

## 寄附分野等 教育研究成果報告の成果報告書

<b>寄附分野等名称</b>	寄附講座 三徳希土類講座
<b>設置期間</b>	平成 26 年 10 月 1 日～平成 30 年 9 月 30 日
<b>寄附者</b>	株式会社 三徳
<b>担当教員名 及び職名</b>	特任教授 中村英次 教授（兼任）平井伸治 教授（兼任）酒井 彰 教授（兼任）関根ちひろ 教授（兼任） 桃野直樹 准教授（兼任）葛谷俊博 助教（兼任）馬渡康輝
<b>設置目的</b>	希土類の有効活用に特化した国内唯一の研究組織である室蘭工業大学環境調和材料工学研究センター（平井伸治センター長）と希土類の世界の有数なカンパニーである株式会社三徳が共同で希土類有効利用の観点から新産業創出を図ることを目標として、具体的には該センターの開発したシーズを社会のニーズにマッチングさせ、共同で実用化するのが目的である。また、該センターのグローバル化における日本の RE 研究・情報拠点の構築を目指す活動に対し三徳が支援すると同時に、希土類の流布・伝道、教育も協同で行う。
<b>成果の概要</b>	
<p>2010 年尖閣諸島漁船衝突事件直後、中国からの希土類が禁輸状態となったことが契機になり、脱 RE、省 RE の考え方は浸透し、平成 25 年では日本の希土類の需要はピーク時の 1/3 程度まで減少した。特に希土類のうち最も存在量が大の Ce の研磨剤需要の大幅な減少が見られた。今後の希土類の需要の伸びを考えると、AV 車やロボット等用途の磁石の Nd の需要がさらに伸びることが予想され、希土類の鉱石組成のバランスから Ce, La, Y が大量に余ることが指摘されている。このアンバランスの状態の解消が産業界の喫緊の課題である。</p> <p>これに対応して、平成 26 年 11 月室蘭工大と三徳は包括協力の協定を締結し、希土類の有効活用に特化した国内唯一の研究組織である室蘭工業大学環境調和材料工学研究センター（平井伸治センター長）と協力して、新規希土類材料の開発を目標として、寄付講座三徳希土類講座を開設した。</p> <p>希土類のこれまでの需要は、大略、金属としての用途と酸化物系のものが多く、その他の化合物形態の用途はこれまで、ある程度研究はされているものの、実用化はほとんど見られず、逆に機能性材料としての可能性を秘めている材料であることと思われる。特に希土類硫化物は優れた特性を持ちながら、これまで顔料以外には実用化されたものはほとんどなかった。環境調和材料工学研究センター長の平井教授は希土類硫化物の世界的権威者であり、寄付講座では新規用途開発のための幾つかの硫化物の用途の実用化の可能性を調査し絞り込みを行うこととした。</p> <p>まず、平成 26 年度は EuS 多結晶体が低温域において学術的にも優れた磁気熱量特性を有することが判明し、金沢大学との連携も図り EuS の製法、特性等の研究を展開し、学会発表や特許申請を行い、現在でも関連研究は継続している。</p> <p>平成 27 年度は、NEDO から【新規希少金属プロジェクトのための事前検討(平成 27 年度)ーセリウム三二硫化物の用途拡大の検討】の委託事業を三徳が受け、再委託先として、室蘭工業大学</p>	

の環境調和材料工学研究センターと寄附講座三徳希土類講座が受け皿となり、調査研究を実施した。

具体的には、セリウム三二硫化物の可能性のある用途と量産製造方法を調査した。セリウムの希土類三二硫化物 ( $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ) は、顔料、ゴムやタイヤの補強材、薄肉球状黒鉛鑄鉄の球状化剤、熱電変換材料、耐火物、電磁吸収体、親水性、防菌・防黴皮膜、低温蓄冷材等、現時点考えられた。これらの用途に関して、それぞれの用途に応じた特性・物性を明確にし、競合材料との特性比較や、市場規模、コスト、実用化に向けた課題を明らかにすることにし、それぞれの分野のメーカーやユーザーの企業、調査機関、また、研究機関や大学を訪問し、更に、学会、講演会、展示会等に参加し、有識者から情報を得、将来事業化の可能性が考えられればパートナーとの連携も探ることとした。また、希土類硫化物の製造方法の調査も行った。

この NEDO の調査では硫化セリウムの基本物性のほか 6 種の用途に関して実験含め調査した。この結果、電波吸収体、耐火材への応用の可能性があることがわかり、平成 28 年度以降研究を深め、特に電波吸収体では学術的に優れた成果が得られ、この用途が有望であることが判明した。また抗菌性についても、付随的に成果として確認したセリウムイオンの抗菌性が有望であることが判明し、実用化が期待される。

一方、室蘭工業大学の環境調和材料工学研究センターのワールドワイドな研究拠点化を目指し、平成 28 年 6 月のルスツリゾートにて希土類国際ワークショップを開催したが、株式会社三徳と寄附講座三徳希土類講座が協賛の形で参加し、三徳主導で米国 AMES、中国包頭稀土研究院等の招聘に大いに尽力し、また、希土類の経産省系の一般社団法人新金属協会との連携を強化し、ワークショップは成功裏に行われた。平成 29 年 10 月に AMES、NEDO、室蘭工業大学の共催による国際ワークショップを霞が関で実施し、三徳も支援した。平成 30 年にもセンターは国際ワークショップ開催を決定し、着実にグローバル化が進められている。

環境調和材料工学研究センターは、大学院生を対象とした高度な専門職業人の養成や専門教育機能の充実を図ることを目的とした「環境調和材料工学教育プログラム」を牽引している。これに参画する形で、「寄附講座三徳希土類講座」の特任教授が企業人の立場から「先進マテリアル工学概論」および「資源循環工学概論」を行う講義を担当することにより、材料を開発し生産しリサイクルされるまでのマテリアルフローを常に考えさせながら、材料開発による社会貢献の実例、人と組織の考え方を学生に教えることを実践してきた。また、一般にも、サイエンスアゴラ、イノベーションジャパン、オープンキャンパス等展示会にも積極的に参加し、希土類の流布・伝道・教育に努めている。

## 研究業績

### (1) 論文

L.Li, S.Hirai, H.Yuan, E.Nakamura, Synthesis of Ytterbium Sulfides by the Sulfurization and Heat Treatment, Key Engineering Materials, 615 巻, (頁 224~229), 2015 年

中村英次, 希土類金属の熔融塩電解採取, 熔融塩および高温化学, 58 巻 3 号(頁 119-126), 2015 年

L.Li, S.Hirai, E.Nakamura and Y.Haibin, Effect of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  characteristics and sulfurization conditions on EuS formation and its large magnetocaloric effect, J. Alloys Comp., 687 巻, (頁 413~420), 2016 年

L.Li, S.Hirai, E.Nakamura and Y.Haibin, Synthesis of EuS prepared by  $\text{CS}_2$  sulfurization and heat treatments, MRS Advances, 60 巻 1 号, (頁 3983~3988), 2016 年

K.Matsumoto, L.Li, S.Hirai, E.Nakamura, D.Murayama, Y.Ura, Large Magnetocaloric Effect in Sintered Ferromagnetic EuS, *EuS\_Cryogenics\_79* 巻, (頁 45-48), 2016 年

## (2) 国際会議

L.Li, S. Hirai, H. Yuan and E. Nakamura, Synthesis of Ytterbium Sulfides by the Sulfurization and Heat Treatment, Proceedings of the International Congress on Ceramics : Selected, Peer Reviewed Papers from the 5th International Congress on Ceramics V, (頁 224 ~ 229), Trans Tech Publications, 2015 年, Beijing

L.Li, S.Hirai, K.Matsumoto, E.Nakamura, Synthesis of Valence-fluctuation Rare-earth Monosulfides and Their Specific Heat Characteristics at Very Low Temperatures, 2015 MRS Fall Meeting, Boston,USA,3 Dec,2015 年

## (3) 学会等発表

朝倉貴一, F.Haotian, L.Li, 平井伸治, 中村英次, 太田道弘, 葛谷俊博, 反応焼結によるテトラヘドライト型  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  焼結体の作製, 資源・資材学会平成 27(2015)年度春季大会, 資源素材学会, 2015 年 3 月 29 日, 2015 年, 千葉工大

L.Li, 平井伸治, 中村英次, 葛谷俊博, 袁海濱,  $\text{CS}_2$  ガス硫化によるユーロピウム硫化物の合成と相変態, 資源・資材学会平成 27(2015)年度春季大会, 資源素材学会, 2015 年 3 月 29 日, 2015 年, 千葉工大

市岡伸也, 李良, 中村英次, 平井伸治, 磁性蓄冷材用  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$  粉末の合成, 資源・素材 2015 (松山), 資源素材学会, 2015 年 9 月 8 日, 2015 年, 松山市

松本宏一, 村山大樹, 裏雄太郎, 宇治山崇, 李良, 平井伸治, 中村英次, 希土類硫化物 EuS の磁気熱量効果, 低温工学・超電導学会, 2015 年 12 月 4 日, 2015 年, 神戸市

久保田洋平, 平井伸治, 葛谷俊博, 酒井彰, 中村英次, 高酸素ランタン三二硫化物の合成とその巨大な比誘電率, 資源・素材 2016 (盛岡), 資源素材学会, 2016 年 9 月 13 日, 2016 年, 盛岡市

長船康裕, 王強, 田湯善章, 戸羽篤也, 横山幸弘, 薄肉球状黒鉛鑄鉄の組織に及ぼす硫化セリウム添加の影響, 日本鑄造工学会第 168 回全国講演大会, 日本鑄造工学会, 日本鑄造工学会第 168 回全国講演大会講演概要集, (頁 58), 2016 年 9 月 23 日, 2016 年, 高知市

市岡伸也, 李良, 平井伸治, 中村英次, 松本宏一, 磁気冷凍材料用 EuS 焼結体の作製, 日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会, 日本金属学会, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会概要, 2016 年 09 月 23 日, 2016 年, 豊中市

飯島健太, 平井伸治, 伊勢智一, 大森英城, 中村英次, 葛谷俊博, 脱スケール処理された羊毛繊維の希土類イオン吸着特性, 資源・素材&EARTH2017 (札幌), 資源・素材学会, 2017 年 9 月 26 日, 2017 年, 札幌市

神柊作, 平井伸治, 日高貴志夫, 佐藤彰賢, 生木英治, 中村英次, 葛谷俊博, 雰囲気パルス CVI 法を用いた酸素導入により相転移した  $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$  粉末の電波吸収体への応用, 資源・素材&EARTH2017 (札幌), 資源・素材学会, 2017 年 9 月 26 日, 2017 年, 札幌市

黒田明慧,T. N. Bien,平井伸治,中村英次, 磁性蓄冷材料を目指した  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の合成, 資源・素材 2018 (福岡), 資源・素材学会, 2018年9月11日,2018年,福岡市

本間俊行,平井伸治,葛谷俊博,日高貴志夫,中村英次,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  の  $\text{CS}_2$  ガス硫化法による  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  の合成と顔料特性を有する電波吸収材料としての可能性, 資源・素材 2018 (福岡), 資源・素材学会, 2018年9月11日,2018年,福岡市

#### (4) 解説

中村英次, 希土類磁石のリサイクル, 腐食防食学会第66回技術セミナー, (頁44-53), 2015年4月22日,早稲田大学

#### (5) 特許

平井伸治, 中村英次, 松本宏一, 入江年雄, 横山幸弘, 多結晶ユーロピウム硫化物の焼結体、並びに該焼結体を用いた磁気冷凍材料および蓄冷材, 特願 2015-232106.

抗菌剤の特許、特願 2016-226617. (未公開)

以上