaerobic digestion of food waste using additives: A critical review. *J. Clean. Prod.* 192, 316-326.

【謝辞】

本研究は、経済産業省と文部科学省の支援を受けて設立された東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター（RaMGI）で実施された。

ここに関係者の方々に対しまして、謹んで御礼申し上げます。

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Ziang He, Yuan yuan Ren, Jianyong Liu, Yu-You Li	東北大学大学院環境科学研究科	High-solid co-digestion performance of lipids and food waste by mesophilic hollow fiber anaerobic membrane bioreactor	https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128812	<u>Bioresource Technology</u> , Volume 374, pp. 128812.	有	2023
2	Yunzhi Qian, Fuqiang Chen, Junhao Shen, Yan Guo, Shaopo Wang, Hong Qiang, Yu Qin, Yu-You Li	東北大学大学院環境科学研究科	Control strategy and performance of simultaneous removal of nitrogen and organic matter in treating swine manure digestate using one reactor with airlift and micro-granule	10.1016/j.biortech.2022.127199	<u>Bioresource Technology</u> , Volume 355, pp. 127199.	有	2022
3	Yunzhi Qian, Junhao Shen, Fuqiang Chen, Yan Guo, Yu Qin, Yu-You Li	東北大学大学院環境科学研究科	Increasing nitrogen and organic matter removal from swine manure digestate by including pre-denitrification and recirculation in single-stage partial nitritation/anammox	10.1016/j.biortech.2022.128229	<u>Bioresource Technology</u> , Volume 367, pp. 128229.	有	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

なし

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	Ziang He, Yuanyuan Ren, Chen Wang, Yu Qin, Yu-You Li	東北大学大学院環境科学研究科	High solid co-digestion performance of lipid waste and food waste by athermophilic (55°C) Hollow Fiber anaerobic membrane bioreactor.	The 14 th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Symposium	Oral Presentation	Sep 27th, 2022
2	趙文釗, 宋 穎, 薛 意, 李玉友	東北大学大学院工学研究科	生ごみメタン発酵ろ液を処理するための二槽式PN/A プロセスに関する試験研究	第 22 回環境技術学会年次大会	口頭発表	2022 年 10 月 22 日
3	Junhao SHEN, Yunzhi QIAN, Yan GUO, Fuqiang CHEN, Yu-You Li	東北大学大学院環境科学研究科	Methane fermentation performance of swine wastewater treatment by a pilot-scale self-agitated anaerobic baffled reactor (SA-ABR)	The 10th International Symposium on Water Environment Systems with Perspective of Global Safety	Poster Presentation	Nov 25 th , 2022

4	Yunzhi Qian, Junhao Shen, Yu Qin, Yu-You Li	東北大学大 学院環境科 学研究科	Biofilm growth characterization and treatment performance in a single stage partial nitritation/anammox process with a biofilm carrier	IWA Biofilms 2022 Conference- Processes in Biofilms, Fundamentals to Applications	Oral Presentation	2022年 12月8日
5	Wenzhao Zhao, Ying Song, Yi Xue & Yu-You Li	東北大学大 学院工学研 究科	Experimental study on two-stage PN/HAP-A process for treating garbage methane fermentation liquid	The 10th International Symposium on Water Environment Systems	Oral Presentation	Dec 9th, 2022
6	申俊昊, 錢允致, 郭 延, 李玉友	東北大学大 学院環境科 学研究科	パイロットスケール嫌気性 無動力攪拌バッドリア クターによる豚ふん尿のメ タン発酵処理	日本水環境学会第55 回年会	Poster Presentation	Mar 12th, 2023

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表 年月日
1	Ziang He, Yuanyuan Ren, Chen Wang, Yu Qin, Yu-You Li	東北大学大 学院環境科 学研究科	The Second Prize oral presentation	High solid co-digestion performance of lipid waste and food waste by athermophilic(55℃) Hollow Fiber anaerobic membrane bioreactor.	The 14 th Japan-China- Korea International Postgraduate Academic Symposium	Sep 27th, 2022

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	有機物－レアメタル混合廃棄物からの有価資源およびレアメタルの同時回収と実証装置開発			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	工学研究科・化学工学専攻・教授 渡邊 賢			
3 連絡先 TEL / E-mail	022-795-5868 / masaru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 25 年 5 月 1 日 ～ 令和 5 年 3 月 31 日 (8 年 11 か月)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II	III	IV ○
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	水熱反応	酸・塩基	加水分解	
7 研究組織	工学研究科・化学工学専攻・教授・渡邊 賢 022-795-5868・masaru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

廃家電・OA 機械、廃棄触媒などには、有機物と混合されたレアメタルが多く含まれているが、貴金属やベースメタルは回収されても、有機物やレアメタルはそのまま処分されている事例が多い。その理由は、各種有機物やメタルを種類ごとに分離する際の煩雑さに起因するコスト増であると考えられる。このことから、効率よく短時間で分解・分離し、安価にレアメタルを回収することができれば、実質天然資源の消費量が低減し、供給されるレアメタル量を増加させることができる。

ここで水熱反応によれば、有機物を低分子化すると同時に、反応環境を調整することでレアメタルを溶解することもできる。この性質を利用し予てより有機物分解もしくはレアメタル回収の水熱条件については多くの研究事例があるが、それぞれが独立した検討であり、またレアメタル回収に主眼を置いているため有機物の分解挙動に注意を払われていないケースも多い。リサイクルプロセスに限らず、複雑混合物を処理するプロセスを成り立たせる要件は、成分を無駄に廃棄することなく、全てを利活用できる形態に変換させ回収することである。つまり有機物の種類や対象とするレアメタルに合わせて適宜水熱反応条件を調整することができれば、対象物の意図する溶解・分解・分離が可能となり、目的とする有機物およびレアメタルの回収が可能となる。

この考えに則り、申請者と共同研究企業は、混合物中の有機物の有価資源化条件の選定と、水熱反応条件の最適化により有機物－レアメタル混合廃棄物からそれぞれを回収するための水熱技術ならびに装置を開発する。この研究の推進には、蓄積された多くの既報の知見を体系化し有機物分解条件を整理・体系化しつつ、反応場の環境をモニタリング・コントロールする方法を検討することで、その生成物により変化する反応場の環境を適切に捉える方法論を開発する。

この研究では特に、実証試験を行うことを企画しており大型装置もしくは実証スケールの連続装置を導入する予定である。特に、本技術を実証し実用化に資する装置を開発するため、装置材料、反応に及ぼす攪拌などの物理的影響を検討する。こうした中型の装置および付帯設備の設置スペースと供給電力に鑑み、レアメタル棟の使用が不可欠であり、実証試験を実施することで事業化が早期に達成されると考える。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

混合物中の有機物の有価資源化条件の選定と、水熱反応条件の最適化により有機物-レアメタル混合廃棄物からそれぞれを回収するための水熱技術ならびに装置を開発する。基礎研究とあわせて実証試験を行うことを企画しており大型装置もしくは実証スケールの連続装置を導入する予定である。特に、本技術を実証し実用化に資する装置を開発するため、装置材料、反応に及ぼす攪拌などの物理的影響を検討する。この試みにより達成される水熱プロセス開発の基礎知見の蓄積と社会実装に向けた試みは、レアメタル再生の技術の柱の一つと考えており、センターが目指す方向性と合致している。

2.3 波及効果について

リチウムイオン電池のリサイクルに向けた当該研究は、有機・向きのハイブリッド材料全般に応用できる技術であり、今後廃棄物量の増大が見込まれる太陽光パネルやモーターなどのリサイクル推進にも波及するものと考え、その可能性を今後検討する。

2.4 産学連携について

現在、レアメタル水熱酸浸出について恵和興業（株）と研究開発を進めており、また実証水熱装置に関しては東西化学産業（株）と継続的な協議・基礎研究を続けている。その成果として JST 未来創造事業・探索研究に採択され、検討してきた。その後、2022 年度より独立行政法人環境再生保全機構【令和 4 年度環境研究総合推進費・3CN-2204】「地域企業を中核とした LMO 系リチウムイオン電池域内循環システムの提案」に採択され、2024 年度まで検討をする予定である。

3 研究成果

3.1 「クエン酸とグリシンの混合有機酸を用いた NCM 系正極材料に対する連続水熱浸出」

（担当：渡邊賢 共同研究先企業：恵和興業（株）、東西化学産業（株））

1 緒言

既報^{1,2}では、クエン酸およびグリシンを用いた NCM 系正極材料を水熱条件で浸出した。クエン酸を用いた回分実験では Li、Co、Ni、Mn の高浸出率を獲得した。その後、工業化に向けて流通装置で連続実験したが、装置腐食を起こしてしまい、装置由来の金属まで溶出した。そこで、当研究室ではクエン酸に替わって、腐食を抑制する浸出剤として中性アミノ酸であるグリシンを選択した。グリシンを用いた回分実験では、各金属の十分な浸出率は得られなかったが、連続実験では反応管の腐食の抑制が確認された。そこで、本章では、クエン酸とグリシンを組み合わせた混合有機酸を浸出剤に用いた、NCM 系正極材料の連続装置を用いた水熱浸出の腐食を抑えた各金属の高浸出を目指せる条件の探索および実証と混合有機酸が反応管の腐食に与える影響を調査する。

【成果】

2 実験

2.1 試料

本研究では正極材料として、NCM 系 LIB の工程不良破砕品（株式会社 VOLTA から入手）を使用した。この正極材料は車載用に製造されたものである。また、クエン酸（富士フイルム和光純薬、99%）とグリシン（富士フイルム和光純薬、99%）を超純水に加え、各濃度の混合有機酸水溶液を作成した。なお本実験に使用した超純水は超純水製造装置（ADVANTEC、CPW-100、18M Ω・cm）を用いて精製したものをを用いた。

2.2 試料の前処理

既報¹にて、工程不良破砕品には LIB に含まれる炭素や有機物が金属粒子表面に付着しているため、浸出反応を行う前に前処理を施した。本研究においても、既報に倣って加熱処理およびふるい分けを行った。前処理後のサンプルを spent-NCM とし、spent-NCM の金属組成を Table3-1 に示す。組成分析には、ICP-AES を用いた。

Table 3-1 Elemental composition of spent-NCM

	Li	Co	Ni	Mn	Others
[wt%]	8.3	16.2	15.7	16.4	43.4

2.3 実験装置

回分反応器

本研究では連続実験に先駆け、マイクロ波加熱装置を用いて回分実験を行った。マイクロ波加熱装置の概略図と全体図を Figure3-1 および Figure3-2 に示す。本装置はマイクロ波加熱装置（四国計測工業、 μ リアクター）、熱電対（MISUMI、E52-CA50A）、温度コントローラ（四国計測工業、 μ リアクター）、耐圧ガラス容器（耐圧硝子工業、ハイパーガラスシリンダー 10mL）、ポリカーボネート製外装チューブ、N₂ ガスボンベ、冷却水、真空ポンプにより構成されている。また配管は SUS316 製の外径 1/8inch チューブ（山口ステンレス）と SUS316 製チューブ継手（Swagelok）を用いた。

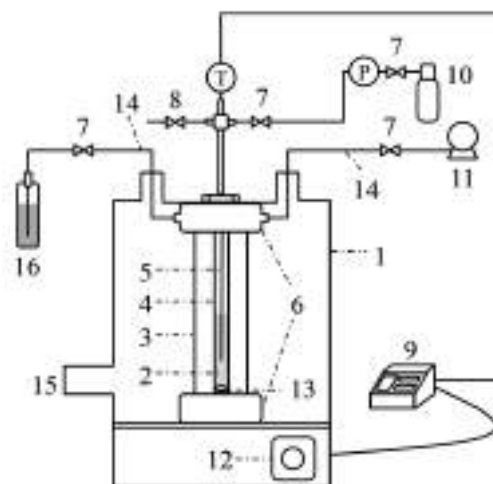


Figure 3-1 Schematic diagram of microwave system

(1 : Enclosure, 2 : Sample, 3 : Outer tube, 4 : Glass vessel, 5 : Thermocouple, 6 : PEEK caps, 7 : Valve, 8 : Pressure relief valve, 9 : Temperature controller, 10 : N₂ cylinder, 11 : Pump, 12 : Stirrer controller, 13 : Stirrer, 14 : PEEK tube, 15 : Observation port, 16 : Cooling water)



Figure 3-2 Photo of microwave system

流通式反応器

連続実験で用いた流通式反応装置の概略図と全体図を Figure 3-3 および Figure 3-4 に示す。

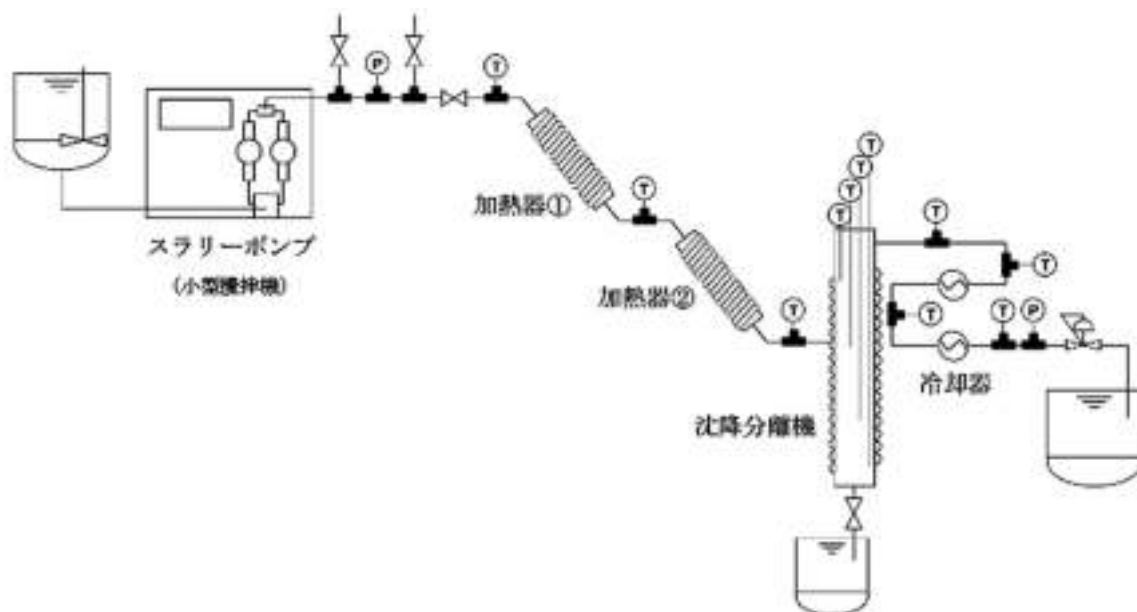


Figure 3-3 Schematic diagram of flow system

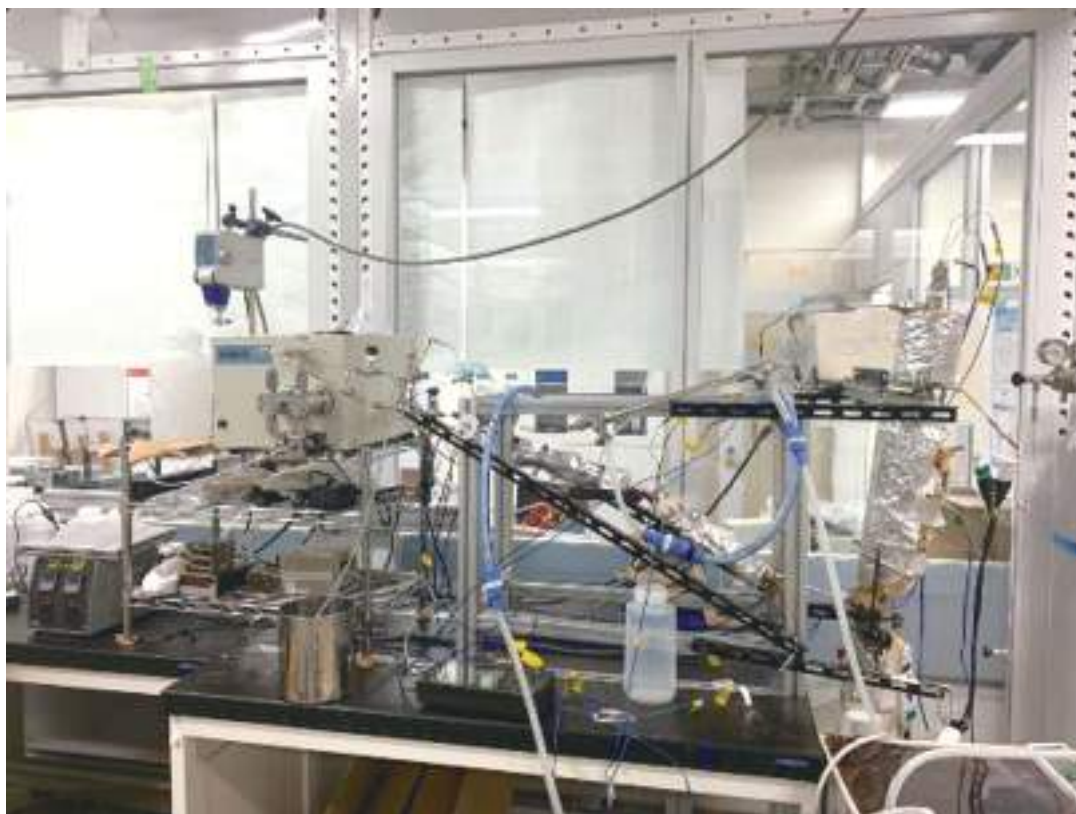


Figure 3-4 Photo of flow system

配管は、フィーダータンクとスラリーポンプを接続するチューブがテフロン製、沈降分離機が SUS304 製、それ以外は SUS316 製である。配管チューブは GLサイエンス株式会社製を、チューブ継手は Swagelok 社製を用いた。沈降分離機のみ 1/inch であり、それ以外の配管チューブはすべて 1/8/inch である。フィーダータンク内のスラリーは攪拌機を用いて分散状態を均一に保った。スラリーの送液にはスラリーポンプ（日本分光製、PU-2100S）を使用した。スラリーポンプには小型の攪拌機がついており、スラリーの分離を抑制する。反応部では熱電対に配管チューブを巻き付け、周囲を断熱材で覆ったものを二つ接続した。反応管を通過したスラリーは沈降分離機の中心部に流入するよう取り付けられている。沈降分離機は 4 つのヒーター（八光電機、DGT0010）（便宜上、上から①～④とする。）によって加熱されており、反応部同様、周囲は断熱材で覆われている。沈降分離機によって固体と液体は分離され、液体のみが沈降分離機上部から流出し、冷却循環水槽（SIBATA）によって冷却（約 20℃）される。このとき残存固体は沈降分離機下部に沈殿する。また系の圧力を背圧弁（TESCOM、26-1700）にて制御した。またスラリー中の粒子の堆積を抑制するため、フィーダータンクの位置は回収部よりも高い位置に設置した。温度制御については反応部出口の 2 か所（反応部①、②）を自動制御し、沈降分離機の 4 か所（分離機①～④）は目標値を細かく変化させた。設定値については後述する（Table 3-2）。

2.4 実験手順

マイクロ波式加熱装置を用いた回分実験

spent-NCM および所定濃度に調整した混合有機酸水溶液を合わせて 5.0g になるように耐圧ガラス容器に仕込み、強力攪拌子（AS ONE、φ6×25mm）を投入して攪拌した後、マイクロ波加熱装置に取り付けて外装チューブで耐圧ガラス容器を密閉した。次に、不活性ガスである N₂ を用いて耐圧ガラス容器内の気相を 1.7MPa に加圧・置換した。また、耐圧ガラス容器と外装チューブ間の空気を真空ポンプにより脱気することで、耐圧ガラス容器の熱伝導を最小限に抑え、外装チューブの融解を防止した。耐圧ガラス容器に挿入した熱電対で反応溶液の温度を測定し、コントローラによって制御した。所定温度（200℃）で所定時間（5min）水熱処理を行った後、反応容器を水で急冷し、吸引濾過により固体残渣と分離することにより回収液を得た。

流通装置を用いた連続実験

現有の流通装置を用いて、水熱浸出を実証した。既報^{1,2}では連続実験に先駆け、最適流通条件、主に流量および Pulp density の決定を目的とし、加熱加圧を行わない条件で送液実験を行ったところ、良好にスラリーを送液する条件は、ポンプ流量 30mL/min、Pulp density 10g/L 以下であることがわかっている。また、この条件においてヒーターの設定温度を 200℃とした場合の粒子の加熱部の滞在時間は 5min であることが分かっている。既報^{1,2}では、この条件のもと浸出剤にクエン酸を用いた廃棄 NCM 系正極材料の連続実験を検討し、連続的に各金属の 90% 程度の浸出率を獲得した。このことから、本実験でもこの操作条件で連続水熱浸出を行った。実験試料（spent-NCM）と混合有機酸水溶液を混合してスラリーを作成し、フィーダータンクに仕込み、流量は 30ml/min とした。はじめにポンプによって超純水の送液を開始した。背圧弁により系の圧力を 20MPa に制御した。安全性に配慮し、圧力は 5MPa ずつ加圧した。系の圧力が保たれ、装置からの液体の漏れがないことを確認した後、加熱を開始した。Table 3-2 に各ステップのヒーターごとの設定温度を示す。

Table 3-2 Setting temperature for each heater in each step

Step	反応部①	反応部②	分離機①	分離機②	分離機③	分離機④
1	150℃	150℃	100℃	100℃	70℃	40℃
2	180℃	180℃	125℃	125℃	100℃	80℃
3			150℃	150℃	125℃	100℃
4	200℃	200℃	180℃	180℃	150℃	120℃
5			200℃	200℃	180℃	150℃
6					195℃	190℃

ここで沈降分離機の設定温度は上部に比べ、下部の方が低くなるように設定した。これは温度の違いから液体に密度差が生じ、分離機内に対流が発生することで分離性能が低下するのを防ぎ、また未反応固体の析出を促し、反応器出口での閉塞を防ぐためである。温度が一定になった後、超純水の送液を止め、所定濃度の混合有機酸水溶液の送液を開始した。装置内体積と流量から、およそ 15 min 程度で装置内の置換が完了するため、15 min 送液した。この時も圧力が保たれていること、漏れがないこと、加熱が安定していることを確認した。15 min 後、混合有機酸水溶液の送液を止め、作成したスラリーの送液を開始した。実験中、フィーダータンクは攪拌機 (AS ONE, SM-101) を用いて 300rpm で攪拌し、固液の分離を抑制した。スラリーを送液した後、サンプリングを開始した。サンプリングは 5 min 間隔で 12 回行った。

2.5 分析・評価方法

回収溶液中の Li、Co、Ni、Mn、Fe、Cr の濃度を ICP-AES (Thermo Fisher, iCAP6500) により定量し、Li、Co、Ni、Mn の浸出率 (Leaching efficiency) を Eq. (3-1) に示すように原料中の金属重量を基準として算出した。

$$\text{Leaching efficiency} [\%] = \frac{\text{回収溶液中の金属質量 [g]}}{\text{spent-NCM 中の金属質量 [g]}} \times 100 [\%] \quad (3-1)$$

回収溶液の pH は pH メーター (HORIBA, LAQUA, D-210P-S) により測定した。

3 結果と考察

本章では、クエン酸とグリシンの混合有機酸を浸出剤に用いた spent-NCM の連続浸出を実証するとともに反応管の腐食を評価した。先述したように、良好にスラリーを流通させる条件として、反応温度 200°C においてポンプ流量 30 ml/min および Pulp density 10 g/L であることが分かっている。そこで、既報に倣って本研究においても同じ条件で実験する。はじめに、流通実験に先駆けて混合有機酸の濃度および混合酸中のクエン酸とグリシンの混合割合を変化させて、腐食を抑えた各金属の高浸出を達成できる条件を探索する。

3.1 回分反応装置を用いた最適条件の探索

連続実験を行う際、混合有機酸の濃度やクエン酸とグリシンの混合割合は重要なパラメータである。不十分な酸濃度では未反応粒子がフィルターに詰まり、系内の圧力が上昇し危険である。また、クエン酸とグリシンの割合によって pH が変化し、pH が酸性の場合反応管の腐食が起こり、反応管由来の金属まで溶出する可能性が高い。そのため、本項では、回分実験により最適な混合有機酸の濃度やクエン酸とグリシンの混合割合を決定し、その濃度を用いて連続実験の実証を目指す。

既報^{1,2}ではクエン酸濃度 0.4 mol/L で各金属の高浸出率を達成していたために、本研究では初めに混合有機酸濃度を 0.4 mol/L に設定し、spent-NCM に対してクエン酸とグリシンの混合割合を変化させて水熱浸出を行い、金属の浸出率および浸出前後の pH 値について調査した。混合酸中のクエン酸およびグリシンの濃度は Eq. (3-2) に示すように定義する。Figure 3-5 に混合有機酸濃度 0.4 mol/L で混合酸中のクエン酸およびグリシンの濃度を変化させたときの Li、Co、Ni、Mn の浸出率および浸出前後の pH 値を示す。横軸には混合有機酸中のクエン酸の濃度を代表として示す。

$$[\text{Mixed organic acid}] [\text{mol/L}] = [\text{Citric acid}] [\text{mol/L}] + [\text{Glycine}] [\text{mol/L}] \quad (3-2)$$

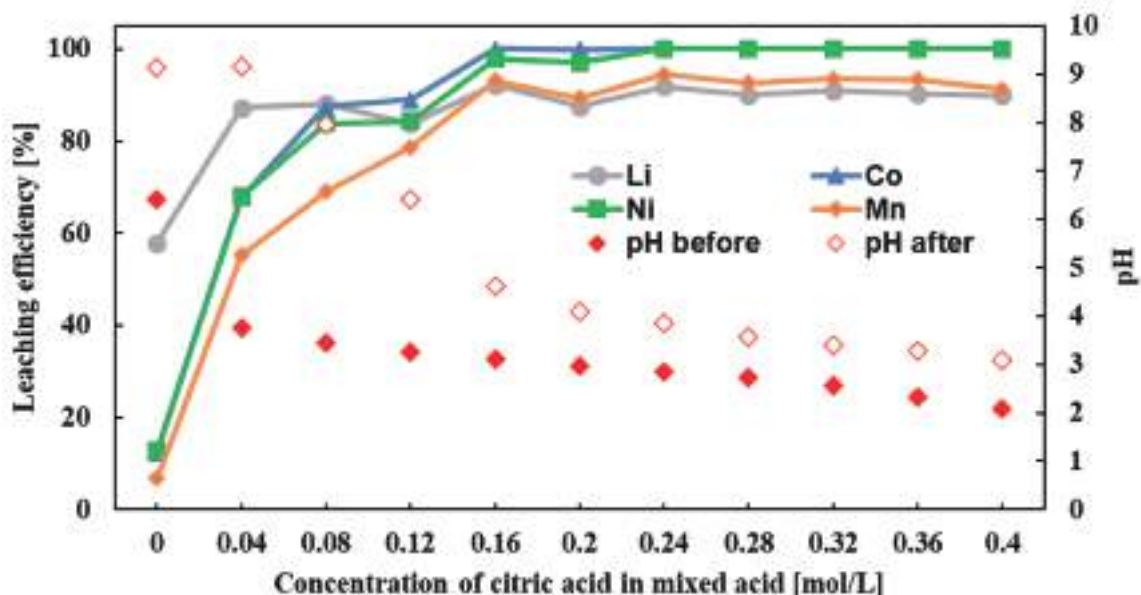


Figure3-5 Effect of concentration of citric acid on leaching efficiency and pH (200°C, 5 min, 0.4mol/L (mixed acid), 10g/L)

Figure3-5 より、混合有機酸濃度が 0.4mol/L では、クエン酸濃度が 0.00 ~ 0.08 mol/L の際に各金属の浸出率は増加し、Li、Co、Ni に関しては 80% 程度まで増加したが、Mn に関しては 70% 程度にとどまった。浸出前の pH に関しては 0.00 mol/L では中性付近を示し、0.04 ~ 0.08 mol/L では 0.00 mol/L と比較して低下し、3.5 付近の値になった。浸出後 pH に関しては 0.00 ~ 0.08 mol/L ではいずれも pH8~9 の値を示した。クエン酸濃度 0.00 mol/L の時はグリシン 0.40 mol/L であり、クエン酸濃度 0.04 mol/L の時はグリシン 0.36 mol/L である。これらの条件では、少量のクエン酸が存在することにより、pH がより酸性側に変化することが示唆された。これは、クエン酸は 3 つのカルボキシル基を有しており、よりプロトン供給能が大きいためだと考える。クエン酸濃度が 0.12 mol/L では各金属の浸出率はおおよそ 80% 以上を示した。また、浸出前後の pH に関しては、浸出前の pH は 3.25 であり、浸出後の pH は 7.04 と中性付近であった。クエン酸濃度が 0.00 ~ 0.12 mol/L では浸出後の pH は中性付近を示した。これは浸出にクエン酸がほとんど消費され、中性アミノであるグリシンと溶出した Li が pH を中性付近に変化させたためだと考える。クエン酸濃度が 0.16 ~ 0.40 mol/L までは各金属の浸出率はおおよそ 90% 以上を示した。その際の浸出前後の pH は僅かだが低下する傾向が見られる。クエン酸濃度 0.16 ~ 0.40 mol/L までは酸性を示すクエン酸の影響が大きく、各金属が高浸出率を示し、浸出前後 pH に関しても酸性を示したと考えられる。pH が僅かに低下したのは中性アミノ酸であるグリシンの割合が増加したことに起因する。また、既報^{3,4}より、クエン酸およびグリシンを用いた浸出結果を比較した際に、クエン酸を用いた浸出時間がグリシンを用いた浸出時間に比べて非常に短い時間で完了していることから、短時間ではクエン酸が浸出に与える影響が大きいと考える。これらを踏まえた結果、混合有機酸濃度が 0.4 mol/L の時、クエン酸濃度が 0.12 mol/L の時が腐食を抑えた各金属の高浸出を目指せる条件である。

次に混合有機酸濃度 0.4 mol/L、混合酸中のクエン酸濃度 0.12 mol/L で、Pulp density を変化させた際の各金属の浸出率および浸出前後の pH を調べた (Figure 3-6)。

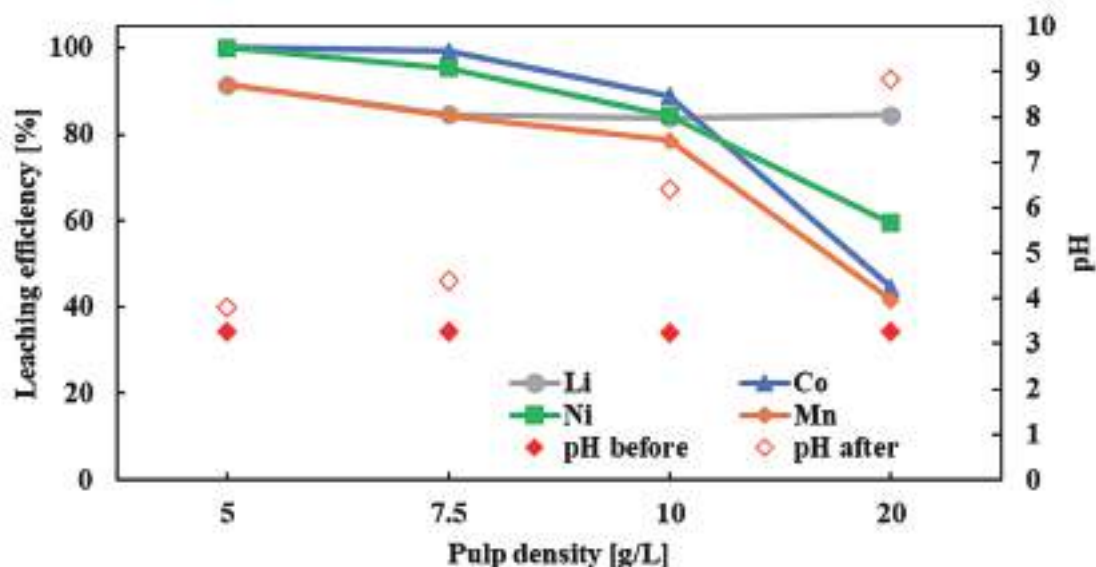


Figure3-6 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C , 5 min, 0.4 mol/L (mixed acid) , 0.12 mol/L (Citric acid))

Figure3-6 より、Pulp density が 5.0 ~ 7.5 g/L では、各金属の浸出率は高浸出率を示した。これは、浸出前後 pH は酸性を示した。これらの条件の際は、クエン酸の影響が大きいと考えられる。5 ~ 7.5 g/L では 10 g/L に比べて反応するサンプルの量が減少するため、サンプルに対してクエン酸が過剰量存在することが示唆される。また、20 g/L では Co、Ni、Mn の浸出率の低下が見られた。浸出後の pH に関してはかなり増加した。上述した金属の浸出率の低下は、サンプルに対してクエン酸の量が不十分の可能性もある。浸出後の pH の増加は、Li の浸出によるものと存在するグリシンの影響と考える。これらの結果を踏まえた結果、混合酸濃度 0.4 mol/L (クエン酸濃度 0.12 mol/L) の時、Pulp density は 10 g/L が腐食を抑えた各金属の高浸出を目指せる条件とした。しかし、金属の浸出率が不十分であると考へ、次に混合有機酸の濃度を 1.0 mol/L に変化させて目的の条件の探索を行う。

Figure3-7 に混合酸濃度 1.0 mol/L で混合酸中のクエン酸およびグリシンの濃度を変化させたときの Li、Co、Ni、Mn の浸出率および浸出前後の pH 値を示す。横軸にはクエン酸の濃度を代表として示す。

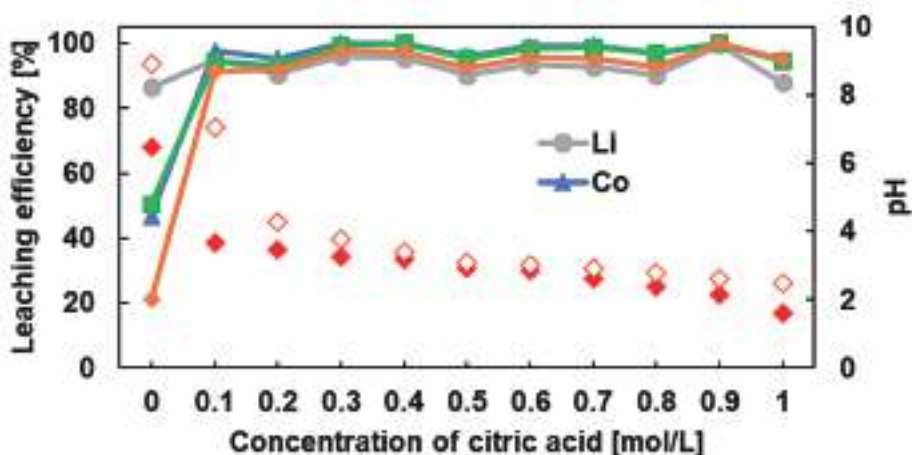


Figure3-7 Effect of concentration of citric acid on leaching efficiency and pH (200°C , 5 min, 1.0 mol/L (mixed acid) , 10 g/L)

Figure3-7 より、混合有機酸濃度が 1.0mol/L では、クエン酸 0.0mol/L では各金属の浸出率は低かった。浸出前の pH は 6.49 (中性付近) を示し、浸出後 pH に関してはさらに増加し、pH が 9 になった。クエン酸濃度 0.1mol/L では各金属の浸出率は 90% 以上に増加した。浸出前後の pH に関しては、浸出前の pH は 3.66 であり、浸出後の pH は 7.04 (中性付近) であった。混合有機酸濃度が 0.4mol/L ではクエン酸濃度 0.12mol/L の時が腐食を抑えた各金属の高浸出を達成できる条件と考えた。1.0mol/L ではクエン酸濃度 0.1mol/L の時が目的とする条件とした。クエン酸濃度に関しては低下しているのにもかかわらず、浸出率はより高くなった。この結果から、グリシンも浸出には関与しており、混合有機酸濃度 0.4mol/L や 1.0mol/L では、クエン酸のほとんどが浸出に使用されることに加えて、グリシンも多少は浸出剤として機能していると考えられる。クエン酸濃度が 0.2 ~ 1.0mol/L では各金属の浸出率はおおよそ 90% 以上を示し、浸出前後の pH は僅かに低下する傾向が見られる。クエン酸濃度 0.2 ~ 1.0mol/L までは酸性を示すクエン酸の影響が大きく、各金属が高浸出率を示し、浸出前後 pH に関しても酸性を示したと考える。これらの結果を踏まえた結果、混合有機酸濃度が 1.0mol/L (混合酸中のクエン酸濃度 0.1mol/L) の時が腐食を抑えた各金属の高浸出を目指せる条件の可能性が示唆された。

次に混合有機酸濃度 1.0mol/L、混合酸中のクエン酸濃度 0.1mol/L の時に Pulp density を変化させて、その時の各金属の浸出率および浸出前後の pH を調べた (Figure3-8)。

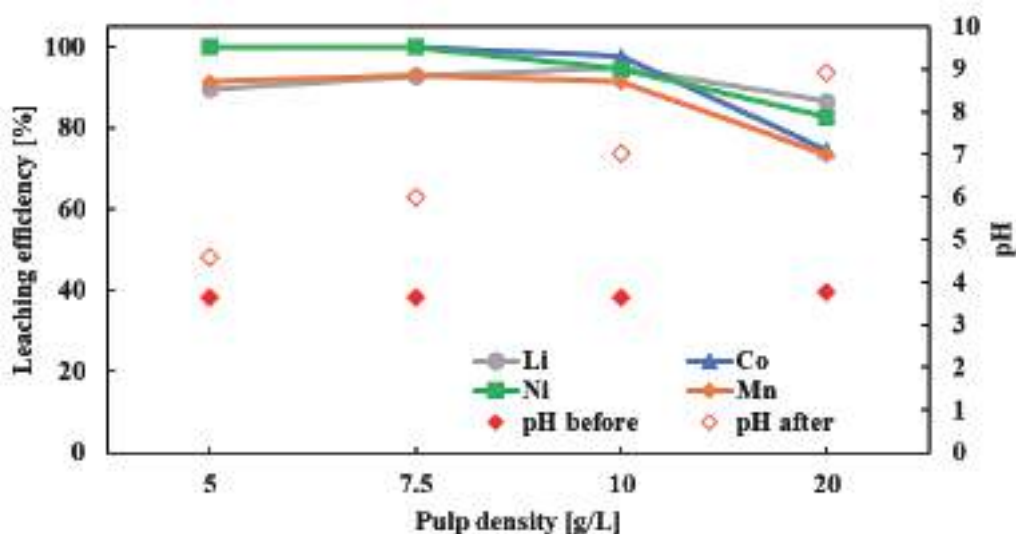


Figure3-8 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C, 5 min, 1.0mol/L (mixed acid), 0.1 mol/L (Citric acid))

Figure3-8 より、Pulp density が 5.0g/L では、各金属の浸出率は高浸出率を示したが、浸出前後 pH は酸性を示した。この条件の際は、クエン酸の影響が大きいと考える。5.0g/L では 10g/L に比べて反応するサンプルの量が減少するために、サンプルに対してクエン酸が過剰量存在すると考える。また、Pulp density 7.5 ~ 10g/L では各金属の高浸出率を示した。また、浸出後の pH は増加し、pH6 ~ 7 といった中性を示した。Pulp density 20g/L では、各金属の浸出率が低下した。浸出後の pH に関しては 9 程度まで増加した。各金属の浸出率の低下は、サンプルに対して酸の量が不十分であることが原因だと考える。浸出後の pH の増加は、Li の浸出によるものと存在するグリシンの影響であることが示唆される。これらの結果を踏まえた結果、混合酸濃度 1.0g/L (クエン酸 0.1g/L) の時、Pulp density は 7.5 ~ 10g/L が最適条件であることが示唆された。したがって、連続実験はこの 2 条件で実験する。

3. 2 流通装置を用いた連続実験

本項では、3.1 の予備実験の結果より得られた条件である反応温度 200°C、ポンプ流量 30g/L、混合有機酸濃度 1.0mol/L、クエン酸とグリシンの重量比 10/90、Pulp density 7.5 ~ 10g/L をもとに、流通装置を用いて連続的に spent-NCM の水熱浸出を行った。

3. 2. 1 spent-NCM に対する混合有機酸を用いた連続浸出

Figure3-9 および Figure3-10 に流通装置を用いて実験した際の各金属の浸出率と浸出前後の pH におよぼす時間の影響を示す。条件は 200°C、30ml/min、1.0mol/L、クエン酸とグリシンの重量比 10/90、Pulp density 7.5 および 10g/L の 2 条件とした。

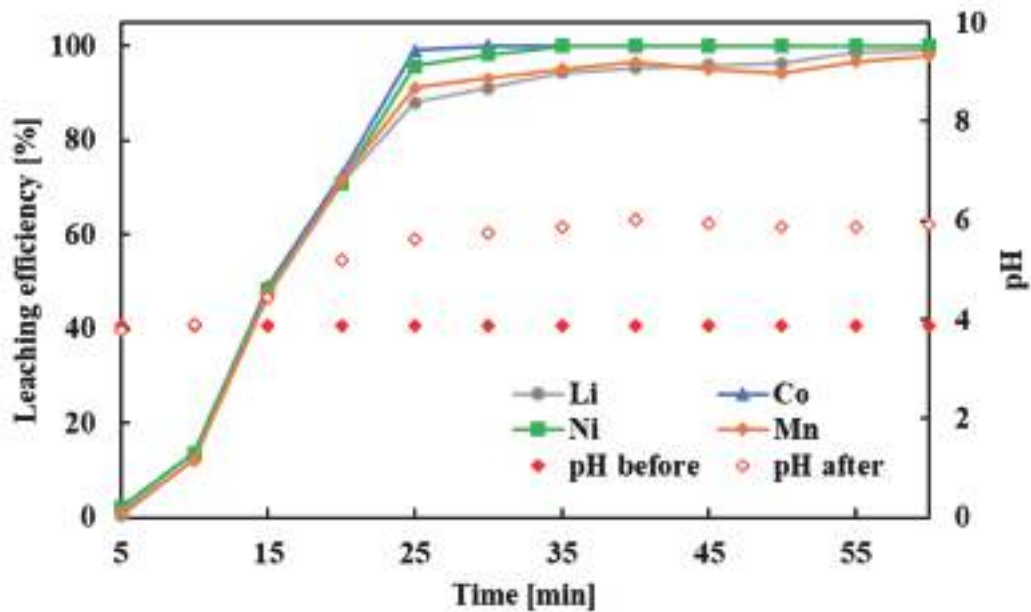


Figure3-9 Effect of time on leaching efficiency and pH (200°C , 30ml/min, 1.0mol/L, 10/90, 7.5 g/L)

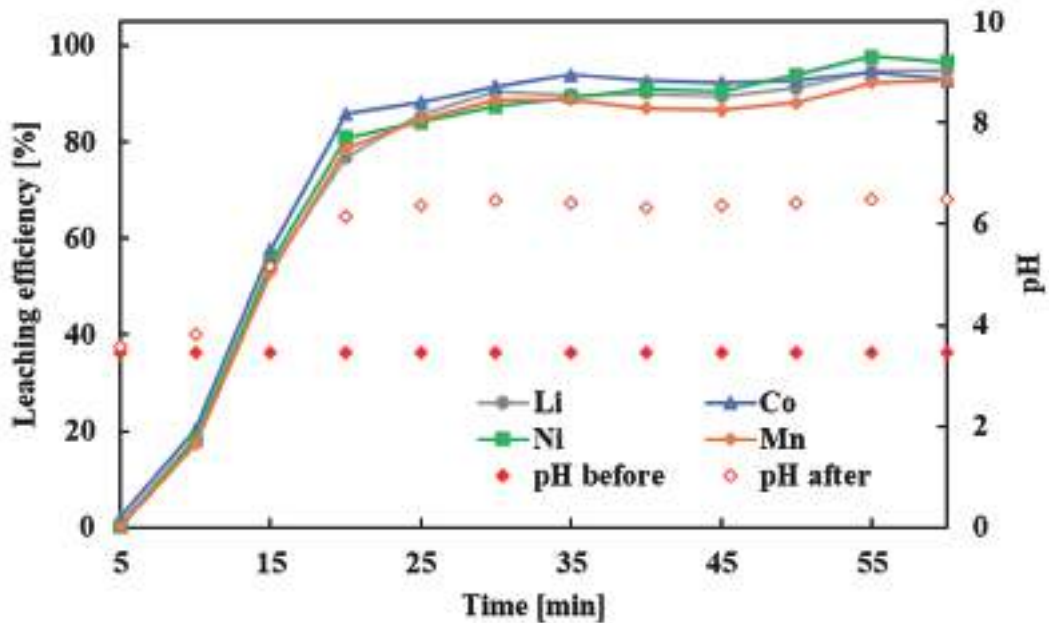


Figure3-10 Effect of time on leaching efficiency and pH (200°C , 30ml/min, 1.0mol/L, 10/90, 10 g/L)

Figure3-9より Pulp density 7.5g/Lでは、サンプリング開始直後（スラリー送液開始から0min）においては混合有機酸水溶液が流出している。そのため、各金属の浸出率は0%であり、浸出前後のpHに変化は見られない。スラリー送液開始から30minにかけて、浸出率は増加し、30min以降の浸出率はほぼ一定値を示した。このとき、Li、Mnに関しては90%程度を示し、Co、Niに関しては100%程度を示した。また浸出前後のpHに関しても、30min以降ではpH6.0付近の値を示した。

Figure3-10より Pulp density 10g/Lの時もサンプリング開始直後（スラリー送液開始から0min）においては混合有機酸水溶液が流出しているため、Pulp density 7.5g/Lの時と同様に各金属の浸出率は0%であり、浸出前後のpHに変化は見られなかった。スラリー送液開始から30minにかけて、浸出率は増加し、30min以降の浸出率はほぼ一定値であり、Li、Co、Niに関しては90%程度、Mnに関しては85～90%程度を示した。また浸出前後のpHに関しても、30min以降ではpH6.5付近の値を示した。Pulp density 7.5g/Lと10g/Lの時の結果は回分実験で行った結果とほぼ同様な値を示し、連続化に成功したと考えられる。次項にどちらの条件がより有用性があるのか、反応管の腐食を比較して評価する。

3.2.2 反応器の腐食の評価

前項において混合有機酸を浸出剤に用いた spent-NCM に対する連続水熱浸出の実用性が示された。本項では混合有機酸の反応管の腐食を評価すべく、既報^{1,2,5}のクエン酸およびグリシンの実験、Pulp density の異なった実験それぞれの場合の浸出液中の金属イオン濃度の分析結果を比較することで評価する。Table3-3 に本実験で使用したステンレス鋼管の素材である SUS304 もしくは SUS316 中に含まれる金属組成について示す。

Table3-3 Elemental composition of stainless steels (SUS304 and SUS316)⁶

[wt%]	Ni	Mn	Fe	Cr
SUS304	8 ~ 11	< 2	67 ~ 69	18 ~ 20
SUS316	10 ~ 14	< 2	64 ~ 66	16 ~ 18

まず初めに、混合有機酸とクエン酸を用いた時の反応管腐食を比較する。Table3-4 に Figure3-10 の際の浸出溶液の各金属イオン濃度の時間変化を、Table3-5 にクエン酸を用いた連続浸出^{1,2}の浸出溶液中の金属イオン濃度を示す。また、クエン酸を用いた実験での Pulp density が 10g/L であったので、混合有機酸を用いた実験の 10g/L の結果と比較をした。

Table3-4 Effect of time on leaching efficiency of metals
(Mixed organic acid 1.0mol/L, 0.1 mol/L (citric acid) , 30 ml/min, 10g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	707.3	1431.5	1321.5	1387.8	1.8	0.9
30	747.4	1483.7	1372.7	1454.3	1.8	0.3
35	742.0	1522.5	1402.5	1454.1	1.9	0.2
40	744.7	1503.8	1428.5	1425.3	1.8	0.2
45	739.2	1496.6	1422.7	1419.0	0.9	0.3
50	753.3	1505.2	1475.1	1443.8	1.4	0.1
55	783.8	1532.0	1535.0	1512.8	1.5	0.1
60	782.7	1507.6	1517.9	1520.0	1.6	0.1

Table3-5 Effect of time on leaching efficiency of metals¹
(Citric acid 0.4mol/L, 30ml/min, 10g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	712.5	1411.3	1427.3	1322.8	175.8	46.8
35	754.1	1466.7	1495.2	1408.3	183.1	48.8
45	759.9	1486.7	1527.8	1407.8	183.9	49.6
55	778.0	1484.1	1542.6	1373.5	183.8	50.3
65	773.8	1500.6	1572.0	1380.8	183.1	50.6
75	782.6	1511.0	1589.8	1397.0	181.2	51.3
85	773.7	1514.1	1612.4	1387.4	181.8	53.2
95	787.9	1512.7	1616.9	1435.4	180.7	54.1

Table3-4 および Table 3-5 より、原料である Li、Co、Ni、Mn 以外の金属である Fe、Cr が検出された。これは Table3-3 に示すステンレス鋼管の素材である SUS304 もしくは SUS316 中に含まれる金属が、水溶液中のプロトンもしくは浸出剤である有機酸と反応して腐食されたことを示唆している。しかしながら、混合有機酸を用いた場合はクエン酸と比較して Fe、Cr の濃度が著しく低かった。これは pH 範囲（中性～塩基性）において、Fe、Cr はイオンで存在するよりも固体で存在しているほうが安定である⁷ためと考える。また、クエン酸とアミノ酸（グリシン等）を組み合わせた試薬は Fe の腐食抑制作用を示す⁸といったことも分かっている。したがって、混合有機酸を用いることで反応管の腐食を抑制した。

次に混合有機酸とグリシンを用いた時の反応管腐食を比較する。グリシンを用いた既報⁵では LIB の正極材料であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂) を用いた連続実験をした。実験の比較をするために LiCoO₂ をサンプルとして、混合有機酸を用いた連続実験をした。Table3-6 にグリシンを用いた連続浸出⁵の浸出溶液中の金属イオン濃度を、Figure3-11 に混合有機酸を用いた連続浸出の Li および Co の浸出率の時間変化および Table3-7 に浸出溶液中の金属イオン濃度を示した。

Table3-6 Effect of time on leaching efficiency of metals⁵
(glycine 1.5 mol/L, 30 ml/min, 10 g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	382.8	3131.1	11.9	0.4	0.7	1.1
30	420.1	3362.2	11.5	0.4	0.4	1.0
35	434.7	3489.7	10.5	0.4	0.5	1.0
40	450.2	3568.6	9.6	0.4	0.6	0.9
45	467.2	3658.1	8.7	0.5	0.4	0.9
50	469.4	3694.3	7.9	0.5	0.7	0.9
55	457.4	3542.3	7.4	0.5	0.6	0.9
60	449.8	3531.3	7.4	0.6	0.5	0.9

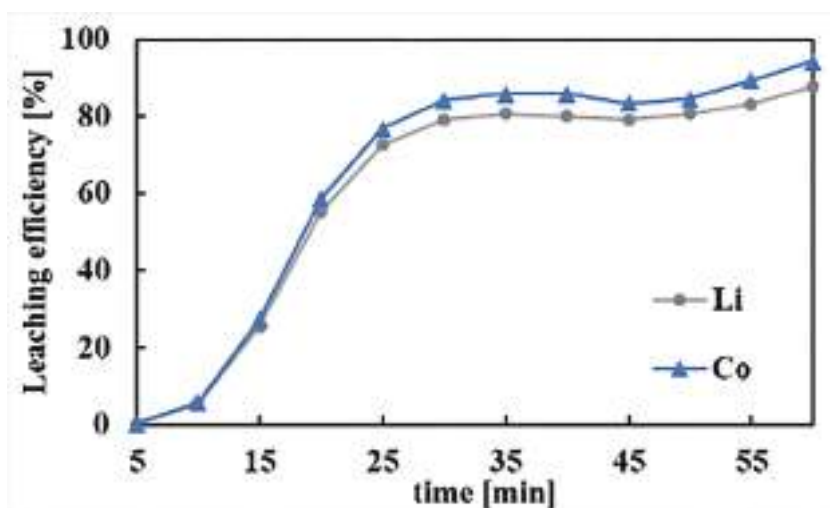


Figure3-11 Effect of time on leaching efficiency of Li, Co
(200°C, 30 ml/min, 1.0 mol/L (mixed acid), 0.1 mol/L (citric acid), 10 g/L)

Table3-7 Effect of time on leaching efficiency of metals
(Mixed organic acid 1.0mol/L, 0.1 mol/L (citric acid) , 30ml/min, 10g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	530.3	4766.2	7.6	2.0	0.3	0.9
30	578.2	5222.9	6.8	2.0	0.2	0.1
35	590.0	5330.3	6.1	2.1	0.4	0.1
40	584.9	5324.9	5.3	1.8	0.4	0.4
45	558.4	5126.2	4.4	1.6	0.2	0.0
50	572.8	5234.0	3.6	1.5	0.0	0.0
55	608.6	5547.5	2.7	1.3	0.9	0.0
60	641.8	5847.2	3.3	1.0	0.4	0.1

Table3-6 および Table3-7 より、Li および Co 以外の金属の溶出濃度に関しては多少の差はあるものの、クエン酸を用いた時に比べて大きく低下した。また Li と Co の溶出量は混合有機酸を用いた方が向上した。よって、混合有機酸はグリシン単体の時と同程度の腐食の抑制を行いつつ、金属のより高浸出を目指せる浸出剤として有用性があることが示唆された。

最後に Pulp density の条件が異なる場合の反応管腐食を比較する。Table3-8 に 10g/L、Table3-9 に 7.5g/L の際の浸出溶液の各金属イオン濃度の時間変化を示す。

Table3-8 Effect of time on leaching efficiency of metals
(Mixed organic acid 1.0mol/L, 0.1 mol/L (citric acid) , 30ml/min, 10g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	707.3	1431.5	1321.5	1387.8	1.8	0.9
30	747.4	1483.7	1372.7	1454.3	1.8	0.3
35	742.0	1522.5	1402.5	1454.1	1.9	0.2
40	744.7	1503.8	1428.5	1425.3	1.8	0.2
45	739.2	1496.6	1422.7	1419.0	0.9	0.3
50	753.3	1505.2	1475.1	1443.8	1.4	0.1
55	783.8	1532.0	1535.0	1512.8	1.5	0.1
60	782.7	1507.6	1517.9	1520.0	1.6	0.1

Table3-9 Effect of time on leaching efficiency of metals
(Mixed organic acid 1.0mol/L, 0.1 mol/L (citric acid) , 30ml/min, 7.5g/L)

Time [min]	Li [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cr [ppm]
25	188.7	417.0	390.7	387.4	2.1	2.0
30	196.5	430.8	402.8	398.0	2.1	2.0
35	221.0	478.0	448.8	441.6	2.4	2.5
40	192.3	420.0	398.4	386.1	4.1	5.2
45	190.7	408.4	388.8	375.0	3.9	4.9
50	184.5	388.0	368.7	357.7	3.3	4.1
55	207.8	435.2	410.6	403.8	3.0	3.6
60	192.6	405.0	381.5	376.9	2.9	3.3

Table3-8 および Table3-9 より、Pulp density 10g/L に比べて、Pulp density 7.5g/Lの方がFeやCrの溶出濃度が僅かに大きくなった。これは浸出後のpHを見ても分かる通り、7.5g/Lの方が浸出後の溶液が10g/Lの時に比べて酸性側に寄っているためと考える。これらの結果を踏まえると、目的としている金属の浸出率はほぼ同程度の値を示しているために、10g/Lの時間がより腐食を抑えた目的金属の高浸出率を達成できる条件である。したがって、spent-NCMを連続式実験で水熱浸出する際は、反応温度200°C、反応時間5min、混合有機酸濃度1.0mol/L、混合酸中のクエン酸濃度0.1mol/L、Pulp density 10g/Lが良好な条件である。

3.3 Pulp density を増加させた水熱浸出実験

本研究ではPulp density 10g/Lで効率的な連続水熱浸出を達成したが、今後工業化させるにあたり、リサイクル効率を上昇ためにPulp densityが高いほど望ましい。実際に既報ではNCM系正極材料を用いた浸出実験で30～50g/LのPulp densityで金属の浸出を達成した報告⁹がある。

本項では前段階として回分装置で、混合有機酸を用いたspent-NCMに対する水熱浸出において、Pulp densityを増加し、腐食を抑えた各金属の高浸出を達成できる条件を調査する。ここでは反応温度200°C、反応時間5min、混合有機酸濃度2.0mol/Lとして、クエン酸とグリシンの濃度比やPulp densityを変化させた。Pulp densityの増加に合わせて、十分な浸出を行うために、混合有機酸濃度を2.0mol/Lに設定した。

Figure3-12～Figure3-15に、混酸中のクエン酸濃度を0.6mol/L（グリシン1.4mol/L）、0.4mol/L（グリシン1.6mol/L）、0.2mol/L（グリシン1.8mol/L）、0.1mol/L（グリシン1.9mol/L）とした時の各金属の浸出率と浸出前後のpHに与えるPulp densityの影響を示す。

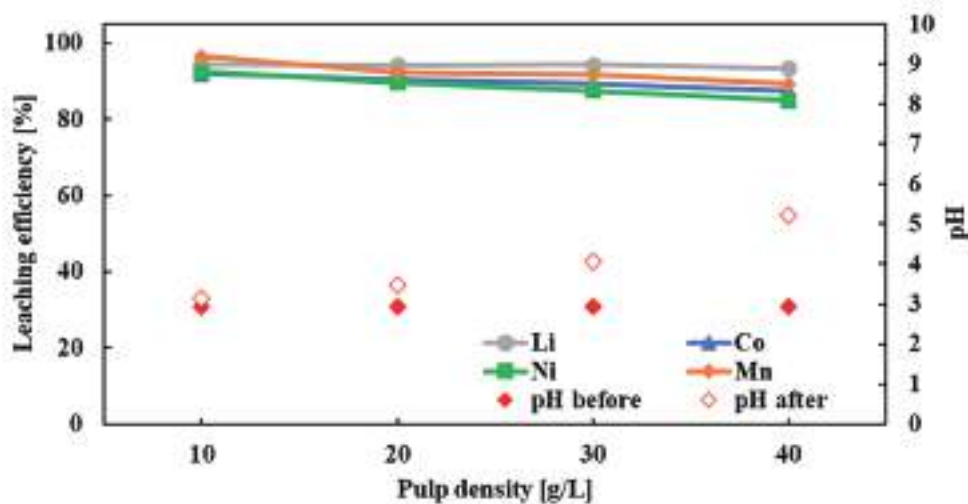


Figure 3-12 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C, 5 min, 2.0 mol/L (mixed acid), 0.6 mol/L (Citric acid))

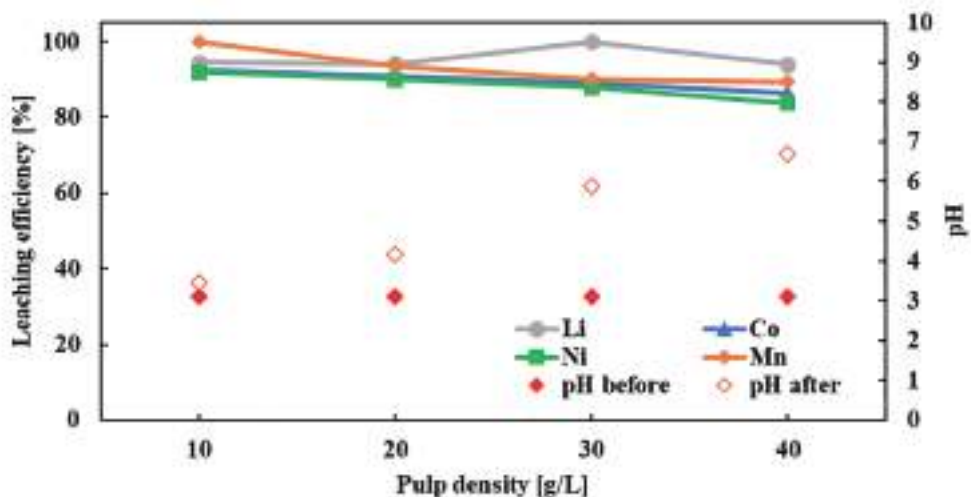


Figure 3-13 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C, 5 min, 2.0 mol/L, 0.4 mol/L (Citric acid))

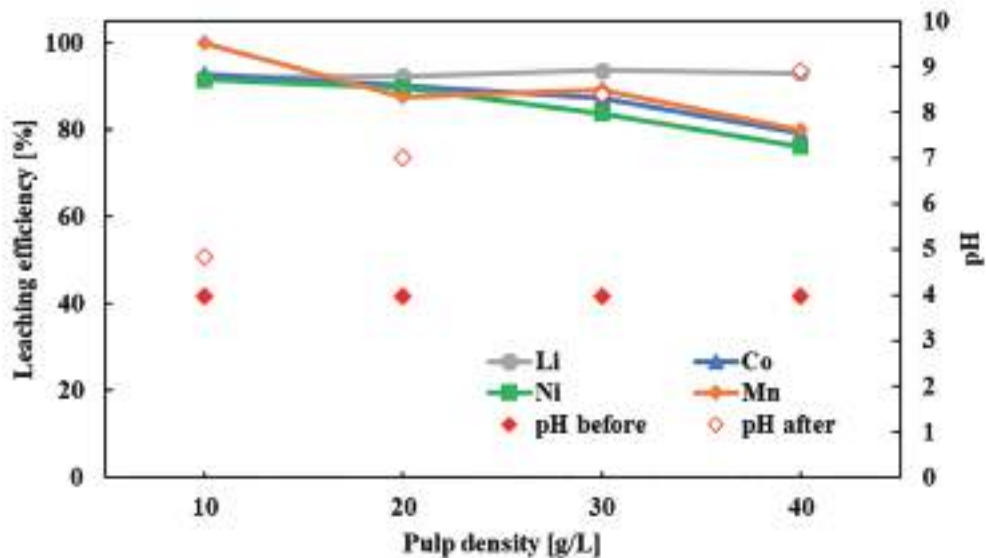


Figure3-14 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C , 5 min, 2.0 mol/L, 0.2 mol/L (Citric acid))

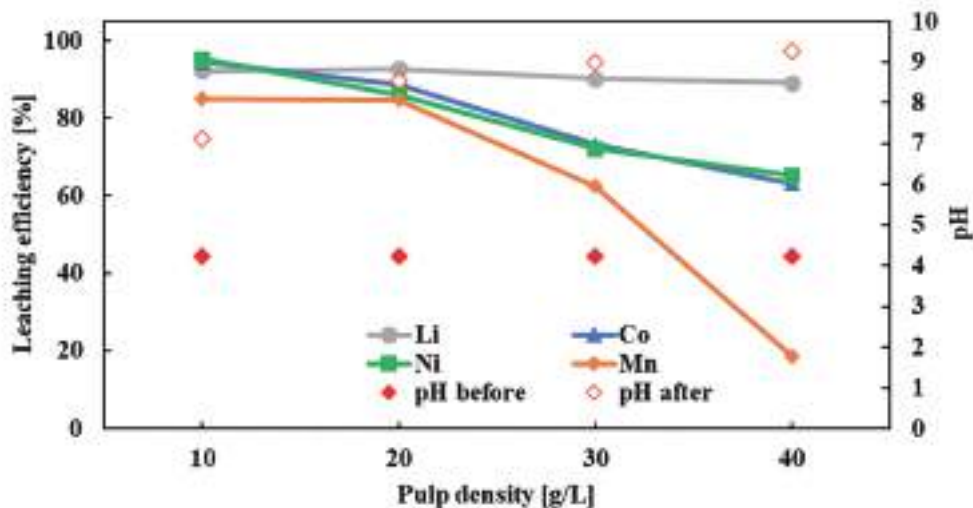


Figure3-15 Effect of pulp density on leaching efficiency and pH (200°C , 5 min, 2.0 mol/L, 0.1 mol/L (Citric acid))

Figure3-12 より、クエン酸 0.6 mol/L では、Pulp density を 10 ~ 40 g/L まで増加させたとき、Li の浸出率はいずれの場合でも 90% 以上を示した。Co、Ni、Mn の浸出率に関しては、Pulp density の増加に伴い徐々に低下したが、いずれの場合も 80% 以上を示した。一方で、浸出後 pH に関しては、Pulp density の増加に伴い増加したが、40 g/L でも 5 付近の値を示した。腐食防止に必要な pH は 6 以上と考えており、pH5 という値は腐食防止の pH には不十分と考えた。したがって、クエン酸濃度 0.6 mol/L では Pulp density の増加は難しいと考える。

Figure3-13 より、クエン酸濃度 0.4 mol/L では、Li の浸出率はいずれの場合でも 90% 以上を示した。Co、Ni、Mn の浸出率に関しては、Pulp density の増加に伴い低下したが、いずれの場合も 80% 以上を示した。浸出後 pH に関しては 10 ~ 30 g/L の時はいずれも pH は 6 を下回っていたが、40 g/L の時は pH6.69 を示し、有用性がある条件だと考える。

Figure3-14 より、クエン酸濃度 0.2 mol/L では、Pulp density が 10 g/L では各金属の浸出率は 90% 以上を示していたが、浸出後 pH に関して 6 を下回っていた。Pulp density が 20 ~ 30 g/L の場合、各金属の浸出率はともに 80% 以上を示し、浸出後 pH に関して 6 以上を示していた。Pulp density が 40 g/L の場合は、浸出後 pH に関しては 6 以上を示しているものの、Co、Ni、Mn の浸出率が 80% を下回るほど低下した。

Figure3-15 より、クエン酸濃度 0.1 mol/L では、Pulp density が 10 ~ 20 g/L の際は各金属の浸出率が 80% 以上を示した。また、浸出後 pH も 6 以上であった。Pulp density 30 ~ 40 g/L の時は、浸出後 pH は 6 以上であるが、金属の浸出率が大幅に低下した。

今後工業化に向けて Pulp density を増やす場合、20～30 g/L では、混合酸中のクエン酸濃度 0.2 mol/L が、40 g/L では、混合酸中のクエン酸濃度 0.4 mol/L が反応管腐食を抑制した各金属の高浸出を達成できる条件だと考える。一方で、連続装置にこの条件を適応させる場合には、サンプルが堆積しないような流量条件などを考えなければならない。

3.4 結言

本章では NCM 系 LIB 正極材料の工程不良破砕品を前処置した spent-NCM の連続浸出の実証および反応管の腐食に関する検討、工業化に向けた最適な条件の探索を目的として、金属の高浸出を達成したクエン酸と pH が中性付近で反応管の腐食を抑えた浸出を達成したグリシンを組み合わせた混合有機酸によって水熱浸出を行った。その結果を以下に示す。

回分反応装置を用いた最適条件の探索

流通装置を用いた連続水熱浸出に先駆け、回分反応装置で spent-NCM に対して混合有機酸を用いた水熱浸出の予備実験を行った。まず初めに、混合有機酸濃度を 0.4 mol/L として、混合酸中のクエン酸およびグリシンの濃度や Pulp density を変化させて浸出率及び浸出前後 pH の良好な条件を探索した。その結果、混合酸中のクエン酸濃度 0.12 mol/L、Pulp density 10 g/L の時に各金属の浸出率がおおよそ 80% 以上を示し、浸出後 pH も中性付近になった。しかし、各金属の浸出率が十分ではないと考え、混合有機酸の濃度を 1.0 mol/L に増加させて同様の実験を行った。その結果、混合酸中のクエン酸濃度 0.1 mol/L、Pulp density 7.5 および 10 g/L の時に各金属の浸出率が 90% 以上を示し、かつ浸出後 pH も中性付近を示した。したがって、連続実験を行う際の条件として、この 2 条件の有用性が示唆された。

連続水熱浸出

回分実験で求めた条件で、連続実験を行った。Pulp density 7.5 および 10 g/L で連続実験を行った結果、各金属の浸出率は違いがあまり見られなかった。一方で浸出後の pH に関しては、僅かだが 7.5 g/L に比べて 10 g/L の時の方がより中性付近の値を示し、反応管の腐食の抑制につながると考えた。したがって、混合有機酸濃度 1.0 mol/L、混合酸中のクエン酸濃度 0.1 mol/L、Pulp density 10 g/L といった条件が連続式実験においてより有意であると考えられる。また、既報のクエン酸およびグリシンの実験、Pulp density の異なった実験それぞれの場合の浸出液中の金属イオン濃度の分析結果の比較によって、反応管の腐食について調査した。まず初めに、混合有機酸を用いた時とクエン酸を用いた時の比較を行った。結果として、各金属の浸出率に関しては大きな違いは見られなかったが、Fe や Cr といった反応管由来の金属の溶出量（反応管の腐食）に関しては、混合有機酸を用いた時の方が抑えられるといったことが分かった。次に混合有機酸を用いた時とグリシンを用いた時の比較を行った。結果として混合有機酸を用いた時の方が、金属の浸出量は増加した。一方で反応管の腐食の程度に関しては、大きな違いはなかった。最後に混合有機酸を用いた Pulp density が 7.5 g/L と 10 g/L の比較を行った。結果として、各金属の浸出量に関しては大きな違いは見られなかったが、反応管の腐食に関しては 7.5 g/L の時に比べて、10 g/L の時の方が僅かだが抑制できることが分かった。

Pulp density を増加させた水熱浸出実験

工業化に向けたより実用的な条件の探索のために、反応温度 200℃、反応時間 5 min、混合有機酸濃度 2.0 mol/L として、Pulp density を増加して効率的な浸出が行えるか調査した。Pulp density の増加は酸に対するサンプル量の増加し、十分な浸出が行えるように混合有機酸濃度を 2.0 mol/L にして実験を行った。結果として、Pulp density 20～30 g/L では、混合酸中のクエン酸濃度 0.2 mol/L が、40 g/L では、混合酸中のクエン酸濃度 0.4 mol/L といった条件が反応管の腐食を抑えた各金属の高浸出を達成できる条件であることが示唆された。

以上より、spent-NCM の連続処理を達成した。今後は、Pulp density を増加した条件での連続式実験の実証が行うことができるならばより良いと考えられる。次章では混合有機酸の浸出性能を検討すべく、反応速度論解析を行い、クエン酸やグリシンを用いた時の速度論解析結果などと比較してどのような違いがあるかを調査した。

3.5 参考文献

1. Qingxin Zheng, Kensuke Shibazaki, Tetsufumi Ogawa, Atsushi Kishita, Yuya Hiraga and Masaru Watanabe, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 54, No. 6, pp.344-350, 2021
2. Qingxin Zheng, Kensuke Shibazaki, Tetsufumi Ogawa, Atsushi Kishita, Yuya Hiraga, Yuta Nakayasu, Masaru Watanabe, *React. Chem. Eng.*, 5, 2148 (2020)
3. Manis Kumar Jha, Anjan Kumari, Amrita Kumari Jha, Vinay Kumar, Jhumki Hait, Banshi Dhar Pandey, "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone", *Waste Management* 33, 2013, 1890-1897
4. Mengjun Chen, Rong Wang, Yaping Qi, Yunhui Han, Rui Wang, Junling Fu, Fansong Meng, Xiaoxia Yi, Jinfeng Huang, Jiancheng Shu, "Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine", *Journal of Power Sources* 482, 2021, 22894
5. Qingxin Zheng, Kensuke Shibazaki, Seiya Hirama, Yuta Iwatate, Atsushi Kishita, Yuya Hiraga Yuta Nakayasu, and Masaru Watanabe, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 3246-3257
6. 株式会社水本機械製作所 SUS304・SUS316 ステンレス鋼 <http://www.mizumoto-mm.co.jp/desc-part01/>
7. Kim, H.; Mitton, D. B.; Latanision, R. M., "Effect of pH and Temperature on Corrosion of Nickel-Base Alloys in High Temperature and Pressure Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 157, 5, C194. (2010)
8. M. Zerfaouia,b, H. Ouddac, B. Hammoutib, S. Kertitd, M. Benkaddourb, "Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids", *Progress in Organic Coatings* 510, 2004, 134-138
9. Li-Po He, Shu-Ying Sun, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu, *Waste Management* 64, 2017, 171-181

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

なし

4.2 著書、論文

(1) 著書

番号	発表者	所属	タイトル	書籍名、ページ番号	発表年
1	Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Akitoshi Nakajima, Masaru Watanabe	工学研究科	水熱クエン酸浸出プロセスにおける Mn 単離条件の探索	分離技術, No4, Vol.52, 194-200	2022

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Akitoshi Nakajima, Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Seiya Hirama, Masaru Watanabe	工学研究科	Metal recovery of LiCoO ₂ /LiNiO ₂ cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation	10.1021/acssuschemeng.2c04259	ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 38, 12852-12863	有	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	渡邊 賢、 鄭 慶新、 柴崎絢祐、 小川哲史、 木下 睦、 平賀佑也	工学研究科	流通装置を用いた使用済み LIB 正極材料のクエン酸による水熱浸出	化学工学会 第 53 回秋季大会	国内	2022 年 9 月 15 日

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Akitoshi Nakajima, Masaru Watanabe	工学研究科	Low/no-corrosion leaching of spent lithium-ion battery cathode materials by hydrothermal method using amino acid or mixed organic acids as the leachant	9th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation	Oral presentation	30-Jun-22
2	Akitoshi Nakajima, Qingxin Zheng, Tetsufumi Ogawa, Yuta Nakayasu, Masaru watanabe	工学研究科	Metal recovery of the leachate obtained from commercial cathode materials by hydrothermal leaching	9th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation	Poster presentation	June 27-30, 2022

4.4 受賞等

番号	発表者	所属	賞名	対象研究	授与機関	発表年月日
1	Qingxin Zheng, Kensuke Shibasaki, Tetsufumi Ogawa, Atsushi Kishita, Yuya Hiraga, Masaru Watanabe	工学研究科	Outstanding Paper Award of 2021 (The Journal of Chemical Engineering of Japan)	Application of hydrothermal leaching technology to spent LIB cathode materials with citric acid using batch-type device and flow system	The Society of Chemical Engineers, Japan	5-Apr-22

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

なし

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	脱炭素化社会に貢献する集積化パワーエレクトロニクス技術の確立			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	国際集積エレクトロニクス研究開発センター (CIES) 研究開発部門長・教授 高橋 良和			
3 連絡先 TEL / E-mail	内線 2271 / y-taka@cies.tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 29 年 9 月 25 日 ~ 令和 8 年 3 月 31 日 (8 年 6 か月)			
5 開発項目との関連 (該当部分に○を付す)	I	II ○	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	パワー集積デバイス	電力変換回路(パワー エレクトロニクス)	EV・産業ドライブ	データセンタ
7 研究組織	<p>東北大学 CIES・研究開発部門長・教授 高橋良和 内 2271・y-taka@cies.tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES センター長、 大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻・教授 遠藤哲郎 内 96-3410・tetsuo.endoh@cies.tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES・准教授 加藤修治 内 2271・s-katoh@cies.tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES・研究員 鈴木啓太 内 2271・k_suzuki@cies.tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES・研究員 高城直輝 内 2271・naoki.takagi.a3@tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES・研究員 高橋弘樹 内 2271・hiroki.takahashi.d5@tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学 CIES・特任教授(客員) 吉川和博 内 96-3406・kazuhiko.yoshikawa.b2@tohoku.ac.jp</p> <p>東北大学大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻 修士課程学生 4 名</p> <p>富士電機株式会社、(株) 日立 Astemo、(株) 本田技術研究所、タムラ製作所、デンカ、 日本軽金属、富士電機、日立製作所等</p>			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

2050 年カーボンニュートラルを目指し、電力の高効率化を実現するパワーエレクトロニクスの高度化が強く求められている。本研究では、輸送機器 (EV)、産業機器分野 (中小容量産業ドライブ)、デー

タセンタ用電源に注目し、最新の SiC パワーデバイスと GaN パワーデバイスを適用して、デバイスからモジュール、回路システム技術のシームレスな開発を進めることにより小型で高率的な集積化パワーエレクトロニクス技術を確立し脱炭素化社会実現に貢献する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

シリコンパワーデバイスから SiC パワーデバイスや GaN パワーデバイスに切り替えることで、発熱量を低減し、冷却システムに使用される材料の低減を目指すと共に、電源回路の高周波化を進めることで LC 等の受動素子の小型化を実現し、使用材料の低減を目指すものであり、レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センターの趣旨に合致し、「Ⅱ. レアメタルの使用量低減・代替材料開発」、「Ⅲ. レアメタル問題対応クリーンエネルギー関連デバイス・システムの開発」の成果に貢献するものである。

2.3 波及効果について

本研究テーマである、「低損失ハイブリッドパワー集積デバイスとモジュール化および高効率エネルギー変換に求められる低損失パワーエレクトロニクス技術の開発」の研究が進むことにより、電気エネルギーの有効活用、省エネ化が大きく進展し、世界が直面している地球温暖化の対策に必須の脱炭素化社会の実現に向けて大きく貢献するものと考えている。

2.4 産学連携について

本研究テーマの期間内に参画民間機関の拡充を図り、スペース活用をさらに進め、産学官共同研究推進に貢献する。

3 研究成果

3.1 文科省低損失ハイブリッドパワー集積デバイスとモジュール化および高効率エネルギー変換に求められる低損失パワーエレクトロニクス技術の開発（担当：高橋良和 他）

【緒言】

WBG デバイスの優れた性能を極限まで活かした回路システムを研究・開発することと、回路システムに最適な受動部品を適用することで、次世代インバータおよび電源の小型化、高性能化、高パワー密度化、高効率化の実現を目指している。

応用製品としては EV 用モータ駆動インバータ、中小産業用インバータ、データセンター用電源など小中容量電力を扱う広く社会で使われる製品群の開発を進める。

【成果】

1. EV 用インバータ

EV 用インバータの 4 倍の高出力密度化を狙い、①チップサイズ（従来パッケージの数分の 1）のパワーデバイス用のパッケージを開発して、定格電流 100A をスイッチング可能で、定格耐圧 1200V を有することを確認した。②前記パッケージを冷却するための両面冷却モジュールを試作した。

2. データセンタ用電源

データセンタ用電源は、従来、AC/DC + DC/DC の 2 段階変換であったが、AC/DC 直接変換とすること等で 4 倍の高出力密度化を狙っている。直接 AC/DC 変換方式のバラック電源を作成して、数ボルト数アンペアでは動作可能なことを確認した。また、DC/DC 変換に必要な高周波トランス用のコアを試作した。

【謝辞】

本研究は国際集積エレクトロニクス研究開発センター（CIES）にて受託した文部科学省「パワーエレクトロニクス革新的基盤技術創出プログラム」助成金番号 JPJ009777 の支援を受けて実施されたものです。

3.2 「GaN/Si ハイブリッドパワー集積回路を用いた次世代電装コンポーネント技術の確立」 (担当：高橋良和 共同研究先企業：(株) ケーヒン、富士電機 (株)、日本軽金属 (株)、デンカ (株))

【緒言】

- 1) カーボンニュートラルを目指し、再生可能エネルギーの拡大と連動した EV の伸長が望まれている、一方で、EV の航続距離を伸ばすためには電力消費を大幅に削減する必要がある。このため本研究・開発では Si デバイスや SiC デバイスと比較し、より高速で、低損失、高温動作が可能な GaN/Si デバイスを適用した車載 DC-DC コンバータの研究・開発を行う。これにより、車載 DC-DC コンバータの大幅な小型化、高効率化が可能となり、電力消費の大幅な削減航続距離の大幅な向上が達成できる。

【成果】

本研究テーマでは、高周波駆動が可能な GaN on Si 横型パワーデバイスを用いた DC-DC コンバータを、下記に示すような基盤研究を進めることにより産学が連携して開発した。

1. DC-DC コンバータの高周波駆動技術
横型 GaN/Si パワーデバイスを適用した DC-DC コンバータを試作し、2MHz の高周波スイッチングを行いながら、目標通り input 電圧 240V、output 電圧 12V に降圧することを確認した。
2. 低ノイズ化技術
高周波、大電流駆動時に発生するノイズのゲート回路への回り込みを抑えるための絶縁 IC 技術を開発し、240V/12V の高圧動作を実現した。
3. 大容量化技術
GaN/Si 横型パワーデバイスの大電流化を目的とした高放熱化技術である、プリント実装基板への銅放熱部の埋め込みと、高熱伝導率セラミック絶縁基板を新たに開発し、従来比 1/2 の低熱抵抗化を実現した。
4. 超小型 DC-DC コンバータの開発
上記 1 項から 3 項の基盤研究の成果を取り入れた超小型 DC-DC コンバータを設計・製作した。この DC-DC コンバータ試作により現在の市販の最小 DC-DC コンバータに対し、同じ電力容量で比較し、約 1/4 の小型化を達成した。

4 成果資料（代表的な成果）

4.1 特許関連

番号	出願者	出願番号	国内、外国、PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	東北大学	EP22207664.8	EP	2022/11/16	出願	パワー半導体素子及びパワー半導体モジュール	高橋良和 遠藤哲郎
2	東北大学	US17/991,995	US	2022/11/22	出願	パワー半導体素子及びパワー半導体モジュール	高橋良和 遠藤哲郎
3	東北大学		国内	予定	出願	パワー半導体モジュール	鈴木慧太 高橋良和 遠藤哲郎

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	高橋良和, 加藤修治, 遠藤哲郎	CIES	カーボンニュートラル社会に貢献するパワーエレクトロニクス技術		日本磁気学会「まぐね」 vol.17, No.3 (2022)	あり	2022

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	国外 国内	発表 年月日
1	高橋良和, 岩路善尚, 加藤修治, 遠藤哲郎	CIES, 茨城大, CIES, CIES	Integrated Power Electronics for Decarbonized Society	IPEC2022	国際	2022年 5月
2	高橋良和	CIES	グリーンエネルギー社会に貢献する集積化パワーエレクトロニクス技術	ネプコンジャパン 2022 秋展 セミナー	国内	2022年 8月
3	加藤修治	CIES	パワーエレクトロニクスから見た磁気デバイスの役割と期待	日本ボンド磁性材料協会 2022BM シンポジウム	国内	2022年 12月
4	高橋良和, 岩路善尚, 加藤修治, 遠藤哲郎	CIES, 茨城大, CIES, CIES	脱炭素社会実現に向けた集積化パワーエレクトロニクスの研究開発	OPEL シンポジウム 2022	国内	2022年 12月
5	高橋良和	CIES	脱炭素化とエネルギーマネージメントに貢献する集積化パワーエレクトロニクス技術	第9回パワエレフォーラム (最先端技術)	国内	2022年 2月
6	高橋良和	CIES	脱炭素社会実現に向けた集積化パワーエレクトロニクスの研究開発	8th CIES Technology Forum DAY 1 成果報告会	国内	2022年 3月
7	高橋良和	CIES	Integrated power electronics technology applying wide- bandgap devices	8th CIES Technology Forum DAY 2 国際シンポジウム	国際	2022年 3月

(2) 口頭発表、ポスター発表等

なし

4.4 受賞等

なし

4.5 その他（イベント出展、プレス発表等）

番号	発表者	所属	タイトル	発表媒体	形式	発表年 月日
1	高橋良和	CIES	ネプコンジャパン秋 特別講演 次世代パワエレへ材料進化 高電圧・高耐熱化 に向け開発加速	電子デバイス産 業新聞への掲載	新聞記事	2022年 10月

レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター成果報告書 (令和4年度)

1. プロジェクト名称ならびに研究組織

1 プロジェクトの名称	スピントロニクス素子の高信頼性及び集積性・省電力性の向上と、スピントロニクス不揮発集積回路による飛躍的低消費電力化の実現			
2 研究代表者 所属部局・ 専攻・職名 氏名	国際集積エレクトロニクス研究開発センター (CIES)・センター長 大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻・教授 遠藤 哲郎			
3 連絡先 TEL / E-mail	内 96-3410 / tetsuo.endoh.b8@tohoku.ac.jp			
4 研究期間	平成 30 年 4 月 1 日 ~ 令和 4 年 3 月 31 日 (4 年)			
5 開発項目との関連 (該当部分に ○を付す)	I	II ○	III ○	IV
	一次資源の確保	使用量低減・代替 材料開発	デバイス・ システム開発	未回収レアメタル 再生
6 キーワード	スピントロニクス	不揮発メモリ	低消費電力集積回路	輸送システム
7 研究組織	東北大学 CIES・センター長、 大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻・教授 遠藤哲郎 内 96-3410・tetsuo.endoh.b8@tohoku.ac.jp 東北大学 CIES、教授 池田正二 内 96-3410・shoji.ikeda.a6@tohoku.ac.jp 東北大学 CIES、教授 齋藤好昭 内 96-2271・yoshiaki.saito.d7@tohoku.ac.jp 東京エレクトロン、日新イオン機器、フジキン、田中貴金属工業			

2. 研究概要

2.1 研究テーマ概要

IoT用エッジコンピューティングをより低電力で実現するために、書き換え耐性に優れたスピントロニクス素子を開発する。スピン注入磁化反転型磁気抵抗メモリやスピン軌道トルクを用いた高速高信頼メモリ用スピントロニクス素子の研究開発を、これまでに蓄積している知見や技術を活用し実施する。革新的な材料の導入や磁化反転方式の適用を検討し、超高集積性能・超低消費電力性能・耐環境性能を達成するための基盤技術を構築する。

2.2 本センターの趣旨に合致する点について

スピントロニクス技術活用による待機電力ゼロにより、極限的な電力消費低減を可能とし、革新的低消費エネルギーIoTシステムと飛躍的な高エネルギー変換技術が、社会のさまざまな機器に搭載されることを目指す。材料・デバイス開発を行い、レアメタル材料削減、超低消費電力デバイスの構築を行う。これらは、レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センターの趣旨に合致し、「II. レアメタルの使用量低減・代替材料開発」、「III. レアメタル問題対応クリーンエネルギー関連デバイス・システムの開発」の成果に貢献するものである。

2.3 波及効果について

スピントロニクス素子の不揮発性機能を最大限に活かすことにより、不揮発マイコンにおける低消費電力化、低消費電力回路、集積回路など、知的認識判断を可能にする LSI を実現する回路・アーキテクチャまで、様々な分野への波及効果が期待できる。

2.4 産学連携について

本研究テーマの期間内に参画民間機関の拡充を図り、スペース活用をさらに進め、産学官共同研究推進に貢献する。

3 結果成果

3.1 「スピン軌道トルクを用いた MRAM 素子の高信頼性及び集積性・省電力性の向上の実現」 (担当：齋藤好昭、池田正二、遠藤哲郎 共同研究先企業：田中貴金属工業、LSI 関連企業等を想定)

【緒言】

IoT 用エッジコンピューティングの低消費電力化、及び、知的認識判断を可能とする LSI を実現するために、スピントロニクスを活用した不揮発集積回路の実現が強く求められている。本研究では、垂直磁化磁気トンネル接合 (P-MTJ) 技術や重金属層/強磁性層スピン軌道トルク (SOT) 技術をコア技術として、材料・デバイスの研究開発を行い、高信頼性・低消費電力技術を開発し、希少材料使用量削減と、超低消費電力デバイス・超低消費電力電子部品・システムの構築を目指す。

より具体的には、重金属上の垂直磁気異方性 MTJ 技術の創出、高効率スピン生成重金属材料の開発、外部磁場ゼロでの高効率スピン反転の実現、高信頼性の実証 (400°C耐熱, 書き換え回数 10^{16}) などを目指す。

【成果】

研究概要

近年、スピン軌道トルク (SOT) MRAM を目指した研究開発が活発化している。SOT を用いた素子は、スピン軌道相互作用が大きい重金属材料と自発磁化を有する強磁性材料の 2 層膜を基本構造として有している。重金属と強磁性体の組み合わせは多数存在するが、①強磁性層として垂直磁気異方性を有する膜が MRAM で主流となっていること、②結晶成長の相性、③垂直磁気異方性を有する強磁性膜の SOT 反転ではダンピング定数 α の依存性が低いことの 3 つを考慮すると、Pt/Co 系および W/CoFeB 系の 2 つの系が有力候補となる。

また、重金属の比抵抗を増大させると、重金属材料のスピン生成効率であるスピンホール角 $\theta_{SH} = J_s/J_c$ (J_s : スピン流 J_c : 書き込み電流) が、外因性のメカニズム (side jump mechanism) および内因性メカニズムによるスピンホール効果 (intrinsic SHE) により増大することが知られており、 $|\theta_{SH}| \sim \sigma_{SH} \rho_{xx}$ の関係が実験でも確認されている。ここで、 σ_{SH} はスピン伝導度、 ρ_{xx} は比抵抗である。

しかし、LSI への応用を考慮すると配線の比抵抗 ρ_{xx} の増大は、①消費電力の増大、②読出し・書き込みスピードの遅延、③大きな電圧降下をもたらすため好ましくない。したがって、比抵抗 ρ_{xx} を増大させずに $|\theta_{SH}|$ を増大させる、つまり、 σ_{SH} を増大させる材料を探索することが重要となる。

R4 年度は、R3 年度の提案した Synthetic 反強磁性構造 (図 1)^{1, 2)} による $|\theta_{SH}|$ 、 σ_{SH} のさらなる増大を目指し、反強磁性結合の強度 ($|J_{ex}|$) と θ_{SH} 、 σ_{SH} の大きさとの相関を調べた³⁾。Synthetic 反強磁性構造は、漏れ磁場が無い点、外部磁場に

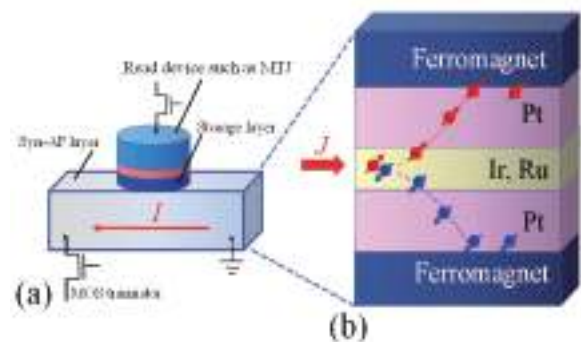


図 1 (a) Schematic diagram for memory cell of spin-orbit torque (SOT) - random-access memory (MRAM) with metal-oxide-semiconductor (MOS) transistors and synthetic antiferromagnetic (AFM) layer we have proposed. (b) Proposed synthetic AFM layer structure with Pt/NS/Pt nonmagnetic spacer layer (NS = Ir, Ru).

対する感受性が低い点、強磁性体よりも高速スイッチングが可能な点からも最近注目されており（「反強磁スピントロニクス」）、その観点からも大変興味深い。

成膜は、2018年度にレアメタル総合棟に立ち上げた超高真空スパッタ装置を用いて行った。図2 (a)、図2 (b) に示したように、Ir 膜厚を固定 ($t_{Ir} = 0.5 \text{ nm}$) して Pt 膜厚を振った ($t_{Pt} = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 \text{ nm}$) 試料 (Sample A)、および、Pt 膜厚を固定 ($t_{Pt} = 0.6 \text{ nm}$) して Ir 膜厚を振った ($t_{Ir} = 0.5, 0.52, 0.56, 0.58, 0.6 \text{ nm}$) Co/Pt/Ir/Pt/Co 積層薄膜 (Sample B) を作製した。これら積層膜の構造、磁気特性を調べるとともに、それらを図2 (c)、図2 (d) に示したホールバー形状に微細加工し、異常ホール効果などの電気特性を評価した。スピン Hall 角 θ_{SH} の評価は、反転磁場の電流によるシフト法^{2,3)}を用いて行った。

図3 (a)、図3 (b) に異常ホール抵抗 (R_{xy}) の磁場依存性を示す。 $R_{xy} = 4\pi (R_S^{top} M_S^{top} + R_S^{bot} M_S^{bot})$ と記述できる。ここで、 R_S^{top} , R_S^{bot} は上下の Co 層の異常 Hall 係数、 M_S^{top} , M_S^{bot} は上下の Co 層の z 軸方向の磁化である。図3 (a)、図3 (b) より、Co/Pt/Ir/Pt/Co 積層薄膜は垂直磁気異方性を有するとともに、作製した全ての試料でゼロ磁場で上下の Co 層の z 軸方向の磁化は、ほぼキャンセルされており、上下の Co 層は反強磁性結合していることがわかる。また、反転磁場 H_{exch} は t_{Pt} , t_{Ir} の増大とともに減少している。 $|J_{ex}| = M_S t H_{exch}$ の関係式より求めた $|J_{ex}|$ の t_{Pt} , t_{Ir} 依存性を図3 (c)、図3 (d) に示す。反強磁性結合強度 $|J_{ex}|$ は t_{Pt} , t_{Ir} の増大とともに減少していることがわかった。図3 (c)、図3 (d) には VSM で評価した $|J_{ex}|$ の結果もあわせてプロットしている。図3 (c)、図3 (d) より、VSM と異常 Hall 効果の測定結果は consistent であることが分かる。

以上に示したように、 t_{Pt} , t_{Ir} を変えることにより、 $|J_{ex}|$ の大きさが異なる様々な Co/Pt/Ir/Pt/Co Synthetic 反強磁性膜を作製することに成功した。次に、反転磁場の電流によるシフト法^{2,3)}を用いて評価したスピン Hall 角 θ_{SH} の結果を示す。図4 (a) – 図4 (c), 図4 (d) – 図4 (f) にそれぞれ、 t_{Pt} , t_{Ir} を変化させたときの典型的な外部磁場 (H_{ex}) の角度 (ϕ) 依存性を示す。図4 (a) – 図4 (c), 図4 (d) –

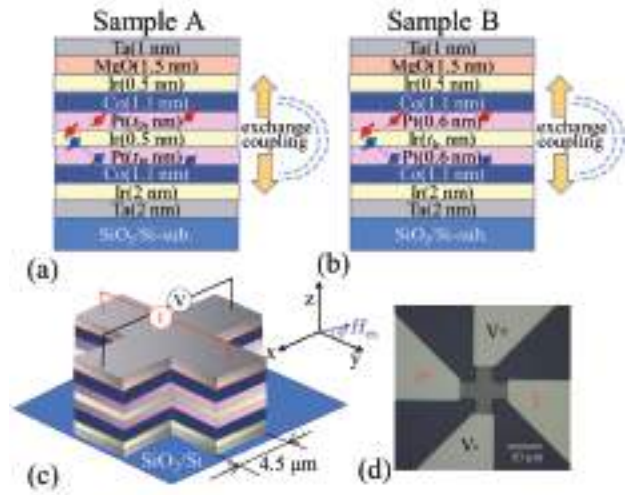


図2 Schematic of prepared film structure for samples (a) changing Pt thickness (Sample A) and (b) changing Pt thickness in Pt/Ir/Pt spacer layer of the synthetic antiferromagnetic (AF) system. (c) Typical device image and (d) typical device photo and measurement configuration of the Hall bar used in the measurements.

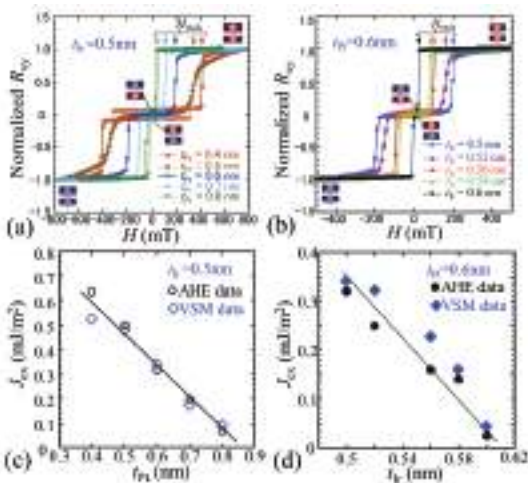


図3 AHE curves when sweeping an external field along z direction for (a) Samples A, (b) Samples B. Magnitude of interlayer exchange coupling estimated by AHE data and VSM data as a function of (c) Pt thickness and (d) Ir thickness.

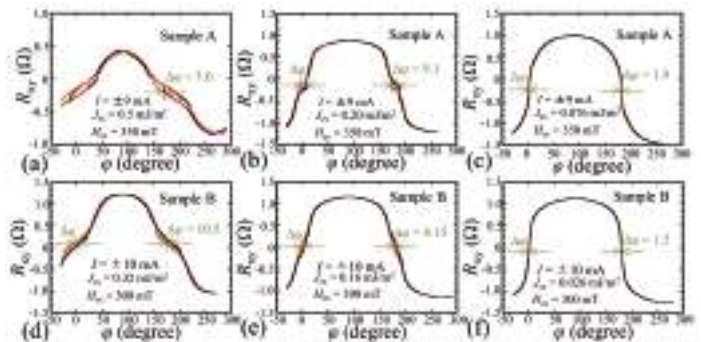


図4 Typical anomalous Hall curves measured when rotating an external magnetic field of 350 mT in yz-plane with current $I = \pm 9 \text{ mA}$ for Sample A with (a) interlayer exchange coupling strength (J_{ex}) of 0.5 mJ/m^2 , (b) $J_{ex} = 0.2 \text{ mJ/m}^2$, and (c) $J_{ex} = 0.07 \text{ mJ/m}^2$, and those when rotating an external magnetic field of 300 mT in yz-plane with current $I = \pm 10 \text{ mA}$ for Sample B with (d) J_{ex} of 0.32 mJ/m^2 , (e) $J_{ex} = 0.16 \text{ mJ/m}^2$, and (f) $J_{ex} = 0.026 \text{ mJ/m}^2$.

図4(f)は、SOTの電流を $I = \pm 9\text{mA}$ (Sample A), $\pm 10\text{mA}$ (Sample B) 流しながら R_{xy} を測定した結果を示している。外部磁場 H_{ex} は一定で、 φ は図2(c)の yz 面内で $-30 \leq \varphi \leq 280$ 度の間を回転した。図4では、 $+I$ 方向に流した時の角度依存性を黒色で、 $-I$ 方向に流した時の角度依存性を赤色でプロットしている。図4(a)–図4(c)に示したように、 t_{Pt} 依存性(Sample A)では、 $|J_{ex}| = 0.20\text{mJ/m}^2$ の時のゼロ磁場での電流による $\pm I$ の角度のシフト($\Delta\varphi$)が $|J_{ex}| = 0.50\text{mJ/m}^2, 0.076\text{mJ/m}^2$ の時の $\Delta\varphi$ より大きいことが分かる。また、図4(d)–図4(f)に示したように、 t_{Ir} 依存性(Sample B)では、 $|J_{ex}|$ の増大とともに $\Delta\varphi$ が増大していることがわかる。

これら結果より、SOTによる有効磁場 $H_{eff} = H_{ex} \Delta\varphi$ を求め、SOTによる有効磁場の効率 $\chi = H_{eff}/J$ の外部磁場 H_{ex} 依存性(J は電流密度)をプロットした結果を図5に示す³⁾。図5(a)はSample A(t_{Pt} 依存性)の、図5(b)はSample B(t_{Ir} 依存性)の結果である。Synthetic反強磁性膜の χ は最大値を取り、外部磁場を強くし上下のCoのモーメントが平行になると、 $\chi = 0$ に近づく。上下のCoのモーメントが反平行の場合は、スピンHall効果によって生じたスピンは上下のCo層にスピン吸収され反強磁性結合した上下のCo膜はSOTの電流でそれぞれ反転の方向を助ける方向に力を受けるため $\Delta\varphi$ が増大すると考えられる。しかし、強い外部磁場でモーメントが平行にそろった上下のCo膜の場合は、SOTの電流でそれぞれ反転の方向と反対方向に力を受けるため反転しづらくなり、電流による角度 φ のシフト($\Delta\varphi$)が生じないことを意味していると考えられる。

スピンホール角は、以下の式を用いて見積もることができる。^{2,3)}

$$\theta_{SH} \sim \xi_{DL} = \frac{8\chi e\mu_0 M_s t}{h \cos(\beta)} \quad (1)$$

ここで、 h はPlanck定数、 μ_0 は真空中の透過率、 e は電子の電荷量、 M_s, t はCoの飽和磁化、膜厚である。ここで、 $t = 1.1\text{nm}$ とし、 $\cos(\beta)$ はCo膜の磁区の内部のモーメントが外部磁場で完全にそろっていると仮定して $\cos(\beta) = 1$ とした^{2,3)}。一方、本測定方法では、強磁性単層膜の場合、Co膜の磁区の内部のモーメントが外部磁場で完全にそろう $H_{ex} \sim 500\text{mT}$ あたりで χ は飽和する。したがって、図5に示す χ の最大値から以下の式を用いてスピンホール角を見積もるが、外部磁場 H_{ex} の位置が $H_{ex} < 500\text{mT}$ で χ が最大値を取る場合、スピンホール角は小さ目に見積もってしまっていると考えられる。

(1)式を用いて求めたスピンHall角 θ_{SH} の反強磁性結合の強度($|J_{ex}|$)依存性を図6に示す。図6(a)はSample A(t_{Pt} 依存性)の、図6(b)はSample B(t_{Ir} 依存性)の結果である。図6(a)は、 $t_{Pt} = 0.6\text{nm}$ と $t_{Pt} = 0.7\text{nm}$ 間に θ_{SH} は最大値を持つことを示している。一方、図6(b)は t_{Ir} の減少($|J_{ex}|$ の増大)とともに θ_{SH} が増大することを示している。スペーサ層のPt/Ir/Pt層の元素は、スピンHall角が比較的大きなPt材料($\theta_{SH} = 6 \sim 10\%$)と、スピンHall角が $\theta_{SH} \sim 2\%$ と小さいIr材料から構成されている。Pt膜厚依存性でSynthetic反強磁性膜の θ_{SH} が最大値を持つという図6(a)の結果は、スピンHall角が比較的大きなPt材料の膜厚を増加させることによるSynthetic反強磁性膜の θ_{SH} の増大と、Pt材料の膜厚を増加させることによる $|J_{ex}|$ の減少によるSynthetic反強磁性膜の θ_{SH} の減少の2律背反から生じていることを意味していると思われる。一方、図6(b)はIr材料の θ_{SH} が小さいこと、 t_{Ir} を変化させた厚さが 0.1nm 以下と小さいことから、Ir材料自体を薄膜化したことによるSynthetic反強磁性膜の θ_{SH} の減少効果は小さく、Synthetic反強磁性膜の θ_{SH} の $|J_{ex}|$ 依存性をすなおに反映していると考えられる。以上示したように、Synthetic反強磁性膜の θ_{SH} は、少なくとも $|J_{ex}|$ が 0.35mJ/m^2 以下の範囲では、

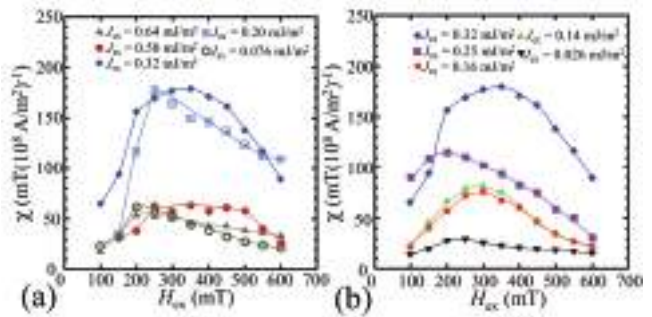


図5 Efficiency of spin torque as a function of the H_{ex} for (h) Sample A and (i) Sample B with various $|J_{ex}|$.

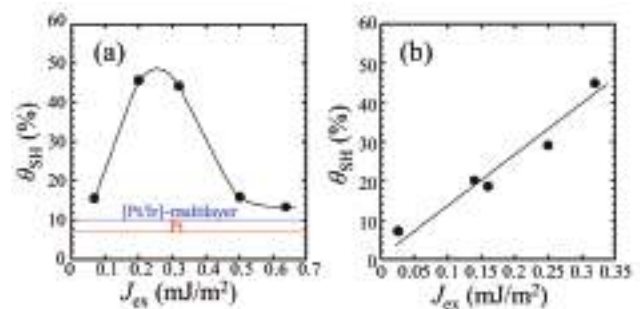


図6 Estimated damping-like SOT efficiency (θ_{SH}) for (a) Sample A and (b) Sample B as a function of $|J_{ex}|$. Observed θ_{SH} values of Pt (7.2nm) HM and [Pt/Ir]-multilayer (7.2nm) HM using the same measurement method (Ref. 2) were also plotted in (a).

$|J_{\text{ex}}|$ の増大とともに Synthetic 反強磁性膜の θ_{SH} は直線的に増大することが分かった。Landau-Lifshitz Gilbert equation (LLG) ベースのモデル計算⁴⁾でも、 $|J_{\text{ex}}|$ の増大とともに Synthetic 反強磁性膜の θ_{SH} の直線的な増大が予想されている。今回得られた実験結果は、定性的には LLG の結果と consistent な結果となっている。しかし、定量的な増大の程度は LLG の結果では説明できず、更なる研究の努力が必要である。

図 6 に示したように、今回得られた θ_{SH} の最大値は $\theta_{\text{SH}} = 45.8\%$ ($\sigma_{\text{SH}} = 1.12 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) であった。SOT-MRAM は高速動作が可能のため、SRAM を代替することにより、メモリを不揮発化することによる低消費電力化が応用の目的とされている。今回得られた $\theta_{\text{SH}} = 45.8\%$ ($\sigma_{\text{SH}} = 1.12 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) は、半導体 IRDS ロードマップに記載されている MRAM のフィーチャサイズ (38nm)、書込みスピード (1 nsec)、重金属配線の厚さ 10nm を仮定すると、SRAM の書込みの動的パワーの値 (37.5 fJ) に近いエネルギーで SOT-MRAM が書き込める可能性があることを意味している。したがって、Co/Pt/NS/Pt/Co synthetic 反強磁性多層膜は、将来の高速・低消費電力 SOT-MRAM のための有望技術であると考えられる。

【謝辞】

本研究は国際集積エレクトロニクス研究開発センター (CIES) コンソーシアム、CIES にて受託した X-NICS プロジェクトである「次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業」領域代表 遠藤哲郎 プロジェクト番号 JPJ011438、および、科学研究費補助金基盤研究 (A) 「高効率スピン軌道トルク電圧制御デバイス創製を目指したナノ構造エンジニアリング」代表 齊藤好昭 プロジェクト番号 19H008440、科学研究費基金挑戦的研究 (開拓) [反強磁性体材料を基軸とした超高密不揮発メモリデバイスの開拓] 代表 齊藤好昭 プロジェクト番号 21K18189 の支援の下で行われました。また、本研究の一部は、経済産業省と文部科学省の支援を受けて設立された東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター (RaMGI) で実施されたものである。

【参考文献】

- 1) Y. Saito, N. Tezuka, S. Ikeda, and T. Endoh, Phys. Rev. B **104**, 064439-1/11 (2021).
- 2) Y. Saito, S. Ikeda, and T. Endoh, Phys. Rev. B **105**, 054421-1/11 (2022).
- 3) Y. Saito, S. Ikeda and T. Endoh, Appl. Phys. Exp. **16**, 013002-1/6 (2023).
- 4) Y. Ishikuro, M. Kawaguchi, T. Taniguchi, and M. Hayashi, Phys. Rev. B **101**, 014404 (2020).

4 成果資料 (代表的な成果)

4.1 特許関連

番号	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	東北大学	P20210028	PCT	2022 年 6 月 15 日	出願	磁性積層膜	齋藤好昭、 池田正二、 遠藤哲郎

他 5 件

4.2 著書、論文

(1) 著書

なし

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	DOI	発表誌名、 ページ番号	査読	発表年
1	Y. Saito, S. Ikeda, and T. Endoh	東北大 (CIES、 工学研究 科)	Correlation between magnitude of interlayer exchange coupling and charge-to-spin conversion efficiency in synthetic antiferromagnetic system		Appl. Phys. Exp. 16, 013002-1/6 [DOI] 10.35848/1882- 0786/acb311	有	2023

4.3 招待講演、口頭発表、ポスター発表等

(1) 招待講演等

なし

(2) 口頭発表、ポスター発表等

番号	発表者	所属	タイトル	発表学会名称等	形式	発表年月日
1	斉藤好昭、 池田正二、 遠藤哲郎	東北大 (CIES、 工学研究科)	Synthetic AF 構造を用 いた Spin-orbit torque 効率の増大	第 46 回日本磁気 学会学術講演会	Oral	2022 年 9 月 8 日
2	T. V. A. Nguyen, S. Dutta Gupta, Y. Saito, S. Fukami, D. Vu, H. Naganuma, S. Ikeda, T. Endoh, Y. Endo	東北大 (CSIS、 CSRN、CIES、 RIEC、工学研 究科)	Preparation and spin-orbit torque measurement of RuO ₂ /Co-Fe-B bilayers	2022 年 第 69 回 応用物理学会春 季学術講演会	Oral (ハイブ リッド開催)	2022 年 9 月 22 日
3	Y. Saito, S. Ikeda, and T. Endoh	東北大 (工学 研究科、CIES)	Enhancement of current to spin current conversion efficiency in synthetic antiferromagnetic layer system	2022 MMM Conference	Oral (Hybrid)	2022 年 11 月 4 日
4	T. V. A. Nguyen, S. DuttaGupta, Y. Saito, S. Fukami, D. Vu, H. Naganuma, S. Ikeda, T. Endoh, Y. Endo	東北大 (CSIS、 CSRN、CIES、 RIEC、工学研 究科)	Spin-orbit torque in RuO ₂ /Co-Fe-B bilayer	2022 MMM Conference	Oral (Hybrid)	2022 年 11 月 4 日

他 1 件

4.4 受賞等

なし

4.5 その他 (イベント出展、プレス発表等)

なし

プロジェクト別成果資料表

令和4年度	特許	著書	論文		招待講演等	口頭発表 ポスター発表等	受賞等	イベント出展 プレス発表等	計
				(内査読有)					
桐島PJ	0	1	7	7	1	5	0	10	31
成島PJ	0	4	18	18	5	18	3	1	67
富重PJ	非公開	0	6	6	4	8	0	1	25
杉本PJ	4	0	20	19	11	46	3	6	109
貝沼PJ	0	0	27	25	3	29	1	1	86
小川PJ	3	0	48	48	9	28	12	0	148
齊藤PJ	0	0	6	6	1	3	1	0	17
中村PJ	0	0	1	1	2	6	3	0	13
吉田PJ	2	4	13	13	6	19	10	1	68
安藤PJ	0	0	8	8	6	13	2	0	37
小林PJ	0	0	0	0	0	3	0	0	3
久田PJ	0	0	1	0	0	0	0	0	1
李PJ	0	0	3	3	0	6	1	0	13
渡邊PJ	0	1	1	1	1	2	1	0	7
高橋PJ (低損失)	3	0	1	1	7	0	0	1	13
遠藤PJ (スピン)	6	0	1	1	0	5	0	0	13
計	18	10	161	157	56	191	37	21	651

