

環境調和型新素材素子製造と 新たな資源循環システムを目指して

Towards Establishing Environmentally Benign Material Synthesis
 and Devices and New Material Circulation Systems.

DOWA 寄附講座は環境科学研究科と DOWA ホールディングス株式会社の包括的共同研究契約のもと 2004 年に開設した。我々は、工業化と高度消費社会の両方の観点において我々を取り巻く環境問題を解決するべく、

- ・循環型社会を構築するべく電子電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術および社会システム構築などに関する研究
- ・環境負荷低減を目指すエネルギー削減に特化した機能性材料およびそれらを用いた機構構造の創製に関する研究

The DOWA Holdings Co., Ltd. Sponsored laboratory was inaugurated in FY 2004 and comes under the endowed division of the Graduate School of Environmental Studies. The main study aim of our laboratory is to solve problems of environmental conservation while taking into consideration the viewpoints of both manufacturers and the high-consumption society. Research in this division is categorized mainly into (a) establishing processes of valuable material resources released in society and controlling, recycling, and disposing of them efficiently and safely, and (b) inventing the preparation of functional materials that can nurture environmentally friendly engineering applications, such as electronic devices with less impact on the environment. The research activities of the geosphere environmentalogy division were separation, decomposition, and migration control of pollutants such as heavy metals. Technologies related to the development of materials for concentrating and retaining rare metals are also being researched. On the other hand, the study of the functional materials division focuses on mass production of inorganic materials for electronic, photonic, and energy storage devices. These materials are prepared using solution synthesis or a dry process such as arc discharge evaporation. Research on the control of environmental materials focuses on the development of technologies for applying carbon nanotubes for light-emitting devices and modifying a negatively charged material for the purpose of future Li-ion rechargeable batteries.

[地圏環境政策学分野]

循環型社会構築に関わる研究

本分野では、地圏環境における汚染物質の分離・分解・管理、循環型社会を構築する上での電子・電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術・社会システムなどの研究を推進している。

循環型社会システムの観点からは、昨年度から、他研究室と共同で行っている宮城県循環型社会システム構築事業を推進している。これは、県内の廃棄物由来の資源をより循環させるために、社会と技術の両側面から調査研究を行い、県に提言するものである。また、今までの EU の WEEE 指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment



Fig.1 Pickup resources from municipal waste.

[Geosphere Environment]

Research for the circular economy

We are mainly focusing on controlling contaminants in the geosphere and on developing recycling technologies and a social system for secondary resources. From the viewpoint of the circular economy, since the last fiscal year, we have promoted Miyagi Prefecture's recycling-based social system in conjunction with another laboratory. The aim of this project is to create a strategic plan for producing secondary raw materials from waste products in landfills. Because this topic has both technical and social aspects, we can make use of our experience working with regulations for the waste of electrical and electronic equipment in the European Union. In the geopolitical environment, we are continuing to cooperate with Kasetsart University in



Fig.2 Mercury seminar in Thailand.



教授 白鳥 寿一
 Professor Toshikazu Shiratori



教授 鳥羽 隆一
 Professor Ryuichi Toba



准教授 下位 法弘
 Associate Professor Norihiro Shimoi



助教 大橋 隆宏
 Assistant Professor Takahiro Ohashi

Directive) の研究も継続した。また、地圏環境における汚染物質に関し、昨年度から始めた、タイ王国で地下水監視を主体とする新法への対応を継続して、タイ王国のカセート大学 (Kasetsart University) らに協力している。本年度は、水俣条約締結後のタイ国における水銀回収/保管のあり方についても、現地ですテークホルダーを集めたセミナーをコーディネートした。

[環境材料政策学分野]

環境負荷低減に関わる研究

当研究室では、紫外領域での受発光デバイスの開発を行っている。受光素子に関しては、紫外特定波長域にのみ感度を有する素子構造を検討している。構造としては、Schottky 型を先行して開発しているが、ここではフォトセラピー (皮膚治療) 用途の 310nm に中心感度を有する開発例を示す。

Fig.3 は、素子断面構造を示すもので、サファイア基板上に AlN パッファ層、次いで Al 組成を順次低下させた多層膜から構成される。最上層はアンドープの $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ であり、この層が 310nm に受光感度を有する。本層には Ni からなる Schottky コンタクトを蒸着により形成する。ドライエッチングにより、その下の $n+Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ 層まで選択エッチングし、オーミック電極を形成する。紫外光はサファイア基板側から照射する構造である。Fig.4 に分光受光感度特性の逆バイアス依存性を示すが、310nm に中心感度を有することが分かる。サファイア基板から受光層に至る AlGaIn 層で、短波長側の紫外光はカットされている。また、340nm よりも長波長側の光には不感となり、310nm 近傍の紫外光にのみ応答することが分かる。逆バイアスを増加させると受光感度が上昇し、-20V では 260 mA/W、量子効率でほぼ 100% が得られている。なお図中赤の破線は量子効率 100% のラインである。Fig.5 は暗状態ならびに 310nm 光照射時のダイオードの I-V 特性であるが、逆方向のリーク電流が抑えられたため、受光感度を向上できたと言える。



Fig.3 Device structure of the 310nm photodetector.

Thailand regarding groundwater monitoring and remediation technologies. During this fiscal year, we coordinated seminars in which stakeholders from the local community in Thailand gathered to determine how to collect and store mercury after the conclusion of the Minamata Treaty.

[Study of Functional Materials]

Research for reducing the environmental load

In our laboratory, we developed deep ultraviolet-light emitters and photodetectors. These detectors are sensitive to ultraviolet-specific wavelengths. Below, we show a photodetector that is sensitive to 310 nm and used in phototherapy.

Figure 3 shows the cross-sectional structure of the device; the ultraviolet light is irradiated from the side with the sapphire substrate. The AlGaIn layer reduces the short-wavelength light between the sapphire substrate and the active layer. In addition, as the long-wavelength side (wavelengths longer than 340 nm) is insensitive, we obtained a spectral responsivity (as shown in Fig. 4). Photo responsivity improved as the reverse bias increased, and we obtained 260 mA/W (QE:~100%) at -20V. This occurred because the dark current under the reverse bias was sufficiently suppressed, as shown in Figure 5.

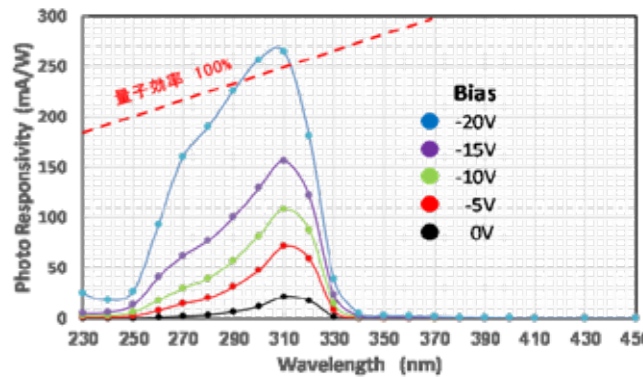


Fig.4 The comparison of spectral responsivities under various reverse bias.

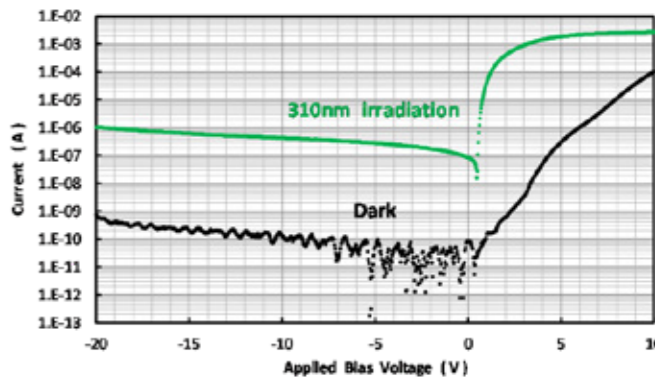


Fig.5 Dark current and UV(310nm)photo current of this device.

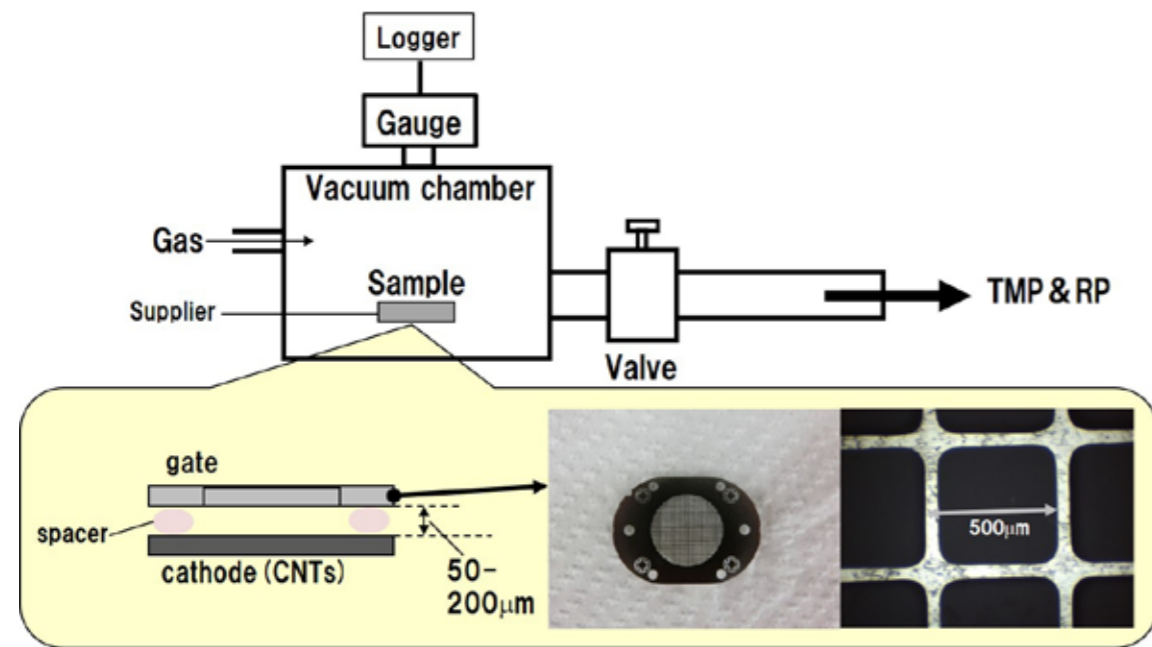
電子部品としての単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の応用研究

カーボンナノチューブ (CNT) を電子材料に応用した電子素子の実用化は未だ達成されていない。我々は CNT による電界電子放出 (FE) 特性の評価より、CNT の結晶性制御が電気的な物理特性の改善に大きく影響を及ぼすことを確認した。そこで高結晶性 CNT、特に高結晶性単層カーボンナノチューブ (hc-SWCNT) を用い、高移動度型透明導電膜・軽量かつ広帯域で電磁波吸収する電磁波シールド・真空紫外線放出型 UV 真空ランプ・特定のエネルギーを持つエッチャントガスラジカルイオン生成制御型 FE 電子源 (測定環境を Fig.6、酸素雰囲気における FE ライフ特性評価結果を Fig.7 に示す) 等、実用化を念頭においた CNT 搭載型電子デバイスの応用研究を推進している。これら応用研究を支える材料としてアーク放電による SWCNT 合成の生成効率化を達成し、現在はその合成メカニズムの解析を進めている。

Research for the Establishment of a Low-Carbon Society

Currently, the development of electronic systems requires the fabrication of efficient devices employing carbon nano-materials. Carbon nanotubes (CNTs) are a promising material due to their unique physicochemical properties: their nanoscale needle shape, high chemical stability, thermal conductivity, and mechanical strength. The listed properties confer an advantage in the fabrication of field emitters. Considering this information, the synthesis of highly crystalline single-walled carbon nanotubes (hc-SWCNTs) by arc discharge and their structural characterization were first briefly reviewed, after which FE's characteristic properties from the arc-produced nanotubes were discussed, and finally the application of the nanotube emitters in a lighting device was described in our previous study. We successfully manufactured hc-SWCNT-based electron emission elements that exhibited stability, adequate luminance, and low power consumption for the electron emitters. Our next purpose is to synthesize hc-SWCNTs stably into our laboratory for the next generation electrical devices.

To obtain the high energy out in an active material observed during a



FEライフ評価装置概要

Fig.6 Schematic view of field emission measurement system under a low vacuum atmosphere inserting O₂ gas.

高容量・高密度エネルギー型リチウムイオン二次電池活物質の合成研究

本研究は、リチウムイオン二次電池の電極材として Fe-Mn-Si のコンポジット化により高エネルギー出力かつ高容量を有する二次電池正極活物質の合成を目的とする。

三元系活物質は湿式合成が主流であるが、本研究ではメカノケミカル法による乾式合成技術確立を目指す。リチウムイオンを格納する容器として Fe-Mn-Si を用いた三元系化合物の合成に着手し、遊星ボールミルによる粉砕プロセス条件を最適化することでペロブスカイト型の三元系化合物 (酸化物) FeMnSiO₄ の合成に成功した。当該化合物はリチウムイオンを格納するレイヤー型ナノコンポジット構造を形成しており、リチウムイオンを効率良く格納する結晶構造を有するものと期待される。リチウムイオンの充填はプラズマによるリチウムイオンのラジカル活性による FeMnSiO₄ へのインターカレーションを利用する。従来の正極活物質と比較して高エネルギーかつ高容量化に適した組成の基礎構造構築技術を確認し、今後は実用化に向けた二次電池としての充放電特性評価を推進していく予定である。

charge-discharge operation, which is an obstacle to achieving high-performance electrochemical properties, the composite FeMnSiO₄ as a package of Li ions in a lithium ion's secondary battery active cathode was synthesized in a simple mechanochemical grinding process. The composite comprising Fe (or Fe-oxidation), Mn (or Mn-oxidation), and Si oxidation has a ferromagnesium alloy (FeMn) with silicate crystal as a nanoscale-layered composite with a Perovskite structure and exhibits improved electrical impedance. In particular, this composite is expected to allow for the stable insertion of a Li ion into the gap between layered composition, and better capacity retention, higher energy power than previous cathode materials and indicating considerable optimization of the electrical and ionic conductivity in the composite. We will develop a method to insert the Li ion to compensate in the composite stably through plasma processing in our next trial.

O₂ 雰囲気: FE 電流 1mA ネライ

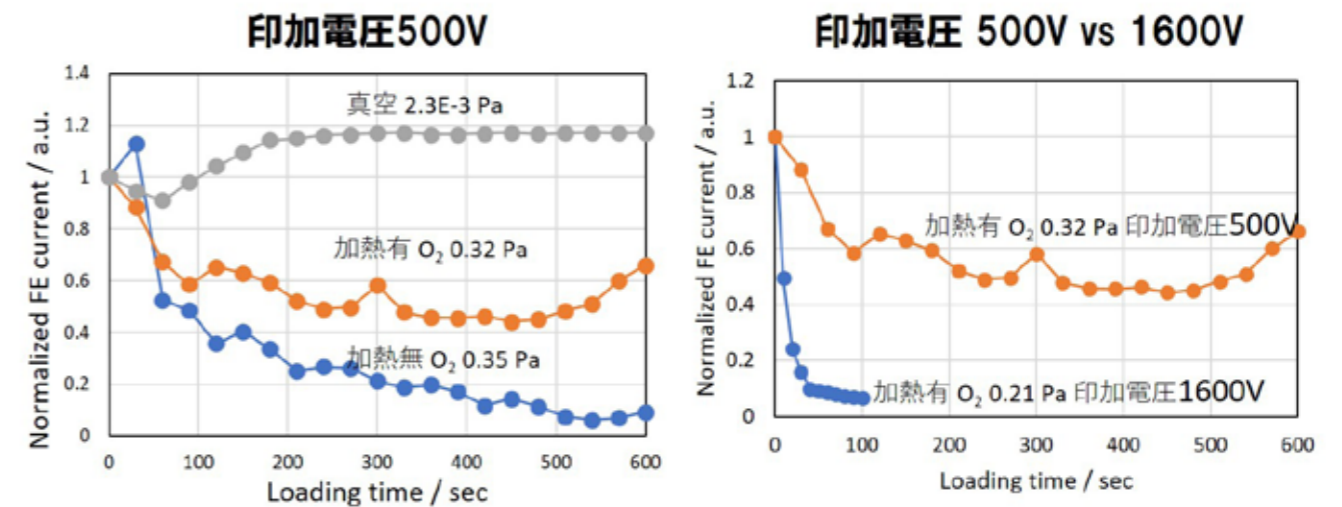


Fig.7 FE stability results under a low vacuum with O₂ gas of approximately 0.3 Pa compared with the change of supplied voltage for a cathode employing hc-SWCNTs.