

翠巒





「被災した海岸林を見るテレビ塔」
源栄正人 撮影

もくじ

巻頭言

工学における人材育成 東北大学大学院工学研究科長・工学部長 金井 浩	1
平成25年度「青葉工学振興会賞」「青葉工学研究奨励賞」授賞報告	2
第7回青葉工学振興会賞 磁気ノズルヘリコンプラズマ中の荷電粒子挙動解明と無電極電気推進機の開発 東北大学大学院工学研究科 准教授 高橋 和貴	3
第19回青葉工学研究奨励賞 ナノ電気化学顕微鏡の創成 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 助教 高橋 康史	4
酸素反応駆動による自己発電式糖度センサの開発 東北大学大学院工学研究科 助教 三宅 丈雄	5
研究プロフィール 原子力プラントの保全研究 ～原子力発電をより安全に使うために～ 東北大学大学院工学研究科 教授 渡邊 豊	6
量子化学に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発と 「化学反応を積極的に活用した機械工学分野」の開拓 東北大学大学院工学研究科 教授 久保 百司	9
環境中テキストの自動認識を目指して 東北大学大学院工学研究科 教授 大町 真一郎	14
大きさと形が揃った機能性微粒子の合成 - 粒子形態と組成を微細制御できるウェットプロセスの開発 - 東北大学院工学研究科 教授 今野 幹男	18
機能性単分散球形粒子の作製と応用 東北大学大学院工学研究科 教授 川崎 亮	22
鉄筋コンクリート造建築物の耐震性能評価 - 地震に強い都市・建築を目指して - 東北大学大学院工学研究科 教授 前田 匡樹	26
マグネシウム・ソレイユプロジェクト 東北大学未来科学技術共同研究センター 名誉教授 小濱 泰昭	30

ビッグデータから知をつむぐ自然言語処理	東北大学大学院情報科学研究科 教授 乾 健太郎	35
高効率電極触媒の開発に向けて		
- 表面科学からのアプローチ -	東北大学大学院環境科学研究科 教授 和田山 智正	38
平成24年度 財団法人青葉工学振興会 事業報告		42
編集後記	常務理事 東北大学大学院工学研究科 教授 猪股 宏	

題字の 翠巒(すいらん)とは「みどりの山」又は「みどりの連山」のことであるが
代わって青葉山の意に用いたものである。なお、武山斌郎元青葉工学振興会理事長の揮毫によります。



巻頭言

「工学における人材育成」

東北大学 大学院工学研究科長 金井 浩
工学部長

我が国の財政・経済状況の悪化以来、産業界から国立大学に対し人材育成面での改革の要求が一層強くなって来ました。日本独特の「専門性の高い知識の修得」と「卒業論文・修士論文執筆」は何も論評されませんが、「グローバル人材・イノベーション人材を育成せよ」と要求されています。しかし、元来グローバル人材・イノベーション人材とは何か、その定義の共通認識はまだ確立していませんし、いかなる教育を施せばグローバル人材・イノベーション人材を育成できるのか、教科書もない難しい課題です。しかも、グローバルやイノベーションに最も関係深いのは本学にある工学部の中でも工学部であり、また工学部の学生数は一学年約八百人で全学部の三〇%を占めています。アクティブ・ラーニングという議論ベースの少人数教育が効果的という報告はありますが、これは教員への負担も大きく、現状では学部四年以降の配属研究室にお願いすることになります。

このような状況で「工学における人材育成」に関し先生方が合意されるのは「**タフな学生、前向きな学生の育成**」と「**専門科目の深い修得**」です。最近の学生は、打たれ弱い、科学に興味がないと聞きます。それは国が豊かになり止むを得ないことです。私どもの世代は戦後の奇跡的経済復興を感じながら育ちました。新しく登場した文具や研究ツールを日々手にし、経済発展を肌で直接感じた極めて幸せな世代です。若いときには「幸いにして」校舎は木造でパソコンや携帯電話・ゲーム機器もありませんでした。一方、平成生まれの現在二十代の若者は豊さの中で育ちましたから、タフである必要性を経験することも少なく、また社会の近代化につれ近所の空き地や林も減り自然の驚異に強い興味をもつ機会も少なかったと想像できます。

では、まず「**タフな学生、前向きな学生の育成**」には、大学はどうすれば良いでしょうか。①「**必死に勉強させる**」ことと②「**的確な動機付け**」であると思います。①は米国の大学並みに自律的に勉強させることです。「昔の大学の講義は漫談が多く放っておかれた」とおっしゃる年配の方もいるでしょう。しかし、前記のようにその時代とは状況が異なります。タフさの訓練・育成を二〇歳前後から始める訳ですから、過度な手取り足取りでなく、勉強を通じて険しい壁に挑戦させることでしよう。ただし失敗してもまた挑戦できる敗者復活の道・急がない道も用意しておき、②の動機付けと併せ、徹底して考えさせ、大学時代にタフな脳を作ることです。

次に「**専門科目の深い修得**」ですが、工学に必要な不可欠な数学・物理・化学を基礎においた専門科目はすべて「**積み上げ型科目**」と言えます。これらの学修の到達点は、単なる知識の集積ではなく、**専門科目を体系的に理解し、得られた知識を活用可能な形で修得すること**にあります。最近では小型の電子辞書で

あつても辞書や専門書など数十冊を丸ごと記憶できますが、記憶してある言葉の意味をキーワードで検索するだけでは新しい創造はできません。一方、人間は大量のデータの正確な記憶は不得意ですが、体系的な専門知識を活用可能な形で理解・記憶し、懸命に考えることによって、不思議なことに創造までできます。人間の活動の中でこの創造（日頃の工夫や企画等も含む）こそが最も魅力的な行為ですが、そのため工学に関しては、「**専門科目の体系的で活用可能な形の理解**」が必要条件となると思います。脳の中でこれらの記憶や理解、さらに創造がどういう形で実現されているかは解明されていませんが、繰り返し記憶する訓練を行い、さらに体系的に理解することは、脳に千億個ある神経細胞を接続する神経線維によるネットワーク（思考回路網）を新たに形成する地道な作業であることは間違いないと思います。大学の四〜六年間の専門課程で学ぶことの意義は、結局、学習の反復と体系的理解によって、**自分なりの脳を創り上げること**と言えます。一夜漬けだけで試験に臨んでも、そうした脳が形成できないでしょう。また、本を読んで得られる知識の獲得は卒業後でもできるでしょうが、工学の専門科目の修得の意義は、卒業後に経験するであろう様々な新しい知識を理解し系統的に脳に取り込み、さらに活用する道具を自分なりに頭の中に作ることだと思います。

この地道な学習のため強い意思・気魄が必要ですし、そのため前記②の「**的確な動機付け**」が須要となります。そして教員は「この科目は重要だ」と学生に伝えるよりも、自らの超一流の研究やそれに向かう姿勢を見せることで、積上げ科目の延長上にある**本物の科学**を若い人の憧れにすることが重要だと思います。これが**本学の研究第一主義**に基づく学術の大きな目的の一つと言えます。

研究者・技術者が辛いときに頑張り得る拠り所は、「**試行錯誤の末の達成感**」と「**自然の真理探究における感動**」です。これが科学への憧れです。そのため次代を担う若者に「**本物の研究を見せる**」という動機付けと「**懸命に考え抜いた後に成功を経験させる**」という観点から大学の責任は重い訳です。国も産業界も厳しい状況にあります。日々、教員にできることは、「**努力の末に得られる幸運**」と「**独自の秘術**」を信じ、日々試行錯誤を行う謙虚で地道な努力であり、それらが次世代を託す若者各々にも「**深い感動**」と「**動機付け**」を与え、彼らの涵養にも必ず結び付くと信じております。

今後、若者が多くの失敗を克服するために積み重ねた努力によって自身に潜在する多様な能力を見出し、「**地球と人類の持続可能性に関わる問題**」という社会が抱える課題解決に挑戦する気概と力量を育み、最終的に彼らが自らの生き方に誇りを持つよう期待しております。そのため今後も皆様のご支援とご鞭撻をどうぞよろしくお願い致します。

平成25年度 「青葉工学振興会賞」 「青葉工学研究奨励賞」 授賞報告

本財団では、その設立目的である工学の振興に必要な研究教育助成を通じて、地域社会及び産業の向上発展に寄与するため、宮城県内の工学系を有する大学等に所属する研究者等で、工学又は工業技術の分野において優れた研究業績をあげた者を顕彰しています。

平成25年度は、宮城県内各大学から、「第7回青葉工学振興会賞」に14件、「第19回青葉工学研究奨励賞」には17件の応募があり、審査委員会による第1次及び第2次の慎重なる審査により、第7回青葉工学振興会賞

の受賞候補者1名、第19回青葉工学研究奨励賞の受賞候補者2名を選出致しました。そして、11月27日(水)開催の青葉工学振興会評議員会において、審査委員会の原案の通り受賞者を決定致しました。

授賞式は、平成25年12月6日(金)ホテルモントレ仙台において、受賞者のほか役員、審査委員、推薦教授の臨席のもとに執り行われました。

なお、受賞者の研究業績は次に掲載しました。



第7回青葉工学会賞



磁気ノズルヘリコンプラズマ中の荷電粒子挙動解明 と無電極電気推進機の開発

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
准教授 高橋 和貴

近年の宇宙開発の国際的競争化および産業化に伴い、宇宙空間における人口衛星や惑星探査機の主推進エンジンとして期待される電気推進機の研究開発の重要性が高まっている。電気推進機は、人工衛星や探査機に搭載したソーラーパネルで獲得した電力を用いて、地上から打ち上げた燃料をプラズマ化・加速することで高速噴射し推進力を得るため、地上から打ち上げた僅かな燃料で効率よく長時間動作が可能となる。これまでに開発されてきたイオンエンジン、ホールスラスタ、MPDアークジェット等の方式はプラズマ生成や加速用いる電極がプラズマに暴露されており、イオンスパッタリングや熱負荷により電極が消耗し、長寿命化が困難である。また近年では大電力電気推進機の開発が大きなトピックスの一つであるが、電極損傷に関する問題がより顕著になると予想される。これらの研究背景のもと、本研究ではプラズマ生成・加速に電極を用いずに動作が可能な、無電極電気推進機の開発に関する研究を進めている。

本研究で提案する無電極推進機は、磁気ノズルヘリコンプラズマスラスタと呼ばれる方式で、ヘリコン波放電と呼ばれる方式で生成された超高密度プラズマを磁力線によってプラズマ源の下流域へと輸送し、発散する磁力線（ノズル形状をしていることから“磁気ノズル”と呼ばれる）によって加速し宇宙空間へと噴射するものである【図1左上】。図1左下には実験室での動作の様子であり、図中心の青色の部分で 10^{12}cm^{-3} を超える高密度プラズマが生成されており、それが図中右側の下流域へとノズル形状の磁力線に沿って噴射されていることが分かる。このような磁場配置をヘリコンプラズマに印加すると、図1右下の電位分布に示すような構造が自発的に形成されることが観測されている。プラズマを構成する基本粒子群（正電荷を持つイオンと負電荷を持つ電子）のエネルギー分布関数の計測を行うと、生成されたイオンは電位構造によって超音速まで加速され、一方で高エネルギー電子がこの電位降下を乗り越えて下流へと流れることで、加速されたイオンを電気的に中和していることを明らかにした。この基礎的な知見を踏まえて、イオンエンジンやホールスラスタでは電極に加えて電気的中性を保持するための中和器を使用して、イオンと等量の電子を放出しているが、本方式では自動的に中和電子が放出されるため、中和器すらも必要とせず、プラズマ生成用絶縁管、高周波アンテナ、磁気ノズルのみで構成されるシンプルな推進機が実現可能であることを示した。

またここで実際に発生する推力の計測を2011年に世界に先駆けて行い、先駆的な実験を展開した。推力計測開始時は、僅か2.5mNという値であったが、磁気ノズルによる推力増加の機構の発見に伴い、その性能向上指針を見出し、現在は最大推力20mN程度が得られるようになってきている。

従来は磁気ノズル生成には電磁石を使用しているが、実用化を念頭に置いて永久磁石のみを用いた磁気ノズル形成に関しても並行して進め、独自の磁石配置を考案し電磁石と同等の推進性能（すなわちシステムとしては高効率化が可能）が出せることも実証している。

電気推進機の燃費を表す比推力や推力/電力比はそれぞれ約3000秒、10mN/kWとなっており、“はやぶさ”のイオンエンジンの仕様である比推力3000秒、推力/電力比22mN/kWと比較すると、高効率化を実現すれば実用化も夢ではない領域まで研究が進展しているといえる。

現在は、この高効率化と関連するプラズマダイナミクスの基礎研究、大電力電気推進機への挑戦、新方式電気推進機の開発にも着手しており、大型の真空容器を用いた動作模擬実験等も展開しようとしている。一方で、一連の研究で得られた高密度プラズマ発生・輸送技術を利用した高速プラズマドライエッチング装置の開発にも着手しており、物理エッチング速度に関しては製品化されたものよりも高速プロセスが可能であることが示されつつあり、今後反応性プラズマへの応用等も展開する予定である。

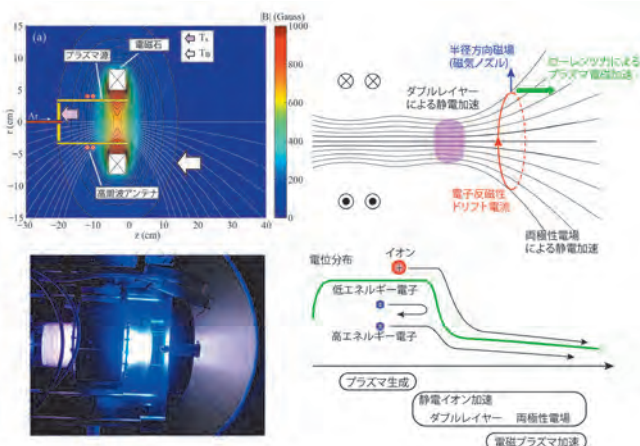


図1：(左上) ヘリコンプラズマスラスタ概略図。(右下) 実験室モデルの動作の様子。(右図) 本研究で明らかになりつつある荷電粒子挙動と推力発生機構。

第19回青葉工学研究奨励賞



ナノ電気化学顕微鏡の創成

東北大学
原子分子材料科学高等研究機構
助教 高橋 康史

X線構造解析、電子顕微鏡、蛍光顕微鏡の発展に伴い、細胞の詳細な構造が明らかとなり、細胞の構造と機能をシームレスで結びつける研究が急務とされている。特に、細胞が放出・消費する神経伝達物質や活性酸素系分子などの電気活性種は、細胞代謝において中心的な役割を果たしているが、細胞上のどの領域からどのくらいの頻度で放出が行われているか依然としてわかっていない。走査型電気化学顕微鏡 (SECM) は、微小な電極を走査して、細胞近傍の化学物質を検出する。そのため、酸素の還元電流を捉えながら、細胞上を走査すると、細胞上で呼吸により減少した酸素量を電流値の2次元イメージとして、取得することができる。また、電気化学計測では、蛍光プローブを必要としないため、ミリ秒単位で起こる神経伝達物質の放出や、数分単位で変化する細胞の呼吸状態、数時間から数日間に変化する遺伝子発現状態のモニタリングにも利用されてきた。

本研究では、電気化学計測が拡散する分子を計測するという特徴を活かして、SECMが細胞膜界面での計測に有効であることに着目した。膜タンパクに酵素をラベルし、膜タンパクが細胞内に取り込まれると、その応答がなくなるため、膜界面での微小な分子の動きを評価できる。このような膜タンパクや分子の動きは、癌細胞の増殖、細胞間コミュニケーション、グルコースの取り込みなどと密接な関わりがあり、ガン、アルツハイマー、糖尿病と関係している。このような測定を行うには、従来のSECMで用いられてきたマイクロ電極では、電極が大きすぎる。そこで、独自に開発しましたナノ電極とナノポジショニング技術を用いて、細胞の局所分析まで計測スケールを向上させた。

ナノ電極への関心は、世界的にも高まっており、2007年以降急速に被引用件数が伸びている。しかし、そのナノ電極の開発手法は、マイクロ電極の作製法をそのままスケールダウンしたものが大半であり、作製そのものが一日仕事であり、また、この手法を習得するのに数週間を有する。一方、本研究では全く異なるナノ電極の作製プロセスを開発した (図1)。ガラス管にライターで使用されるブタンガスを充填し、先端部を加熱することでブタンガスをカーボン化する。この手法は、だれでも簡単に行うことが可能であり、高額な加工装置を必要とせず、3分ほどで電極を開発することが可能である。

一方、ナノ電極の弱点は、電極を試料の近傍まで破碎することなく近づけなければならないことであり、ナノポジショニングが必要となる。世界的にも多くの研究者がこの課題に取り組んでいるが、多くのものは電極と試料との間に働く力を利用して電極と試料との距離を制御している。本研究では、イオン電流を利用した制御システムに着目し、柔らかい生細胞を光学顕微鏡の限界である200 nmを上回る

高解像度でイメージングに成功した (図2)。このイオン電流を利用したポジショニングでは、電解液を充填したナノピペットについて、2電極間に電圧を印加すると、非常に安定した電流が観測される。この状態で、ナノピペットを試料に近接させていくとイオンの流れが表面形状により物理的に障害され、イオン電流が減少する。このイオン電流変化を利用して、ナノピペットと試料との距離を制御した。さらに、形状測定と電気化学測定を同時に行うことによって、ニューロンからの神経伝達物質の放出を局所的に検出することに成功した。

現在、局所的に化学物質の濃度プロファイルを取得可能な本システムを蓄電池材料や触媒の評価に応用しており、これまで平均化されてきた材料表面の特性をナノスケールで明らかにすることが期待できる。

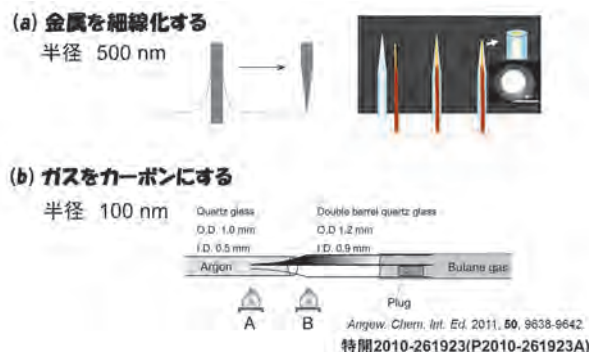


図1 ナノ電極の作製プロセス
(a)従来法: Pt細線を電解エッチングし、ガラス管内にPt細線を挿入・封止し、先端部をグラインダーにより削る。(b)新規ナノ電極作製法:クォーツ管に、ブタンガスを充填し、先端部をバーナーで加熱する。

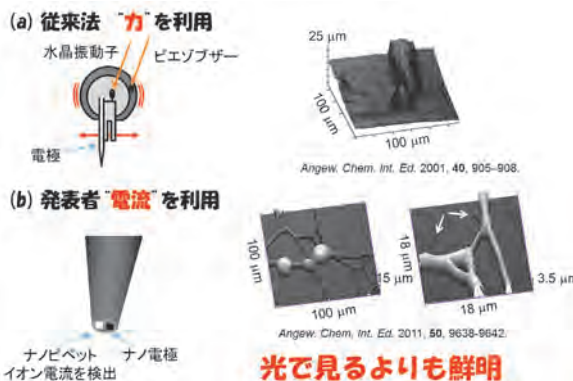


図2 電極-試料間距離制御により取得したPC12細胞の形状イメージ
(a)電極-試料間に生じる力を利用した距離制御、(b)イオン電流を利用した距離制御

第19回青葉工学研究奨励賞



酸素反応駆動による自己発電式糖度センサの開発

東北大学大学院工学研究科
バイオリボティクス専攻
助教 三宅 丈雄

携帯機器などを構成する電子デバイスの小型化や省電力化を反映して、熱・振動・糖分など身の周りに分散している低密度エネルギーを有効利用するユビキタス発電システムへの期待が高まっており、環境・生体適合性に優れたバイオ発電システムの有効利用も現実味を帯びてきた。

バイオ発電デバイス（酵素電池）は、身近に存在する飲食物、体内の血糖、環境中の有機物等のバイオ化学エネルギーを、直接電気エネルギーに変換する発電デバイスであり、通常の燃料電池で用いられるPtなどの金属触媒を生体触媒（酵素）で置き換えたものである。酵素の反応選択性によって隔膜が不要となり、電池の小型化が容易となる。加えて、生体由来の材料で構成できるため、非常に高い安全性を保障でき、また、安価でもあることから、真に使い捨て可能な電池の実現が期待できる。我々の体液（血液や組織液等）からの発電も原理的には可能であるから、埋込医療デバイスなどの電源にも向いている。酵素電池には、バイオセンシングなどの付加機能を持たせ得るので、従来の“電源”（デバイスを動作させるための動力源）に留まらず、“エネルギー自立の機能デバイス”としての期待が高い。

本研究では、酵素とカーボンナノ素材の異種材料を融合させた自己収縮酵素フィルムを作製し、血糖などからの直接発電および糖度計測を可能とする自己発電式糖度センサを開発した。

(a) 自己収縮現象を利用した酵素包含ナノフィルムの開発

生体触媒である酵素は、一般に脆弱なため、高温や乾燥を避けるマイルドなプロセスを必要とし、一方、カーボンナノチューブ（CNT）などの電子伝達ナノ素材は、水との親和性が悪いため、馴染みの改善が必要である。これまで、これら異種材料の融合にはCNTを焼き固めた多孔性のナノ電極を予め用意し、そこへ“後から”酵素を固定する手法が主流であった。しかし、既に来上がったナノ構造の内部へ、サイズが同程度の酵素を導入するのは極めて困難であった。また、このような電極は、屈曲などの機械的ストレスに脆く、実用性に欠いた。そこで我々は、新規ナノ構造体であるCNT Forest（CNTF）へ酵素を“先に”包含し、次に、溶液の界面張力を利用した“自己収縮現象”によってCNT自身で酵素をパッキングする新たなプロセス開発に取り組み、世界最高性能を有する酵素フィルムを開発に成功した（図1）。包含する酵素の種類を変えることで、果糖（フルクトース）、ブドウ糖（グルコース）、酸素などの身近な燃料を利用できる柔軟で小型の酵素電池の開発も実現させた。

(b) 酵素反応駆動による自己発電式糖度センサの創出

さらに我々は、開発した酵素包含フィルムを「貼るだけ」で、血液や果物の糖度に応じて点滅する「電源不要」の糖度センサを開発した（図2）。一般に、酵素を利用するバイオセンサが健康管理や食品管理に用いられているが、電気式のセンサに搭載される通常の電池はサイズが大きく、また、環境や生体に有害な反応溶液などを含む。我々が開発した酵素電極フィルムは、生体や食物などのバイオエネルギーを直接利用する安全な発電システムとして、環境・生体と調和する。これは、酵素電極特有の機能“バイオ発電とバイオ計測”を巧みに利用した世界初の自己発電式糖度センサである。

今後は、我々の貼れるバイオ発電システムを利用して、皮膚や眼で利用されるパッチ型、あるいは、コンタクトレンズ型の治療・診断デバイスの開発へと発展させたいと考えている。

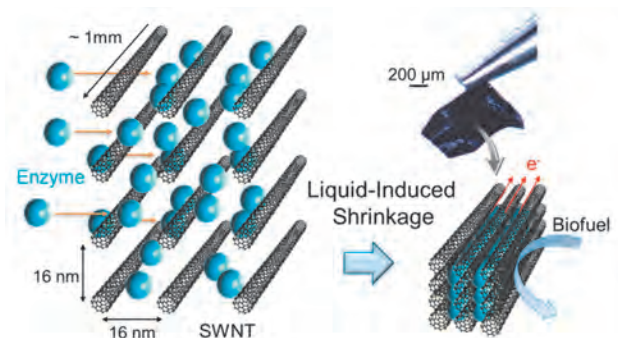


図1. 酵素包含ナノフィルムの作製方法

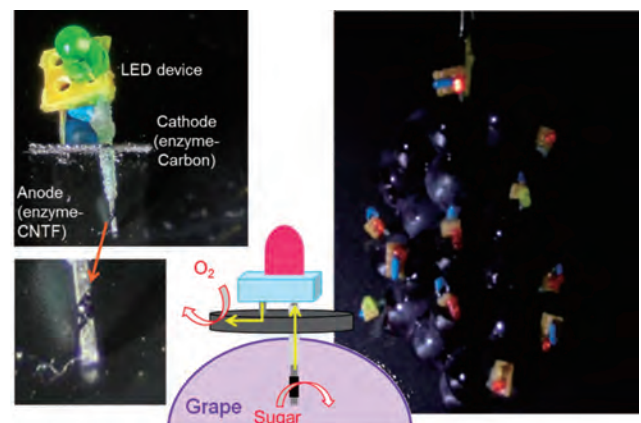


図2. 自己発電式糖度センサの概要

研究プロフィール



原子力プラントの保全研究 ～原子力発電をより安全に使うために～

東北大学大学院工学研究科
量子エネルギー工学専攻
教授 渡 邊 豊

1. はじめに

原子力プラントの保全（長期使用中の安全性と機能性の維持）のための研究を行っています。原子力発電は、他のエネルギーとは根本的に異なり、質量をエネルギーに変換するという大変魅力ある技術ですが、同時に、放射性物質という特徴的なハザード（危険源）を取り扱う技術でもあります。東京電力福島第一原子力発電所の事故では、現在も多くの方々が避難生活を余儀なくされています。原子力エネルギーを活用していくためには、より高度な安全性への不断の努力が不可欠です。

プラントの機器・構造物は、運転時間の累積に伴って徐々に状態が変化（多くの場合は劣化）します。私が取り組んでいる保全研究は、これらの劣化現象についての機構解明、発生・進展予測、予防・緩和技術、検査技術開発などを目的としたもので、人間に例えれば、成人病の予防や加齢による疾患への対処に類する技術です。取り扱う現象は、構造物の各種合金と冷却材（高温高压の水や水蒸気）との界面で起こる劣化、繰り返し荷重下での劣化、放射線照射下での劣化などで、材料工学および機械工学を軸にした学際的分野の研究を行っています。具体的なテーマは多岐に渡りますが、主なものの幾つかについて以下に簡単に説明します。

2. ステンレス鋼溶接部のSCC 停留メカニズムと低温時効の影響評価

沸騰水型軽水炉の1次冷却水再循環系配管には、応力腐食割れ感受性が大幅に改善された低炭素ステンレス鋼が使用されています。しかしながら、近年、その溶接部近傍において応力腐食割れ（腐食性環境と力学的負荷の協働作用により材料にき裂が発生・進展する現象で、以降SCCと表記）が実プラントの検査で見つかっています。SCCによるき裂は、溶接部に隣接した母材の硬化部から発生して、溶接金属まで進展していますが、溶融境界近傍で停留あるいは進展遅延している様子が報告されています。このSCCは溶融境界で実際に停留する性質を持つのか、そうであればその理由は何であるのか、を明らかにすることが、再循環系配管の安全裕度と寿命を評価する上で重要です。当研究室では、溶融境界近傍特有の組織的特徴（島状 δ フェライトの分布形態）に着目してSCC停留メカニズムを提案しています（図1～図2）。一方で、SCC停留に重要な役割を果たすと考えられる δ フェライトが、炉水温度（288℃）域においても長時間の時効によってはスピノーダル分解を起こし靱性低下につながる可能性を指摘しており、耐SCC性と低温時効の関連についても調査中です。

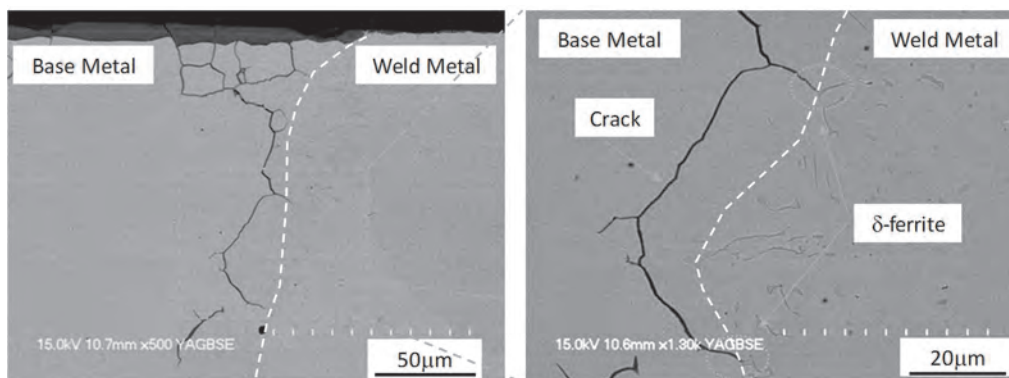


図1 高温高压水中試験（288℃／9MPa）で再現された低炭素ステンレス鋼溶接部近傍の応力腐食割れ：溶接部に隣接した母材の表面からSCCが発生し、溶融境界近傍まで進展したところで止まっている。

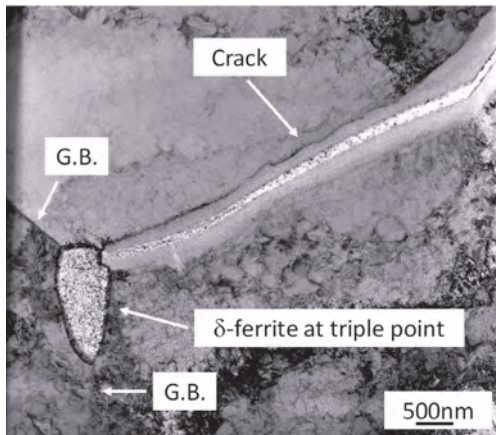


図2 粒界を経路として進展してきたSCCき裂が粒界三重点のδフェライトに達して停留している様子 (TEM画像)

3. ニッケル基合金／低合金鋼溶接部での応力腐食割れ停留・進展メカニズム

国内の一部の沸騰水型軽水炉において、原子炉圧力容器の内部にある下部シュラウドサポートと原子炉圧力容器を繋ぐ溶接金属 (Ni基合金) でSCCが発見されました。き裂は低合金鋼製圧力容器内には進展していないものの、原子力発電プラントが高経年化しつつある現状を鑑みると、その健全性を評価する上でNi基合金溶接金属／低合金鋼溶融境界における SCC進展挙動を明らかにすることが重要です。当研究室では、高温高压水中での実験に基づいて、多層溶接時の熱サイクルに依存して決定される溶融境界近傍組織の特徴が、き裂停留・進展挙動に影響を与える材料側因子であることなどを指摘しています。

4. 応力腐食割れ萌芽形成・発生過程の視覚化技術と発生機構の解明

電気化学ノイズによるSCC発生モニタリング法を研究していく過程で、割れ萌芽の形成と再不働態化が起きている位置の情報がどうしても欲しくなり、いっそ視覚化できないかと考えました。過去にIsaacsらがpH試薬を用いて間接的にアルミニウム腐食におけるアノードとカソード位置の分離状態を観察していましたが、pHのような間接的

な情報ではなく、金属のローカルなアノード溶解そのものを直接高い感度で観測する方法を検討する中、分析化学の分野で鉄イオン検出に用いられているフェナントロリンを用いて、SCC発生の観察に応用することを試みました。種々の工夫の結果、ステンレス鋼のSCC発生初期の数 μm 規模の萌芽形成を俯瞰的視野の下で視覚化できるようになりました (図3)。従来、SCCの発生現象は、個々の事象の直接観測が難しく、統計的に評価せざるを得なかったのですが、本手法によりSCC萌芽の形成が実時間で俯瞰的に観測できることになり、SCC発生の決定要因の解明などへの活用が期待されています。

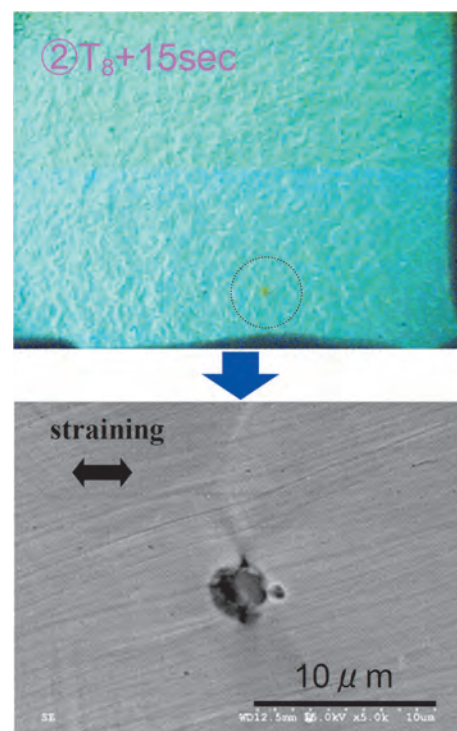


図3 視覚化により捉えられたSCC萌芽の例 (チオ硫酸ナトリウム水溶液中での鋭敏化304ステンレス鋼の低ひずみ速度試験)：ひずみ付与と垂直の方向にき裂の芽が出来かかっている様子。

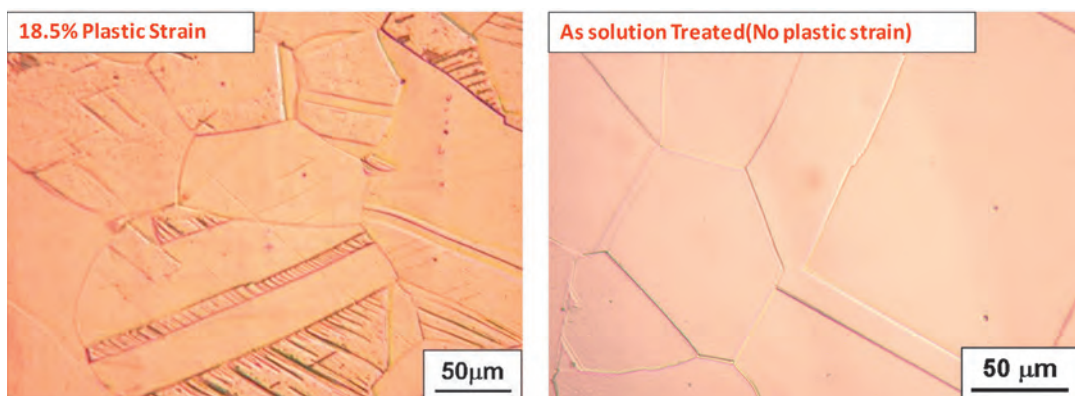


図4 SUS316L低炭素ステンレス鋼のエッチング表面：塑性ひずみの入っている材料 (左) と溶体化ままの材料 (右) との比較。左の材料の表面に見える直線状の溝が、変形双晶に起因するエッチング痕。

5. 低サイクル疲労損傷の材料組織学的検出技術の開発

想定を超える地震荷重を経験した原子力発電設備の健全性評価について、2011年にIAEA（国際原子力機関）から『Hidden Damage（現状の点検手段では検知できないダメージ）への対応』が重要な課題として提起されています。“Hidden Damage”の中でも『アクセス可能だが目視では検知できない損傷』として、地震動による金属材料への繰り返し塑性変形（疲労損傷蓄積）が指摘されています。交番荷重により変形が復元している場合や局所的な変形などは目視等で検知できません。想定を超える地震動に晒された発電設備の健全性評価は、数値計算による各構造物の応力・ひずみ応答解析と代表箇所の点検・検査とを組み合わせることにより初めて完成しますが、疲労損傷蓄積についての確実な検査手法が欠けているのが現状です。

筆者らは、電気化学的エッチングを利用した手法によりこの課題を解決することを着想しました。金属に塑性変形が生じる時、変形機構がすべりであっても双晶であっても、結晶中に方位の異なる微小領域が形成されるか（変形双晶）、あるいは局所的に乱れの増大する箇所ができます（転位の集積）。溶解速度の結晶方位依存性が極大になる条件の下でエッチングを施すという単純な原理によって、この不規則さの増大を極めて感度良く可視化できることを見いだしました。この基本原理に基づいて、塑性変形によって形成された変形双晶をエッチング痕として現出させることに成功し（図4）、感度の高い塑性ひずみ検査手法を実現しました。さらに、エッチング痕の数密度と塑性ひずみエネルギーによる整理で単軸予ひずみと低サイクル疲労によるダメージが統一的に評価出来る可能性を見いだしています（図5）。

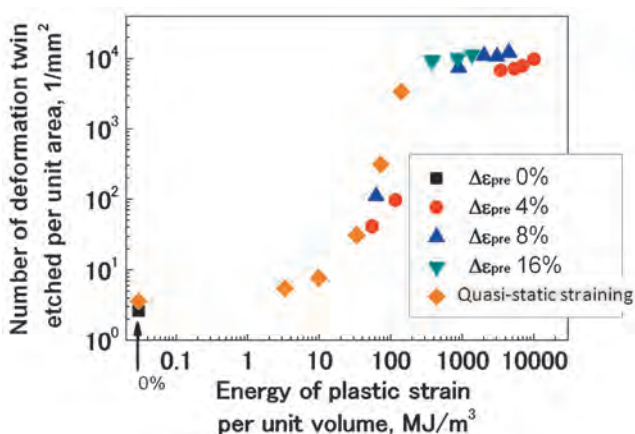


図5 単軸引張りあるいは繰り返し塑性変形により材料に加えられた仕事（横軸）と変形双晶エッチングの数密度の関係

6. 超臨界水プロセス用Ni基高Cr合金の時効組織変化抑制技術

使用済の放射性イオン交換樹脂などを超臨界水中で酸化分解・減容するための反応容器材料の研究です。超臨界水酸化プロセスにおいて想定される環境条件下でNi基合金を使用する場合には、耐食性および割れ感受性の観点から、40%を超えるCr含有量が必要となります。これは固溶化処理が可能な上限のCr量に近く、したがって合金の相安定性は高くありません。実際のプロセス温度（例えば500℃）において、比較的短時間で粒界反応型析出を經由した相分離が生じて、耐食性と破壊靱性が著しく低下することが確認されています。合金メーカーと共同で種々検討した結果、数%のTaを添加することによってこの組織変化を大きく減速できることを発見しました。

7. おわりに

2011年3月の震災以前には、正常なプラント運転環境（高温の高純度水）での材料劣化現象が研究の中心課題でしたが、福島第一原子力発電所の事故ならびに同年5月に起きた浜岡原子力発電所の炉内への海水流入事象を経験して以降は、多量の不純物イオンが混入した環境での軽水炉1次系構造材料の健全性評価が重要な課題となりました。2011年7月に電力中央研究所に設置された「福島第一原子力発電所腐食対策検討会」では、使用済燃料および燃料プールの海水注入環境での腐食可能性評価と対策提言に主査として取り組み、現在は、国際廃炉研究開発機構の技術委員（使用済み燃料・PCV/RPV健全性評価部会長）などとして廃炉のための技術開発に関わっています。福島第一原子力発電所の廃炉は、人類未経験の技術的挑戦であり、30年以上の時間が必要な息の長い事業と見込まれていますが、どうしてもこれを克服せねばなりません。優秀かつタフな人材の養成も大学に課せられた役割です。研究と教育の両面から期待に応えていきたいと考えています。

著者略歴

わたなべ	ゆたか
渡邊	豊
1985年	東北大学工学部機械工学第二学科卒業
1991年	東北大学大学院工学研究科機械工学第二専攻博士課程修了
1991年	日本学術振興会特別研究員
1992年	米国マサチューセッツ工科大学博士研究員
1993年	東北大学講師（工学部）
1996年	東北大学助教授（工学部）
2008年	東北大学教授（大学院工学研究科）



量子化学に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発と「化学反応を積極的に活用した機械工学分野」の開拓

東北大学大学院工学研究科
附属エネルギー安全科学国際研究センター
教授 久保 百 司

1. 化学反応を積極的に活用した機械工学分野の開拓

私は、学生、助手、助教授の時は、化学系に所属し、量子化学を中心とした計算化学手法を活用して、触媒反応などの化学の分野で研究を行ってきた。それが、2008年に機械系の教授に昇任させて頂き、大きく研究分野を変更する必要に迫られた。さらに驚いたことに、私自身の所属はエネルギー安全科学国際研究センターであるが、学生の所属はバイオロボティクス専攻の所属となり、電子レベルの学問である「量子化学」がいかにマクロスケールの「ロボット開発」に貢献できるかという研究テーマを真剣に考えなければいけない立場に置かれることとなった。そこで私は、量子化学がロボット開発に貢献するためには、「化学反応を積極的に活用した機械工学」という新しい研究分野の開拓が必須であるとの着想に至り、ここ数年この新しい研究領域の立ち上げに専念してきた。

具体的には、近年のナノテクノロジーの発展により、航空機・宇宙機・自動車・ロボットなどに代表される重厚長大な機械システム的设计・開発手法に大きな転換が求められている。自動車エンジンの摩擦過程、ガラスの機械研磨、発電プラントの応力腐食割れなど多様な機械システムにおいて、ナノスケールで起こる化学反応が、マクロスケールでの機械システムの機能・性能に大きく影響を与えるようになり、重厚長大な機械システムといえども、「化学反応」の電子レベル制御が必須となってきている。さらに、機械システムは「動き」によって初めて機能が発現することから、「化学反応」と「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の電子レベルでの深い理解とそれに基づく設計が重要となってきている。ここで、従来の機械工学分野では、化学反応を含まない「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象に対して、有限要素法、流体力学などの連続体理論を応用することで、研究が進められてきた。しかし、連続体力学シミュレーションは電子を考慮した方法論ではないため、化学反応を考慮することは不可能である。そこで、私は従来、機械システムにおいてマルチフィジックス現象の解明に活用されてきた連続体力学シミュレーションの単なる発展では、化学反応を含むマルチフィジックス現象に対応することは不可能であることを認識し、機械工学分野に量子化学を導入するという全く新しい異分野融合の着想に

至った。そこで、量子分子動力学法に基づき「化学反応」と「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の解明を可能とするマルチフィジックスシミュレータを世界に先駆けて開発し、「量子化学」と「機械工学」の融合領域の開拓、さらには「化学反応を積極的に活用した機械システム的设计」という新しい研究領域の確立を目的とし、研究を進めてきた。

2. 量子化学に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発 [1-3]

従来、原子軌道に基づく第一原理分子動力学法は、3次元周期境界条件下では収束性に問題があった。そこで、内殻電子を原子軌道で、価電子を平面波で記述するハイブリッド化により、収束性の向上、計算速度の向上を実現したGaussian Fourier Transform (GFT) 第一原理分子動力学法を開発した [1-2]。さらに、上記のGFT 第一原理分子動力学法シミュレータに対して、「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などが考慮可能なように、独自の理論を導入することで、「化学反応」と「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などが複雑に絡み合った現象を解明可能な、第一原理分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発に成功した (図1)。

さらに、第一原理分子動力学法では計算時間の関係上、大規模計算を実現することが困難であるため、独自に考案したTight-Binding 近似に基づく量子分子動力学法をも開

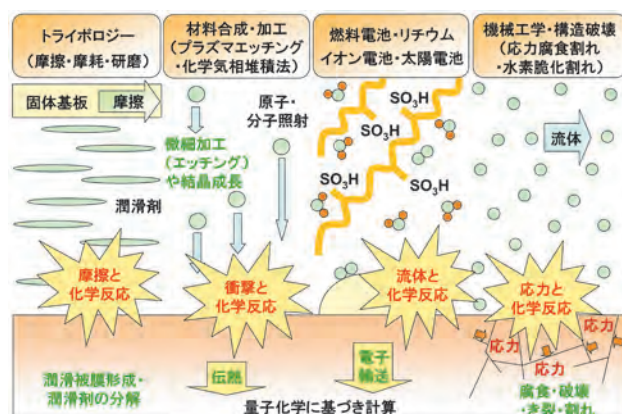


図1 第一原理分子動力学法とTight-Binding量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの概念図

発した [3]。本手法は第一原理分子動力学法に比較して5000倍以上の高速計算を実現し、数千原子以上の大規模系における化学反応ダイナミクスの解明を可能とした。さらに、上記方法論を発展させることで、Tight-Binding 量子分子動力学法に基づき「化学反応ダイナミクス」を扱いながら、「摩擦、衝撃、流体、応力、電場、電磁波、伝熱」などのマルチフィジックス現象をシミュレーション可能なマルチフィジックスシミュレータを開発することに成功した (図1) [3]。

3. 「摩擦と化学反応」のマルチフィジックスシミュレータの応用 [4-7]

近年、省エネルギー対策、地球温暖化対策に対する強い要請から、自動車、航空機、家電、情報機器、産業用ロボットをはじめとする機械産業において、エネルギーの利用効率を極限まで高めることが強く求められている。摩擦によるエネルギー消費は、国民総生産 (GDP) の約3%と言われており、超低摩擦技術の開発が社会的に急務の課題となっている。特に、自動車における全エネルギー損失の約20%は摩擦に起因し、機械機器の故障や寿命の原因の約75%が摩擦により引き起こされる摩耗に起因している。また、超低摩擦技術は自動車分野のみならず、あらゆる機械産業分野・生活環境においてエネルギーの効率的利用と地球温暖化ガスの排出削減、さらには安全・安心社会の実現のために、その具体化が切望されている。その中でも、現在幅広く使用されている油潤滑に代わり、水を潤滑剤として用いる水潤滑は環境にやさしく、超低摩擦を実現可能な方法として、その実用化が強く期待されている。特に、水潤滑用の摩擦材料としてSiCが注目されているが、SiCの摩擦現象では水とSiCの化学反応が重要な役割を担っていることが実験的に指摘されており、「摩擦と化学反応」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の理論的解明が必須である。

そこで、著者らは上記で開発した第一原理分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを活用し、SiCの摩擦シミュレーションを行った。荷重を1GPaとしてシミュレーションを行った場合の結果を図2に示す。その結果、51fs後には水分子が解離反応を起こし、この解離したH⁺がC-H基を生成し、その影響で61fs後にはSi-C結合が切断された。その後、63fs後には解離したSi原子に他の水分子が吸着し、150fs後にはこの吸着した水分子が解離反応を起こすことによって、Si-OH基が形成される化学反応ダイナミクスが明らかにされた。ここで、摩擦を行わなかった場合には、上記のような化学反応は起こらなかったことから、「摩擦」が「化学反応」を促進していることが明らかとなった。さらに、荷重の効果を調べるために、荷重を20GPaに増やしてシミュレーションを行ったところ、荷重1GPaの場合と同様に、SiC表面上での水分子の解離反応によって、250fs後にC-H基の生成、308fs後にSi-OH基の生成が観察された (図3)。さらに、

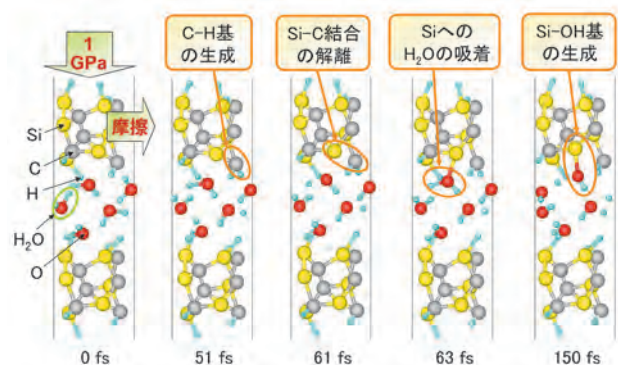


図2 1GPaの荷重下におけるSiCの水潤滑プロセスの第一原理分子動力学シミュレーション

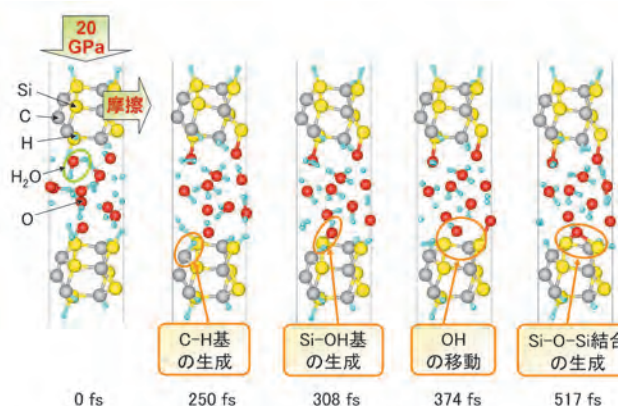


図3 20GPaの荷重下におけるSiCの水潤滑プロセスの第一原理分子動力学シミュレーション

517fs後には上記のSi-OH基のOHが他のSi原子とも結合することで、Si-O-Si結合が生成する化学反応ダイナミクスが明らかとなった。この結果は、荷重を増加させることによって、化学反応が促進されたことを意味している。

さらに、著者らは前述の第一原理分子動力学法に比較して高速計算が可能なTight-Binding 量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを用いて、大規模な摩擦シミュレーションを行った。荷重を3GPaとした場合の結果を図4に示す。図より、第一原理分子動力学法の場合と同様に、水分子が解離反応を起こし、解離したH⁺がC-H基を生成するとともに、解離したOH⁻がSi-OH基を生

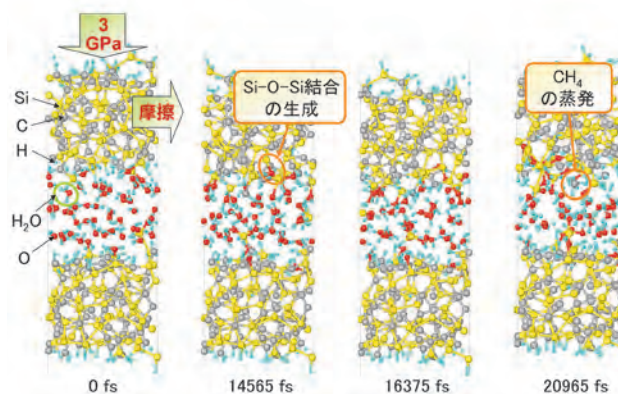


図4 3GPaの荷重下におけるSiCの水潤滑プロセスのTight-Binding 量子分子動力学シミュレーション

成する化学反応ダイナミクスが明らかにされた。その後、生成したSi-OH基からSi-O-Siが形成される化学反応も明らかにされた。一方、図4の20965 fsに見るように、表面のC原子には水分子から解離したH⁺がさらに吸着することで、CH₄分子が生成し、それが水中に脱離していく様子が観察された。さらに、CH₄のSiC表面上での形成と脱離が増加することによって、SiC基板からC原子が減少し、それに伴ってSi-O-Si結合ネットワークが成長していく様子が明らかにされた。ここで、SiC表面上にSi-O-Siネットワークが形成されることによって、水分子とSi-O-Si間に水素結合が形成され、SiC界面に数多くの水分子が保持されるようになると考えられる。つまり、SiC表面上で積極的に摩擦化学反応を促進することによって、SiC界面に数多くの水分子が保持されるようになり、水潤滑による低摩擦状態が維持できるようになることが理論的に予測された。

4. 「衝撃と化学反応」のマルチフィジックスシミュレータの応用 [8-10]

1990年代に比べ家庭からのCO₂排出量は約40%も増加しており、家電製品の低消費電力化が強く求められている。家電製品の低消費電力化の実現には半導体の超微細化技術の発展が必須であり、これらはマイクロマシンやMEMS（微小機械）などの開発にもつながる。具体的に、超微細加工に用いられるプラズマエッチングにおいては、加工スケールの微細化に伴うサイドエッチや副生成物の過剰堆積による形状欠陥の発生が大きな問題となっており、高精度な超微細加工の実現のためには、エッチングプロセスにおける化学反応ダイナミクスの解明が急務となっている。例えば、シリコン酸化膜のエッチングには四フッ化炭素CF₄が用いられ、プラズマ分解によりCF₂ラジカルやCF₃ラジカルが生成し、それらがシリコン酸化膜表面に到達することで化学反応が起こる。しかし、プラズマエッチングは、「衝撃と化学反応」のマルチフィジックス現象であり、化学反応を扱うことができない古典分子動力学法や、「衝撃」が「化学反応」に与える影響を解明できない静的な第一原理計算では、プラズマエッチングプロセスの理論的検討は不可能である。そのため、これまでエッチングプロセスに対しては、計算科学的な検討は全く行われてこなかった。そこで著者らは、「衝撃」が「化学反応」に与える影響を解明可能なTight-Binding量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを開発し [8]、CF₂ラジカルとCF₃ラジカルによるSiO₂(001)基板のエッチングメカニズムの違いを明らかにすることで、次世代の超微細加工を可能とするエッチング技術の理論的設計を試みた。

CF₂ラジカルの照射エネルギーを10eVとして、CF₂ラジカルを連続的にSiO₂基板上に照射したエッチングシミュレーションを行った (図5)。図より、CF₂ラジカルがSiO₂基板に衝突した際に、CF₂ラジカル中のC-F結合およびSiO₂基板中のSi-O結合が切断され、新たにC-O結合、

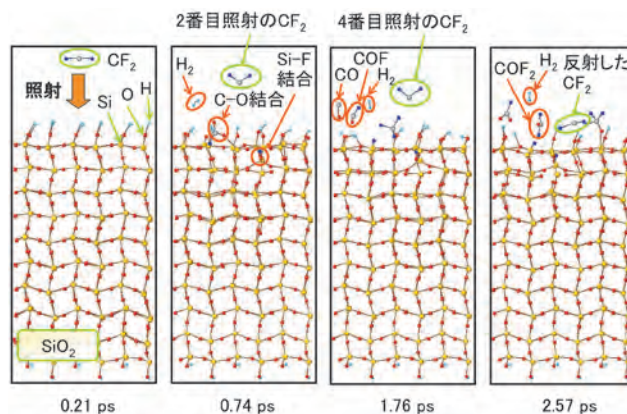


図5 照射エネルギー 10eVのCF₂ラジカルによるSiO₂エッチングプロセスのTight-Binding量子分子動力学シミュレーション

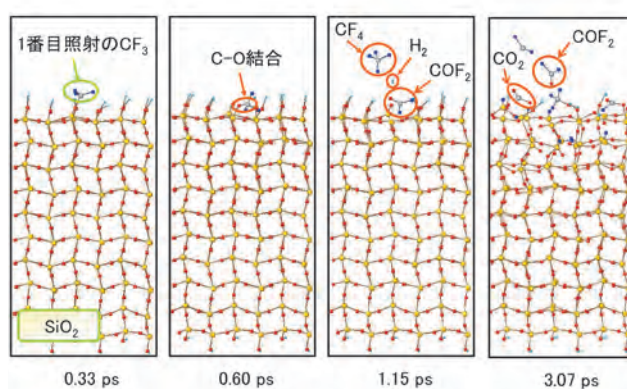


図6 照射エネルギー 10eVのCF₃ラジカルによるSiO₂エッチングプロセスのTight-Binding量子分子動力学シミュレーション

Si-F結合が生成する挙動が観察された。その後、CF₂ラジカルの連続的照射による化学反応により、CO分子、CO₂分子、COF分子、COF₂分子の生成が確認された。この結果は、SiO₂基板中のO原子はCO、CO₂、COF、COF₂などの形でC原子と結合した分子として脱離することを示している。また、これらの生成分子は実験的にも確認されている。次に、CF₃ラジカルを連続的に照射した場合の結果を図6に示す。この場合も、CF₂ラジカルを連続的に照射した場合と同じく、化学反応によるC-O結合、Si-F結合の生成に加え、CO、CO₂、COF、COF₂分子の生成が確認された。また、1.15psではCF₂ラジカルの照射では観察されなかったCF₄分子の生成も観察された。これは、CF₃ラジカルの方がCF₂ラジカルよりも多くF原子を有しているためと考えられる。次に、CF₂ラジカルとCF₃ラジカルのエッチング効率を比較するために、シミュレーション中のSi-O結合数の変化について検討した (図7)。その結果、CF₂ラジカルの方がCF₃ラジカルよりも多くのSi-O結合を切断し、高いエッチング効率を有することを明らかにした。これは、CF₂はジラジカルであるため、CF₃よりも2倍のダングリングボンドを有し、化学反応性が高いことが理由であると理解された。

次に、CF₂ラジカルとCF₃ラジカルの照射エネルギーを150eVに増やし、「衝撃」の度合いが「化学反応」に与え

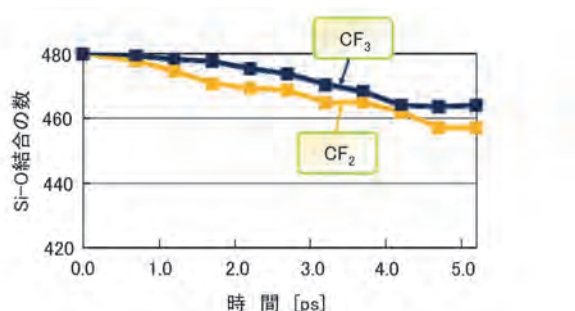


図7 照射エネルギー 10 eVのCF₂ラジカルとCF₃ラジカルによるSiO₂エッチングプロセスにおけるSi-O結合数の時間変化

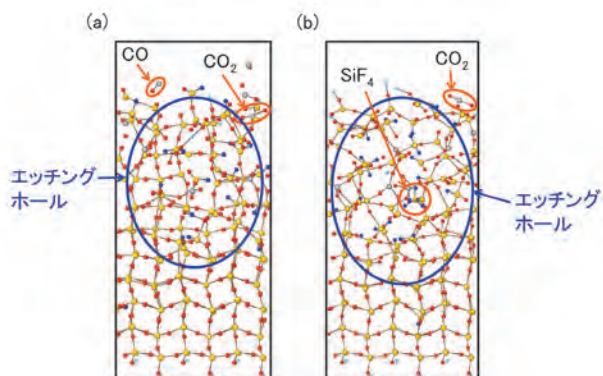


図8 照射エネルギー 150 eVの(a)CF₂ラジカルと(b)CF₃ラジカルによるSiO₂エッチングプロセスにおける5.2ps後のスナップショット

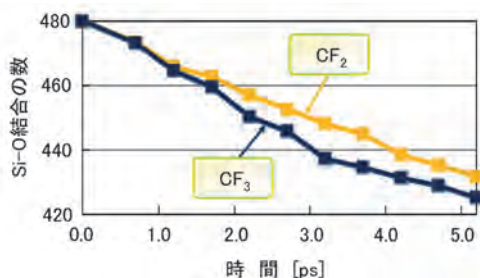


図9 照射エネルギー 150 eVのCF₂ラジカルとCF₃ラジカルによるSiO₂エッチングプロセスにおけるSi-O結合数の時間変化

る影響について検討を行った。その結果、照射エネルギーを150eVに増やしたことにより、CF₂ラジカルとCF₃ラジカルの化学反応性が増加し、10eVの時には観察されなかったエッチングホールの形成が確認された(図8)。一方、150eVでCF₂ラジカルとCF₃ラジカルを連続的に照射した場合にも、10eVで照射した場合と同じくCO、CO₂、COF、COF₂分子の生成が確認された。さらに、図8(b)に示すように、CF₃ラジカルを照射した場合には、新たにSiF₄分子の生成が観察された。この結果より、SiO₂基板中のO原子はCO、CO₂、COF、COF₂などの形でC原子と結合した分子として脱離するのにに対し、SiO₂基板中のSi原子はSiF₄分子の形で脱離することが明らかにされた。次に、150eVの場合についても、CF₂ラジカルとCF₃ラジカルのエッチング効率を比較するために、シミュレーション中のSi-O結合数の変化について検討した(図9)。その結果、照射エネルギー10eVの場合と比較し、数多くの

Si-O結合が切断され、照射エネルギーの増加によってエッチング反応が促進されたことが確認された。さらに、非常に興味深いことに、150eVの場合には10eVの場合とは逆に、CF₃ラジカルの方がCF₂ラジカルよりも多くのSi-O結合を切断し、高いエッチング効率を有することが明らかとなった。これは、「衝撃」の度合いによって、「化学反応」が大きく変化することを示している。この原因としては、CF₂ラジカルよりもF原子を多く有するCF₃ラジカルの方が多くのSi-F結合を生成し、SiF₄分子の生成を促進したためであると考えられる。このような「衝撃」が「化学反応」に与える影響は、静的な第一原理計算では解明することができず、開発したマルチフィジックスシミュレータの有効性が明らかにされた。

5. 「流体と化学反応」のマルチフィジックスシミュレータの応用

現在、数多くの小型電子機器のバッテリーにリチウムイオン電池が使用されており、さらに近年では電気自動車の普及に向けて、リチウムイオン電池の大容量化と高耐久化が求められている。しかしリチウムイオン電池では、正極表面と電解液中の有機溶媒が化学反応を起こすことによって、電極表面上に被膜が生成し、これによって電池の充放電性能が劣化する問題が指摘されている。ここで、上記の劣化を防止するためには正極表面と有機溶媒間の化学反応メカニズムを解明する必要がある。しかし、上記の劣化過程はリチウムイオンや有機溶媒の拡散が化学反応に影響を与える「流体と化学反応」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象であるため、これまでそのメカニズムを解明することは困難であった。

そこで著者らは、「流体」が「化学反応」に与える影響を解明可能なTight-Binding量子分子動力学に基づくマルチフィジックスシミュレータを開発し、正極材料であるLiCoO₂(010)面上において、有機溶媒であるエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)が正極表面と化学反応を起こすメカニズムについて検討を行った。図10に、電解質としてLiPF₆を用いた場合の結果を示す。

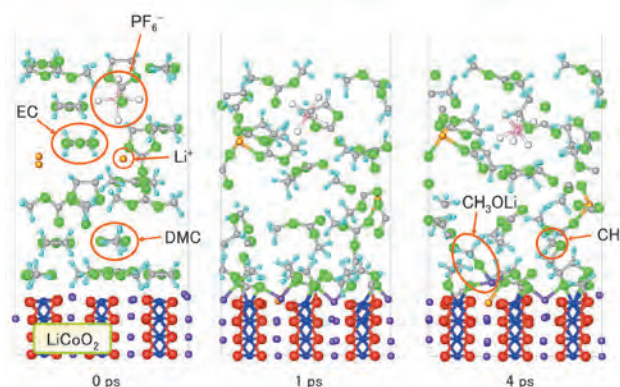


図10 有機溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)、電解質としてLiPF₆を含むLiCoO₂正極表面のTight-Binding量子分子動力学シミュレーション

図より、LiイオンはECやDMCが構成するO原子のネットワークの間を、O原子とイオン結合しながら拡散する様子が明らかとなった。さらに、ECやDMCはLiCoO₂表面上に吸着後、C-O結合の切断などが起こることでCH₄分子を生成し、有機溶媒が分解劣化していく過程が明らかにされた。また、表面上に形成される被膜の構成成分として、CH₃OLiの存在が明らかにされた。これらの生成物は実験的にも確認されており、著者らのシミュレーションにより、その生成メカニズムの詳細が明らかにされた。

6. 終わりに - 量子化学の新しい研究分野の開拓に向けて

本稿では、著者らの研究室で目指している量子化学に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発と「化学反応を積極的に活用した機械工学分野」の開拓について紹介した。これまでの量子化学の発展を目的とした研究は、常に「①高精度化」または「②大規模化」の実現を目的としてきた。この研究開発動向に対し、著者らは「③マルチフィジックス現象の解明」を可能とする量子化学の開発という全く新しい3本目の座標軸を提案した(図11)。これは、従来は静的な材料設計のみを目的としてきた量子化学を、プロセス設計・システム設計を実現可能な計算手法として大きく発展させることを意図している。「動き」が重要な意味を持つ機械工学分野において、量子化学に基づくマルチフィジックスシミュレータが与えるインパクトは、非常に大きい。

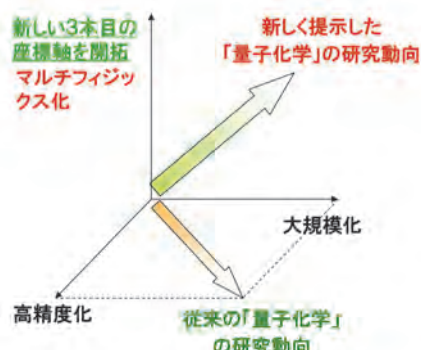


図11 著者らが提案している「量子化学」の新しい方向性

参考文献

- [1] T. Shimazaki and M. Kubo, Chem. Phys. Lett., 503 (2011) 316.
- [2] T. Shimazaki and M. Kubo, Chem. Phys. Lett., 525-526 (2012) 134.
- [3] M. Kubo, J. Comput. Chem., Jpn., 11 (2012) A3.
- [4] K. Hayashi, K. Tezuka, N. Ozawa, T. Shimazaki, K. Adachi, and M. Kubo, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 22981.
- [5] K. Hayashi, S. Sato, S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, T. Shimazaki, K. Adachi, J.-M. Martin, and M. Kubo, Faraday Discussions, 156 (2012) 137.
- [6] M. Kubo, J. Comput. Chem., Jpn., 12 (2013) A3.
- [7] T. Onodera, M. Park, K. Souma, N. Ozawa, and M. Kubo, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 10464.
- [8] H. Ito, T. Kuwahara, Y. Higuchi, N. Ozawa, S. Samukawa, and M. Kubo, Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 026502.
- [9] T. Kuwahara, H. Ito, Y. Higuchi, N. Ozawa, and M. Kubo, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 12525.
- [10] T. Kuwahara, H. Ito, K. Kawaguchi, Y. Higuchi, N. Ozawa, and M. Kubo, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 15602.

著者略歴

くぼ ももじ
久保 百司

昭和42年2月生まれ

平成2年3月 京都大学工学部石油化学科卒業

平成4年3月 京都大学大学院工学研究科石油化学専攻
修士課程修了

平成4年7月 東北大学工学部分子化学工学科助手

平成13年4月 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻
助教授

平成15年10月 科学技術振興機構さきがけ研究員を兼任

平成20年1月 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー
安全科学国際研究センター教授



環境中テキストの自動認識を目指して

東北大学大学院工学研究科
通信工学専攻
教授 大町 真一郎

1. はじめに

我々は日常生活の中で常にテキスト情報を目にしています。環境中のテキストを検出して認識することができれば、ロボットビジョンにおける重要な技術となり得るほか、人間にとっても、翻訳やデータベースとのリンクにより有益な情報を得ることができ、普段の生活で読んだ文字・文書を記憶して活用できるなど、さまざまな目的で利用できます。

文字認識には長い歴史があり、文書を光学的スキャナで読み取った文書画像を対象とした場合には高精度な文字認識が可能となりました。しかし、環境中のテキストを対象とした場合には問題が難しくなり、現在でも活発に研究開発が行われています。デジタルカメラ等により取得された情景画像に含まれるテキスト画像は一般に低解像度であり、照明が不均一であり、オクルージョン（隠れ）が生じ、幾何学的な変形を受けているなど、さまざまな要因が検出と認識を困難にしています¹⁾。

我々の研究室では、環境中のテキスト情報を自動的に検出し、高精度に認識するための研究を行っています。本稿では、環境中テキスト検出、文字の高精度認識手法、およびこれらの応用に関する取り組みを紹介します。

2. 環境中テキスト検出

デジタルカメラ等により取得された情景画像から環境中のテキストを検出する手法としては種々提案されていますが、文字やテキストの画像としての特徴を用いることが一般的です。たとえば看板等にかかれた文字は人間の目を引く必要があることから、一様な背景中に背景とは異なる色で印字されることが多く、画像を二値化して二値画像中の同色の画素の塊を抽出するのは一つの方法です。また、文字画像は狭い領域に多数の線分を含むことから、エッジを抽出してエッジの集中している領域を検出する方法もあります。しかし、二値化による手法は処理時間がかかることや接触した文字に対応できないという欠点があり、エッジ抽出による手法はテキスト以外でエッジの集中している箇所も検出されてしまうという欠点があります。

そこで、二値化とエッジ抽出の利点を組み合わせて高精度にテキスト領域を検出する手法を開発しました²⁾。この手法では色コントラストを考慮して画像の高精度な二値化

を実現し、色情報を駆使して照明変化等によって生じる検出誤りを抑制しています。さらにエッジ情報を活用することで接触文字を扱うことを可能とし、従来手法では不可能であったテキストの検出に成功しました。提案手法の有効性は、情景画像からのテキスト検出では標準的に用いられているICDAR2003のRobust Reading DatasetsにおけるTrialTestの画像³⁾を対象とした実験を通して確認しました。図1に検出されたテキストの例を示します。赤枠が検出された文字の領域、青枠が文字列の領域です。従来手法では困難であった、文字列枠に含まれる文字列や影によって一部の明るさが異なる文字列も正しく検出できていることが分かります。



図1 テキスト検出結果の例

上記の方法は高精度ですが、処理にかなりの時間がかかります。カメラから画像を取得しながら動作する実時間システムに適用することを考えると、処理時間の問題は重要です。そこで、文字検出の各処理に必要な時間を分析し、処理時間を短縮する手法を検討しました。そして、比較的高速なエッジ抽出結果に基づいて文字列領域の候補を抽出し、精度の高い二値化に基づく手法で検証を行う手法を開発しました。この手法により、検出精度をできるだけ保ったまま高速化を実現することが可能となりました。

提案手法を2種類のデバイスに実装しました。1つは全方向カメラで、周囲360度の撮影が可能です。これは、環境中のテキストをすべて検出することを想定したものです。もう1つは視線計測（アイトラッキング）システムで、人間の視線を計測できる装置です。こちらは、人間が読んでいるテキストを検出することを想定しています。

図2は全方向カメラによりテキスト検出をした例で、赤の矩形で示した領域が検出されたテキスト領域です。テキストを検出するにはある程度高い解像度が必要なため、全

方向の画像は画素数が非常に大きくなり、一般にテキスト検出の処理には非常に時間がかかるのですが、提案手法ではGPU等を用いない普通のマルチコアのパソコンでも1fps程度の処理速度で検出ができています。図3は視線計測装置を用いたテキスト検出の例です。赤丸で示した点が人間の視点で、矩形が検出された領域です。人間の読んでいるテキストを検出できていることが分かります。



図2 全方向カメラによるテキスト検出



図3 視線計測装置を用いたテキスト検出

3. 高精度文字認識

さまざまな文字を高精度に認識するため、低品質文字を高精度に認識する手法、飾り文字のような多様な文字を認識する手法、グラフ表現による文字認識手法などを開発しています。

3.1 低品質文字認識

情景画像中の文字認識を困難にする一つの大きな問題は解像度の低さです。例えば前述の全方向カメラを用い、約1mの距離からポスターを撮影した画像の例を図4に示します。人間にも文字カテゴリの判別が困難なほど劣化していることが分かります。

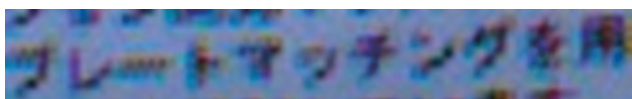


図4 カメラで取得した画像の例

文字認識では特徴量と呼ばれるベクトルを抽出し、特徴量どうしの類似度をもとに文字カテゴリを判別する手法が一般的ですが、このような低品質文字の場合には特徴がうまく抽出できないために高精度な認識が困難になります。

特徴抽出を行わず文字画像全体のパターンマッチングにより認識する方法が考えられますが、そうすると文字パターンの変形に対応できず、やはり精度が低下します。

我々の研究室では、低品質文字の認識に関して、以前から部分空間法と呼ばれるパターン認識の手法に基づく手法を検討しています。部分空間法では、認識対象となる各文字カテゴリの文字画像を複数収集し、文字画像から得られる特徴ベクトルの部分空間を「辞書」とします。未知の文字画像を認識するときは、その文字画像と各文字カテゴリの辞書の類似度を比較し、最も類似した文字カテゴリを認識結果とします。この部分空間をさまざまな文字パターンの変形に対応できるように設計することで、多様な文字を精度よく認識することが可能になります。

部分空間法は比較的low品質文字の認識に強いのですが、さらに高精度な認識を実現するために、文字画像から劣化した部分を推定し、劣化の影響を軽減するように適応的に辞書を変更する手法を開発しました⁴⁾。この手法により、人間にも判別が困難なほど劣化した文字画像もある程度の精度で認識することが可能となります。

部分空間法は高精度ですが、大量の文字画像を収集し、辞書部分空間を構築する必要があります。大量のデータを人手で収集するのは大変ですので、その代わりに生成型学習法⁵⁾と呼ばれる手法を導入し、文字画像を人工的に生成することで対応しています。この方法では劣化していない文字画像と劣化した文字画像を比較することで劣化モデルを生成し、劣化モデルをさまざまなカテゴリの文字画像に適用することによって大量のデータを生成します。劣化モデルの生成のために、デジタルカメラやスマートフォン、タブレット型デバイス等のカメラで文字画像を撮影し、元の文字画像と比較します。劣化の度合いはパラメータとして与えることができるため、さまざまな劣化度の文字画像を生成することが可能になります。

また、部分空間法は1枚の文字画像を認識する手法ですが、文字画像を1枚の画像ではなく映像として取り込み、映像と辞書部分空間の近さを類似度とする手法も検討しています。すなわち、映像中で認識対象の文字画像が映っている複数フレームを用い、これらの文字画像から部分空間を構築し、辞書部分空間と部分空間どうしの近さを求めます。この手法は相互部分空間法と呼ばれ、顔画像の認識等で使われているものです。複数フレームの情報を用いることでノイズが軽減され、高精度な認識が可能となります。

3.2 多様な文字画像の認識手法

図1の例からも分かりますが、情景画像中の文字認識を難しくする要因は解像度の低さだけではなく、文字の多様性にあります。多様な文字画像を高精度に認識するための一つの方法は、多様な文字パターンを典型的な文字パターンに変換することです。そのために、多重解像度解析⁶⁾を用いたアプローチを提案しています。

多重解像度画像は、元の画像とさまざまな分散のガウス

関数との畳み込みで得ることができます。すなわち、さまざまな程度のぼかしを与えた画像群ということになります。図5に例を示します。右の画像ほど分散が大きくぼけた画像ということになりますが、分散が大きくなるにつれてより大まかな全体の形状を表す画像が得られていることが分かります。この画像群を解析することで画像処理を行うことが多重解像度解析です。

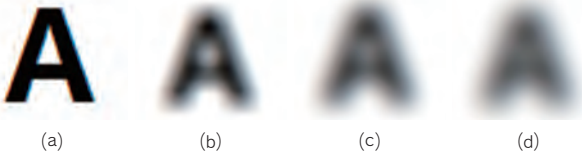


図5 多重解像度画像の例

図5(c)の画像を3次元表示したものを図6に示します。画素の濃度を高さで表現し、俯瞰的に表示しています。この図を地形とみなし、山、谷、尾根といった表現を用いれば、図6中の「尾根」が文字「A」の構造を表していることが分かります。

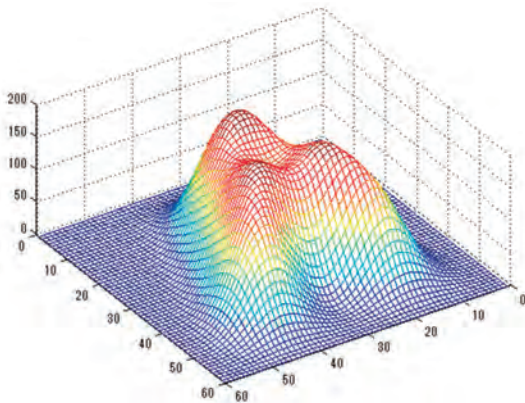


図6 濃淡画像の3次元表示

提案手法ではまず、元画像をさまざまな分散でぼかした画像から、この尾根が一番よく抽出できる分散を画素ごとに選び出し、文字パターンの大局的構造を抽出します。図7に例を示します。図7(a)が元画像です。この画像から尾根を抽出したものが図7(b)です。画素ごとの処理であるためギャップが生じていますが、そのギャップを埋めたものが図7(c)です。最後に骨格を抽出することで図7(d)のように文字構造を表す画像を得ることができます。この処理は文字認識の前処理として位置づけられ、得られた大局的構造を表す文字画像は文字認識アルゴリズムを用いて精度良く認識することが可能となります⁷⁾。

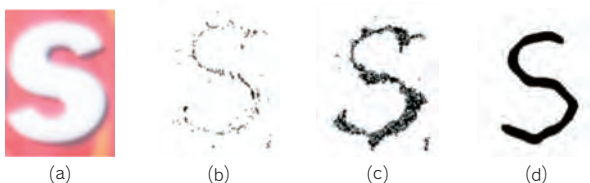


図7 文字パターンの大局的構造の抽出

3.3 グラフ表現による文字認識手法

多様な文字パターンに対応できるように、グラフ表現による文字認識手法を開発しました⁸⁾。図7(d)のような画像が与えられたとき、まずこれをグラフで表します。すなわち、端点、交差点、曲率が極大となる点などをノードとし、ノードを結ぶエッジを定義します。これをグラフとみなし、グラフどうしのマッチングにより文字カテゴリを判別します。図8に概念図を示します。まず入力画像からグラフ表現を得ます。そのグラフと各文字カテゴリの辞書のグラフとで、ノードとエッジの最もよい対応を見つけ、その際の変形コストが最も小さい文字カテゴリを認識結果とします。ノイズによるノードやエッジの増加や、かすれによる途切れの発生等の変形にも柔軟に対応できるようにコストを定義しています。

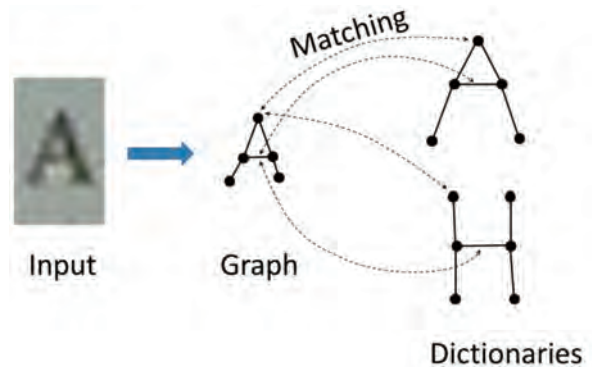


図8 グラフマッチングによる認識

それぞれの文字カテゴリについて辞書となるグラフを得るため、さまざまなグラフから代表グラフを構築する方法を開発しました⁹⁾。すなわち、各文字カテゴリについて複数の文字パターンを収集し、その文字パターンをグラフで表現し、それらを平均的に表すことのできるグラフを辞書として用いる訳です。

4. 応用

環境中のテキスト検出の応用例として、テキスト検出を活用する画像伝送法を紹介します。テキストを含む画像や映像を高圧縮すると小さいテキストの部分はつぶれてしまい、読めなくなります。そこで、テキストを検出し、テキストの部分を低圧縮で高精細に、それ以外を高圧縮で符号化することで、テキスト情報が失われずに効率の良い画像伝送が実現できると考えられます。そこで、2.で紹介したテキスト検出の技術を用いて画像伝送システムを構築しました。

システムの全体図を図9に示します。送信側（サーバ）と受信側（クライアント）に分かれ、送信側ではカメラで取得された画像から文字領域を抽出します。そして、抽出された文字領域は低圧縮で、全体の領域を縮小して高圧縮で伝送します。画像の伝送には、画像伝送ソフトウェア¹⁰⁾を利用しています。受信側では伝送されてきたこれらの画像を統合し、1枚の画像として表示します。この処理によ

り、文字領域は高精細なまま低レートでの画像伝送が可能となります。実際の画像での処理結果の例を図10に示します。

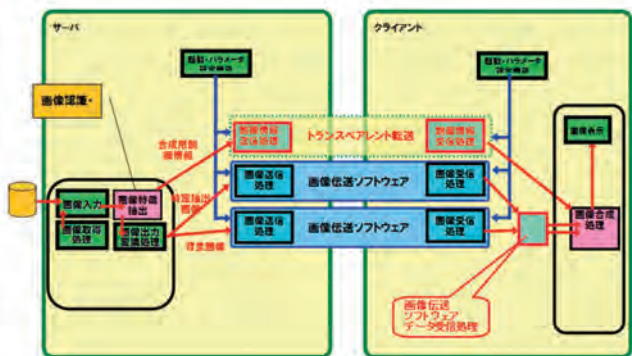
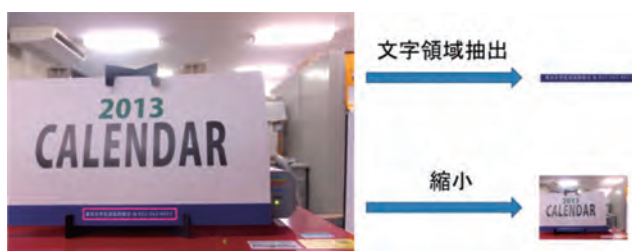


図9 画像伝送システムの全体図



(a) 送信側処理



(b) 受信側処理

図10 処理結果の例

5. おわりに

環境中テキストの認識に関する我々の研究室の取り組みを紹介しました。今後はより高速・高精度な手法の開発を目指して基礎的な検討を続けるとともに、生活に役立つ応用先を開拓していく所存です。なお、本稿で紹介した研究の一部は、総務省の「情報通信ネットワークの耐災害性強化のための研究開発」(平成23年度一般会計補正予算(第3号))による委託を受けて実施した研究開発による成果です。また、研究の一部は、科学技術振興機構CRESTの補助を受けて実施しました。ここに感謝します。

【参考文献】

- 1) 黄瀬浩一, 大町真一郎, 内田誠一, 岩村雅一, “ディジタルカメラによる文字・文書の認識・理解,” 電子情報通信学会誌, vol. 89, no. 9, pp. 836-841, 2006.
- 2) 松田友輔, 大町真一郎, 阿曾弘具, “2値化とエッジ抽出による情景画像からの高精度文字列検出,” 電子情

報通信学会論文誌D, vol. J93-D, no. 3, pp. 336-344, 2010.

- 3) <http://algoval.essex.ac.uk/icdar/Datasets.html>
- 4) S. Omachi, F. Sun, H. Aso, “A Noise-Adaptive Discriminant Function and Its Application to Blurred Machine-Printed Kanji Recognition,” IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol. 22, no. 3, pp. 314-319, 2000.
- 5) 村瀬 洋, “画像認識のための生成型学習法,” 情報処理学会論文誌: コンピュータビジョンとイメージメディア, vol. 46, no. 15, pp. 35-42, 2005.
- 6) 大町真一郎, “多重解像度画像からの特徴抽出,” 電子情報通信学会誌, vol. 93, no. 9, pp. 754-758, 2010.
- 7) S. Omachi, M. Inoue, and H. Aso, “Structure Extraction from Decorated Characters Using Multiscale Images,” IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol. 23, no. 3, pp. 315-322, 2001.
- 8) S. Omachi, S. Megawa, and H. Aso, “Decorative Character Recognition by Graph Matching,” IEICE Transactions on Information and Systems, vol. E90-D, no. 10, pp. 1720-1723, 2007.
- 9) T. Miyazaki and S. Omachi, “Representative Graph Generation for Graph-Based Character Recognition,” The Journal of the Institute of Image Electronics Engineers of Japan, vol. 40, no. 3, pp. 439-447, 2011.
- 10) Y. Honda, T. Okagawa, K. Uchiyama, S. Kurumatnai, M. Toyama, E. Y. Chen, K. Ozawa, D. Mizuno, J. Takada, “Thin Client Technology for Mobile Service Platform,” 2012 World Telecommunications Congress, pp.42-47, 2012.

【著者略歴】

おおまち しんいちろう
大町 真一郎

昭和40年5月生まれ

昭和63年3月 東北大学工学部情報工学科卒業

平成5年3月 東北大学大学院工学研究科
博士課程後期3年の課程修了

平成5年4月 東北大学情報処理教育センター助手

平成8年4月 東北大学工学部通信工学科助手

平成11年4月 東北大学大学院工学研究科
電気・通信工学専攻助教授

平成12年10月～平成13年9月

米国ブラウン大学客員准教授

平成21年10月 東北大学大学院工学研究科
電気・通信工学専攻教授

平成24年4月 東北大学大学院工学研究科
通信工学専攻に配置換
現在に至る



大きさと形が揃った機能性微粒子の合成 — 粒子形態と組成を微細制御できるウェットプロセスの開発 —

東北大学大学院工学研究科
化学工学専攻
教授 今野 幹 男

1. はじめに：材料を複合化することのメリット

「材料を微小化していくと、材料表面の寄与が次第に大きくなり、バルク体では見られない特性が現れるようになる」という話は、ナノ材料に興味のある方なら一度は耳にしたことがあるかと思う。しかしながら微小化した材料は一般に不安定で凝集し易く、その特異な性質を維持することは容易ではない。ナノメートル (nm)～サブマイクロメートル (sub- μm) サイズの材料には様々な機能を発現するものがあるが、その機能を効率的に、かつ安定に利用するには、機能成分の分布、すなわち分散または凝集状態を制御することが極めて重要になる。

当グループでは機能成分を物理的・化学的に安定な材料と複合化し、かつ機能成分の分散・凝集状態を精密に制御できるプロセスを検討してきた。これらのプロセスにより得られる機能性材料の形態は、微粒子や薄膜などが挙げられるが、共通するのはナノ・サブマイクロメートルのスケールで複合化状態と化学組成を精密に制御し、目的とする機能を安定に、かつ効率的に発現させた点にある。

次節からは、微粒子形態の機能性材料の例として、水相中での重合反応により有機ポリマーと無機材料を複合化した機能性微粒子を合成した結果を紹介する。

2. 粒径の揃った機能性微粒子の合成

2.1 ソープフリー乳化重合による複合粒子合成

当研究グループでは長年にわたり、ミクロンサイズの単分散 (粒径がよく揃った) ポリマー粒子の合成プロセスについて検討してきた [1-8]。本プロセスは、水相中での重合反応を利用した環境適合型のプロセスであり、ポリマープロセッシングで多用される有機溶媒を必要としない。また、生成するポリマー粒子を安定化するための高分子分散剤や界面活性剤も使わないという特徴もある。この特徴から本法は、ソープフリー乳化重合と呼ばれる。市販されている多くのポリマー粒子の表面には、ポリマー粒子の凝集を抑えるための分散安定剤 (前述した高分子分散剤や界面活性剤) が存在している。しかしながら、表面に分散安定剤を蓄えたポリマー粒子を機能成分と複合化しようとする、粒子表面の分散安定剤が複合化を妨げることがしばしば起こる。一方、本研究の開発プロセスで得られるポリマー粒子は、水中で静電的に安定化されている。そのためポリマー粒子表面は極めて清浄であり、機能成分との複合化

を妨げる化学種が少ない。ポリマー粒子が有する静電気力を積極的に利用して、機能成分をポリマーと複合化することも可能である。以下では、異種材料間の静電的な相互作用と親和性を制御して作製した複合粒子の合成例を紹介する。

2.2 無機ナノ粒子を取り込んだ複合粒子の合成

磁性ナノ粒子とポリマーを複合化した「磁性ポリマー粒子」は細胞分離、DNA抽出、タンパク質精製等に应用可能な機能性微粒子である。これらの応用では、磁性ポリマー粒子の高い分散安定性、狭い粒径分布、高い磁場応答性、磁性成分含有量の高い均一性などの特性が用途に応じて求められる。ソープフリー乳化重合を磁性ポリマー粒子合成に適用すると、粒径がよく揃った (単分散性の) 磁性ポリマー粒子が得られる [9]。この磁性ポリマー粒子合成では、磁性成分として粒径10nm程度の超常磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子を使用した。これは、磁場を作用させない環境での磁性ポリマー粒子同士の凝集を避けるためである。ナノ粒子は、ポリマーと複合化する前に、重合性官能基 (メタクリル基) を有するシランカップリング剤で表面修飾した。この表面修飾 Fe_3O_4 ナノ粒子の懸濁液を、緩衝液でpH制御したソープフリー乳化重合中に連続的に添加した (図1)。ナノ粒子の連続添加は、生成ポリマー粒子が静電斥力により十分に分散安定化した後とし、既存ポリマー粒子の分散安定状態が損なわれないようナノ粒子の懸濁液を連続的に滴下した。ここで、pH制御するのは、ポリマー粒子の表面電荷密度を制御するためであり、設定する重合pHを変えると、

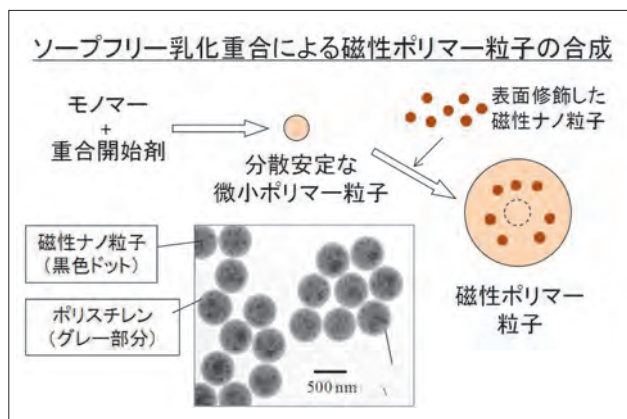


図1 磁性ポリマー粒子合成の概念図

磁性ポリマー粒子の形態やナノ粒子の取り込み状態が大きく変化する。図1中の電子顕微鏡像は、本法で合成した磁性ポリマー粒子の一例である。平均粒子515 nmで単分散性に優れた磁性ポリマー粒子が得られたことがわかる。飽和磁化は7.3 emu/gであり、外磁場に対する十分な応答性も有していた。

2.3 コア-シェル型の複合粒子合成

機能成分とポリマーを複合化する技術は、ナノ粒子だけでなく、サブミクロンサイズの様々な芯材料（コア）に適用することができる。適切なモノマーを選定すれば、ポリマーをコアとし、それを別のポリマーで被覆することもできる（図2）。無機のコア粒子を被覆する場合には、前節の磁性ナノ粒子と同様に、粒子表面を適切な分子で修飾すれば、図2に示すように無機材料をコアに、ポリマーをシェルとするコア-シェル型の複合粒子が得られる。当研究室では、シリカ粒子をポリスチレン（PSt）で被覆したコア-シェル粒子 [10]、金-シリカ-PStからなる多層コア-シェル粒子 [11]、シリカ-PSt-チタニアからなる多層コア-シェル粒子 [12] などの合成にも成功している。

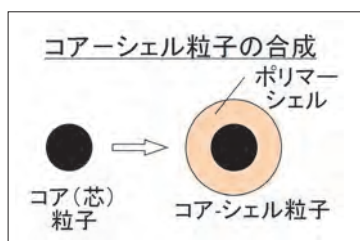


図2 ソープフリー乳化重合によるポリマーシェル形成

微粒子をコア-シェル構造とすることの利点として、コアとシェルにそれぞれ別の機能を付与できることが挙げられる。図3のコア-シェル粒子はその一例である。この粒子は、磁性ナノ粒子を取り込んだ球状シリカをコア粒子とし、そのコア粒子を蛍光シェルで被覆した多機能性のコア-シェル粒子 [13] である。コア粒子を蛍光シェルで被覆する際にも、ソープフリー乳化重合が利用されている。このような手法で合成した磁性-蛍光微粒子は、ポリマーシェルとの親和性が高い有機分子の分離・検出用担体としても可能である。

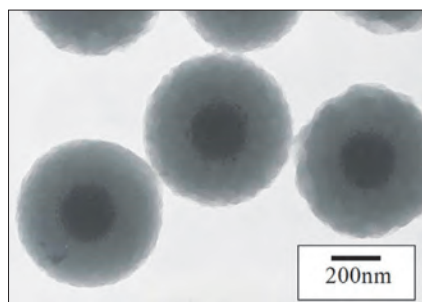


図3 コア-シェル型磁性-蛍光粒子

2.4 非球状複合粒子の合成

微粒子から発現する機能は微粒子形状の影響も受ける。したがって、機能性微粒子を合成する際には、どのような形で微粒子を合成するかも重要な要素となる。化学的に架橋構造を導入したポリマー粒子をコア粒子としたソープフリー乳化重合では、図4に示すような雪だるま型やダンベル型のポリマー粒子が得られる。これは、重合によって生

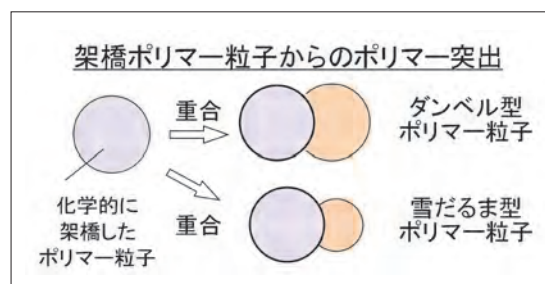


図4 ソープフリー乳化重合を利用した非球状粒子の合成

じるポリマー成分が架橋したポリマー粒子と相分離することで生じる粒子形状である。ポリマーを架橋する分子には様々なものが知られるが、当研究室では、前述のシランカップリング剤（メタクリル基を有するシランカップリング剤）を使って単分散なダンベル型粒子や雪だるま型粒子を合成する新しい手法を開発した [14]。シランカップリング剤は本来、有機材料と無機材料の親和性を高めるための前処理剤（表面修飾分子）として利用されることが多いが、本手法では親水性を高めながら架橋点も導入できる試薬として用いた点に特徴がある。シランカップリング剤を利用した生成ポリマーの非球形化は、コア-シェル粒子に対して適用することも可能であり、図5に示すように、ダンベル部位の一方に球状の酸化粒子を内包したダンベル型複合粒子の合成も可能である。これまでに、シリカ粒子、チタ

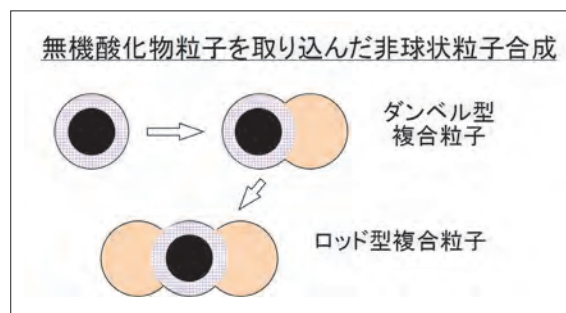


図5 ソープフリー乳化重合を利用した非球状複合粒子の合成

ニア粒子、磁性ナノ粒子を内包したシリカ粒子を、それぞれダンベル型（または雪だるま型）のポリマー粒子に埋め込み、単分散なポリマー粒子を合成することに成功した [15, 16]。ダンベル型複合粒子の分散液にモノマーを加え、さらにもう一段重合することも可能で、その場合は、図5に示すように、ロッド型複合粒子が得られる [17]。図6にその電子顕微鏡像を示す。このロッド型複合粒子の中央部には、磁場に応答するシリカ粒子が埋め込まれており、印加磁場のON/OFFにより、液中での粒子集積構造が大きく変化する。例えば、交流電場（2 MHz, 50 V/mm）のみを印加した場合は直鎖

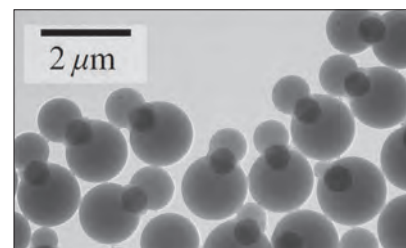


図6 ロッド型複合粒子の電子顕微鏡像

構造 (図7 上段) を形成するが、同条件に磁場も加えると磁性部位が近接した集積構造 (図7 下段) を形成するようになる。

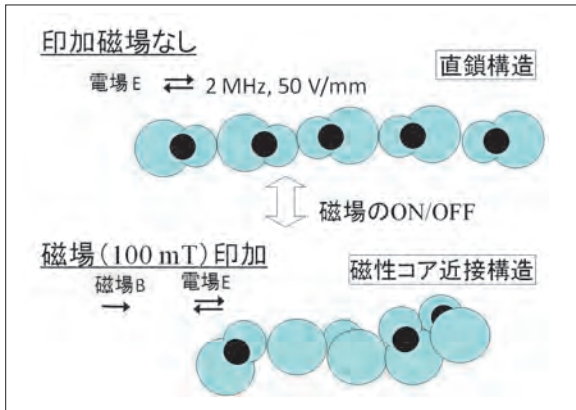


図7 磁場作用下でのロッド型複合粒子の集積状態

2.5 表面形態を制御した複合粒子の合成

ソープフリー乳化重合を利用した複合粒子合成では、モノマー濃度を低下させると、図8に示すように酸化物粒子表面の一部をポリマーで被覆した複合粒子も得られる。酸化物コアとしてシリカを用いた場合、その体積が生成ポリマー (図8の場合、ポリスチレン) より大きい場合は、ラズベリー型の複合粒子が得られ [18]、同程度のポリマー体積の場合はヤヌス型の複合粒子が得られる [19]。ヤヌス型の複合粒子にはシリカ表面とポリマー表面が共存しており、無電解メッキの技術を使ってシリカ表面を選択的に金で被覆することも可能である。

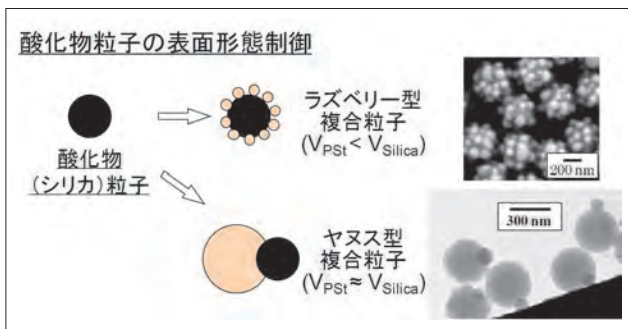


図8 酸化物粒子表面の形態制御

2.6 複合粒子を鋳型とした中空粒子の合成

前節までに、ソープフリー乳化重合を利用すれば、機能的複合粒子を様々な形態で合成できることを紹介した。2.1節でも述べたように本法では単分散性に優れた複合粒子が得られる。また、その粒子表面に分散安定剤等の残留物がなく、異種材料との複合化に好適な表面を有するという特徴もある。これらの特徴を活かし、本研究では複合粒子を図9のように無機材料 (シリカ) で被覆し、その後のポリマー成分のみを選択的に除去することで単分散な中空粒子を合成した。このようにして得られた中空粒子をビ

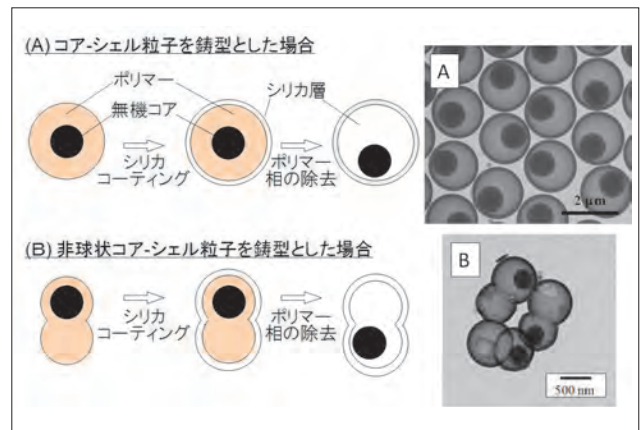


図9 複合粒子を鋳型とした中空粒子合成

ルディングブロックとして新たな高次構造体を作製することを狙った。

球状のコア-シェル粒子を鋳型として用いた場合には、図9(A)に示すように、無機コアを中空部に内包した球状の中空シリカ粒子が得られた。一方、非球状粒子を鋳型とした場合には、同図(B)の電子顕微鏡像のように無機コアを内包したダンベル型中空粒子が得られた。このダンベル型中空粒子には、シリカ粒子だけでなく、チタニア粒子や磁性ナノ粒子を閉じ込めることに成功している。

また、磁場応答性粒子を埋め込んだ中空粒子 (図9(A)右の電子顕微鏡像) を水中において2次元に最密充填させて、そこに磁場をON/OFFさせたときに得られるコア粒子の光学顕微鏡像を図10に示す。磁場を印加しない場合、コア粒子はシリカシェル内をランダム運動 (ブラウン運動) していた [20] が、この状態のコア粒子に磁場 (100mT) を印加すると、外磁場に応答して近接するコア粒子が互いに引き付け合い、二量体 (Doublet構造) を形成した [21]。

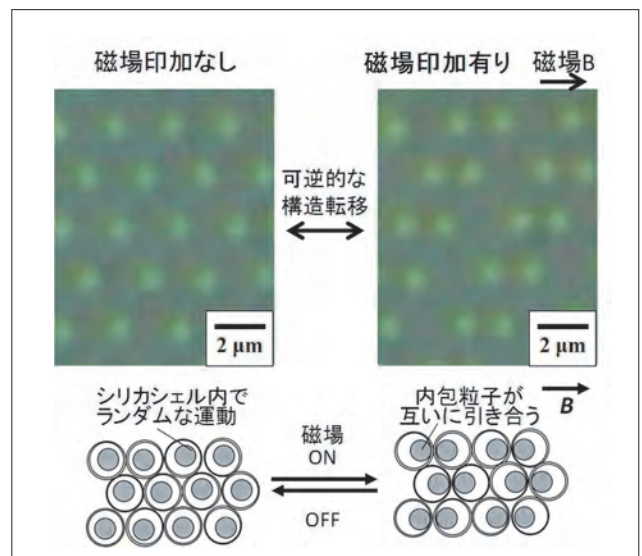


図10 可逆的構造転移を示す可動コア内包中空粒子

3. まとめ

本稿では、ソープフリー乳化重合を利用した複合粒子ならびに、その複合粒子を鋳型とした中空粒子の合成について紹介した。本手法によって得られる粒子はいずれも単分散であり、自己組織化現象を利用することで規則配列させることも可能である。このような単分散粒子（ビルディングブロック）の組上げによる新しい機能性材料の創製は現在、コロイド科学の分野でも特に注目されている分野である。本稿で紹介した合成法は、得られる単分散粒子の形態や化学組成を精密に制御できる手法であり、新しい機能性材料の開発に今後も大いに貢献する材料創成技術と言える。

当研究室ではこのほかにも、無機ナノ粒子を有機ポリマー中に高濃度で分散させたナノコンポジット薄膜の作製プロセスについても検討している。例えば、屈折率1.9に迫る耐熱性の高屈折率ナノコンポジット薄膜を作製することにも成功している [22, 23]。この有機-無機ナノコンポジット化技術も使って、合成した単分散微粒子を集積・規則配列させれば、さらなる材料の高機能化が期待できる。

参考文献

1. S. Gu and M. Konno, *J. Chem. Eng. Jpn.* **30**, 742-744 (1997) .
2. M. Konno and S. Orihara, *J. Chem. Eng. Jpn.* **33**, 342-344 (2000) .
3. S. Orihara and M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **230**, 210-212 (2000) .
4. S. Gu, S. Inukai and M. Konno, *J. Chem. Eng. Jpn.* **35**, 977-981 (2002) .
5. S. Gu, S. Inukai and M. Konno, *J. Chem. Eng. Jpn.* **36**, 1231-1235 (2003) .
6. D. Nagao, T. Sakamoto, H. Konno, S. Gu and M. Konno, *Langmuir* **22**, 10958-10962 (2006) .
7. S. Gu, H. Akama, D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno, *Langmuir* **20**, 7948-7951 (2004) .
8. Y. Yamada, T. Sakamoto, S. Gu and M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **281**, 249-252 (2005) .
9. N. Yamauchi, D. Nagao and M. Konno, *Colloid Polym. Sci.* **288**, 55-61 (2010) .
10. S. Gu, T. Kondo and M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **272**, 314-320 (2004) .
11. S. Gu, J. Onishi, E. Mine, Y. Kobayashi and M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 284-287 (2004) .
12. S. Gu, T. Kondo, E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 281-283 (2004) .
13. D. Nagao, M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi and M. Konno, *Langmuir* **29**, 9808-9808 (2008) .
14. D. Nagao, M. Hashimoto, K. Hayasaka and M. Konno, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 1484-1488 (2008) .
15. D. Nagao, C. M. van Kats, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, A. Imhof and A. van Blaaderen, *Langmuir* **26**, 5208-5212 (2010) .
16. D. Nagao, M. Sugimoto, A. Okada, H. Ishii, M. Konno, A. Imhof and A. van Blaaderen, *Langmuir* **28**, 6546-6550 (2012) .
17. M. Nishi, D. Nagao, K. Hayasaka, H. Ishii and M. Konno, *Soft Matter* **8**, 11152-11155 (2012) .
18. D. Nagao, T. Ueno, D. Oda and M. Konno, *Colloid Polym. Sci.* **287**, 1051-1056 (2009) .
19. N. Shibata, D. Nagao, H. Ishii and M. Konno, *Colloid Polym. Sci.* **291**, 137-142 (2013) .
20. A. Okada, D. Nagao, H. Ishii and M. Konno, *Soft Matter* **8**, 3442-3445 (2012) .
21. A. Okada, D. Nagao, T. Ueno, H. Ishii and M. Konno, *Langmuir* **29**, 9004-9009 (2013) .
22. K. Abe, D. Nagao and M. Konno, *European Polymer Journal*, **49**, 3455-3459 (2013) .
23. K. Abe, D. Nagao, A. Watanabe and M. Konno, *Polymer International*, **62**, 141-145 (2013) .

著者略歴

こんの みきお
今野 幹男

- 1974年3月 東北大学工学部化学工学科卒業
 1976年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期過程
 化学工学専攻修了
 1979年3月 東北大学大学院工学研究科博士後期過程
 化学工学専攻修了
 1979年4月 東北大学工学部化学工学科 助手
 1983年6月-1985年1月 バーミンガム大学 博士研究員
 1986年6月 東北大学工学部化学工学科 助教授
 1994年4月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻
 教授



機能性単分散球形粒子の作製と応用

東北大学大学院工学研究科
材料システム工学専攻
教授 川崎 亮

1. はじめに

ガスアトマイズ法で作製した粉末は比較的広い粒度分布を持つが、パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM)¹⁾ を用いると非常に粒径の揃った球形粒径粒子を作製することができる。非常に粒径の揃った粒子は単分散粒子と呼ばれ、従来の粉末冶金法では作製できない機能性材料や規則的構造体を作ることが出来る。現在、金属や半導体、金属ガラス、ポリマー、セラミックスなどの様々な材料系で単分散粒子を作製でき (図1)、また、粒径数十から数百ミクロンまで用途に合わせて幅広く作製可能である。このように作製された単分散粒子は、BGAボールやマイクロベアリング、球状太陽電池、骨代替充填材、3次元規則的システム化素材、フォトニック結晶²⁾ などいろいろな分野での工業的利用が期待されている。本稿では、単分散球形金属ガラス粒子³⁾ を一例に選び、その作製事例と精密マイクロ粘性流動加工⁴⁾ による微小な機械部品やセンサーへの応用について概説する。

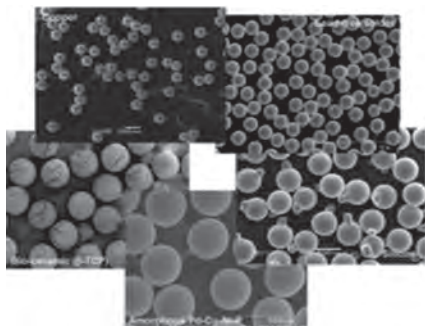


図1 単分散粒子の作製例

2. 単分散球形粒子の作製例

金属ガラスはその特異な構造に起因して種々の優れた特性を持ち、中でもFe-Co系金属ガラスは優れた機械的特性と優れた磁気特性をもち合わせている。Feをベースにしているため比較的安価に製造できることからその工業的利用が非常に期待されている。金属ガラスは一般に結晶化の直前にガラス転移を示し、このガラス転移温度 (T_g) から結晶化温度 (T_c) までの温度域で優れた粘性流動性を示すため、アモルファス構造を維持したまま大きな加工率で成形加工することができる⁵⁾。最近、この成形加工性に加え転写性に優れることからMEMSなどの微小部品への応用が注目されている。著者らは、金属ガラスの新しい加工プロセスとして、まず所望の粒子径に正確に体積制御された単分

散球形金属ガラス粒子を作製し、次に1個の粒子を精密なマイクロ金型を用いて粘性流動加工することによって1つの微小機械要素を作製する方法を提案した³⁾。この節では、単分散球形粒子の作製方法とFe-Co系の単分散球形粒子の作製例について紹介する。

2-1 パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM)

POEMの模式図¹⁾を図2に示す。このPOEM装置は増埧・オリフィス・ロッド・圧電アクチュエータ・高周波加熱部などからなる融滴噴射部と融滴を冷却凝固させる落下管、および試料回収室から構成される。ロッドを圧電アクチュエータで高速で押し下げ融滴をオリフィスから突出させる方法であり、1回の動作 (1パルス) で1個の融滴をオリフィスから噴射させる。図の中央部にあるオリフィスから噴射される液滴の体積は常に等しくなるために作製される粒径は等しく、落下中に冷却凝固されるために自身の表面張力により高真球度の粒子が作製される。また粒径はオリフィスの径及びアクチュエータの印加波形により任意の寸法に制御が可能である。またアクチュエータの振動周波数の上昇により効率よく作製することができる。さらに、無容器凝固・無重力環境を達成しているために核発生頻度自体を抑制でき、金属ガラスの形成としては理想的な環境であるといえる。

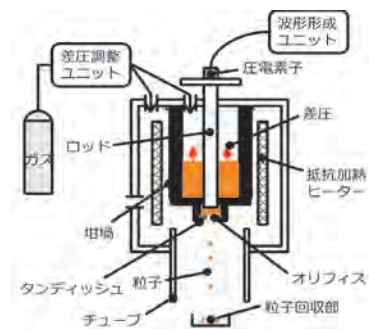


図2 POEM法の模式図

2-2 Fe-Co系単分散金属ガラス粒子の作製

パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM) で作製した $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{10.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$ 合金粒子のSEM観察写真の一例を図3に示す。

非常によく粒径のそろった球状粒子で、粒子の表面状態は非常になめらかであり結晶相と思われる局所的な凹状組織は確認されない。粒度分布測定から平均粒径 $566 \mu m$ で

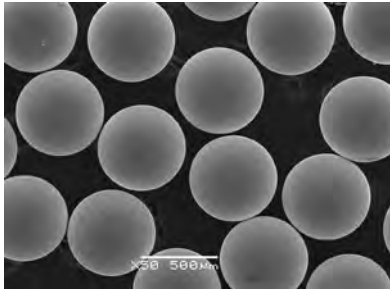


図3 単分散球形金属ガラス粒子

標準偏差1.86の単分散粒子が作製されたことがわかった。XRDパターンがアモルファス相特有のブロードなパターンであり、さらにTEMを用いて粒子内部の複数の点で電子線回折を測定した結果、何れの点においても微細な結晶相も析出していないことを示すハローパターンであることを確認した。すなわち、作製した粒子は、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単相の単分散金属ガラス粒子である。図4から815.0 Kでガラス転移に伴う吸熱変化を示した後に865.0 Kで結晶化による発熱が起きている。これから算出される過冷却液体領域は $\Delta T_x=50$ Kであり、バルク金属ガラス⁶⁾の文献値ともほぼ一致していることから、同等のアモルファス状態が微小粒子内に実現されていると考えられる。図5は、様々な温度で等温DSC熱分析を行い結晶化に伴う発熱ピークの出現までの時間(潜伏時間)を測定しプロットしたもので、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単分散金属ガラス粒子の結晶化のTTT曲線を表している。作成したTTT曲線からガラス転移温度(T_x)付近で約100秒程度、結晶化温度(T_g)付近で約1000秒程度の結晶化の潜伏時間がある。

Fe-Co系金属ガラスは、Pd系やZr系金属ガラスと比較してガラス形成能が小さく、また熱的安定性も低いので結晶化の潜伏時間がかなり短い。この時間内であれば各温度

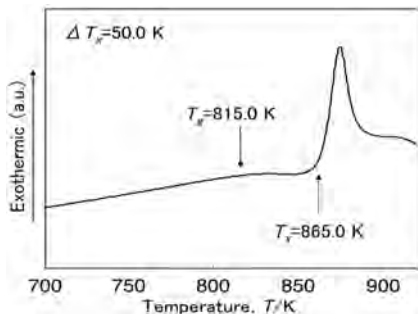


図4 DSC曲線

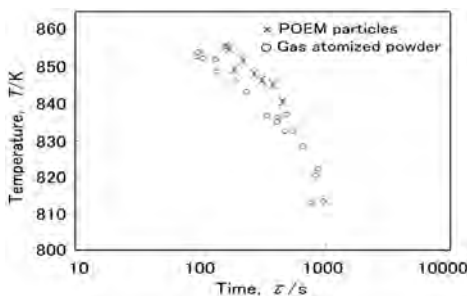


図5 結晶化の潜伏時間 (TTT曲線)

条件で等温保持を行ってもガラス構造を維持した状態を保つことができる。すなわち、粘性流動加工することができる。

3. 1個の球形粒子を用いた粘性率測定法

円柱バルク材の圧縮試験法や高速加熱圧子貫入法では熱的安定性が低いFe-Co系などの金属ガラスの粘性率を測定することが難しい。そこで、パルス圧力付加オリフィス噴射法により作製した直径数百 μm のFe系微小球形金属ガラス粒子を用いて、その1個の粒子を過冷却液体温度域で圧縮変形し、その粘性流動変形挙動から粘性率を求める方法を提案した⁴⁾。この方法は、直径数百 μm の球形粒子が作製できれば、熱的安定性やガラス形成能にかかわらずどのような金属ガラスでも粘性率を測定できる。

Arztら⁷⁾の焼結緻密化モデルとKaysserら⁸⁾が導いた幾何学的関係から、粘性率は次式で表せる⁴⁾

$$\eta = \frac{1}{16} \frac{f_{sp}}{x'} \frac{1}{\frac{dh}{dt}} \quad (1)$$

$$x' = \left\{ 2[h + (R - R_0)]R - [h + (R - R_0)]^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$$R = \left\{ \frac{2}{3} R_0^3 + \frac{1}{3} (R_0 - h)^3 \right\}^{1/2} / (R_0 - h) \quad (3)$$

図6に示すように、 x' はパンチ面と粒子間の接触面半径、 dh/dt は圧縮速度、 f_{sp} は圧縮荷重、 $2R_0$ は初期粒径、 $2h$ は粒子の垂直方向への圧縮変位量である。

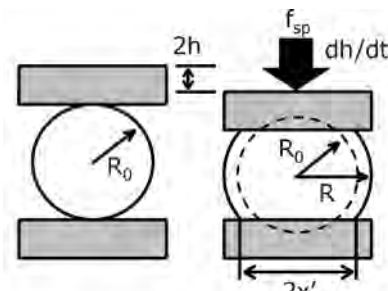


図6 単粒子圧縮試験法

単粒子圧縮試験をクロスヘッド速度一定として行くと圧縮速度 dh/dt は一定となる。接触面半径 x' は(2)式、(3)式により初期粒径 $2R_0$ と圧縮変位 $2h$ から求められる。したがって、圧縮変位 $2h$ とそれに対する圧縮荷重 f_{sp} を測定し、(1)式にそれらを代入することで粘性率を求めることができる。

一例として、粒径 $2R_0=966 \mu\text{m}$ の $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラス粒子を、試験温度578 K、圧縮速度 $dh/dt=30 \mu\text{m}/\text{min}$ で単粒子圧縮試験を行った。図7(a)は圧縮荷重 f_{sp} - h/R_0 曲線である。図7(b)は、 h/R_0 に対する圧縮荷重 f_{sp} と、(2)式と(3)式より計算される接触面半径 x' から、(1)式を用いて粘性率を計算し、 h/R_0 に対してプロットしたものである。 h/R_0 が0.05～0.15の範囲においてほぼ一定値を示している。従って、 h/R_0 が0.05～0.15の範囲における平均の粘性率($\eta=3.5 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)として $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスの578 Kにおける粘性率を求めることができる。図8(a)は、試験温度を変えて測定した粘性率の結果であ

る。試験温度が568 Kから603 Kまで上昇するにつれて粘性率の値が単調に減少していること、データのばらつきも少なく、 $10^8 \sim 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘性率が精度よく求められていることが分かる。図中の実線はVogel-Fulcher-Tammann (VFT) フィッティング曲線である。

一方、粘性率が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる時の温度が、材料特性としてのガラス転移温度 T_g^* と定義されている。Angell らはこのガラス転移温度 T_g^* を用いて様々なガラス材料の粘性率の測定結果を一つの図上に載せ (Angell plot)、異なるガラス転移温度を示す各ガラス材料の粘性率の温度依存性を比較検討することができることを提唱した⁹⁾。図8 (a)のVFTフィッティングの外挿から粘性率が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるガラス転移温度を求めると $T_g^*=549 \text{ K}$ となる。この値を利用して、図8 (b)に $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスのAngell plotを示す。同図に示される曲線は、Kato らが円柱バルク材の圧縮により求めた同組成金属ガラスの粘性率の温度依存性を示したものである¹⁰⁾。単粒子圧縮試験法により測定した粘性率の温度依存性のばらつきが非常に少ないこと、Kato らが報告した粘性率の温度依存性とほぼ一致することから、著者らが提案した粘性率測定法は妥当であることが明らかになった。

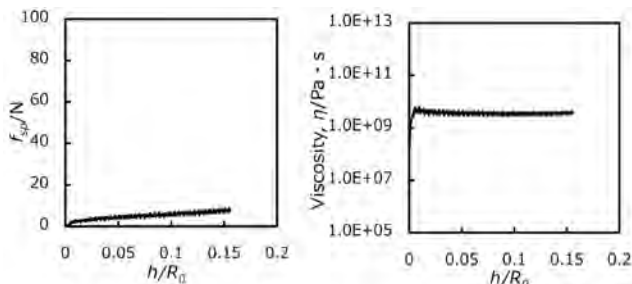


図7 (a) 荷重-h/R₀曲線、(b) 粘性率とh/R₀の関係

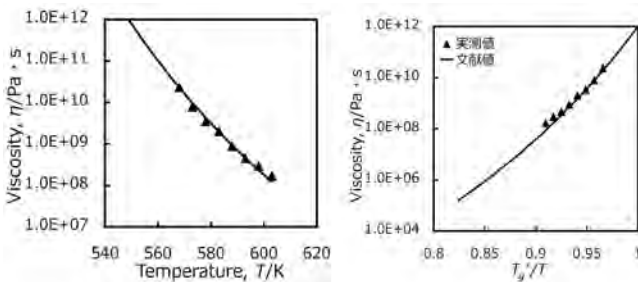


図8 (a) 粘性率の温度依存性、(b) Pd系金属ガラスのAngell plot

以上の結果を基に、単粒子圧縮試験によって $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性率を測定した。 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粒径は、 $2R_0=566 \mu\text{m}$ 、圧縮速度 $dh/dt=30 \mu\text{m}/\text{min}$ である。820-850Kの範囲の温度で測定した粘性率を測定し、VFT フィッティングの外挿から粘性率が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるガラス転移温度 T_g^* を求めると $T_g^*=788 \text{ K}$ となり、その値を用いて図9にAngell plotを示す。三角で示したプロットが単粒子圧縮試験により求めた $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性率の温度依存性を示している。

図9から、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ は、様々な金属ガラスの中で最もStrongな液体挙動を示すことが明らか

となった。これは、個々の局所構造同士のネットワーク構造に起因した強固な結合に由来するものと考えられる。一方、 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスは最もFragileな液体挙動を示し、 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ はややStrongな液体挙動を示すことが分かる。

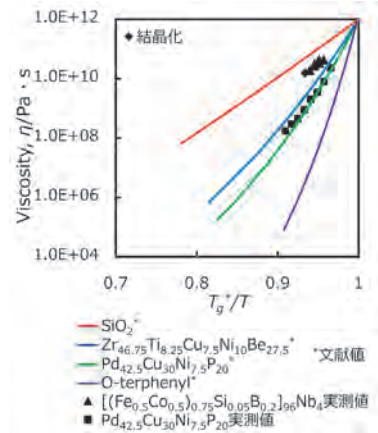


図9 Fe系金属ガラスのAngell plot

以上から、Fe系金属ガラスはStrongであり、Pd系金属ガラスが $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度まで粘性率を低下できるのに対してFe系金属ガラスは $1 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が結晶化を生じない限度である。したがって、粘性率が高いため粘性流動加工には大きな負荷応力が必要である。また、熱的安定性が低いため、TTT曲線 (図5) に示したように短時間で加工しなければならない。

4. 1個の球形粒子のマイクロ粘性流動加工

粒径おおよそ $500 \mu\text{m}$ の $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単分散球形金属ガラス粒子の作製、熱的安定性や粘性係数などを前節に示した。そこで、1個の単分散球形金属ガラス粒子を過冷却液体温度範囲でマイクロ粘性流動加工により1個の精密な微小機械要素を試作した例を示す。

図10に9枚歯ギア形状を有する高精度マイクロ金型の外観を示す。内径 $500 \mu\text{m}$ 、外形 $700 \mu\text{m}$ であり、ステライト材を直径 $50 \mu\text{m}$ のワイヤーを用いて精密放電加工したものである。

この高精度マイクロ金型を用いて試験温度838 K、圧縮速度 $160 \mu\text{m}/\text{min}$ 、加工時間おおよそ3minの条件でマイクロ粘性流動加工を行った。これは過冷却液体温度範囲で結晶化の潜伏期間内に加工を終了できる条件である。得られた荷重-変位曲線を図11に示す。マイクロ粘性流動加工終了時の最高荷重はおおよそ680 Nにまで達しており、応力に換算すると約1 GPaに相当する。作製した9枚歯のマイ

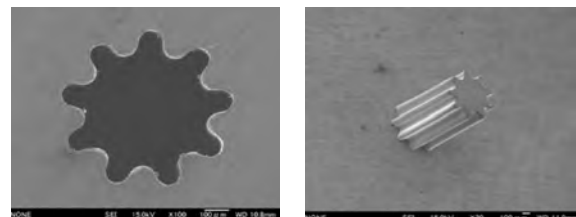


図10 精密マイクロ金型 (ダイとパンチ)

クログhiaは歯先がわずかに丸いものの、ほぼ金型を充填していることが確認できる。図12は、作製した $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ マイクロギアの歯先部分における透過電子顕微鏡組織写真である。結晶相に相当するコントラストは見受けられず、また電子線回折パターンがいずれもアモルファス構造特有のブロードパターンを示しており、アモルファス単相を維持していることがわかる。また、成形加工前後におけるビッカース硬さはそれぞれ $H_v=1116$ 、 $H_v=1125$ となりほぼ同じ硬さを示していることが分かった。以上から、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスマイクロギアは、アモルファス単相を維持しており、ビッカース硬さが成形加工前後でほぼ同じであることから、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスが本来有する高強度特性を損ねることなく、マイクロギアに精密に粘性流動加工できることを明らかにした¹¹⁾。

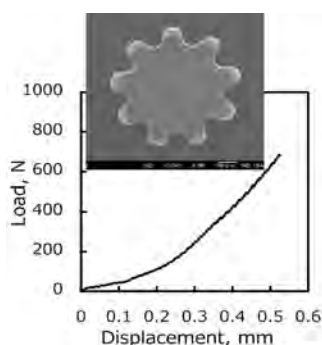


図11 荷重一変位曲線およびFe系金属ガラスのマイクロギアの外観

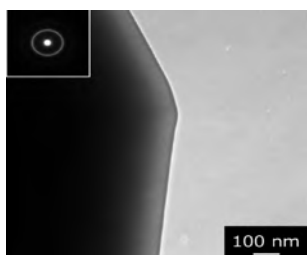


図12 マイクロギアの内部組織

5. まとめと将来性

先端精密機器の高機能化、小型化といった昨今の技術進歩は著しく、マイクロモータの適用がこれらの精密機器の様々な駆動源として検討されている。ギアヘッドを小型化するためには、高強度ギア材料の開発が必要不可欠である。炭素工具鋼及びZr系、Cu系、Ni系金属ガラスを用いて作製されたマイクロギアの耐久性結果を図13に示す¹²⁾。金属ガラスで作製されたマイクロギアの耐久性は、炭素工具鋼と比較していずれも高く、Fe系金属ガラスマイクロギアの耐久性は、他をはるかに凌ぐことが予想される。ガラス形成能や熱的安定性の低さを克服し、単分散球形粒子のマイクロ粘性流動加工によってFe-Co系金属ガラスマイクロギアが作製可能となれば、経済性の面で優れるのみならず、高強度、高硬度、高耐久性、優れた軟磁気特性といった高機能特性をも兼ね備えた、これまでにない高機能性マイクロギアが作製されることになる。また、その他様々な微小平板や微小機械要素の作製など広範囲な工業的応用が期待できる。

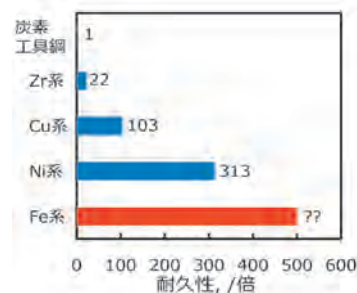


図13 ギアの耐久性 (炭素工具鋼を1として比較)

参考文献

- 1) K.Takagi, S.Masuda, H.Suzuki and A.Kawasaki: Mater. Trans. 47 (2006) 1380-1385.
- 2) K.Takagi, K.Seno and A.Kawasaki: Applied Physics Letters, vol.973, pp.856-861, 2008
- 3) N.Yodoshi, A.Miura, W.Dong and A.Kawasaki: J.Japan Inst. Metals, 72 (2008) 686-692.
- 4) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and R.Watanabe: Scripta Materialia 67 (2012) 971-974.
- 5) G.Wang, J.Shen, J.F.Sun, Y.J.Huang, J.Zou, Z.P.Lu, Z.H.Stachurski and B.D.Zhou: J.Non-Cryst. Solids 351 (2005) 209-217.
- 6) A.Inoue, B.L.Shen and C.T.Chang: Acta Mater. 52 (2004) 4093-4099.
- 7) E.Arzt, M.F.Ashby, K.E.Eastering: Metal Trans. A 14A (1983) 211-221.
- 8) W.A.Kaysser, M.Aslan, E.Arzt, M.Mitkov, G.Petzow: Powder Metall. 31(1988) 63-69.
- 9) C.A.Angell: J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 1-17.
- 10) H.Kato, T.Wada, M.Hasegawa, J.Saida, A.Inoue, H.S.Chen: Scr. Mater. 54 (2006) 2023-2027.
- 11) 戦略的基盤技術高度化支援事業、「高精度マイクロ単分散粒子を用いた高機能マイクロ部品の開発」東北経産局 (2010).
- 12) 金属ガラスの基礎と産業への応用、テクノシステム (2009) 453-454.

著者略歴

かわさき あきら
川崎 亮

- 1977年3月 東北大学工学部金属加工学科 卒業
 1979年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期課程 修了
 1979年4月 東京芝浦電機株式会社 入社
 1982年3月 同社退職
 1982年4月 東北大学大学院工学研究科博士後期課程 入学
 1985年3月 東北大学大学院工学研究科博士後期課程 修了
 1985年4月 東北大学工学部金属加工学科 助手
 1987年11月 東北大学工学部材料加工学科 助教授
 1997年4月 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻 教授
 2004年4月 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻 教授



鉄筋コンクリート造建築物の耐震性能評価 —地震に強い都市・建築を目指して—

東北大学大学院工学研究科
都市・建築学専攻
教授 前田 匡 樹

1. はじめに

2011年東日本大震災は、東北大学が位置する宮城県をはじめとする東北地方に未だ癒えぬ大きな傷跡を残しました。これからも首都圏直下地震や東海・東南海・南海地震など日本各地で大地震の発生が危惧されています。世界有数の地震国である我が国では、建築物をはじめとする社会基盤施設を地震に対して強くして、災害を防止するという事は、社会機能が複雑化・高度化するなかで、極めて重要なことです。

筆者は、鉄筋コンクリート造（RC造）建物を中心とした耐震建築や地震工学を専門としており、様々な研究を行っています。本稿では、それらの中で代表的な研究について概要を紹介します。

2. 地震による建物の被害

1995年に発生した阪神淡路大震災では、1981年以前の古い耐震基準（建築基準法）により設計された建物を中心に、倒壊や大破する被害（写真1）が多数発生し、多くの人命が失われました¹⁾。阪神淡路大震災による被害を契機に、「耐震改修促進法」が制定され、旧耐震基準による建物の耐震診断・耐震改修が義務付けられ、学校や庁舎などの公共施設を中心に全国的に実施されてきました。その結果、耐震改修された建物の多くは、2011年東日本大震災などの近年の大地震でも倒壊は免れました。しかしながら、一方で倒壊は免れたものの、構造体に大きな被害が生じて補修・補強による復旧ができなかった建物（写真2）や、天井の落下（写真3）や非構造部材と呼ばれる部分に被害が生じた例（写真4）等、新しい被害形態が見られるよう

になってきました²⁾。写真2は東北大学工学部の建物で、耐震改修がされていましたが、柱が大破して改築を余儀なくされました。



写真2 柱が大破した建物（東日本大震災）

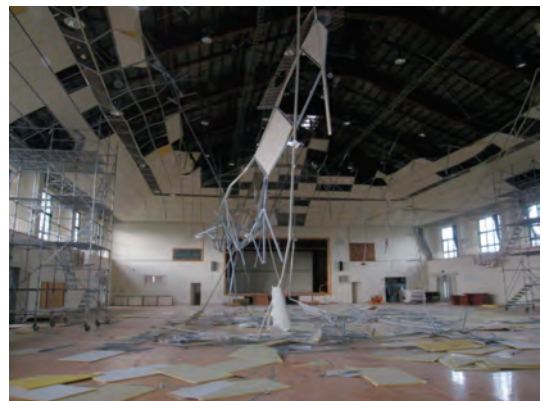


写真3 天井が大規模に落下した体育館（東日本大震災）



写真1 阪神淡路大震災で倒壊したRC造建物



写真4 非構造壁が大破した集合住宅（東日本大震災）

3. 被災度判定法の開発

地震で被害を受けた建物を速やかに復旧するためには、被害の程度をできるだけ正確に評価することが必要です。筆者は1995年阪神淡路大震災の後から、建物の被害の程度を数値で評価して、被災度（軽微、小破、中破、大破、倒壊の5段階）を判定する手法について研究を行ってきました。図1は、建築物の復旧の一般的なフローを示しています。筆者の研究では、被災前後の建物の耐震性能の比である耐震性能残存率 R という新しい指標を開発し、 R に基づいて被災度を判定することを提案しました³⁾。

$$R = \frac{\text{被災後の耐震性能}}{\text{被災前の耐震性能}} \times 100 \quad (\%)$$

地震で被災する前の建物の耐震性能は、現行の建築基準法で規定されている計算方法や耐震診断で規定されている方法で計算することができますが、地震により損傷が生じた柱や梁、耐力壁などの構造部材の性能（耐力と変形能力）を評価するために、部材の実験や解析モデルの開発を行いました。鉄筋コンクリート造建物の構造部材の耐力と変形の関係は図2のようにモデル化でき、それぞれの変形のレベルに応じて、損傷の程度をⅠ～Ⅴの5段階に分類します。図3に示すグラフは、部材に作用する荷重（せん断力）と変形の関係を簡略化したものです。力×変形＝エネルギーなので、荷重と変形の曲線が囲む面積は地震により建物（あるいは部材）に入力されるエネルギーを吸収する能力に相当します。例えば、損傷度Ⅱに相当する変形が生じた部材では、 E_d に相当する部分の面積が既に消費され、 E_r に相当する部分の面積が残存するエネルギーであると考えます。この E_d と E_r から、耐震性能低減係数 η を以下の式で計算をします。

$$\eta = \frac{E_r}{E_d + E_r}$$

具体的な耐震性能低減係数 η の数値は、様々な構造部材の実験を行って定量化しました。この η を用いて耐震性能残存率 R を阪神淡路大震災や東日本大震災で被災したRC造建物に適用した結果を図4に示します。このような検討の結果から、耐震性能残存率 R を用いた定量的な被災度の判定の有効性が示され、筆者が提案したこの手法は、(財)日本建築防災協会の「震災建築物の被災度区分判定基準」⁴⁾に採用され、現在の地震災害における被災度の判定の標準的方法として全国で広く用いられています。この基準における残存率 R による各被災度の判定は、以下のようになっています。

[軽微]	$R \geq 95$ (%)
[小破]	$80 \leq R < 95$ (%)
[中破]	$60 \leq R < 80$ (%)
[大破]	$R < 60$ (%)
[倒壊]	$R = 0$

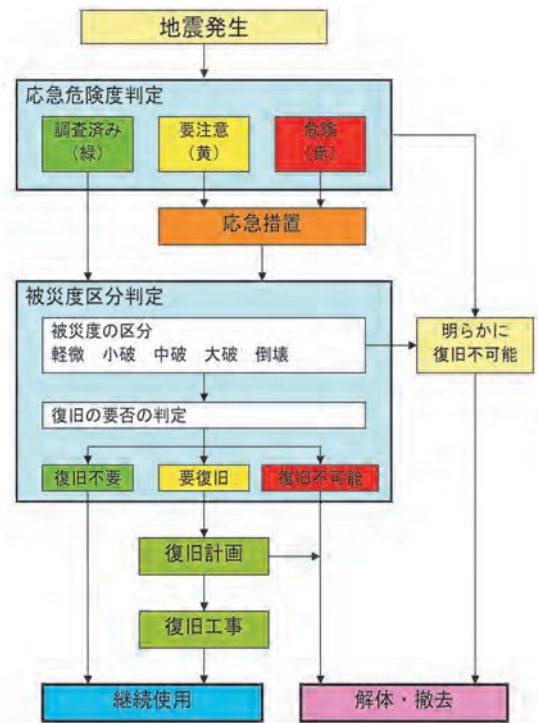


図1 建築物の震災復旧の一般的な流れ

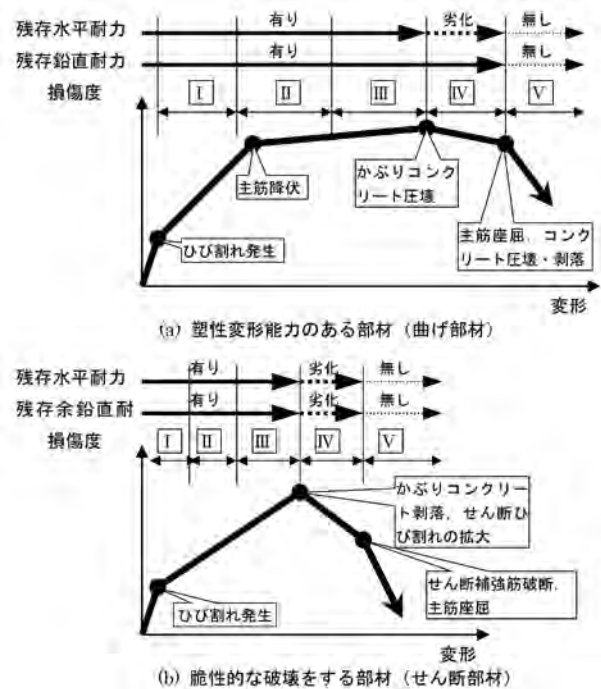


図2 鉄筋コンクリート部材の荷重-変形関係と損傷度

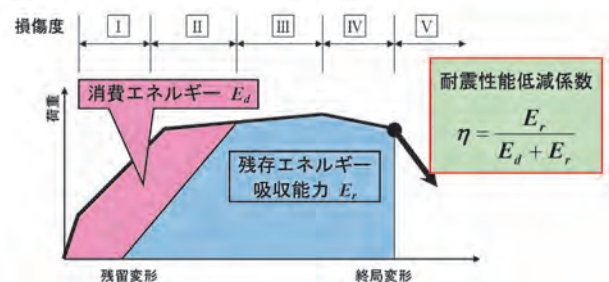


図3 部材のエネルギー吸収能力と耐震性能低減係数

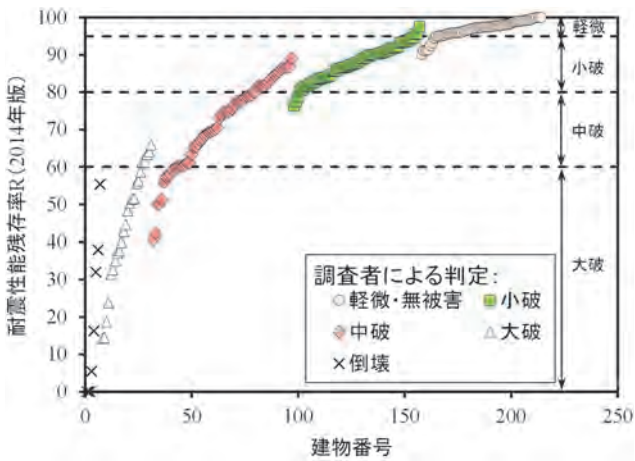


図4 被災RC造建物の残存耐震性能率Rと被災度の関係

4. 新しい耐震性能評価法の開発

建物の耐震性能に関して、次世代型の評価法の開発に関する研究も行っています。地震に対して建築構造物が保有すべき性能としては、地震の力に耐え倒壊を防止し人命を守るための終局安全性が最も重要な性能であると考えられています。前述のように耐震改修促進法に基づく耐震診断・耐震改修の結果、多くの建物は近年の大地震でも倒壊は免れ、建物の倒壊による人的被害は少なくなりました。一方、構造体や非構造部材の損傷、天井の落下などで、地震後に建物が使用できない事例、補修・補強による復旧に多大な時間と費用が発生した事例、また、以上のようなことから復旧を断念し改築を余儀なくされた事例など、新しい問題も生じるようになってきました。

このような背景から、より新しい性能評価法の開発研究に取り組んでいます^{5)・6)・7)}。この研究では、被災した建物の①修復性能と、②終局安全性能を対象としています。図5に示す曲線のように、建物に地震などの力が作用すると変形し、ひび割れなどが発生すると徐々に力が低下して最終的に破壊します。①修復性能は、地震で被災した建物の修復のしやすさを表す指標です。前に述べたように、倒壊を防止することは最も重要ですが、それだけで十分という訳ではなく、地震後も建物がすぐ使用できること、あるいは、速やかに復旧できることも、被災者や被災地域の全体の復旧・復興にとって極めて重要なことです。しかしながら、現在の建物の設計では、これらのことを適切に評価しているとは言えません。そこで、建物を復旧するのに要する費用や時間などを正確に評価できる手法を開発するための研究を行っています。具体的には、建物全体の挙動の解析に基づいて柱や梁などの部材に発生するひび割れなどの損傷を評価して修復費用を算出したり、非構造部材の破壊確率をモデル化（フラジリティ曲線）することで、損傷を表す指標を求め、修復可能な限界の状態を評価できるようにすることを目指しています。

また、②安全性能は、地震などの外力に対する抵抗（強さ）を表す指標です。図5に示した力と変形の関係の曲線

のように、建物は徐々に壊れ始めて強度が下がり、最終的に倒壊することになります。ここで、建物が本当に倒壊するギリギリの限界の状態が倒壊限界なのですが、壊れ始めた建物がどのように壊れていき、どのように倒壊するかについては、その現象にも解明されていない点が多く解析も難しいので、現在の設計では、強度があまり低下しておらず、真の倒壊限界よりもかなり変形が小さい点を便宜的に安全限界状態として設定しています。これは、余裕度を確保するという意味では良いことですが、過度に安全な建物を設計している可能性もあり、より合理的な設計のためには、精確な限界状態の評価法が必要です。そこで、柱が崩壊して縮んでいく過程（鉛直抵抗機構）や、水平力により崩壊する機構をモデル化して解析するモデルを開発して、真の倒壊限界状態を評価することを目指しています。

最終的には図6に示すように、修復限界・安全限界に基づいた修復性指標、安全性指標を開発し次世代型の耐震性能評価法の提案へと研究を続けていきたいと考えています。

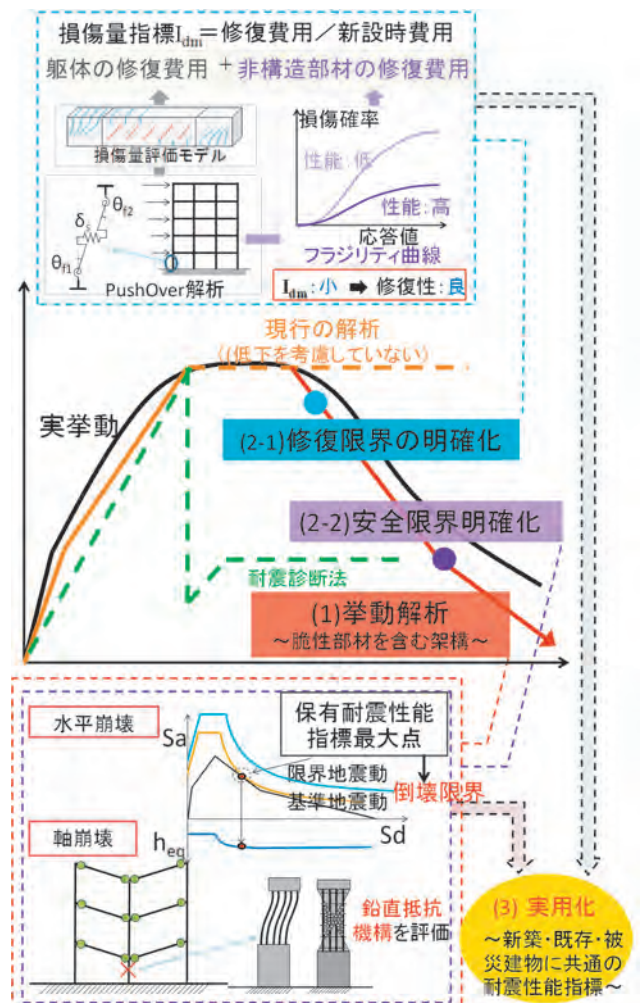


図5 修復限界と安全限界

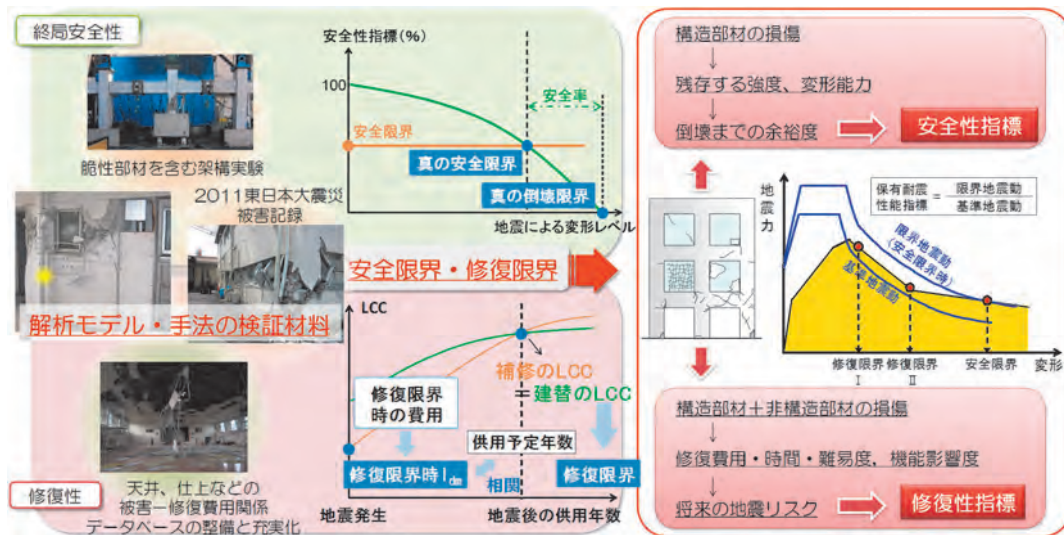


図6 修復性指標・安全性指標に基づくRC造建物の耐震性能評価の流れ

5. 終わりに

「地震工学は経験工学である」とよく言われています。関東大震災、阪神淡路大震災、東日本大震災などが発生するたびに我々は災害からの教訓を学び、災害を減らすための研究・開発・対策を行ってきました。しかしながら、写真5に示すように、東日本大震災の津波による被害のように、予想を超える被害が発生することがあります。日本のみならず世界は地震の活動期に差し掛かっていると言われています。今後発生する地震による災害を少しでも減らすように、今後も研究に精進していきたいと考えています。



写真5 津波で転倒した建物の事例(宮城県女川町)

参考文献

- 1) 日本建築学会：阪神・淡路大震災調査報告 建築編-1 鉄筋コンクリート造建築物、1997.
- 2) 日本建築学会：2011年東北地方太平洋沖地震災害調査速報、2011.
- 3) 文野正裕、前田匡樹、長田正至：部材の残余耐震性能に基づいた震災RC造建物の被災度評価法に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.22、No.3、2000.

- 4) 日本建築防災協会：震災建築物の被災度区分判定基準及び復旧技術指針、2000.
- 5) 五十嵐さやか、前田匡樹：曲げ降伏先行型RC梁・柱部材の損傷量評価に関する研究 その1 ひび割れ長さ評価モデルの構築：日本建築学会構造系論文集、第75巻、第652号、pp.1121-1128、2010.6.
- 6) 青木貴、前田匡樹：RC造建物の耐震修復性及び修復限界状態の評価を目的とした損傷量評価法の提案、日本建築学会構造系論文集、第77巻、第679号、pp.1437-1443、2012.9.
- 7) 三浦耕太、前田匡樹、松川和人、高橋香菜子：部材耐力と減衰を考慮したRC造1層架構の耐震性能に及ぼす各部位の影響度評価法 様々な架構崩壊形式に適用可能なRC造被災建物の残存耐震性能評価法の開発 その1、日本建築学会構造系論文集、第77巻、第678号、pp.1283-1290、2012.8.

著者略歴

まえだ まさき
前田 匡樹

1989年 東京大学工学部建築学科 卒業
 1994年 東京大学大学院工学系研究科建築学専攻博士課程修了
 1994年 横浜国立大学工学部建設学科 助手
 1998年 横浜国立大学工学部建設学科 助教授
 2000年 東北大学大学院工学研究科都市・建築学専攻助教授
 2007年 東北大学大学院工学研究科都市・建築学専攻准教授
 2011年 東北大学大学院工学研究科都市・建築学専攻教授



マグネシウム・ソレイユプロジェクト

東北大学
未来科学技術共同研究センター
名誉教授 小濱 泰 昭

はじめに

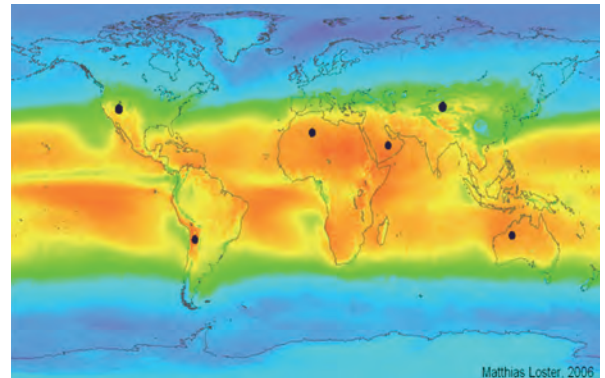
東北大学（流体科学研究所&未来科学技術共同研究センター）において40年超にわたる我が研究を振り返ると、得られた成果が実用化につながる可能性のある分野は、航空分野、自動車分野、船舶分野、エネルギー分野と多義に渡るが、一貫してエネルギー問題に関連した基礎および応用の研究を続けていた。一番長く研究した分野は、流体工学で、特に層流境界層の乱流遷移現象の解明と制御に関するもの。大型航空機の後退翼表面の乱流境界層を層流化できれば、最大25%の摩擦抵抗低減につながり、当時としては極めて魅力的な技術であった。境界層制御技術は、航空機の燃費向上に関する有用な基礎研究であるが、残念ながら実際には航空機への応用はなされなかった。我が国に航空機製造企業が殆ど存在していないことが最大の要因である。空の規制が強すぎて日本から優秀な航空機が生まれることは殆ど期待できない現実がある。何とか空の抜本的規制緩和が求められるところである。

しかし地上の高速輸送システムである新幹線の高速化技術分野では、部分的にはあるが、実用化分野での貢献ができた。JR東海の最初の“のぞみ”（300系新幹線）の先頭形状の最適化や低騒音化、そして低騒音パンタグラフ装置（JR東日本のはやて車両のパンタグラフ装置）などへの応用は今でも実際に走行している車両を見るたびに少なからず喜びを感じてしまう。当時は、JR各社とも競って試験車両を開発、高速化プロジェクトを推進していた。JR東日本ではSTAR21で425 km/hを達成、JR西日本ではWIN350で、そしてJR東海では実に残念だが300系のぞみは既に退役している。

地球環境問題（温暖化&放射能問題）が深刻になり始めるずっと以前から、人類のエネルギー大量消費には吐き気さえ覚えるほど問題視していて、総量規制の必要性を感じ、総量規制値を上限に様々な機器やシステムは驚くほど少ない燃料で機能するものへと移行しなければならないと思い、自分の分野で出来る事をやってきた。しかし、機器やシステムが省エネタイプに移行すればするほどその数が増え、消費燃料の総量は益々増えるばかりで、どうしたら良いかの回答を得られないまま、つい最近まで悩み続けていた。そして、地球温暖化問題を受けて我が国が原発へと大舵を切るずっと前から原発の危険性に気付き、出来る範囲での反対行動を行ってきている。

このような研究分野の人間が今なぜマグネシウム燃料発電装置開発を行っているのか？ 良く聞かれる質問である。

その理由としては、現在の燃料（化石燃料&原子力燃料）は何れ30年～50年で経済的に枯渇する、という情報を耳にしたからである。5年ほど前に某自動車会社勤務の上級技術者として勤務していた先輩の言葉で目からうろこが落ちた。燃料が枯渇すると一番困るのは石油会社でも電力会社でもなく、何を隠そう自動車メーカーである”、”枯渇を視野に、今後確実に依存できる一次エネルギーは砂漠の太陽エネルギーしかなく、現在海外の大学と共同で研究開発を推進している”というのだ。彼が示した燃料耕作の場は砂漠しかない、というのだ。図1にサンベルト地帯と呼ばれる赤道付近の太陽エネルギー密度分布図を示した。この



6つの黒点総面積640km四方面積となり、変換効率9%の太陽光発電で世界の全発電量を賄える計算

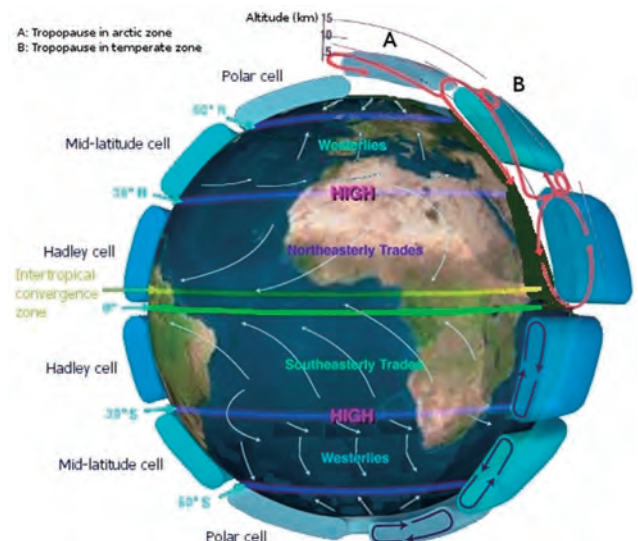


図1. サンベルト地帯と地球大気流動における中緯度高気圧帯 (Hadley循環により中緯度高気圧帯外縁に砂漠地帯が生じる)

ような地帯が出来る理由は、別図にあるように地球流体力学の立場から、ハドレー循環と呼ばれる大規模な対流セル構造が発生するからである。赤道上で熱せられた大気が上昇と同時に大量の雨を降らせる。その大気は上空で南北に分かれ、中緯度付近に下降気流として降りてくる。乾燥大気であるために毎日晴れで雨が降らない。結果として砂漠になる。脱化石、脱ウランを可能にする安定的かつ豊富な一次エネルギーは砂漠の太陽光以外あり得ないことを教えてくれた。私なりに調べた結果、EU諸国は既にサハラ砂漠に巨大な太陽熱発電システム（パラボラトラフ式）を建設中であること、更にEU諸国全体にメガグリッドを張り巡らせ、地域ごとに特化した再生可能発電（太陽熱、水力、風力、潮力、波力など）装置を全体として網羅する発電網をデザートック財団主導で推進していた。名前からしていかにも砂漠の太陽エネルギーを本格的に実用エネルギーにするぞ、という意気込みが感じられる組織だったエネルギープロジェクトである。東京電力福島第一原子力発電所の爆発事故を受けて即座にドイツのメルケル首相（物理学者）が“脱原発”を明言出来た裏には、この構想が既に有り、着々と進んでいたからということも後で知り驚いた次第である。しかし、この構想をそのまま我が国に持ち込むことは不可能であることも知った。一番近い砂漠（オーストラリア北西部）から6000kmも離れている我が国は同じ方法を採用することができない。設備コスト、送電損失、維持コストなどで実現不可能という結論しか出てこない。どうしたものか悩んだ末に閃いたのが、マグネシウムを太陽“熱”で還元、消費国に持ち帰って発電物質として使うというアイデア“マグネシウム・ソレイユ プロジェクト”であった。その概要を以下に示す。

大型渡り鳥（ワンダーフォーゲル）に学んだ超省エネルギー型陸上高速輸送システム“エアロトレイン” 研究開発から突然閃いた燃料耕作型社会構想

1987年にドイツから帰国して発案した陸上の高速輸送システムGETS（Ground Effect Transport System）⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、通称“エアロトレイン”をしつこく25年以上も研究開発してきたが、NEDOプロジェクト（エネルギー使用合理化技術 先導研究フェーズ）で3号機ART003を開発した。図2にイメージスケッチと三号機の機体を示す。自動車を含めて、移動体の燃費を抜本的に改善するには二つのことをやれば良い。勿論エンジンなどの推進装置そのものの効率が良いことが大前提であるが、この二つのことを確実にやらないと抜本的燃費改善は絶対にできない。逆に言えば、この二つを確実にやれば抜本的燃費向上は必ずできる。それは①徹底軽量化、②空気抵抗の徹底低減である。ソーラーカーレースやバッテリーカーレース（通称エコノムーヴ）ではこれらを最優先課題として対処、結果として5000km/l（菅生のコースの場合、高低差90m、一周3.7kmで平均速度50km/h超で達成）超という驚きの燃費をたたき出している。我々のエアロトレインの場合は、①に関しては地球上最軽量の金属であるマグネシウムを採用、②に関しては地面効果（基本原理は、渡り鳥に学んだ移動手段）を採用して対応した。その結果、2011年2月には見事目標とした

2人乗りで、200km/hを35kCal/人/kmを達成できた。この値は実際に有人で浮上走行して測定した実測値であり説得力がある。既存のシステムと比較すると、新幹線の半分以下、リニアの五分の一以下という優れた値であった。

マグネシウムという軽量金属は大気中で燃えやすく、構造化（溶接接合）が困難である問題があったが、プロジェクトの仲間（九州産総研）が20年かけて実質燃えない難燃性マグネシウム（商品名“ノコマロイ”）を開発、ART003号機の構造材料に使用することができた。お陰でプロジェクトは成功裏に終了することができた。アルミニウムの40%も軽い金属材料であるマグネシウム合金を採用した成果である。

プロジェクトの最終段階頃で何とか目的を達成できる見込みが見えてきた頃、心と頭に余裕ができ、色々次のプロジェクトを考え始めていた。ある時ふっと閃いたのが、九州産総研で生まれた（坂本満氏がリーダー）この難燃性マグネシウム合金は発電物質としての性能はどうだろうか？という疑問だった。大気中で燃えにくくなったマグネシウム合金（602系）なので、想像するに発電性能も低下しているかもしれない。燃えにくくなった性質は電池としても反応が鈍くなったと想像できる。しかし、へそ曲がりの私は、やってみないと分からないという認識でスタッフに相談したら早速基礎実験をしてくれた。その結果、純マグネシウムでは数時間しか持たない（電解液に溶けて無くなってしまう）のに、海水に対して3週間以上も溶けないで発電し続けたのだ！ 良く考えると理にかなっている。空気中の酸素と反応しにくくなった性質は、電解液としての塩水内でも溶けにくくなったが、マグネシウムの発電性能は



アメリカのインターステーツハイウエー上空間利用の大陸横断タイプ（500km/h、360人乗り、3両編成：ガイドウエー屋根はPV、風車も設置）



図2. エアロトレインの完成イメージスケッチとNEDOで開発された（難燃性マグネシウム合金製超軽量機体ART003号機）

そのまま維持されていた結果である。後で分析すれば、イオン化傾向に強く関連した成果と判断できる。

この結果を某電池メーカーに持ち込み、是非共同研究をしませんか？と提案した。しかし、担当者は既にマグネシウム海水電池は製品化済みであり、実用電池としては使えませんという意見を述べた。騙されたと思って使ってみてほしい、とマグネシウムプレートを送っていただいた。それから数週間後、担当部長と担当者は真面目な目で戻ってきて共同研究を開始、現在に至っている。

マグネシウム燃料発電装置

図3が某電池メーカー主導で試作されたマグネシウム燃料発電セルである。発電性能は1.5V、60Ahという素晴らしいものだった。5セル直列接続（マグネシウムプレート5枚の総重量は約150g）で13.5Vおよそ500Whを発電してくれる。発電性能の限界を決めるのは空気極面積であり、自然換気状態の場合この性能を発揮する。マグネシウムとLiの重さ比較で換算するとおよそ10倍もの能力を出してくれる。装置全体で比較するとおよそ4倍の性能となる。既にマグネシウムの理論効率の70%の出力を達成している。

私は電池の専門家ではなく、門前の小僧教を讀む的な知識で悪戦苦闘している。その結果学んだのだが、マグネシウムを燃料とする発電方式には電気化学的には二つが存在するらしい。一つはマグネシウム-水発電、もう一つはマグネシウム-空気（酸素）発電である。前者は製品分類ではマグネシウム-海水電池とも呼ばれる。空気極を最適に設計、プラス極として構成すると空気中の酸素が拡散で電解液中に侵入してイオン化、マグネシウムイオン Mg^{+2} と電気化学的に反応して電子が流れて発電する。これに対して、空気極が無い場合は、水の OH^- イオンと反応して水素を発生させながら電子が流れ発電する。効率的には空気中の酸素との反応の方が優先されるらしく、規定通りの電気的負荷を与えている限りは殆ど水素は発生しない。

これまでマグネシウムが発電物質として実用的に使われなかった理由の一つとして、活性物質であるために、電解液に激しく溶ける性質があった。電解液としては、アルカリ系、中性系（塩水）、酸性系がある。これまでの開発では、中性系、酸性系では激しく溶けて使えず、アルカリ系では酸化被膜が表面に生じて起電力低下により発電を停止する

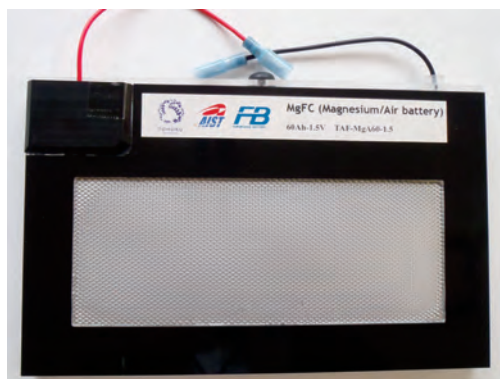


図3. マグネシウム燃料発電器
(1セル60Ah、1.5V、東北大、産総研、古河電池株式会社共同開発試作品)

という問題が存在した。今回我々が開発して発電装置は、中性電解液中で殆ど溶けなくなった性質がポイントと考えられる。即ち、空気中の酸素と反応する性質をカルシウム添加することで抑制した結果、中性電解液中でも溶けにくくなったという点である。負荷を課さない状態で電解液を注入すれば、およそ1カ月は電極として健全さを保っている。

当初“燃料電池”と呼びたかったがしばらくの間悩んでいた。古くから開発されてきている燃料電池は基本気体である“水素”を燃料とする発電装置であり、燃料電池と言えば当然燃料は水素以外ありえない。そんな訳で、すみ分けが必要なのだ。一方、従来から金属-空気電池と呼ばれる分野も有り、某電池メーカーは“マグネシウム-空気電池”と呼んでいた。一般社会では“電池”という名前が付くとLi二次電池と混同してしまう。我々が開発したものは電池ではなく発電装置（一次電池とも呼ばれる）なのである。二次電池に間違えられると、充電出来ないことがマイナス要因になってしまう。結果として私は“マグネシウム燃料発電装置”と呼ぶことにしている。そうすることでマグネシウム（固体人工燃料）は、ガソリン（液体天然燃料）やガス（気体天然燃料）、そして水素（気体人工燃料）などと同じ燃料であることを理解してもらえる。

石炭や石油、天然ガスなどは燃やして熱エネルギーに変換すれば、水と炭酸ガスになり、再生は基本できない。植物にお願いして炭水化物に戻してもらえない。気が遠くなる程の効率の悪さと20年という長い長い時間を要する。雑木林はおよそ20年スパンで伐採されているらしい。水を強引に電力（人工燃料の一種）で分解して水素に戻すことも可能であるが、人工エネルギーである電力は元の燃料から作り出す際におよそ三分の一に目減りしている。経済効率向上が困難なのだ。電気を作るのに電気を使用するのは合理性に欠ける。

ところが、マグネシウムは“熱エネルギー”で還元できる物質なのだ。発電後水酸化マグネシウムとしてセル内に残るが、これを熱エネルギーのみで処理すれば元の発電物質であるマグネシウムに還元できる。正に再生可能な燃料なのである。砂漠地帯の豊富な太陽エネルギー（熱エネルギーとして利用するのが効率最善）で処理して消費地に運搬、直接発電物質として再利用すれば、限られた量のマグネシウムで足りる。1日50万トンあれば原発54基の発電量を賄える計算である。太陽エネルギーを利用してマグネシウムを還元する太陽炉のイメージスケッチを図4に示した。丁度パラボラ望遠鏡みたいな形状であるが、東北大学の三条町にかつて存在した10m型太陽炉（旧科学計測研究所所有）を参考に開発した。エアロトレインも含め、エネルギー関連の私の考えは参考資料にまとめている。^(5,6) 太陽光から高温熱エネルギーを取り出す方式には幾つか存在している。パラボラトラフ式(400℃前後)、タワー式(900℃前後)、ビームダウン式(900℃前後)、ディッシュ式(1200℃前後)など。これ以外に東工大が提唱している太陽光励起レーザー光(20000℃超と言われる)方式も提唱されているが、マグネシウム還元(ピジョン法の場合1200℃超の熱が必要)を考えると直接光投入式が効率的にも優れると判断した。達成目標効率を70%としている。本構想は二つの



図4. 太陽炉（光直接導入加熱型）のイメージスケッチ
（直径10mの放物面鏡を基本とした自動太陽追尾タイプ、焦点に
マグネシウム還元レトルトを配置した場合）

技術から成り立っており、マグネシウムから電気エネルギーを取り出す技術と消費済み水酸化マグネシウムを太陽熱（バイオマス熱でも可）で高効率（70%を目標値に置いている）還元をする技術で構成されており、太陽光エネルギーの総合変換効率の目標値を50%としている。

この構想を“マグネシウム・ソレイユプロジェクト”と名づけ、現在40社近い企業と一緒にプロジェクトを推進している。基本となる知財はマグネシウムから効率的に電気エネルギーを取り出す技術⁽⁷⁾と太陽光から効率的にマグネシウムを精錬する技術⁽⁸⁾に分けられる。そして更に、バイオマスなどからのマグネシウムの還元法⁽⁹⁾、現存する火力発電システムにマグネシウム還元機能を付与した技術⁽¹⁰⁾などに分類できる。

我々が提唱するエネルギー構想が現実化すると電力環境も激減する。現在は大規模集中型の発電&送電（化石燃料&原子力燃料ベースで100万kWクラスが主流）方式だが、消費単位はそんなに大きな電力を必要としない。送電ロスもばかにならない。マグネシウム発電方式にすれば、正に小規模分散型の発電&輸送方式に移行でき、送電ロスも解消できる。しかも直流で利用可能な電化製品が増える中、AC-DC変換ロスも解消できる。

マグネシウムの最大の特徴は数十年でも発電可能な状態で保管できる点である。難燃化したことで大気中でも安定に存在するため、電解液と分離して保管することによりメンテナンスフリー状態で発電装置として保管できる。一般的な時に電池は定期的に充電管理は必須であるし、水素は保管が難しい。

勿論全てがバラ色という訳ではない。エネルギー効率、経済効率の面でまだまだ改善しなければならない技術的問題が山積み状態である。現在のマグネシウム燃料発電機も水溶液の重量が大きく重し、一旦電解液を注入すると使い続けられないと無駄が発生する。性能も更に改善の余地がある。又、ピジョン法によるマグネシウムの還元で使用するフェロシリコンは現在電気エネルギーで製造されている。他の方法を開発する必要がある。しかし、長年研究者として取り組んできた経験からは“これはいける”という勘が働いている。倒産しかけていた米沢藩を見事に立て直した名将上杉鷹山のことわざ、

為せば成る、為さねば成らぬ何事も、成らぬは人の為さぬなりけり

を旨として頑張り所存である。

マグネシウム・ソレイユ プロジェクト

化石燃料は地球温暖化を招き、原子力燃料は地震&巨大津波を受けて深刻な放射能汚染という生存に対して危機的な状態を引き起こすことが明らかになった。更に近い将来確実に訪れる経済的燃料枯渇という決定的に深刻な状態。もはや地球にいくら穴をあけ続けてももう必要量は出てこない。孫子の代（50年スパン）には確実に訪れると予想されている。実に深刻な状況である。何としてもこの難題をクリアして次世代への明るい贈り物にしなければならない。

そのためには、人類自らの手で燃料を耕作するしかない。掘っても掘っても出てこないものは、食糧耕作時代が文明の開化を招いたと同様に、燃料耕作技術を手にして新しい文明へと移行しなければならない。砂漠の太陽エネルギーに依存すればそれは可能となる。EU諸国は比較的砂漠から近い距離にあることから、太陽熱発電で対処可能である。しかし、我が国は同様の技術で対処できない。砂漠の太陽熱エネルギーでマグネシウム鉱石やニガリ、そして使用済みの水酸化マグネシウムを還元、消費地に運搬して直接発電物質として消費単位毎に使用することは十分可能である。使用済みは再び砂漠地帯に持ち帰って還元、再利用する。この循環こそが天然燃料枯渇後の姿ではないだろうか？

ざっとした計算では、我が国の原発発電量は一辺が50kmの砂漠の面積で足りるし、全燃料をカバーするには120km四方の砂漠の面積で足りる。太陽エネルギーでマグネシウムを還元する効率を70%と推算、マグネシウムから電気エネルギーを取り出す効率を70%と推算している。太陽光エネルギーの利用総合効率は従って49%となり、太陽光発電（平均的に15%）の3倍は期待できる。何より、砂漠地帯で太陽光発電しても消費地まで運搬が不可能である。

今砂漠の富の争奪戦が水面下で始まっていること、是非政府には知ってほしいと願って止まない。現在本構想には40社に及び企業が興味を持って参加（マグネシウム循環社会構想推進協議会）してくれており、その中の数社は実際の人・物・金を出してプロジェクトの要所要所の技術開発に携わってくれている。このような組織を通じ、我々は出来るだけの努力で真にクリーンなエネルギー社会をけん引し続けたい。図5に我々が思い描いている近い将来の燃料耕作型社会のイメージである。即ち、マグネシウム・ソレイユプロジェクトの概念図である。右側が消費地、左側が臨海砂漠地帯である。現在は原油を中東から大量にタンカーで輸送して日本の燃料は賄われている。燃料枯渇後は、これらのタンカーは難燃化されたマグネシウムを運ぶことになる。そして、使用済みの水酸化マグネシウムは全国から集めてタンカーに搭載、砂漠コンビナートへと運ばれ太陽炉で還元される。コンビナートと意識的に呼んでいるのは、マグネシウム生産のみならず、自動車や家電、電子部品などの生産工場も立地できることを意識している。現在地球上で一番価値の低い土地と受け入れられているが、今後は極めて魅力的な高い価値のある土地に変化するはずである。



図5. マグネシウム・ソレイユプロジェクト概念図

左：臨海砂漠コンビナート地帯

砂漠太陽光エネルギーで塩、マグネシウム、真水、バイオ燃料などを耕作、更にそれらのエネルギーや水を利用して製造業も誘致、コンビナート化する構想

右：日本などのエネルギー消費地帯

現在の地球上では、人口密集地域は砂漠から遠方（北半球高緯度地域）に存在する。現在の石油タンカー同様に難燃化されたマグネシウムをバラ積みで海上輸送して消費地に届け、使用済みの水酸化マグネシウム等は帰りの船便で運びもどす構想

参考文献

1. 地球温暖化防止に資する新たな交通システムに関する調査報告書；交通エコロジー・モビリティ財団、技術開発支援センター研究協力事業部会（平成10年3月）
2. RC195強干渉流動現象の解明とその応用に関する調査研究分科会研究報告書；平成16年7月、社団法人日本機械学会
3. 小濱泰昭：エアロトレインと地球環境；理工評論出版（2004）
4. 小濱泰昭：地球環境とエアロトレイン；理工評論出版（2011）
5. 小濱泰昭：高効率高速輸送システムエアロトレインと地球環境；機械工学最前線、流体工学最前線、共立出版（2011）
6. 小濱泰昭：これからの正しいエネルギー知識；新理工評論出版（2011）
7. マグネシウム燃料電池：特願2011-092297 (P20100422)
8. Mg精錬法：P201110338
9. 発電システムの運転方法：特願2012-033688 (P201110338)
10. ハイブリット炉：P20110321

著者略歴

こはま やすあき
小濱 泰昭

1945年 生

1969年 3月 東北大学工学部機械工学科第二学科卒業

1971年 3月 同大学修士課程修了

1974年 3月 同大学博士課程修了 博士（工学）

1974年 4月 同大学大学院 助手（高速力学研究所）

1984年～86年 旧西ドイツ、アレクサンダー・フォン・フンボルト財団によりゲッチンゲン市、ドイツ航空宇宙研究所（DLR）に研究留学

1989年～90年 アメリカ、アリゾナ州立大学&NASA Ames研究センターに研究留学

1990年 4月 東北大学大学院航空宇宙専攻 教授

2009年 3月 東北大学大学院 教授定年退職

2009年 4月 東北大学未来科学技術共同研究センター 教授

2013年 9月30日付 教授退職

2013年 10月1日東北大学内 名誉教授として研究活動現在に至る



ビッグデータから知をつむぐ自然言語処理

東北大学大学院情報科学研究科
 知能情報科学講座 情報伝達学分野
 教授 乾 健太郎

1. 自然言語処理が拓く知の循環

社会のあらゆる活動の根幹をなすコミュニケーション、そのための最も重要なメディアは、日本語や英語など、誰もが日常で使っている人間のための言語（ことば）である。人が話すこうした言語を、情報科学ではプログラミング言語などの形式言語と区別して「自然言語」と呼ぶ。我々の研究室では、自然言語で表現され、伝達され、蓄積される情報や人の知識をコンピュータで処理するための基礎理論、基盤技術、応用技術に関する研究を行っている。自然言語処理 (natural language processing)、人工知能 (artificial intelligence)、知識情報処理 (knowledge processing)、計算言語学 (computational linguistics)、コミュニケーション科学 (communication science) などの領域が我々のフィールドである。

インターネットやウェブの爆発的な普及によって、誰でも大量の情報を入手し、蓄積し、発信できる時代になった。しかし、その一方で、あまりにも多くの情報がネット上に無秩序に分散しているために、欲しい情報をうまく探せなかったり、重要な情報の存在に気づけなかったり、情報が信用できるかどうか分からなかったり、といった問題も日常的に起こっている。ネット上に散在する情報や知識を発掘し集約し再構成することによって、新しい価値を持った「知」を創出し、それを必要とするユーザに届ける。そうした情報や知識の高度な「編集」を自動化するソフトウェア技術の実現を我々は目標にしている。

さて、編集の対象となる情報や知識はその多くが日本語や英語のような自然言語（ことば）で表現されているのであるから、上の意味の編集を実現するためには、言語で伝達される情報、すなわち言語の意味を解せるように計算機自身がかしこくなる必要がある。これまでの計算機は言語の理解に必要な言語知識や世界知識が決定的に不足していたため、これはすぐには手の届きそうにない遠い目標であった。しかし、数億から数十億文書規模の超大規模言語データがウェブから入手可能になった今日、それらのデータから大量の言語/世界知識を計算機自らが獲得し、これまでよりも一段深い頑健な言語理解を実現するという、新しい可能性が見え始めている。

我々の研究グループでは、膨大な言語データを意味的に解析し必要な情報・知識を抽出する技術、抽出した情報・知識を分類・比較・要約する技術、それらを可能にする世界最速の仮説推論技術など、先進的な自然言語処理技術の研究開発に取り組んでいる。また、これら基盤技術をウェブやソーシャルメディアなどのビッグデータに適用し、大規模な情報・知識マイニングや信頼性の検証支援、耐災害情報処理などに応用する実践的研究も展開している。情報の海からの自動知識獲得が機械に知をもたらし、賢くなった機械が情報の海から新しい知を創出する——そうした人・社会・機械がつながる新しい知の循環の可能性を追究することが我々のトップゴールである。

2. 情報の信憑性の判断を支援する

玉石混濁の情報が散在するネットにおいて質の高い有用な情報を選択的に利活用するためには、ばらばらな情報を組織化し、相互の関係性の俯瞰を可能にする高度な情報編集技術が必要である。我々の研究グループでは、ネット情報の利活用に関わる具体的な課題の一つとして情報の信憑性の問題を取り上げ、ネット情報の信憑性を担保する仕組みを設計・構築する研究に言語情報編集技術の立場から取り組んでいる。我々が「言論マップ生成」と呼ぶこの技術は、たとえばユーザが「コラーゲンに良いか？」のような質問文を入力すると、それを肯定する文やその根拠、あるいは否定する文をウェブ上の様々な情報源から探し出し、その一覧をユー

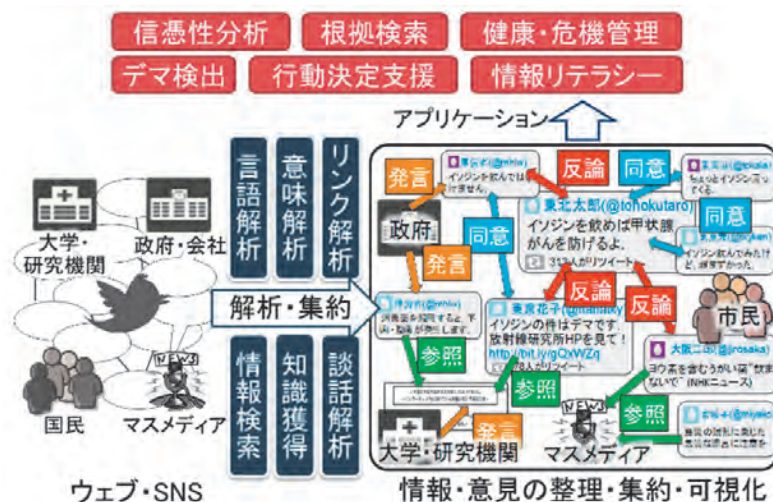


図1. 高度言語意味解析による情報・知識の編集

ザに提示する (図2)。この技術は、「コラーゲンは肌に良い」と「コラーゲンを飲んでも、肌をきれいにする効果は期待できない」のような文の対に対し、「肌に良い」と「肌をきれいにする」の意味的な関係や「効果は期待できない」の否定的意味を推論することによって、この2文が対立(矛盾)関係にあることを認識する。これは、現在の検索エンジンでは不可能な「裏づけ情報」の自動探索を実現しようとするもので、世界的にもほとんど例のない先進的な試みであり、国際会議での発表がAFPなど複数の国際メディアで報道され、国内でも言語処理学会年次大会最優秀発表賞(2011)、日本経済新聞社技術トレンド調査総合3位(2011年度第1回)を受賞するなど、一定の評価を得てきた。

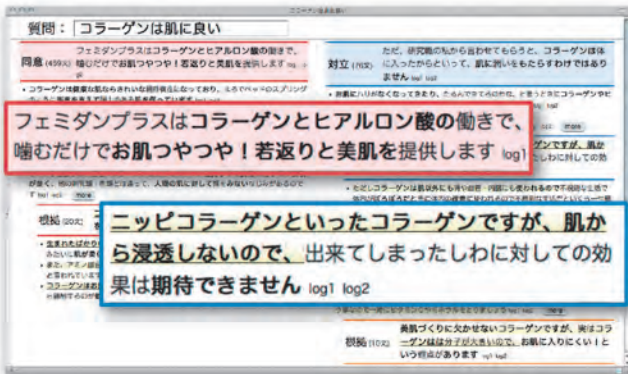


図2. 言論マップ生成システムの出力例

現在我々は、上述の研究を発展させ、ウェブ上の広範な情報を図3のように隠れた論理的関係と発信者情報によって互いに関係づける仕組みの構築に取り組んでいる。これには、まずウェブ上の様々な言明の間に潜在的に存在する同意、対立、根拠等の隠れた論理的関係を同定する言明間関係認識技術を研究開発する必要がある。また、ウェブ上の個々の情報についてその発信者を自動解析する情報発信者解析技術も必要である。こうして得られる組織化された情報の集合体を「相対言論空間」と呼ぶ。相対言論空間では、図3のデマと訂正情報で示される対立関係のように、現在のウェブ空間のレイヤではたどれないページにも論理

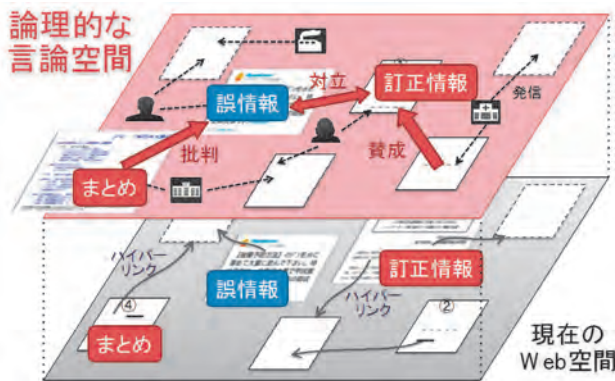


図3. 言明間の論理的関係と発信者情報から構成される相対言論空間

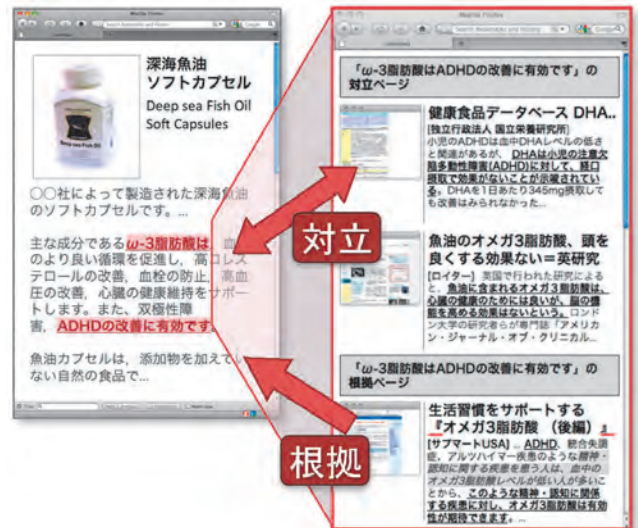


図4. 閲覧中のページに対して裏付け情報を自動提示

的關係のリンクが仮想的に張られ、裏付け情報の探索が可能になる。例えば、図4のように、閲覧中のページ(左側のウィンドウ)の個々の情報に対し、別のページから得られた裏付け情報を右のウィンドウのように提示するインタフェースを用意すれば、誰でも負担なく情報の裏付けを確認することができるようになる。また、発信者情報を利用すれば、官・学・専門家の発信する情報を優先的に表示することも可能になるだろう。重要な点はユーザに裏付け情報をプッシュ型で提示する点で、ユーザに対して誤情報のリスクへの気づきを与えることができる。

3. 東日本大震災に関するネット情報分析

2011年3月に発生した東日本大震災では、ソーシャルメディアは有益な情報源として活躍した一方、「イソジンを飲むと放射線予防になる」に代表されるような誤情報の拡散が問題となった。この問題を根本的に解決するには、ソーシャルメディア上の断片的な情報の「裏」を取るような材料を提供することが必要であり、これは我々が目指すゴールそのものである。情報編集技術の具体的な応用例として、東日本大震災時のツイートデータを分析した試みをいくつか紹介する。

東日本大震災時に拡散した誤情報の網羅的な収集と拡散過程の分析 「○○というのはデマ」「○○という事実は無い」など、誤情報を訂正する表現をうまく利用すると、ネットに拡散した誤情報を図5のように自動的に収集することができる。震災時の誤情報を人手でまとめたウェブサイトはいくつか存在するが、東日本大震災発生後の大量のツイートデータから誤情報を自動的に、かつ網羅的に掘り起こすのは、今回が初めての試みである。また、図5のように誤情報の出現とその拡散状況、あるいは訂正情報の出現とその拡散状況を時系列で可視化することで、誤情報の発生から収束までの過程をモデル化することも可能になる。

トピック	スコア	命題
田尻智さん	18.7	海外で、ポケモンの生みの親の田尻智さんが亡くなった
コスモ石油千葉製油所	11.8	@市原市のコスモ石油千葉製油所LPGタンクの爆発により、千葉県、近隣圏に在住の方に有害物質が雨などと一緒に飛散する
女性暴行	10.4	@「阪神大震災の際には女性暴行が増えた」
有毒物質	8.6	コンビナート火災に関し「有毒物質が発生し、雨に混じって降ってくるので肌をさらさないように」
尾田栄一郎先生	5.3	尾田栄一郎先生が15億円を寄付
円資産	5.2	池田経済産業副大臣は、「日本企業が円資産を買い戻している
空中投下	3.0	『物資の空中投下が日本で認められていない』
サーバルーム	1.9	サーバルーム、ラックで腹部を怪我した
イソジン	1.6	被爆予防にイソジンを飲むと良い
茨城県知事	1.2	茨城県知事災害派遣要請出してない
食塩	1.0	「食塩にはヨウ素が含まれており被曝の防止に効果がある」

図5. 東日本大震災時に拡散した誤情報の自動収集

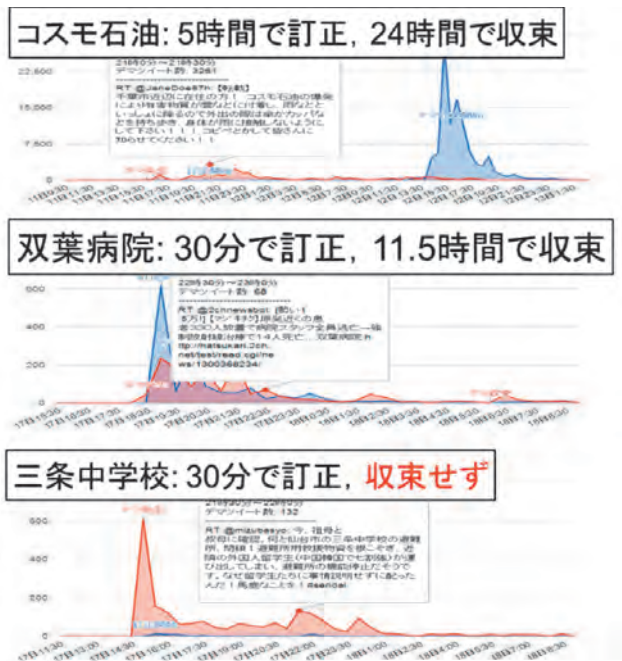


図6. 誤情報の拡散とその収束過程

福島の高桃に対する風評の分析 今年（2013年）の夏、NHKの取材班と連携し、福島第一原発事故による農産物の風評被害の実態をTwitterのデータから分析、その結果の一部がNHKスペシャル「震災ビッグデータFile. 2 復興の壁 未来への鍵」で放映された。Twitterに発信された大量のつぶやきデータを自然言語処理技術で解析し、放射能汚染に対する人々の反応や意見の推移などを分析したもので（例えば図7）、この成果は日本リスク研究会年次大会で優秀発表論文賞を受賞している。今後もこうした産学連携や学際的な取り組みを展開したい。

4. 社会的インパクト

ウェブ、ソーシャルメディアの爆発的な普及によってビッグデータ時代を迎えた自然言語処理。技術の深化、社会との関わりの中で期を画す大きな変革が起こっている。本稿では、次世代自然言語処理技術の応用例の一つとして、ウェブ上の多様な情報を論理的関係および発信者情



図7 福島の高桃に関するリツイートネットワーク

報によって組織化し、個々の情報が相互の関係性の中で裏付けられる新しい言論空間を構成する、世界的にも新しい試みを紹介した。本研究はさらに、裏付け・対立情報の提示を自動化することによってユーザーに信憑性判断の必要性を自覚させ、質の低い情報が誤った判断をまねくりスクの回避をねらう。構築する情報閲覧環境では、ウェブを閲覧中のユーザーが他の情報源からの裏付け・対立情報に常にさらされることになる。これによって、多角的な視点からの情報分析と信憑性判断が促され、習慣化する可能性が出てくる。こうした習慣が国民全体に根付けば、メディアリテラシー、科学リテラシーを含むより高次のリテラシーが高等教育の中だけでなく、日常生活の中で生涯にわたって自然に涵養されることになる。我々の究極のねらいはそうした情報社会の創出にあり、本稿で紹介した試みはその第一歩を踏み出すものとする。

著者略歴

いぬい けんたろう
乾 健太郎

昭和42年2月生まれ

平成2年3月 東京工業大学工学部情報工学科卒業

平成4年4月 日本学術振興会特別研究員

平成7年3月 東京工業大学大学院情報理工学研究科
博士課程修了 博士（工学）

平成7年4月 東京工業大学大学院情報理工学研究科助手

平成10年4月 九州工業大学情報工学部知能情報工学科
助教授

平成10年10月 科学技術振興事業団さきがけ研究21
研究員兼任

平成14年4月 奈良先端科学技術大学院大学情報科学研究科
助教授

平成16年2月～12月 文部科学省長期在外研究員
英国サセックス大学

平成22年3月 東北大学大学院情報科学研究科教授



高効率電極触媒の開発に向けて —表面科学からのアプローチ—

東北大学大学院環境科学研究科
環境科学専攻
教授 和田山 智 正

1. はじめに

固体の表面が関与する工学的に重要な事象として、触媒作用、電極反応、結晶成長、接合、潤滑、焼結、固体センサーなどが挙げられる。また、材料の極微細化と複合化が著しく進むにつれて、金属と半導体、セラミックス、有機高分子材料などの界面における物理的、化学的相互作用の解明が新規デバイス開発に不可欠となってきており、“ナノサイエンス”と呼ばれる研究領域を形成している。このような表面や界面における物理・化学過程の包括的理解には、表面・界面の状態を原子、分子レベルで明確化することが前提となる。たとえば、将来の水素エコノミーに関連する化学プロセスを鳥瞰すれば（図1参照）、関連材料の開発およびその機能向上には、プロセスを担う化学的素過程の基礎的理解が、環境負荷の少ない新エネルギー開発やエネルギー変換プロセスの高効率化に直結していることが理解される。

本研究分野では、よく規定された（well-defined）金属・合金表面系を物理的手法（分子線エピタキシ：MBE）により構築した上で、赤外やラマンといった振動分光法による表面分子挙動の観察に加え、走査プローブ顕微鏡（AFM, STM）やX線光電子分光（XPS）解析などを多角的に用い、高性能表面材料物性に関する様々な研究を行っている（図2）。最近では、白金基合金ナノ材料を取り上げ、

燃料電池電極触媒の開発設計指針を提示することを目指した教育・研究を行っている。¹⁻⁸⁾

2. Pt-Ni表面合金系を利用した触媒活性の議論

固体高分子型燃料電池（PEFC）は、家庭用小型発電装置“エネファーム”として実用に供されている。しかし、このタイプの燃料電池の将来を決定するのは、自動車用としての実用化にある。自動車メーカーからは、燃料電池自動車（FCV）を2015年に本格的に市場供給するとのアナウンスがなされている。しかし、FCVの本格普及に向けて

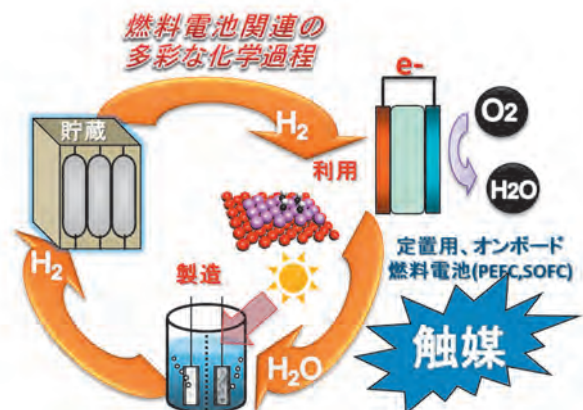


図1 水素エコノミーと電極触媒

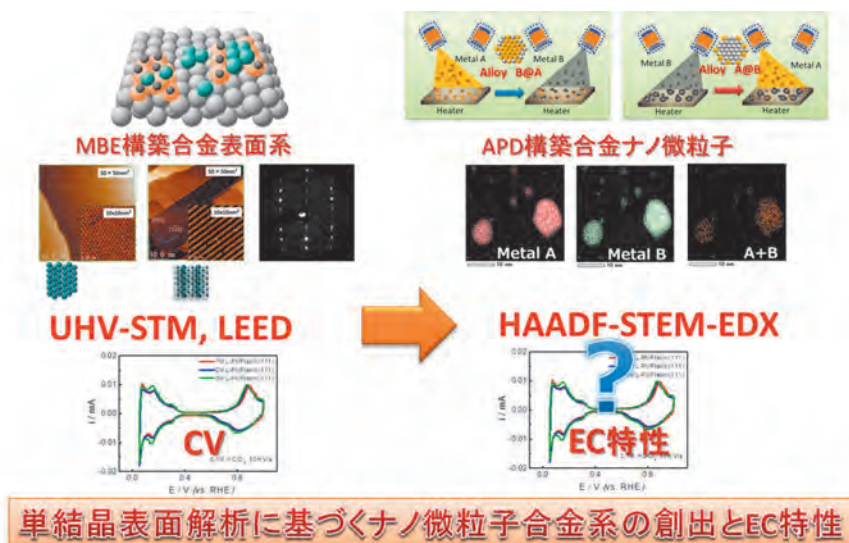


図2 Ptモデル単結晶系の構築と電気化学特性

は、水素ステーションなどのインフラの整備、水素貯蔵タンクの材料選択や、水素供給口に求められる安全性など燃料側の問題に加え、PEFCの心臓部である燃料電池スタックを構成する発電セルとそれに付随する加湿器などの補機類のコストの問題を解決する必要がある。とりわけ、PEFC空気極（カソード）で進行する酸素の四電子還元反応（ORR）はきわめて速度が遅く、PEFCの円滑な動作には高活性酸素還元触媒が必須である。ORRは、強酸電解液中で進行する電気化学反応であり、導電性のカーボンブラック粉末に白金ナノ微粒子を担持した白金担持カーボン（Pt/C）が触媒として用いられている。ところで白金は、有史以来鉱石から精製されたものを世界中から集めてもプール1杯分とも言われているほど希少で、従って高価である。現在、化石燃料を利用する自動車から、バッテリーを搭載したいわゆる電気自動車（EV）、あるいはFCVに順次置き換える方向性自体は広く認識されている。しかし、世界中の、とくに新興国において使用される膨大な数の自動車をFCVで代替する場合、白金資源量の問題は重大な障害となる。現在白金を利用しないカソード触媒の開発が精力的に進められているものの、まだ実用には遠く、触媒としての白金使用量を極限まで削減する工夫が求められている。

その観点から、PEFC空気極用触媒材料として、活性向上、貴金属使用量削減の両面からPt-M（M=Ni, Co, Pdなど）合金触媒の実用化が求められている。近年、Pt-M合金触媒最表面に生成したPt濃縮層（Ptスキン）が、極めて高いORR活性を示すことが報告された。しかし、Ptスキン表面の幾何学的・電子的構造とORR活性の関係については、原子スケールで解明されているとは言い難い。

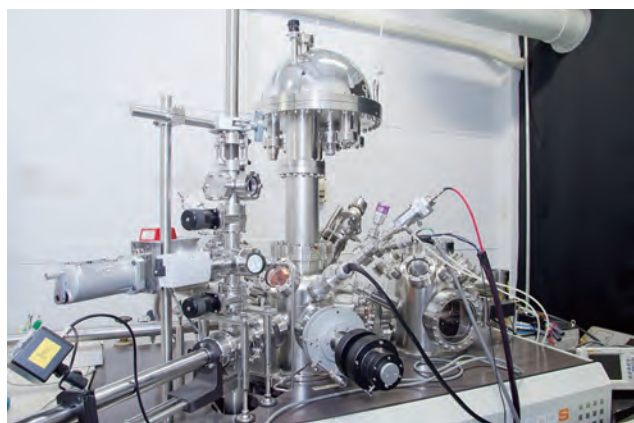


図3 分子線エピタキシ（MBE）—電気化学（EC）装置の一例

本研究室では、Pt基合金最表面構造をMBEの手法を駆使して構築した上で、最表面構造とORR活性との関係を原子・分子レベルで明らかにすることを通じて、実触媒開発に貢献しようと考えている。具体的には、超高真空（～13乗分の1気圧：UHV）中で作製したPt基合金単結晶の実表面形態観察を行うため、UHV-STMを中心とするモデル合金触媒作製装置と、構造の規定された合金表面を大気

酸化の影響を排して電気化学測定環境に搬送するための搬送ベッセル、さらに電気化学測定を不活性ガス雰囲気中で完結させるためのグローブボックスからなる解析評価装置を開発し研究に用いている。解析評価システムの一例を図3に示す。装置は試料交換室、試料処理室、像観察室の三つのUHVチャンバーから構成されている。試料交換室にはターボ分子ポンプが設置されており、STM用の探針および試料を交換・導入後、ただちに真空排気され、所定の真空度に到達し次第、試料処理室への搬送が可能となっている。UHV中における試料および探針の搬送は磁気カップリング機構によって行う。また、Ptなどの単結晶基板はパイロリティックグラファイトヒータ上に固定し、基板加熱を可能としている。加熱時の基板温度は、放射温度計により評価する。試料処理室では、Ar⁺スパッタリングによる試料表面の不純物除去が可能である。さらに、低速電子線回折（LEED）光学系やX線光電子分光（XPS）測定系が装備されており、表面原子配列の周期性や電子状態（化学結合状態）を議論することが可能である。モデル合金単結晶触媒は、Pt単結晶基板へNiやCoなどの合金化元素を電子ビーム蒸着し、熱処理を行って作製する。STM像観察室では、あらかじめ電解研磨して作製したタンゲステンチップ（探針）を試料表面に近づけて、バイアス電圧印加時のトンネル電流を検出して、表面構造観察を原子分解能レベルで可能としている。

このようなUHV-MBE装置内で作製した表面合金を大気曝露すると、酸化や汚染により、せっかく作製した規則的表面原子配列が失われる。この問題を解決するために、作製した試料はまず搬送ベッセル内に格納し、UHVから隔離した後、N₂雰囲気としたグローブボックスへ搬送する。その上で、グローブボックス内で試料を開放し、電気化学装置に装着して不活性雰囲気下で触媒特性（ORR活性）を評価する。これにより、モデル合金触媒表面本来のORR活性を評価することが可能となる。

これまでに、UHV-STM-XPS-EC解析装置（図3）を用いてPt(111)基板上に1原子層厚のNiやCoを堆積し、基板温度と最表面構造の関係を表面科学的に検討している。具体的にはPtスキンの熱的形成条件を明らかにするとともに、そのORR活性がPt(111)に比較して飛躍的に向上することを示してきた。¹⁻⁶⁾ここでは実験結果の一例を紹介する。図4(a)はUHV中で作製したPtスキン（図4(c)）最表面構造の原子分解能STM像とLEEDパターンを示している。LEEDパターンは明瞭な6回対称性を示しており、目視ではPt(111)との違いは明確でない。しかし、この表面の吸着一酸化炭素（CO）のC-O伸縮振動数は清浄Pt(111)に比較して十数cm⁻¹ほど低波数シフトしている。さらに、Ptスキンはきれいな蜂の巣状の原子配列を有しているものの、表面下地合金（Pt-Ni）層との格子不整合に由来する高さ0.06～0.12nm程度の“しわ”も存在していることがわかる。また、同時に行ったXPS測定結果（図4(b)）は、Ptスキンの4fバンドが清浄Pt(111)に対し高結合エネルギー

ギー側に現れることを示している。この表面は、清浄Pt(111) (図4(d)点線)とは大きく異なるサイクリックボルタモグラム (CV) 曲線 (赤線) を示し、ORR活性は約8倍と評価される。すなわちここで示した結果は、最表面原子ひずみおよび電子構造の2つの因子が、ORR高活性化に直接関与することを実証したものである。

3. Au単結晶基板上Pt単原子層の電気化学特性

2. で述べたPt-Ni系表面合金に加え、電気化学的に安定なAu単結晶基板上にPt単原子層を成長させ、きわめて薄いPt単原子層の発現するORR活性について、その最表面原子配列との関係から議論している。^{7, 8)} Pt-Au系表面の場合、AuはPtと比べその格子定数が約4%大きく、Au基板上に形成したPt単原子層には水平方向に引張り応力が働くと考えられ、そのORR活性に及ぼす影響に興味を持たれる。そこで、Au(111)単結晶基板上のPt単原子層表面にける分子吸着特性や最表面構造をUHV中で検討した上

で、そのORR活性との関係について調査した。Pt膜厚を変えてPt/Au(111)単結晶合金を作製し、それらのRHEED回折パターン、ならびに最表面吸着COの赤外吸収ピーク強度変化から、Au(111)基板は0.3nm厚Pt(単原子層に相当)により被覆されることを推定した。STMによる最表面形態観察から、Ptを0.3nm堆積後の表面はPt(111)エピタキシャル層上に約5nmサイズの島状Ptが点在した構造であることがわかった。Pt_{0.3nm}/Au(111)単結晶合金のCVをPt(111)清浄面のそれと比較すると、Pt(111)に特徴的な“バタフライピーク”(0.8V vs. RHE)が消失している以外、両者の形状は一致した。この表面のORR活性は、Pt(111)清浄面に対して約2倍と評価される。さらに電位掃引範囲を1.7Vまで拡大すると0.13V付近に酸化・還元ピークが現れ、表面構造変化をSTM観察すると、数nmサイズのPtマウンドが形成されていることがわかった。マウンドの傾斜は(331)のようなPt高指数面に対応するが、この表面のORR電流域は拡大しており、活性がさらに向上していることがわかる。一方、Au(111)基板でもPt(111)エピタキシャル層による被覆が十分でない場合や、MBE法では完全被覆が困難な再構成Au(100)、Au(110)基板ではORR活性は低い。また、いずれの試料もPt 4fバンドの化学シフトは見られない。以上の結果は、Pt(111)エピタキシャル層に存在する(110)ステップが活性向上因子であり、Ptシェル-Auコア構造を有するコアシェル型触媒では、Pt(111)表面格子における表面欠陥が高活性化に重要であることを示している。このように、電気化学的に安定なAu基板上にPt単原子層を堆積することにより、きわめて薄いPtが発現する電気化学特性を原子レベルで議論することが可能となる。

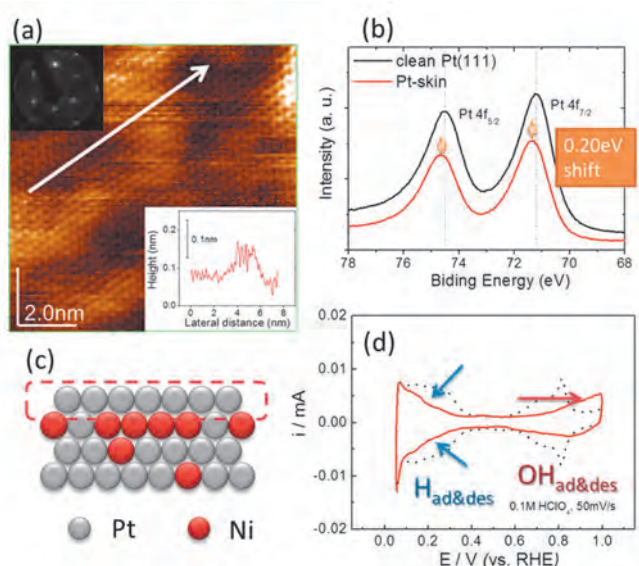


図4 Pt-Niモデル触媒の最表面構造と電気化学特性

4. Pt合金ナノ微粒子のORR活性

PEFCのカソード電極触媒として、現状Pt/C触媒が用いられていることは先に触れた。さらなるPt使用量の低減及びORR活性の向上を目指し、Ptシェル-Xコア型ナノ

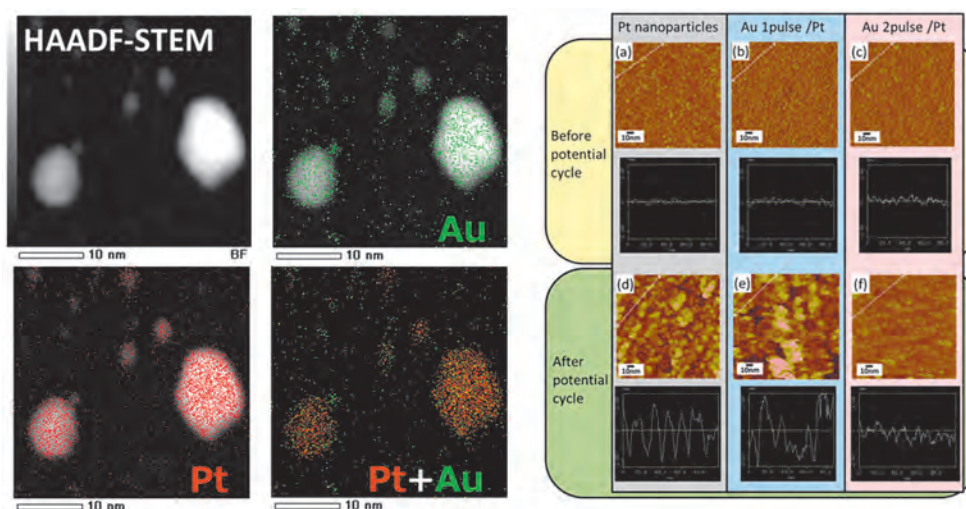


図5 アークプラズマ堆積したPt-Auナノ微粒子の電子顕微鏡像と電気化学凝集挙動

微粒子の開発とその触媒特性に関する研究も盛んに行われている。Pt-Xコアシェル構造の作製は、コアXナノ微粒子を湿式法で作製後、Ptシェルをアンダーポテンシャルデポジション (UPD) 法などの電気化学的処理により析出させて得られる。湿式合成の場合、表面構造を規定してナノ微粒子を得ることは容易ではない。そこで本研究室では、コア構造の作製に乾式のアークプラズマ法 (AP) を採用し、粒子径や分散状態を制御したモデルコアシェル構造の作製に取り組んでいる。一例として、高配向性グラファイト (HOPG) 上にAP堆積したPtナノ微粒子上にAuを追加堆積した試料の電気化学的凝集挙動について検討した結果を示す。

図5はAP堆積して得たPt-Auナノ微粒子の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像 (左)、ならびに高配向性グラファイト (HOPG) 上に作製したPt-Auナノ微粒子の電位サイクル負荷時の凝集による形態変化についてSTM観察した結果 (右) をまとめたものである。STM像から平均粒径4 nmのPtナノ微粒子がHOPG上に高分散していることがわかる。このPt微粒子に、Auをごく微量追加堆積したものについて、0.6–1.0V間の電位サイクル負荷による凝集挙動を検討した。その結果、Auを追加堆積した試料は2000サイクル後も電気化学表面積 (ECSA) が維持されており、Ptナノ微粒子最表面に存在するAu原子がPtシェル-Auコア構造の電気化学的安定性を向上させることがわかる。以上の結果は、ORR活性やその耐久性向上に対して、ナノ微粒子最表面の原子レベル制御がきわめて重要であることを示している。

5. おわりに

本研究室では、PEFCの空気極に用いられる酸素還元反応触媒の具備すべきマイクロ構造を表面科学的アプローチに基づいて検討している。実触媒開発は、ナノ微粒子の表面電気化学特性に直結するが、この分野は、物性物理に基づいた半導体デバイス開発とは異なり、化学的側面が強く、開発に際して学際的な取り組みがきわめて重要である。本稿では、主として表面科学に立脚した電極触媒開発の一側面について触れた。今後も、この取り組みを継続し、高活性で高耐久な酸素還元用の電極触媒開発に向け微力ながら努力したい。最後に、筆者は表面分光や表面科学をこれまで専門としてきたが、電気化学の経験はきわめて浅く、幅広い分野の方々からお気づきの点につきご教示いただければ幸いである。

参考文献

- 1) N.Todoroki, Y.Asakimori, T.Wadayama, Phys.Chem. Chem.Phys., 15 (2013) 17771.
- 2) N.Todoroki, R.Takahashi, Y.Iijima, Y.Yamada, T.Hayashi, T.Wadayama, Mater. Trans., 54 (2013) 1735.
- 3) N. Todoroki, Y. Iijima, R. Takahashi, Y. Asakimori, T. Wadayama, J.Electrochem. Soc., 160 (2013) F591.
- 4) Y. Yamada, K. Miyamoto, T. Hayashi, Y. Iijima, N. Todoroki, T. Wadayama, Surf. Sci., 607 (2013) 54.
- 5) T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, K. Arihara, S. Sugawara, K. Shinohara, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 18589.
- 6) T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iijima, Electrochem. Commun., 12 (2010) 1112.
- 7) Y.Iijima, T.Kondo, Y.Takahashi, Y.Bando, N.Todoroki, T. Wadayama, J.Electrochem. Soc., 160 (2013) F898.
- 8) Y. Iijima, Y. Takahashi, K. Matsumoto, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama, J. Electroanal. Chem., 685 (2012) 79.

著者略歴

わだやま としまさ
和田山 智正

1984年3月 東北大学工学部金属加工学科卒業

1987年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了

1987年4月 日本学術振興会 特別研究員 (P.D)

1988年4月 東北大学工学部 助手

1992年3月 東北大学 助教授

2012年1月 東北大学大学院工学研究科 教授

2012年4月 東北大学大学院環境科学研究科 教授

平成24年度 事業報告

宮城県における工業技術に関する研究振興を図り、もって地域社会の科学技術・産業の向上発展等に寄与するため、次に掲げる事業を行った。

1. 学術及び科学技術の振興

(1) 若手研究者育成のため「青葉工学振興会賞」及び「青葉工学研究奨励賞」の授与

① 第6回「青葉工学振興会賞」の授与

研究者	研究業績名
東北大学工学研究科応用物理学専攻 准教授 大兼 幹彦	超高スピン分極率・低磁気緩和ホイスラー合金薄膜の開発とスピントロニクスデバイスへの応用

② 第18回「青葉工学研究奨励賞」の授与

研究者	研究業績名
東北大学環境科学研究科環境科学専攻 助教 伊野 浩介	網羅的電気化学測定に向けた新規測定システムの開発
東北大学工学研究科機械システムデザイン工学専攻 助教 辻田 哲平	機能性流体の鎖状クラスター切断抵抗により脳組織切断感覚を提示する力触覚提示装置
東北大学情報科学研究科応用情報科学専攻 助教 三浦 佳二	嗅覚皮質の電気信号解読による脳の匂い判別機構の解明

(2) 国際会議、研究会等各種学術研究集会への助成

① 国際学術会議

第13回アジア固体イオニクス国際会議 外	4件
----------------------	----

② 学術研究集会

第44回化学工学会秋季大会 外	7件
-----------------	----

(3) 大学院学生、学部学生等の視野を広めるための国際交流への助成

第13回ソウル大学との学生交流助成 外	5件
---------------------	----

(4) 東北大学工学研究科等における優秀な外国人留学生及び博士後期課程進学者への奨学金の給付

平成24年度外国人留学生奨学金（前年度10月入学者1名含む）	9名
平成24年度博士後期課程進学者奨学金（2-1）	17名
平成23年度博士後期課程進学者奨学金（2-2）	16名

(5) 東北大学工学研究科等における研究成果や工学情報を県内企業等に提供する機関誌「翠巒」を発行

「翠巒」第27号発行（25年3月）	1,200部
-------------------	--------

(6) 東北大学祭への助成

開催期間	平成24年11月2日(金)～4日(日)
場 所	川内キャンパス

2. 研究教育活動助成

(1) オープンキャンパスへの助成

① 工学研究科、情報科学研究科、環境科学研究科及び医工学研究科のオープンキャンパスへの助成

開催期間	平成24年7月30日(月)～31日(火)
場 所	青葉山キャンパス

② 子供科学キャンパスへの助成

開催期間	平成24年7月30日(月)～31日(火)、10月9日(火)～10日(水)
場 所	青葉山キャンパス工学研究科創造工学センター

(2) 教育研究活動への助成

東北大学工学部・工学研究科等の教育活動の情報発信等の事業活動に対し助成した。

3. 工学に関する研究開発

(1) 科学技術に関する試験研究

地域における科学技術の振興を推進するために、研究員を委嘱（非常勤研究員）し、施設・設備等については、東北大学工学研究科等と包括協定を締結し、試験研究を行った。

民間企業・団体、地方公共団体等からの委託研究	87件
経済産業省からの研究開発	6件

(2) 学術研究を行なうための指定研究助成金の交付

指定研究助成金として教育・研究の奨励を目的とする奨学寄附金	67件
-------------------------------	-----

4. 産学官交流推進事業等の助成

(1) 産学官交流大会への参画

産業界、大学等の学術研究機関および、国、県等の産学官の相互連携・交流促進を図るための交流大会に共催団体として参画した。

区 分	開催日	場 所
第51回新春産学官交流大会	平成25年1月17日(木)	仙台国際センター

(2) みやぎ優れMONO発信事業への参画

宮城県内の良いモノを「みやぎ優れMONO」として認定し、県内外に発信するための認定制度と、認定企業並びに認定を目指す企業への技術、経営、販売等について様々な支援を構築し、宮城から数多くのものづくりヒット商品を生み出すことを目的とした支援事業に共催団体として参画した。

区 分	認定式	場 所
第5回みやぎ優れMONO事業	平成25年1月17日(木)	仙台国際センター

(3) とうほく自動車フェスタへの協賛

自動車発展の歴史と未来を紹介する東北自動車フェスタに協賛団体として参画した。

開催期間	平成24年7月20日(金)～29日(日)
場 所	夢メッセ宮城（みやぎ産業交流センター）

5. 附属明細書

記載事項はありません。

編 集 後 記

一般財団法人青葉工学振興会の発行する機関誌「翠巒」第二十八号をお届けします。

青葉工学振興会は、昭和六十年三月二十七日に宮城県より設置が認められた財団法人でしたが、平成二十年十二月に施行された新公益法人制度に伴い、五年間の猶予期間中に「公益財団法人」か「一般財団法人」のいずれかに移行しなくてはならず、理事長以下、執行部、事務局にて慎重に検討を重ねてまいりました。その結果、本財団の設置目的であるところの、産学連携の強化、共同研究の推進、工学研究・技術者の人材育成が移行後も円滑に推進でき、関係各位にとつてもさらに財団を活用頂ける体制として「一般財団法人」に移行することに決定し、宮城県に申請を致しました。平成二十四年十二月にそれが承認され、平成二十五年四月、つまり本年度から一般財団法人「青葉工学振興会」として新たなスタートをきりました。理事会と評議員会等の組織・役目等に若干の変更がありますが、活動の目的とするところに変更はありません。これまでの活動をさらに活性化して行きたいと考えております。機関紙「翠巒」の発行も、活動の公開・広報の重要性から継続することは言うまでもありません。

さて、この再スタートに際しての翠巒二十八号では、金井工学研究科長の巻頭言にて、現在工学部・工学研究科で進行中の工学教育改革の様子をご説明頂き、さらに第七回を数える青葉工学振興会賞、第十九回青葉工学研究奨励賞の受賞者の業績内容ならびに喜びの声をお伝えしました。これらの賞については、毎年多くの応募を頂き、約半年間の厳正なる選考で選ばれておりますが、大変レベルの高い内容で将来の工学技術振興・実用

化が期待できると高く評価頂いております。今後とも多くの若手研究者の積極的な応募をお願い致します。続いて、「研究プロフィール」にて、工学系の研究科・センターから投稿頂いた先導的研究の紹介を掲載させて頂いております。ご多忙の中、原稿をお寄せくださいました執筆者の方々には厚く御礼申し上げます。なお、研究内容にご興味を持たれた場合には、是非とも執筆者の先生とコンタクトをおとり頂き、共同研究や委託研究に進展させて頂ければ、本財団としては産学連携の推進になり大変喜ばしいこととなります。

最後になりましたが、皆様におかれましては、本財団のより一層の発展のため、ご協力ご支援をよろしくお願い申し上げます。

(常務理事 東北大学大学院工学研究科教授 猪股 宏 記)

翠 巒

一般財団法人青葉工学振興会

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-04

東北大学大学院工学研究科内

電話 022-795-7991

<http://www.aoba-found.or.jp/>