



秋田大学

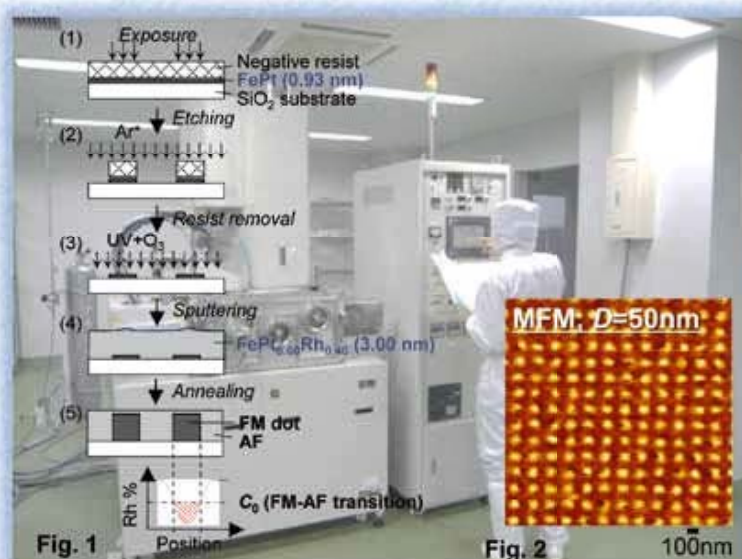
ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成23年度年報

Fabrication of FePt dot pattern for future magnetic recording

Takashi Hasegawa (Department of Materials Science and Engineering)

Bit patterned media is the most probable candidate for the future high density recording. Patterning $L1_0$ FePt films into dot arrays was usually done by electron-beam lithography and ion-milling. However the magnetic properties of FePt dots have not reached to its theoretical expectation yet.



FePtRh system shows a sharp magnetic phase transition around 17 at.% Rh from ferromagnetic (FM) phase to antiferromagnetic (AF) phase. This phase change is quite interesting from the view of magnetic patterning. In our study, the local atomic diffusion method (Fig. 1) is investigated, and FM dots with single-domain structure were observed in the AF matrix by MFM observation (Fig. 2).

This work is supported by NEDO (11B07008d).

*Akita University Venture Business Laboratory
Annual Report 2011.4 – 2012.3*

秋田大学V B L 平成 2 3 年度年報

目 次

巻頭言	1
1. ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの活動内容	2
2. 秋田大学V B L の組織, 各委員会および研究員の構成と概要	5
2. 1. 運営会議およびラボラトリー専門委員会の構成	6
2. 1. 1. 広報専門委員会報告	8
2. 1. 2. 設備管理専門委員会報告	10
2. 2. 研究員の構成と研究テーマ	13
2. 2. 1. 学内教員研究員	13
2. 2. 2. 博士研究員	15
2. 2. 3. 大学院学生研究員	16
2. 2. 4. 外国人研究員による研究活動, 講演, 学会発表	19
3. 秋田大学V B L の主要研究機器	20
3. 1. 機器一覧	20
3. 2. 機器使用実績	22
4. 秋田大学V B L 主催の発表会	24
4. 1. 秋田大学V B L 設立十周年記念講演会・平成 2 3 年度研究計画発表会プログラム	24
4. 2. 平成 2 3 年度V B L 研究成果発表会プログラム	25
5. 平成 2 3 年度秋田大学V B L 研究成果集	26
6. 平成 2 3 年度秋田大学V B L の研究業績	144
6. 1. 学術論文・書籍関係	144
6. 2. 学会発表, 国際会議報告等	154
7. 秋田大学V B L の研究内容に関連した特許	168
8. 秋田大学V B L の平成 2 3 年度活動実績	169
8. 1. 地域コンソーシアムや研究会の参加状況	169
8. 2. 国内外の大学や研究機関との共同研究	172
9. 新聞や雑誌で報道された成果・記事等	174

【注意】

諸事情により、こちらのPDFデータは、冊子体のものとは一部内容が異なります。何卒ご了承ください。

巻 頭 言

国際資源学部 {仮称} の設置に向けて

工学資源学研究科長・学部長 小川 信明

VBLは、平成23年度に設置10周年を迎え、新たな出発を誓ったところであります。昨年3月11日の東日本大震災がおきまして、多数の犠牲者と多大の被害を東北にもたしましたことは、生々しい記憶であり、犠牲者のご冥福をお祈りするとともに、いち早い復興を祈念しております。この震災からの復興が、日本の第一の課題となっておりますが、いち早い復興のためにも、日本は、喫緊の課題としてまた国家戦略として、レアメタル・レアアース等の資源確保に、取り組んでいるところであります。このような中、秋田大学は、国際的な資源開発を担える人材を育成すべく、工学資源学部の一部と、教育文化学部の一部を母体に、新学部、“国際資源学部 {仮称}”を設置しようとしており、この構想は、上記の国家戦略に、大きく寄与できるものと考えられます。

本VBLの基本理念は、“希少元素に注目した新リサイクル技術の開発と高度素材設計に関する研究を担う”ですから、まさに、秋田大学のこのような大きな改革に向けた取り組みに合致した組織であることは、まぎれもないことであります。

これまでのVBLの活動は、秋田大学の資源・リサイクルやその材料設計の分野のポテンシャルの高さを示すものであります。新学部設置の機運が高まる中、資源系の研究について、学内の、工学資源学研究科、国際資源学教育研究センター、ベンチャーインキュベーションセンターなどとの連携により、VBLが、今後、さらなる発展をしますことと、さらなる大きな研究成果が出ることを祈念しております。

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの活動内容

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長
柴山 敦（工学資源学研究科・教授）

1. ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの主な活動

秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー（VBL）の研究教育テーマは「希少元素に注目した新リサイクル技術の開発と高度素材設計に関する研究」です。また、研究教育活動の最大の目標は、秋田大学の伝統である資源素材系の研究を一層高度化し、資源の有効利用と機能性素材の開発を中心に、世界的規模の資源循環社会の構築に寄与すること、さらに着実な研究成果の積み重ねから地域産業や新産業創出に貢献し、高度な専門性や創造性を兼ね備えた人材を育成することです。

VBL の具体的な研究コンセプトを挙げると、レアメタルのリサイクルや資源回収技術の開発、機能性材料から高度素材設計技術の開発あるいはリサイクル社会の形成とシステム設計、環境影響調査などを研究基盤とし、研究成果の社会還元や、幅広い知識と専門性、ベンチャー・マインドを持った若手技術者の育成を重視しています。

また VBL は設立以来、以下の 4 つの項目をサブテーマに掲げ、相互推進する体制で研究活動を行ってきました。

- | | |
|------------------------------|------------|
| ① 希少元素資源の精製、リサイクル技術に関する研究 | 【研究グループ 1】 |
| ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究 | 【研究グループ 2】 |
| ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究 | 【研究グループ 3】 |
| ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究 | 【研究グループ 4】 |



この研究グループを構成する研究員として、平成 23 年度は 38 名の学内教員（VBL 教員研

究員)を中心に、9名の博士研究員、37名の大学院生研究員が研究の推進役を担い、さらに国際的な活動の一環として外国人研究員1名を招聘し、研究活動に取り組んできました。

例えば外部資金の獲得などはVBLの顕著な実績の一つであり、下表に示す通り、比較的規模の大きな外部資金・競争的資金をVBL研究員が獲得しています。一方、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの位置付けとして、秋田大学の中期目標・中期計画と連動しながら地域に根ざす取組から国際的水準の研究を推進し、個性を発揮した研究へ展開することも重要な役割だと考えています。これら理念や目標のもと、国際的な視野を持った研究活動を繰り広げ、国や秋田県の研究機関をはじめ行政、民間企業などと積極的な連携を図り、社会や産業に貢献する新技術の創出と、ベンチャー・マインドをもった学生あるいは次世代を担う若手研究者を育成することがVBLの使命だと考えています。

繰り替えしになりますが、秋田大学VBLは、資源素材系の研究拠点としてレアメタルの資源回収プロセス、新リサイクル技術の開発ならびに先端素材や高機能材料の開発と高度利用、循環システム、環境影響を戦略的な研究テーマに位置付け研究活動を繰り広げています。同じく、ベンチャー・マインドをもった若手研究者の育成と産業技術への展開、起業支援あるいはビジネス化を意識した知的財産の取得やプロジェクト研究を重視し、新たな産業を創出するための研究を進めています。これからもこの意識と志を強くもち、VBL長のみならず研究員が一致協力して研究教育に取り組むこととお約束したいと思います。

秋田大学VBL研究員が平成23年度に推進・獲得した大型外部資金研究プロジェクト		
代表者	研究題目	予算事業
柴山 敦	塩化揮発と湿式処理を利用した廃基板等レアメタルの高効率・低エネルギー回収プロセスの開発	環境省循環型社会形成推進研究事業(環境研究総合推進費補助金)
菅原 勝康	石炭利用プロセスにおける微量成分排出に関する排ガス中B、Seの挙動解析	NEDO 戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発(STEP CCT)
齊藤 孝	ベクトル磁場検出・高分解能・近接場磁気力顕微鏡の開発	JST 研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム(機器開発タイプ)
齊藤 孝	空化鉄ナノ粒子の大量合成技術およびバルク化技術の構築	NEDO 希少金属代替材料開発プロジェクト
長谷川 崇	FePt系規則合金の強磁性・常磁性相変化を誘起するイオン照射型フラット・パターンニング法によるビット・パターン・メディアの開発	NEDO 平成23年度先導的産業技術創出事業(若手研究員助成) 研究助成
石尾俊二	L20FeCo及びL10FePt-bccFeCoに着目した革新的磁石創成に関する基礎研究	JST 研究成果展開事業産学共創基礎基盤研究プログラム

2. ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー10周年の節目を迎えて

さて秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーは、平成23年度に設立10周年を迎えました。遡ること平成13年5月24日(木)、VBLは竣工記念式典の日を迎え、当時の名称で「サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(SVBL)」として誕生しました。平成23年度はちょうど10年の節目にあたることから、記念式典として、平成23年10月25日(火)に記念講演会を開催し、同時に10年間の活動を振り返る報告書を発行しました。

10周年記念講演会は、別紙に示す通り、レアメタルに関わる資源・素材開発の専門家3名を講師に迎え、VBLの恒例行事「研究計画発表会」を同時に開催し、60名を超える参加者のもと盛大に開催することができました。

この10年間を振り返ると、毎年平均30名を超える学内教員(VBL教員研究員)が活動の中心となり、同じく30名前後の大学院生研究員、10名前後の博士研究員が研究の推進役を担

ってきました。さらに国際的な活動の一環として、毎年、外国人研究員を2名前後招聘するなど、多くの研究者がVBLの活動に関わり、平成15年4月には、名称をベンチャー・ビジネス・ラボラトリーに改め現在に至っています。参考までに、VBLの研究教育活動に携わった研究者は、合計で教員研究員が70名、博士研究員が53名（日本を含む9カ国）、大学院研究員が155名、招聘外国人研究員が24名（12カ国）に登ります。

設立以来、10年を経たVBLですが、その趣旨は一貫しており、「レアメタル（希少金属）に関する新リサイクル技術と回収技術の開発ならびに高度素材設計と高機能材料の開発に関する研究」に集約できます。このテーマは、全国に設立されたベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの中でもユニークなテーマだと自負しています。

これまでVBLでは“レアメタルを中心とする資源回収と新リサイクル技術”および“レアメタルによる高機能性素材の開発と高度設計技術“に関する研究に特化してきましたが、資源・環境・リサイクルと機能性素材をはじめとした先端材料の研究を進めることで、新たな研究成果から次の時代に向けたプロジェクトの遂行、産業技術の確立あるいは我が国の成長戦略につながる研究成果を生み出すことが使命と考えています。

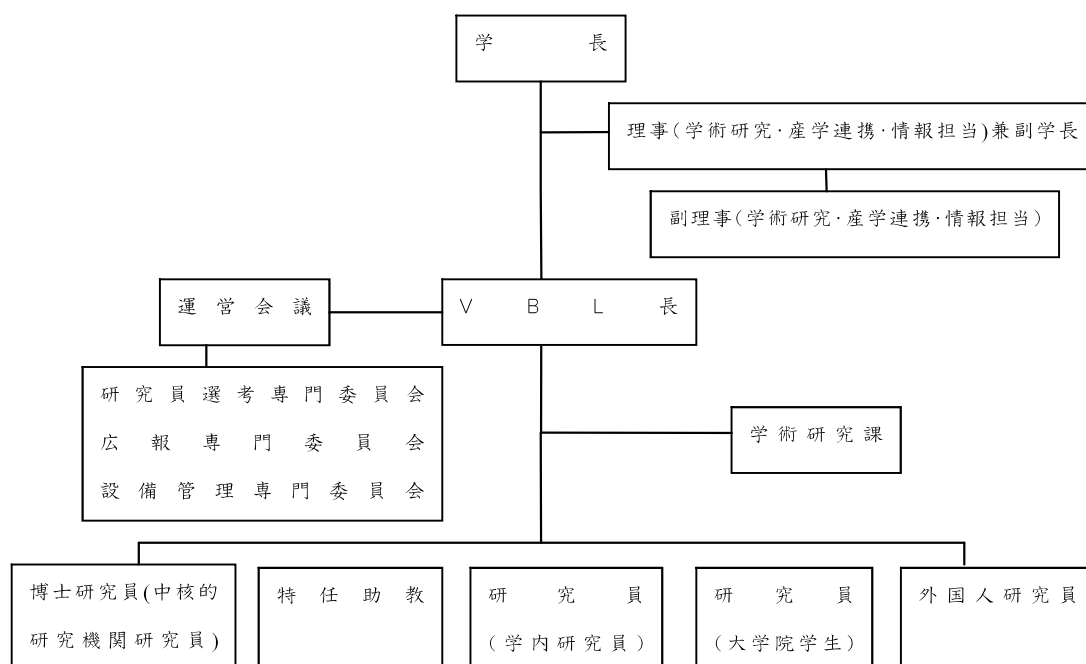
このような活動に一層の努力を注ぎ、秋田大学の第二期中期目標・中期計画と連動した活動を展開しつつVBL研究員一丸となって研究教育に取り組まなければなりません。そのためにもVBLに関係する皆さまの更なるご支援とご協力、ご鞭撻をお願い申し上げるとともに、今後の発展を確実なものにするようVBL長として責務を果たしたいと決意する次第です。

今後ともよろしくお願い申し上げます。

2. 秋田大学 VBL の組織，各委員会および研究員の構成と概要

秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー（VBL）の組織図を示す。本 VBL は、ラボラトリー長、運営会議および関連するラボラトリー専門委員会と秋田大学学術研究課との協力体制により円滑かつ効率的な運営が行われ、盛んな教育研究活動が取り組まれている。また、平成 23 年度における VBL 研究員の構成は、秋田大学内の教員研究員が 38 名、大学院学生による研究員が 37 名、博士研究員が 9 名、海外より招聘した外国人研究員が 2 名になっている。一方、運営会議の下に組織されるラボラトリー専門委員会は、研究員の選考を行う研究員選考委員会、VBL の概要紹介、各種案内などの広報活動を担当する広報専門委員会、VBL 内に設置されている各種機器装置の維持管理を担当する設備管理専門委員会の、三つの専門委員会により構成されている。

さらに、VBL を構成する全研究員は個別の研究活動を遂行しているが、本機関では研究課題を大きな 4 つのプロジェクト、すなわち①「希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究」、②「希少元素の機能性の高度設計に関する研究」、③「希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究」、④「希少元素のリサイクル環境全般に関する研究」に分類し、各プロジェクト内およびプロジェクト間で連携体制を築きながら、研究の効果的推進を図っていることが特徴である。以下に、平成 21 年度の運営会議と各専門委員会、学内教員研究員、博士研究員、大学院学生研究員、外国人研究員（研究活動報告を含む）の一覧表を示す。



2. 1. 運営会議およびラボラトリー専門委員会の構成

【運営会議】

氏 名	職 名 等
◎柴 山 敦	工学資源学研究科教授・ラボラトリー長
岩 田 吉 弘	教育学研究科 教授
成 田 憲 二	教育学研究科 准教授
島 田 洋 一	医学系研究科 教授
尾 野 恭 一	医学系研究科 教授
渋谷 嗣	工学資源学研究科 教授
林 滋 生	工学資源学研究科 教授

◎ 議長

【研究員選考専門委員会】

氏 名	職 名 等
○柴 山 敦	ラボラトリー長
岩 田 吉 弘	ラボラトリー運営委員
島 田 洋 一	ラボラトリー運営委員
渋谷 嗣	ラボラトリー運営委員
林 滋 生	ラボラトリー運営委員

○委員長

【広報専門委員会】

氏 名	職 名 等
柴 山 敦	ラボラトリー長
○林 滋 生	ラボラトリー運営委員
岩 田 吉 弘	ラボラトリー運営委員
尾 野 恭 一	ラボラトリー運営委員
渋谷 嗣	ラボラトリー運営委員
齊 藤 準	ラボラトリー研究員
中 田 真 一	ラボラトリー研究員
石 山 大 三	ラボラトリー研究員
高 崎 康 志	ラボラトリー研究員
大 川 浩 一	ラボラトリー研究員
藤 原 一 彦	ラボラトリー研究員
多 田 英 司	ラボラトリー研究員
宮 野 泰 征	ラボラトリー研究員
和 嶋 隆 昌	ラボラトリー研究員

○委員長

【設備管理専門委員会】

氏 名	職 名 等
柴 山 敦	ラボラトリー長
成 田 憲 二	ラボラトリー運営委員
尾 野 恭 一	ラボラトリー運営委員
林 滋 生	ラボラトリー運営委員
齋 藤 嘉 一	ラボラトリー研究員
石 尾 俊 二	ラボラトリー研究員
寺 境 光 俊	ラボラトリー研究員
齊 藤 準	ラボラトリー研究員
高 崎 康 志	ラボラトリー研究員
大 川 浩 一	ラボラトリー研究員
小笠原 正 剛	ラボラトリー研究員
山 本 修	ラボラトリー研究員
左 近 拓 男	ラボラトリー研究員
○吉 村 哲	ラボラトリー研究員
藤 原 一 彦	ラボラトリー研究員
長谷川 崇	ラボラトリー研究員

○委員長

2. 1. 1. 広報専門委員会報告

広報専門委員会委員長 林 滋生
(工学資源学研究科)

平成 23 年度、広報専門委員会が行った主な活動は、「研究計画発表会（VBL 設立 10 周年記念講演会）」ならびに「研究成果発表会（秋田大学工学資源学部産学官交流合同フォーラムでの共催）」の準備・企画、「パンフレット及びホームページ公開資料（英語版・研究内容紹介）の管理」、「第 8 回全国 VBL フォーラム（大阪大学）への参加」などが挙げられる。以下、主な活動内容を報告する。

1. VBL 関連行事に関する活動

学術研究課 VBL 担当の協力の下、「研究計画発表会（VBL 設立 10 周年記念講演会）」ならびに「研究成果発表会（H23 年度・産学官交流合同フォーラムとして共催）」の準備・企画を行った。特に前者については、過去の年報や外部評価報告書などの資料をもとにして、記念冊子「VBL10 年の歩み」を作成した。

研究計画発表会は、平成 23 年 10 月 25 日（火）に秋田キャッスルホテルで開催され、3 件の特別講演（秋田県産業技術センター所長・斎藤昭則氏、（独）石油天然ガス・金属鉱物資源機構・馬場洋三氏、インターメトリックス（株）・佐川真人氏）が行われ、ポスターセッションでは 29 件の発表が行われた。

また、研究成果発表会は平成 24 年 2 月 28 日（火）、秋田大学工学資源学部による「秋田大学工学資源学部産学官交流合同フォーラム」にあきたアーバンマイン開発アカデミーと共催する形で開催された。VBL 成果発表として本学・工学資源学研究科（寄附講座）の細井明准教授、同研究科の長谷川崇助教による口頭発表 2 件、ならびにポスター発表 28 件が行われた。

2. VBL パンフレット及びホームページ公開資料（英語版）の管理

昨年度に引き続き、英語版 VBL パンフレットならびにホームページで使用する、研究内容紹介資料（英語版）の管理を行った。パンフレットは印刷せず、PDF ファイルとして作成し、必要に応じて印刷して利用する形態を取っている。各研究グループに対し研究紹介用資料の提出依頼を行い、学術研究課 VBL 担当の協力のもと更新の作業を行った。同じ内容の資料は、国外への情報発信を目的として、VBL ホームページで閲覧できるようになっている。

3. 「第 8 回全国 VBL フォーラム」への参加について

平成 23 年 12 月 9 日（金）～10 日（土）、大阪大学豊中キャンパスの大阪大学会館で開催された同フォーラムに参加し、ポスター展示を行った。「VBL 原点からの飛躍ー現状認識から始まる今後の戦略ー」というメインテーマのもと、全国 35 の大学から 74 名

の参加者が見られた。

今回のフォーラムでは、講演、ポスターセッション、パネルディスカッションといった恒例のイベントの他に、参加者がいくつかのグループに分かれて、個別のテーマに基づきグループディスカッションを行ったのが特徴的であった。テーマには、「イノベーション創出の場作り」「スタートアップ支援に求められるもの」「学生向けアントレプレナーシップ教育」「VBL の役割：研究と教育と事業のバランス」などがあつた。

「VBL」の名を持つ組織は、参加 35 大学中でも 9 校しか残っておらず、VBL の当初の目標であつた、「シーズ→特許取得→ベンチャー化」という流れはほぼ沈静化し、代わりに、各大学の特色に応じて、様々な位置づけが成されている。中でも、「アントレプレナーシップ（起業家精神）を持った学生の育成」のような、教育向けにシフトしたところが多く見られている。しかしながら本学の様に、特色ある研究をバックアップする機関としての存在もまた、一つの有意義な姿ではないかと思われた。

以上の様に、全体として VBL は、今後の進むべき方向を模索している状況ではあるが、各大学において、研究・教育に関して分野横断的な交流・協力場として有効に働いてきたことは間違いなく、全国的に展開した多種多様な VBL の活動は、一つの財産であり、今後の発展が期待できる特徴的なリソースであると感じられた。

なお、平成 24 年度は 9 月 28 日（金）～29 日（土）に、九州大学で開催予定である。

最後に平成 24 年度の活動計画として、ホームページ、パンフレット（英語版）の更新・拡充を行うなど広報・紹介記事の一層の充実を図るほか、研究教育活動の積極的な情報発信、企業や諸機関と連携を深める交流・広報活動を行っていくことにしている。

以上



写真：「第 8 回全国 VBL フォーラム」

（平成 23 年 12 月 9 日（金）～10 日（土））の参加報告を兼ねて

2. 1. 2. 設備管理専門委員会報告

設備管理専門委員会委員長 吉村 哲
(工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター)

【はじめに】

秋田大学 VBL に設置されている各研究機器は、本年度も年間を通じておおむね良好に稼働し、さまざまな研究テーマの下で有効利に活用された。しかしながら、大半の機器が設置後 10 年程度経過したことを受けて、稼働率の高い装置を中心に、経年劣化や消耗部品の寿命によるトラブルが頻発した。当委員会では、機器のコンディションを常に最良の状態に維持・管理することを第一の責務とし、そのサポート体制づくりに係る業務を中心に活動を行ってきた。また、研究活動の活発化・産学連携の促進を図るため、動力電源・循環冷却水ライン・窒素および圧縮空気ラインを、旧ディスカッションエリアに設置することにより、物理実験スペースの拡張を行った。また、クリーンエリアの拡張も行った。拡張工事後のフロアマップは、本報告の最後に示している。また、これらの拡張に伴い、スペース使用料を新設することにした。

【装置の種類および使用状況】

稼働率が特に高い機器 (≥ 100 時間/年) として、高圧高温用リアクター、ICP 発光分光分析装置、多層構造膜作製装置、多元合金膜作製装置、高真空熱処理装置、走査型プローブ顕微鏡、均温熱処理装置、磁気記憶装置材料分析評価システム、表面粗さ形状測定装置、多目的 X 線回折装置、液体窒素製造装置、走査電子顕微鏡、イオンコーティング装置、粉末 X 線回折装置、薄膜 X 線回折装置、大気型走査プローブ顕微鏡、示差熱天秤、プラスチック種類判別計、PCR サーマルサイクラー、電界放射型走査電子顕微鏡、などがある。

【機器の管理責任者】

管理責任者は下記の教員の方々に依頼し、機器のコンディションの維持管理をご担当いただいた。

柴山 敦 (工学資源学研究科 環境物質工学専攻)

高崎康志 (国際資源学教育研究センター)

石尾俊二 (工学資源学研究科 材料工学専攻)

長谷川崇 (工学資源学研究科 材料工学専攻)

齊藤 準 (工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター)

吉村 哲 (工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター)

大川浩一 (工学資源学研究科 地球資源学専攻)

齋藤嘉一 (工学資源学研究科 材料工学専攻)

寺境光俊（工学資源学研究科 環境物質工学専攻）
藤原一彦（工学資源学研究科 環境物質工学専攻）
小笠原正剛（工学資源学研究科 環境物質工学専攻）
神谷 修（工学資源学研究科 機械工学専攻）
留野 泉（教育文化学部 人間環境課程）
杉山俊博（医学系研究科 医学科）
林 滋生（工学資源学研究科 附属環境資源学研究センター）

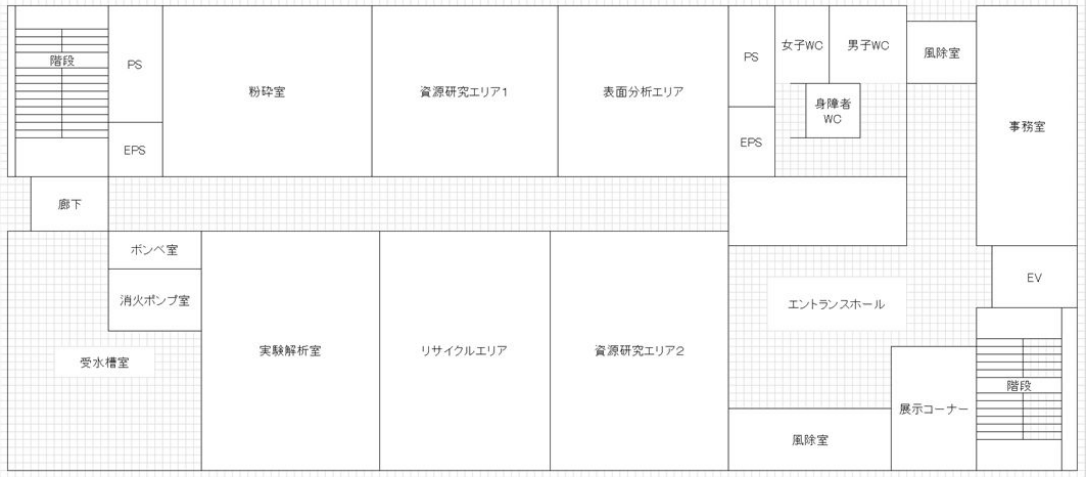
【機器取り扱い規定】

VBL 研究員，学内教員，および外部の研究者が装置を使用することができる規定は，昨年度と同様とし，使用に際しては消耗品費相当の機器使用料（別紙「機器使用料」参照）を請求させていただくことにしている．尚，共有・共通性の高い機器で，VBL の教育研究活動を活発化させることに寄与すると期待される，VBL 内に設置されていた他部局の機器を，積極的に VBL 機器に移管することにした．それに伴い，稼働に必要な消耗品費を考慮して，これらの機器の使用料を設定した．

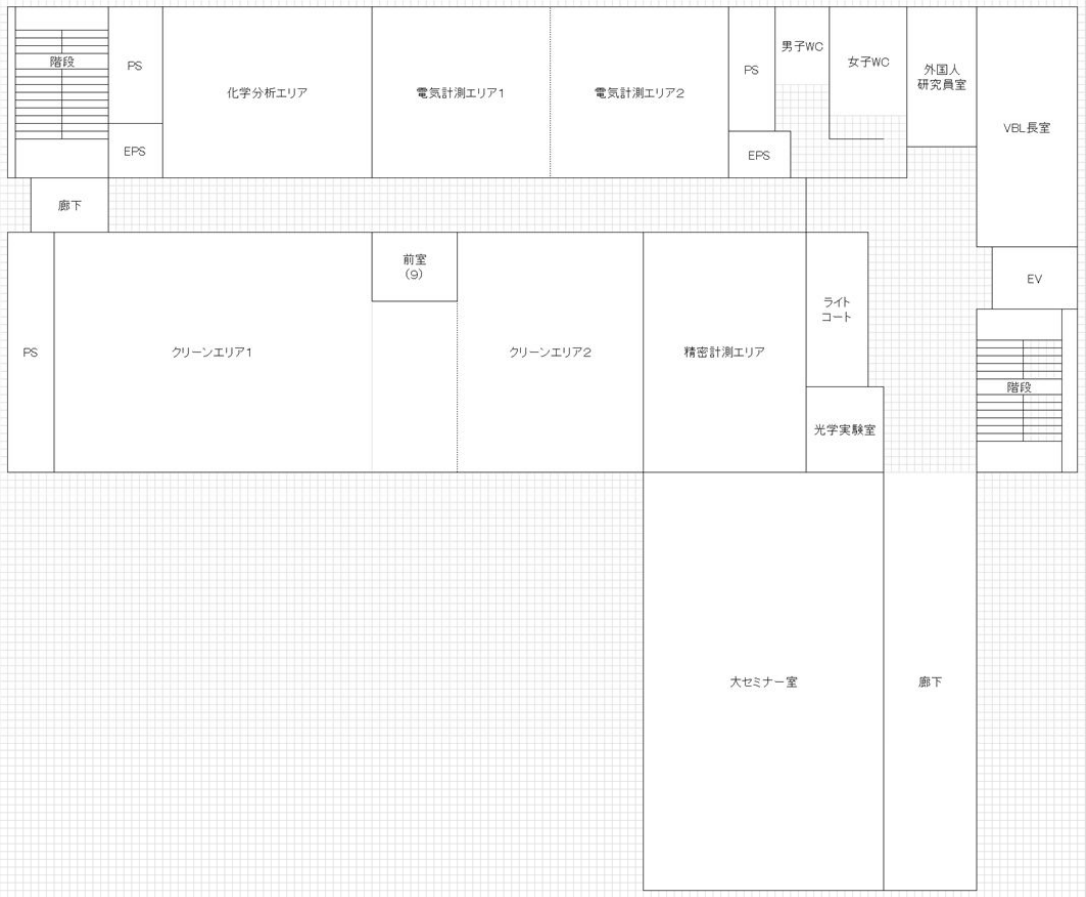
【おわりに】

VBL では，実験スペースの拡張やユーティリティーの整備，新機器の導入や有効な機器の移管を積極的に進めており，今後の VBL 研究活動のますますの発展が期待される．

1 階フロア



2 階フロア



2. 2 研究員の構成と研究テーマ

2. 2. 1 学内教員研究員

グループ	氏名	所属	研究テーマ	プロジェクト 課題等
1	柴山敦 高崎康志 細井明 芳賀一寿	工学資源学研究科	資源分離と製錬技術を利用した金属回収とリサイクルプロセスの開発	①
2	林滋生	工学資源学研究科	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	①
3	菅原勝康	工学資源学研究科	二次資源からの有用元素の分離濃縮技術開発	②
4	留野泉	教育文化学部	機能性酸化物単結晶の育成と評価	②
5	寺境光俊 松本和也	工学資源学研究科	ITO 電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製	②
6	中田真一 加藤純雄 小笠原正剛	工学資源学研究科	省資源型希少金属含有自動車触媒の開発	②
7	濱田文男 秋葉宇一 近藤良彦	工学資源学研究科	環状化合物を基本骨格とするレアメタル複合材料作成に関する研究	②
8	石尾俊二 長谷川崇	工学資源学研究科	貴金属-遷移金属系磁気機能薄膜の開発と微細磁区構造観察	②
9	左近拓男	工学資源学研究科	マイクロアクチュエータ用高機能磁性合金の磁氣的機能性の研究	②
10	齊藤準 吉村哲	工学資源学研究科	希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発	②
11	萱野良樹	工学資源学研究科	電気熱統合解析とその応用による障害フリー電気接点の開発	②
12	小川信明 藤原一彦	工学資源学研究科	貴金属ナノ粒子を利用した生体分子間相互作用計測法の開発	②
13	佐藤祐一	工学資源学研究科	次世代高効率薄膜太陽電池の開発	②
14	原基 福本倫久	工学資源学研究科	希土類元素を含む Ni アルミナイド膜の作製と耐サイクル酸化性	②

15	宮野泰征	教育文化学部	循環型社会を形成するための機械システムの設計開発	③
16	大川浩一	工学資源学研究科	超音波を用いたオイルサンドからのビチューメンの高効率回収	③
17	和嶋隆昌	工学資源学研究科	未利用資源を用いた希少元素の分離・回収プロセスの開発	③
18	辻内裕	工学資源学研究科	生体系分子を活用した機能性有機無機複合材料とシステム	③
19	高橋護	工学資源学研究科	タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎によるはく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜合成	③
20	神谷修	工学資源学研究科	循環型社会を形成するための機械システムの設計開発	③
21	徳重英信	工学資源学研究科	多孔質コンクリートの循環型建設材料としての応用に関する研究	③
22	杉山俊博 小泉幸央	医学系研究科	チアカリックスアレーン-金属抱合体の抗腫瘍作用	④
23	石山大三	工学資源学研究科	希少元素の天然での存在状態および分布の把握と濃集条件の解明	④
24	水戸部一孝	工学資源学研究科	テラヘルツ帯の電磁波を利用したイメージングと分光分析の応用研究	④
25	伊藤英晃	工学資源学研究科	分子シャペロン生理機能に及ぼす希少元素の影響	④

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 2. 博士研究員

氏名	研究開発プロジェクト名	プロジェクト 課題等
山本聡	バイオ技術を利用した希少元素回収方法の確立	①
宮永和明	電気熱統合解析とその応用による障害フリー高機能電気接点材料の開発	②
望月友貴	塩化揮発法による希少元素の選択的分離プロセスの開発	②
山田学	レアメタルー有機化合物超分子材料の創製とその機能解明	②
閻中傑	貴金属ー遷移金属系磁気機能薄膜の開発と微細磁区構造観察	②
李正華	ナノスケール機能性イメージング技術の開発と先端磁気デバイスへの応用	②
劉曦	貴金属ー遷移金属系磁気機能薄膜の開発と微細磁区構造観察	②
張建東	希少元素の天然での存在状態および分布の把握と濃集条件の解明	④
張宏兵	希少元素に注目した新リサイクル技術の開発と高度素材設計に関する研究（テラヘルツ波帯の電磁波を利用したイメージングと分光分析の応用研究）	④

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 3. 大学院学生研究員

氏名	所属部局 等名	専攻等名	研究指導 教員	プロジェクト課題等に関する 研究課題名	プロジ ェクト 課題等
本橋拓実	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	柴山敦	高速増殖炉の再処理工程で生じ る核分裂生成物塩化物の除去	①
鎌田玲佳	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	柴山敦	銅電解精製に関する基礎的研究	①
小武希	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	柴山敦	浮遊選鉱法を利用した不純物含 有銅鉱石からの不純物除去プロ セスの検討	①
蛭田賢一	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	柴山敦	廃電子基板からの有価金属の分 離・回収プロセスの検討	①
渡辺勝央	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	柴山敦	溶媒抽出法を利用したレアメタ ル含有溶液からの金属回収プロ セスの検討	①
金子卓未	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	林滋生	高機能セラミックス微粒子のゲ ルキャスティング成形	①
深川駿	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	林滋生	電気泳動堆積法により作製した ゼオライト微粒子堆積膜の化学 的手法による固定化	①
佐藤由之介	教育学研 究科		留野泉	機能性酸化物単結晶の育成と評 価	②
川戸宏紀	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	イオン照射を用いたビットパタ ーンドメディアの作製と磁気特 性の評価	②
高橋信吾	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	L10-FePt 系単一ドットの作製 と磁気特性の評価	②
虻川卓憲	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	温度変化型 MFM を用いた Fe ₅₀ (Pt _{0.7} Rh _{0.3}) ₅₀ 強磁性膜の 磁区構造観察	②
グェンドウツク フーン	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	反強磁性/強磁性結合膜の作製と その界面における交換磁気異方 性	②
小林真奈	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	ヘリコンスパッタリング装置を 使用した Ta/Pt/Ru/CoPt 積層膜 の磁気特性	②

中村勇希	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	微細加工によるナノ周期構造体 の評価とその磁気光学特性	②
富岡達也	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	石尾俊二	Fe50(Pt1-XRhX)50 薄膜を用いた 強磁性-反強磁性ドットパターン の磁区構造観察	②
日登圭宣	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	小川信明	化学的機能化を施した金ナノ粒 子の細胞内導入と共焦点顕微解 析	②
兒玉高遠	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	小川信明	プラズモンカップリングを利用 したタンパク質の機能解析	②
工藤学也	工学資源 学研究科	機械工学 専攻	神谷修	ニッケルフリーオーステナイト 鋼を対象とした実用有効利用の ための加工プロセスに関する研 究	②
西野達彦	工学資源 学研究科	機械工学 専攻	神谷修	レア金属のリサイクル、省資源 化を考慮したバイオフィルムコ ントロール技術に関する研究	②
芦佳	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	Application of alternating force microscopy to functional multiferroic thin films with ferromagnetism and ferroelectricity	②
伊藤亮一	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	走査型交番力顕微鏡を用いた磁 性薄膜の表面磁場イメージング	②
菅原祐輔	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	超高真空スパッタリング法を用 いた強誘電性・強磁性 BiFeO ₃ 系 マルチフェロイック薄膜の作製	②
畠山広大	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	磁気力顕微鏡を用いた磁性体試 料の局所的な磁場計測	②
安居慎也	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	超高真空スパッタリング装置を 用いた磁気記録ヘッド用探針の 開発	②
吉住友宏	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	齊藤準・ 吉村哲	交番力顕微鏡を用いた交流磁場 の周波数分光	②
伊藤一樹	工学資源 学研究科	電気電子 工学専攻	佐藤祐一	次世代高効率薄膜太陽電池の開 発	②
岩城雅人	工学資源 学研究科	電気電子 工学専攻	佐藤祐一	次世代高効率薄膜太陽電池の開 発	②

竹本皓樹	工学資源 学研究科	電気電子 工学専攻	佐藤祐一	次世代高効率薄膜太陽電池の開 発	②
船木昂介	工学資源 学研究科	電気電子 工学専攻	佐藤祐一	次世代高効率薄膜太陽電池の開 発	②
小野富雅	工学資源 学研究科	機能物質 工学専攻	中田真一	省資源型希少金属含有自動車触 媒の開発	②
高橋陽平	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	中田真一	省資源型希少金属含有自動車触 媒の開発	②
本橋輝親	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	中田真一	省資源型希少金属含有自動車触 媒の開発	②
市川貴章	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内裕	生体系分子を活用した機能性有 機無機複合材料とシステム	③
高橋拓哉	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内裕	生体系分子を活用した機能性有 機無機複合材料とシステム	③
平光佑基	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内裕	生体系分子を活用した機能性有 機無機複合材料とシステム	③
安藤優太	工学資源 学研究科	材料工学 専攻	辻内裕	生体系分子を活用した機能性有 機無機複合材料とシステム	③
田口利規	工学資源 学研究科	環境物質 工学専攻	和嶋隆昌	未利用資源を用いた希少元素の 分離・回収プロセスの開発	③

プロジェクト課題等

- ① 希少元素資源の精製，リサイクル技術に関する研究
- ② 希少元素の機能性の高度設計に関する研究
- ③ 希少元素のリサイクルと循環型社会形成に関する設計研究
- ④ 希少元素のリサイクル環境全般に関する研究

2. 2. 4. 外国人研究員による研究活動, 講演, 学会発表

外国人特別研究員—中国・蘭州大学 王 涛 准教授の招聘

工学資源学研究科 石尾 俊二

蘭州大学王涛准教授を VBL 外国人招聘教授として平成 23 年 7 月から 10 月の 3 ヶ月間招聘した。王先生は、秋田大学 VBL 博士研究員として平成 18 年から 21 年まで滞在した経験があり、秋田大学での研究生活は 2 度目である。蘭州大学と秋田大学の間では、教育・研究並びに大学学務スタッフ交流が非常に活発に行われているが、その中心となっているのが蘭州大学磁学磁性材料研究所である。同研究所は中国の磁性の研究拠点(Education Ministry Key Lab)であり、秋田大学との学術交流にご尽力いただいた李発伸元蘭州大学学長や楊正名誉教授も同研究所におられ、王先生は李発伸元蘭州大学学長の研究室に所属している。



VBL 特別講演会の様子

王先生の研究は、高周波軟磁性材料の開発研究である。高周波軟磁性材料は、携帯電話用 GHz 帯インダクターや電波吸収体などへ広く用いられており、進展の著しい研究分野である。平成 23 年 9 月 8 日(木曜日)に“Researches in Institute of Applied Magnetism, Lanzhou University”と題する講演をいただいた。本講演では、磁学磁性材料研究所における最近の高周波軟磁性材料の研究成果が報告された。携帯電話用 GHz 帯インダクターや電波吸収体でも自然共鳴周波数を超える GHz 帯での高透磁率材料が要請されている。これを実現するには、高周波磁場に対応しやすい磁化容易面を持つ磁性材料を合成し、薄膜やナノ粒子形状に成型してゆくことが重要である。講演では、このような観点から行われた蘭州大学の研究が紹介され、特に計算機シミュレーションによる材料設計と材料開発の成果が報告された。発表の後、活発な質疑応答がなされた(写真参照)。

秋田大学滞在中には、スパッタ法による希土類 Co 系薄膜の合成と評価が行なわれた。秋田大学 VBL は、磁性薄膜の作製手法と磁気特性評価技術に優れている。また王先生は、秋田大学 VBL で博士研究員としての滞在経験があり VBL の実験機器を熟知しておられる。滞在期間は 3 か月と短期間であったが、薄膜合成と磁気特性評価の実験が効率的に遂行された。蘭州大学に帰られたのち高周波磁気特性を測定し、更に検討を加えた後に共同研究論文としてまとめられる予定である。

王先生が滞在中には、やはり VBL 博士研究員の経験があり、現在西南大学物理学科教授を務めておられる李国慶先生が工学資源学研究科環境資源学研究センター客員教授として来学されていた。VBL 博士研究員として蘭州大学から来学されている閻博士、劉博士に、更に本学材料工学科の教員・学生も加わって、日本語、中国語、英語でディスカッションが行われた。また王先生の弟子にあたる王博羽中君が平成 23 年度 10 月より博士後期課程の学生として来学する予定である。研究室の若手研究者、学生並びに中国の若手研究者が、互いに切磋琢磨し、お互いの研究を活性化し、研究成果が生みだしていくことを楽しみにしている。

3. 秋田大学 VBL の主要研究機器

3. 1. 機器一覧

I. 新リサイクル技術設計・評価システム		
1. 表面等分析システム		
①形状測定レーザマイクロ스코プ (※1)	(株)キーエンス VK-X200	一式
②EXAFS 装置	(株)リガク EXAFS-Labo	一式
③高真空型走査型プローブ顕微鏡	セイコーインスツルメンツ(株) SPI3800N	一式
④大気型走査型プローブ顕微鏡	セイコーインスツルメンツ(株)	一式
⑤表面粗さ形状測定器	NanoNaviII/S-image	一式
⑥実体顕微鏡	(株)東京精密 SURFCOM1400D	1 台
⑦偏光顕微鏡	(株)ニコン SMZ1500	1 台
⑧プラスチック種類判別計	オプト技研(株) PLASHCAN-SH	一式
2. リサイクルの前処理及び分離システム		
①小型真空アーク溶解装置	日新技研(株) NEV-AD03	一式
②高周波誘導加熱装置	(株)美和製作所 MU-1700-B	一式
③ディスク型手動粉砕機	ハルツォク・ジャパン(株) HSM-100A	一式
④非鉄金属選別機	日本エリーズマグネチックス(株) ECS1222	1 台
⑤試料精密切断機	平和テクニカ(株) HS-25	1 台
⑥堅型粉砕機	(株)オリエント VM-20	一式
⑦ローレル型磁選機	日本エリーズマグネチックス(株) RE-05	1 台
⑧空気テーブル	ジュイテック(株) V-135E	一式
3. リサイクル原料等成分分析・定性定量システム		
①I C P 発光分光分析装置	セイコーインスツル(株) SPS5510	一式
②紫外可視近赤外分光光度計	SHIMADZU UV-3600	一式
③蛍光 X 線分光分析装置	(株)リガク Primini	一台
4. 高温電場環境での粒子等解析システム		
①直流安定化電源	日本電計(株) GP0500-30R	1 台
②高圧高温用リアクター	(株)オーエムラボテック NMJ-300	一式
③レーザーゼータ電位計	大塚電子(株) ELS-8000	一式
5. 燃焼解析システム		
①示差熱天秤	(株)リガク THERMO PLUS2	一式
6. リサイクル用有機物分析システム		
①G C マス装置	日本電子(株) JSM-GCMATEII	一式

Ⅱ. 高度機能素材設計・評価システム

1. 多層構造膜作製装置	トッキ(株) SPM-506	一式
2. 多元合金膜作製装置	トッキ(株) SPM-406	一式
3. 磁気記憶装置材料分析・評価システム	(株)エイコーエンジニアリング	一式
4. 液体窒素製造装置	岩谷産業(株)	一式
5. 走査電子顕微鏡システム		
①走査電子顕微鏡	日本電子(株) JSM-5900LV	一式
②電界放射型走査電子顕微鏡	日本電子(株) JSM-7601	一式
②カーボンコーティング装置	日本電子(株) JEC-520	一式
③イオンコーティング装置	日本電子(株) JFC1600	一式
6. X線回折装置		
①薄膜 X 線回折装置	リガク(株) RINT IN-PLANE	一式
②粉末 XRD 測定装置	リガク(株) RINT2000	一式
③多目的 X 線回折装置	ブルカーエイエックスエス(株) D8ADVANCE	一式
7. 磁気特性評価装置		
①高感度磁化測定装置	(株)オブティマ 2900-04	一式
②振動試料型磁力計	東英工業(株) VSM	
8. 高真空熱処理装置	(株)真空理工 VHC-P45C-S	一式
9. 高温熱処理装置	トキコナガノ(株) NEWTONIAN® Pascal-40	一式
10. 均温熱処理装置		一式
11. 8.5 桁スーパーディジタルマルチメータ	(株)東陽テクニカ SuperDMM2002	一式
12. 二位相型ロックインアンプ	(株)NF 設計回路ブロック 5610B	1 台
13. スペクトラム・アナライザ	(株)アドバンテスト R3132	1 台
14. デジタル・ストレージ・オシロスコープ		一式
15. PCR サーマルサイクラー	タカラバイオ(株) TP600	1 台
16. 純水製造装置	(株)東洋製作所 RFD210PA	1 台
17. A0 カラージェットプロッタ	日本ヒューレット・パッカート(株) 1055CN	1 台

※1…平成 24 年度より稼働開始

各機器には個別に使用料金が定められております。詳細につきましては、秋田大学 VBL 事務室までお問い合わせください(連絡先については巻末をご参照のこと)。

3. 2. 機器使用実績

I. 新リサイクル技術設計・評価システム			
機器名称	管理責任者	使用状況	備考
1. 表面等分析システム ①EXAFS 装置 ②高真空型走査型プローブ顕微鏡 ③大気型走査型プローブ顕微鏡 ④表面粗さ形状測定器 ⑤プラスチック種類判別計	高崎 齊藤準 寺境・藤原 吉村 小川	1 時間 1363.9 時間 182.6 時間 304 時間 100 時間	
2. リサイクルの前処理及び分離システム ①超小型真空アーク溶解装置 ②高周波誘導加熱装置 ③ディスク型手動粉砕機 ④非鉄金属選別機 ⑤堅型粉砕機	高崎 高崎 柴山 柴山 柴山	12 個 10 回 30 時間 12 時間 10 時間	
3. リサイクル原料及び土壌試料の定性定量システム I C P 発光分光分析装置	高崎	969.5 時間	
4. 高温電場環境での粒子等解析システム ①高压高温用リアクター	柴山	86.5 時間	
5. 燃焼解析システム ①示差熱天秤	小笠原	183 時間	
6. リサイクル用有機物分析システム ①G C マス装置	寺境	16 時間	
II. 高度機能素材設計・評価システム			
1. 多層構造膜作製装置	石尾	9 日	
2. 多元合金膜作製装置	石尾	16 日	
3. 磁気記憶装置材料分析・評価システム	吉村	131 日	
4. 液体窒素製造装置	吉村	5463 日	
5. 走査電子顕微鏡システム ①走査電子顕微鏡 ②カーボンコーティング装置 ③イオンコーティング装置	齋藤嘉一 齋藤嘉一 齋藤嘉一	614.4 時間 1 回 86.3 回	

6. X線回折装置			
①薄膜X線回折装置	齋藤嘉一	162.7 時間	
②粉末 XRD 測定装置 RINT2000	大川・吉村	555 時間	
7. 高真空熱処理装置	長谷川	526 時間	
8. 均温熱処理装置	吉村	120 時間	
9. PCR サーマルサイクラー	杉山	140.8 時間	
10. AO カラージェットプロッタ	高崎	98 枚	

4. 秋田大学VBL主催の発表会

4. 1. 平成 23 年度 VBL 研究計画発表会プログラム

平成 23 年度秋田大学 VBL 研究計画発表会

(秋田大学 VBL 設立 10 周年記念講演会)

主催 秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
大学院工学資源学研究科
産学連携推進機構
国際資源学教育研究センター
ベンチャーインキュベーションセンター
地域創生センター
あきたアーバンマイン開発アカデミー

後援 秋田県

(1) 日時：平成 23 年 10 月 25 日（火）

(2) 会場：秋田キャッスルホテル

(3) スケジュール

13:00～13:05 国立大学法人秋田大学学長 吉村昇

13:05～13:15 国立大学法人秋田大学理事(研究・産学連携・情報担当) 西田眞

13:15～13:30 秋田大学 VBL 長 柴山敦

13:40～14:40 特別講演 1

「モビリティとエネルギー」

秋田県産業技術センター所長 斎藤昭則 様

14:50～15:50 特別講演 2

「レアメタル・レアアース資源を巡る最近の動向」

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属資源開発本部
特命審議役 馬場洋三 様

16:00～17:30 特別講演 3

「ネオジム磁石の発明・工業化・ベンチャー起業・展望」

インターメタリックス株式会社代表取締役社長 佐川真人 様

17:30～19:30 VBL 研究員のポスターセッションによる研究計画発表
交流会

4. 2. 研究成果発表会プログラム

平成 23 年度 VBL 研究成果発表会

(1) 日時：平成 24 年 2 月 28 日（火）

(2) 会場：秋田ビューホテル 4F

(3) スケジュール（第Ⅰ、Ⅲ、Ⅳ部は合同主催で、第Ⅱ部はVBL主催）

第Ⅰ部 基調講演 (13:15～15:25)

講演 1 13:15～13:55
「我が国のエネルギー問題への対応ーエネルギー技術開発についてー」
独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）理事 和坂 貞雄 氏

講演 2 13:55～14:35
「秋田県の環境・リサイクルの取組みについて」
秋田県産業労働部新エネルギー政策統括監 佐々木 誠 氏

講演 3 14:40～15:25
「メカノケミカル効果を利用した資源リサイクルとエネルギー開発」
東北大学多元物質科学研究所 教授 齋藤 文良 氏

————— 休 憩 ————— (15:25～15:40)

第Ⅱ部 VBL 研究成果発表会 (15:40～16:40)

講演 1 15:40～16:10
「DOWA 寄附講座 3 年の歩みとリサイクル技術開発」
秋田大学大学院工学資源学研究科（寄附講座） 細井 明 准教授

講演 2 16:10～16:40
「FePt 系規則合金薄膜の強磁性ー反強磁性相変化を誘起するビット・パターンド・メディアの開発」
秋田大学大学院工学資源学研究科 長谷川 崇 助教

第Ⅲ部 ポスターセッション (16:50～17:50)

第Ⅳ部 交 流 会 (18:00～19:30)

主 催 秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
秋田大学工学資源学部産学官連携推進協議会
秋田大学工学資源学研究科
共 催 あきたアーバンマイン開発アカデミー
秋田県産業技術センター
秋田大学産学連携推進機構
後 援 秋田県
財団法人あきた企業活性化センター
秋田大学工学資源学部後援会

5. 平成23年度秋田大学VBL研究成果集

(VBL教員研究員の研究成果)

1. 資源分離と製錬技術を利用した金属回収とリサイクルプロセスの開発
柴山 敦, 細井 明, 芳賀一寿(秋田大学大学院工学資源学研究科)
高崎康志 (国際資源学教育研究センター) 28
2. 機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討
林 滋生 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 31
3. FePt 系規則合金薄膜の強磁性 - 反強磁性相変化を誘起するビット・パターンド・メディアの開発
石尾俊二, 長谷川崇 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 33
4. 電気熱統合解析とその応用による障害フリー電気接点の開発
萱野良樹 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 38
5. 希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発
齊藤 準, 吉村 哲 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 42
6. 新規ホイスラー合金の構造相転移と磁氣的機能性の研究
左近拓男 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 47
7. 二次資源からの有用元素の分離濃縮技術開発
菅原勝康 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 53
8. ITO電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製
寺境光俊, 松本和也 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 56
9. 省資源型希少金属含有自動車触媒の開発
中田真一, 加藤純雄, 小笠原正剛 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 58
10. 環状化合物を基本骨格とするレアメタル複合材料作成に関する研究
濱田文男, 秋葉宇一, 近藤良彦 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 60
11. 希土類元素を含むNiアルミナイド膜の作製と耐サイクル酸化性
原 基, 福本倫久 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 64
12. 貴金属ナノ粒子を利用した生体分子検出法の開発
小川信明, 藤原一彦 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 68
13. 二相ステンレス鋼を対象とした摩擦攪拌接合に関する研究
宮野泰征, 神谷 修 (秋田大学大学院教育学研究科) 71
14. 超音波を用いたオイルサンドからのビチューメンの高効率回収
大川浩一 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 75
15. タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎によるはく離抑制を考慮した
ダイヤモンド皮膜合成
高橋 護 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 78

16. Applications of Bio-molecules for Functional Organic /
Inorganic Composite Materials and Systems
辻内 裕 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 83
17. 多孔質コンクリートの循環型建設材料としての応用に関する研究
徳重英信 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 89
18. 硫黄処理による重金属吸着材の調製と評価
和嶋隆昌 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 95
19. チアカリックス[6]アレーン類縁体がん細胞の細胞周期進行に与える影響
杉山俊博, 小泉幸央 (秋田大学大学院医学系研究科) 100
20. セルビア国ボール鉱山地域の河川水中の重金属の特徴
石山大三 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 104
21. テラヘルツ波によるセルロース・アセテート膜電気泳動結果の可視化技術に関する研究
水戸部一孝 (秋田大学大学院工学資源学研究科) 109

(VBL博士研究員の研究成果)

1. テラヘルツ波によるセルロース・アセテート膜電気泳動結果の可視化技術に関する研究
張 宏兵 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 109
2. Investigation of high-coercive FePt noble alloy in nanodot arrays
form by pulse magnetic field
閻中 傑 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 112
3. Magnetization Reversal Process in FeCo/Ru/FeCo Exchange
Coupled Synthetic Antiferromagnetic Multilayers
劉 曦 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 116
4. Analysis of static magnetic field from magnetic recording media
by using signal transformation algorithm for Near-field
李 正華 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 121
5. Characteristics of chemical analysis of geological samples by PIXE
張 建東 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 128
6. レアメタル有機化合物超分子材料の創製とその機能解明
山田 学 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 134
7. 電気熱統合解析とその応用による障害フリー電気接点の開発
宮永和明 (秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー) 140

資源分離と製錬技術を利用した金属回収と リサイクルプロセスの開発

工学資源学研究科 柴山 敦

細井 明（寄附講座教員）

国際資源学教育研究センター 高崎康志

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 芳賀一寿

（代表連絡先）e-mail: sibayama@ipc.akita-u.ac.jp

概要：レアメタルを含む電子基板など各種のリサイクル原料、鉱物資源からの金属回収を目的に、今年度は以下の個別テーマを中心に研究を行った。

電子基板に含まれる各種金属のリサイクルを目的に、高温高压酸化浸出を利用した湿式溶解試験を継続的に調査し、硫酸浴を中心に酸素加圧条件、温度依存性など浸出条件と浸出率への影響を検討した。また、塩化揮発法では廃電子基板（粉砕物および焼却灰）への塩素ガス導入による揮発挙動を調べ、銅、金、アンチモン、ニッケル、コバルト等のレアメタルを含む複数の金属の揮発条件を明らかにした。その他、秋田県玉川温泉水からのレアアース回収調査では、水酸化物沈殿を生成する際の pH の影響と濃縮の可能性を調べたほか、銅鉱石中の不純物除去に関する調査研究を行った。

キーワード：資源リサイクル、金属回収、資源分離、製錬プロセス

実用性：

本年度は使用済み電子機器など廃電子基板に含まれる金属のリサイクルを目的に、高温高压浸出と塩化揮発法による資源分離技術の可能性を調査した。具体的には、高温高压酸化浸出を利用した基板等からの金属浸出を継続的に研究し、酸素加圧や温度依存性のほか沈殿処理などを用いた回収工程のプロセス化を行った。一方、塩化揮発法を利用した金属の揮発挙動調査では、銅、金、アンチモン、ニッケル、コバルト等のレアメタルを含む複数の金属の揮発条件を明らかにし、炭素源投入による雰囲気の影響や湿式処理との組み合わせによる回収プロセスの構築を行った。後者の研究テーマは、環境省・循環型社会形成推進科学研究費補助金「塩化揮発と湿式処理を利用した廃基板等レアメタルの高効率・低エネルギー回収プロセスの開発」の一環であり、実用化に役立つデータ蓄積からも研究を推進した。

全 体 概 要

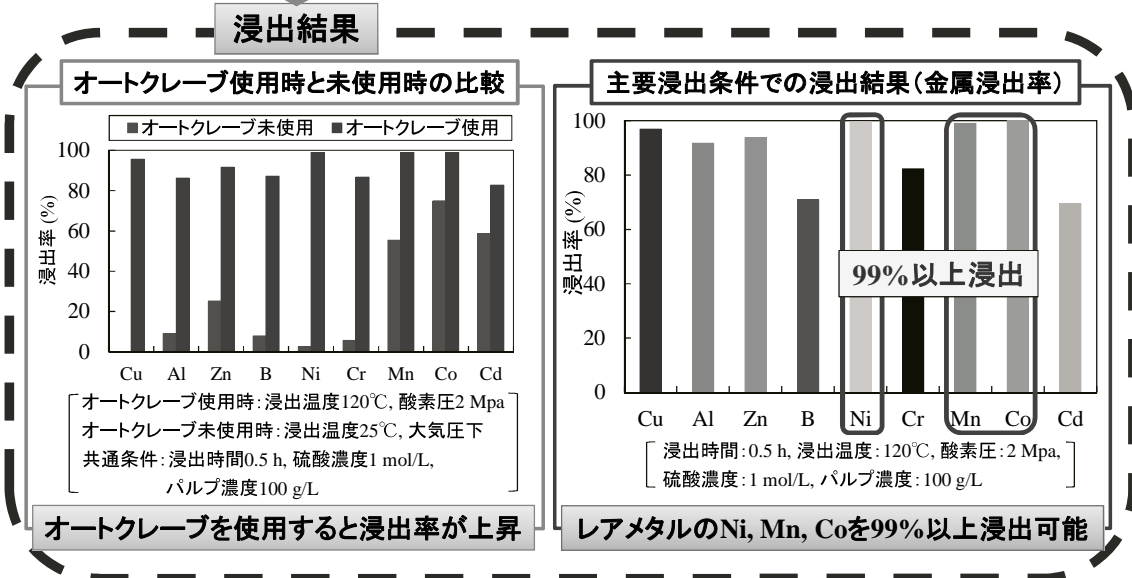
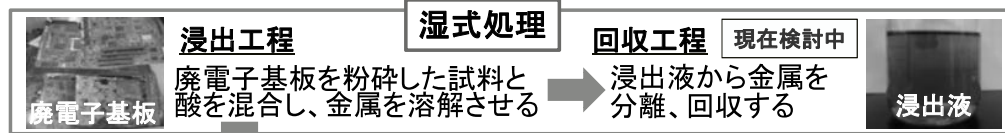
当グループでは、資源分離技術と乾式・湿式製錬プロセスを利用したリサイクル技術の開発を目的に、電子基板等に含まれるベースメタルやレアメタル等の回収方法について調査研究を進めた。廃電子基板の高温高压（オートクレーブ）浸出では、硫酸浴での主要金属の浸出挙動を明らかにし、塩化揮発法では塩素ガスを導入した場合の金属の揮発挙動に加え、揮発時の温度依存性や湿式処理を併用したレアメタルなど各種金属の回収工程を構築した。また、秋田県玉川温泉水に含まれる極微量レアアースの回収法について、塩化物溶液におけるレアアース水酸化物の沈殿生成について基礎調査を行ったほか、銅鉱石中のヒ素など不純物除去に関する研究を行った。

主なサブテーマ：

1. 都市型廃棄物からの金属回収と処理フローの検討 ～乾式・湿式製錬技術の活用～
2. 玉川温泉水に含まれる極微量レアアースの調査と回収方法の検討および銅鉱石からの不純物除去

1. 都市型廃棄物からの金属回収と処理フローの検討 ～乾式・湿式製錬技術の活用～

廃電子基板からの金属回収を目的とした 高温高圧酸浸出プロセスの検討



塩化揮発法による廃電子基板からのレア金属の回収

Background



- ・ベース金属
- ・レア金属 etc.
- 様々な金属を含有

塩化揮発法

金属を塩化物に転換
 高沸点金属の揮発温度を低下
 → 廃電子基板中の金属を塩化揮発により回収できる可能性

Objective

揮発する金属種、揮発温度、揮発物からの金属回収法の検討
 → 有価金属の揮発挙動および回収可能な各種金属の解明

Sample

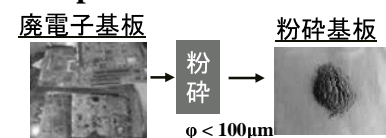
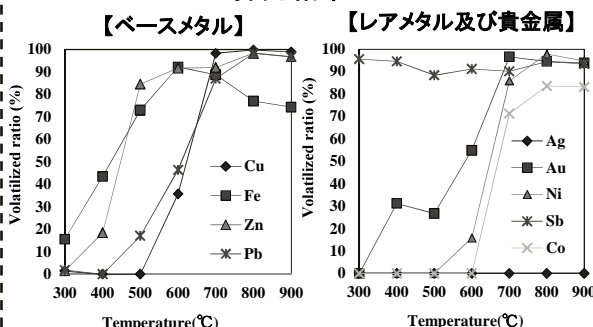


Table 1 試料中の主な金属の含有量 (Unit: wt%)

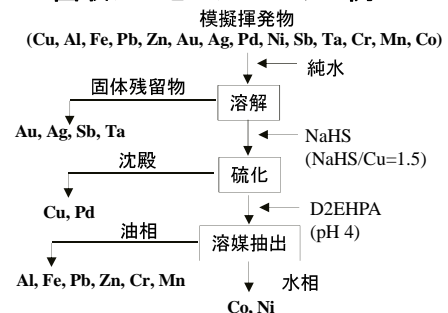
元素	Cu	Fe	Pb	Zn	Ni	Sb	Au	Ag
粉碎基板	14.4	1.3	2.0	0.7	0.44	0.58	336	490

Results

揮発結果



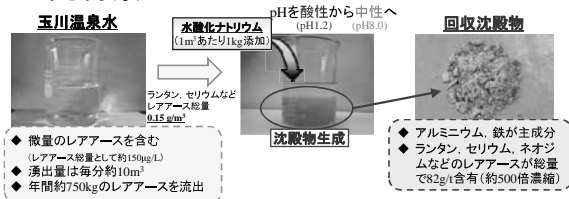
湿式処理を組み合わせた回収プロセスフローの一例



2. 玉川温泉水に含まれる極微量レアアースの調査と回収方法の検討および銅鉱石からの不純物除去

玉川温泉水からのレアアース回収の可能性調査

研究背景



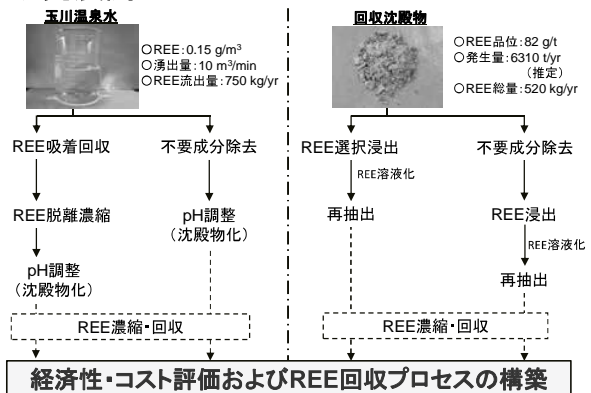
年間に換算すると約520kgのレアアース(総量)が回収可能
(沈殿物量として年間約6310t発生)

想定される年間REE排出量の約75%を回収可能

500倍程度の濃縮ができたが、「鉱床」としてはまだ低品位

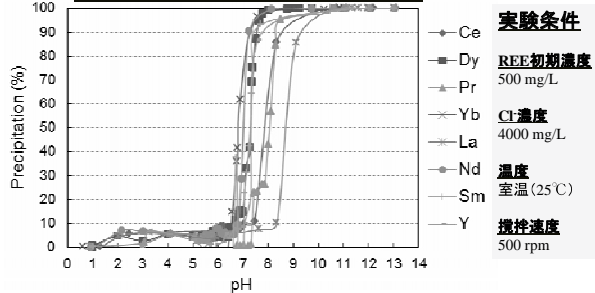
「レアアースの再濃縮」「レアアースの分離技術の開発」などの研究開発が必要

研究展開のイメージフロー

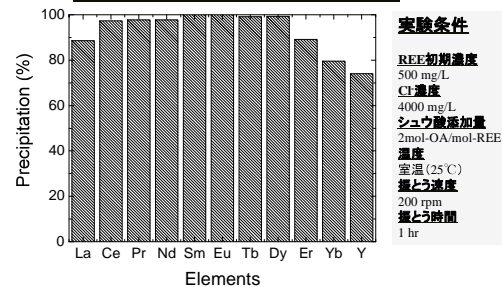


実験結果

NaOHを用いた中和沈殿挙動



有機酸によるREE沈殿挙動



Removal of arsenic in enargite from copper ores by flotation and leaching

Arsenic problem

- High As in Cu-resources reduces economic value due to the hazardous emissions generated in smelting.
- Enargite, tennantite, tetrahedrite are main minerals that contain As and Sb impurities and occur together with other Cu-sulfides that pose environmental risks

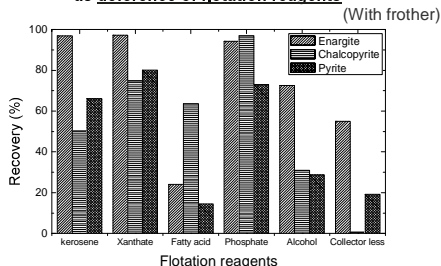
➢ Combination of flotation, leaching, precipitation steps are investigated to remove arsenic in the Cu-resources and offer clean material to smelters.

Typical copper ore

Cu-resources that contain As		Minerals that associate with enargite	
Mineral	Formula	Mineral	Formula
Enargite	Cu_3AsS_4	Pyrite	FeS_2
Tennantite	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Covellite	CuS
Luzonite	Cu_3AsS_4	Chalcocite	Cu_2S
Sinnerite	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$	Chalcopyrite	CuFeS_2
Tetrahedrite	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Bornite	Cu_5FeS_4

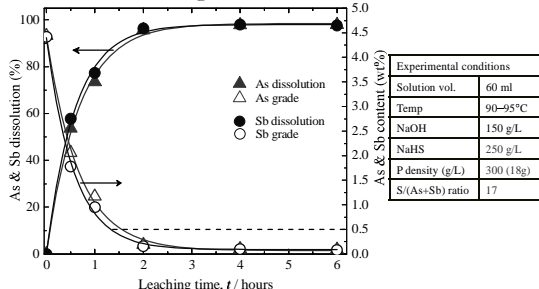
Result 1: Effect of collector on flotation

Change of recovery of enargite, chalcopyrite and pyrite as deference of flotation reagents



Results2: Selective leaching of arsenic and antimony

Tennantite leaching test



機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討

林 滋生，金子 卓未

深川 駿，加賀谷 史

(第1研究グループ)

shigeo@cges.akita-u.ac.jp

概要：リサイクル、環境浄化等に関する様々な局面で機能性セラミックス微粉末が利用されているが、実用に際しては、表面積の広い形状に成形あるいは基材表面に堆積・固定化して用いることが一つの有効な手段になると考えられる。本研究では、以上の目的を踏まえ、種々の機能性セラミックス粉末微粒子の成形・固定化手法の有効性について検討を行った。

キーワード：報告書の様式、研究概要、結果紹介、4つのキーワード

実用性：

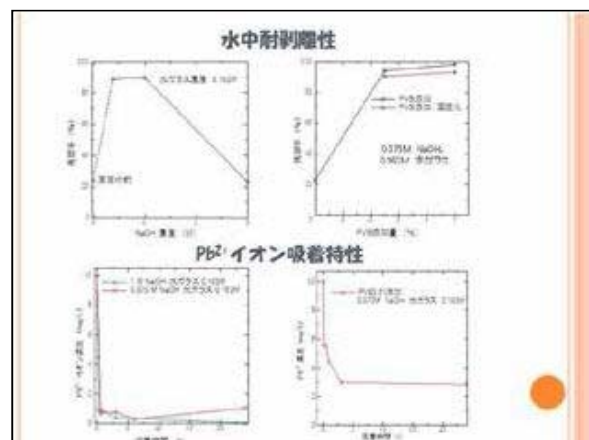
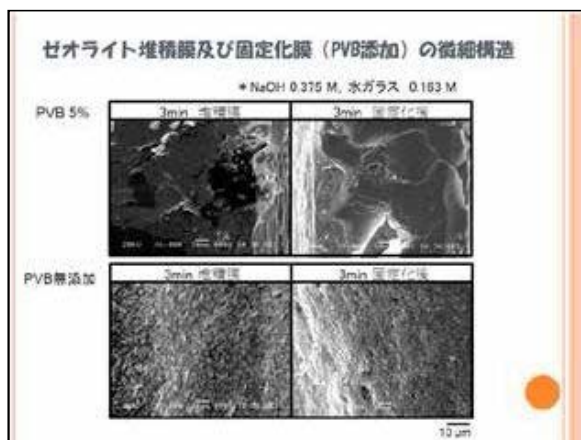
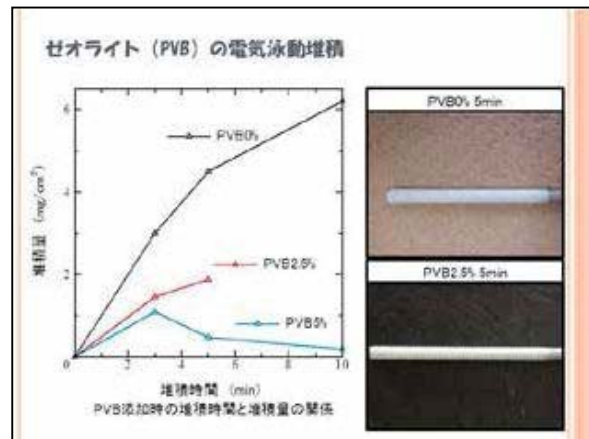
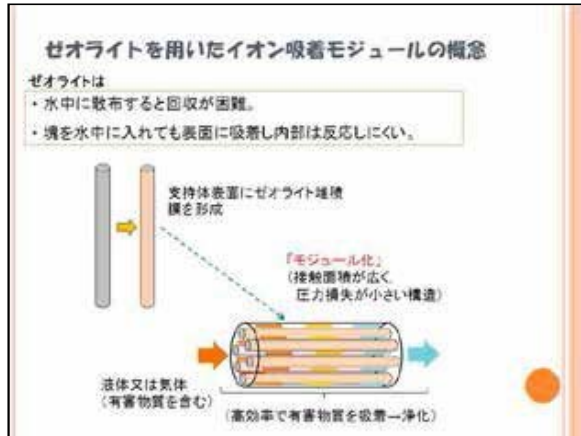
- ・無機系吸着剤の高効率吸着モジュール化
- ・吸着特性を有する天然鉱物・岩石類（ゼオライト等），特に廃材となる微粉末状副産物の有効利用
- ・汎用の無機系微粉末接着・固定化技術の開発

（概要）

機能性微粉末のうち、例えば吸着剤は、液体から物質を吸着する際、液体との接触面積が大きい方が吸着効率が向上する。形態としては微粉末状が最も望ましいことになるが、微粉末では飛散しやすい上に回収が困難なため、実用性に乏しい。そこで、多孔質・高比表面積となる様に、吸着剤にマクロ（巨視的）～ミクロ（微視的）レベルで形状を付与し、一体のユニットとして利用できる「吸着モジュール」を作製することが一つの指針となる。

無機系微粉末への形状付与の方法として、セラミックス微粉末の成形工程のひとつとして着目されている「電気泳動堆積（Electrophoretic Deposition: EPD）法」の利用を考える。EPD法は液体中に分散した微粉末に直流電界を印加し、微粉末を電極基板に膜状に堆積させる手法で、微粉末をベースとした様々な構造・組織の構築に利用できる。堆積した微粉末は粉末成形体にすぎず、実用における耐久性に乏しいため、何らかの固定化処理が必要となるが、微粉末が加熱に弱い物質の場合には、比較的低温で可能な化学的手法による固定化など、処理に対して工夫を施すことが必要である。

本年度は、天然ゼオライト（秋田県産クリノプチロライト）微粉末の金属基材表面への電気泳動堆積挙動と固定化について、有機バインダーの使用による影響について検討を行った。その結果、PVBの使用は堆積量をやや少なくするものの膜の耐久性が向上し、ジオポリマー反応による固定化が可能で、かつ水中からの Pb^{2+} イオン、 NH_4^+ イオンの様な有害物質の吸着除去を行えることが分かった。



FePt 系規則合金薄膜の強磁性 - 反強磁性相変化を誘起 するビット・パターンド・メディアの開発

石 尾 俊 二 , 長 谷 川 崇

(工学資源学研究科材料工学専攻)

ishio@gipc.akita-u.ac.jp, takashi@gipc.akita-u.ac.jp

概要：L1₀型 FePt 規則合金は、*c* 軸方向に $7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 程度の大きな K_u を有し、また高い耐食性および耐酸化性を有するためにビット・パターンド・メディア（BPM）に非常に適している。本研究では、この FePt における Pt 原子を Rh 原子で置換することで L1₀ 型 FePt_{1-x}Rh_x 規則合金薄膜を作製し、温度や組成に対して強磁性（FM） - 反強磁性（AF）の一次相変化が生じることを明らかにした。さらに FM - AF 相変化を利用した新規な BPM 作製法を開発した。これにより製造プロセス数が半減すると同時に、より一層の高記録密度化が可能になる。さらに高い省エネ効果も期待できることがわかった。

キーワード：遷移金属（Fe, Co） - 希少元素（Rh, Pt）合金薄膜、規則合金、磁性相変化、磁性ナノドット

実用性：

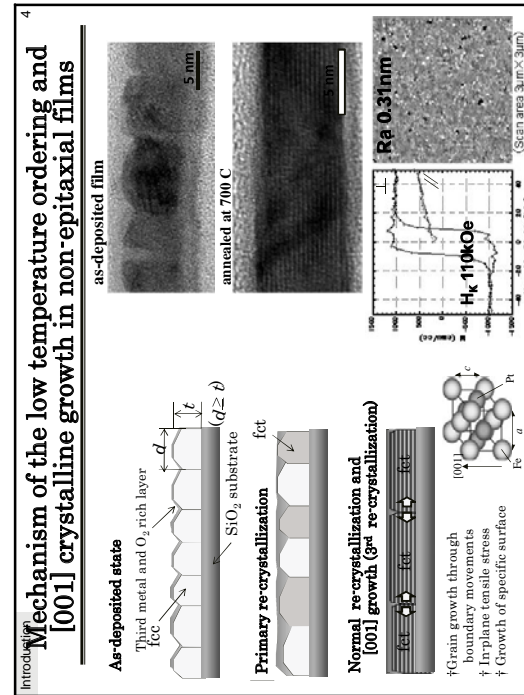
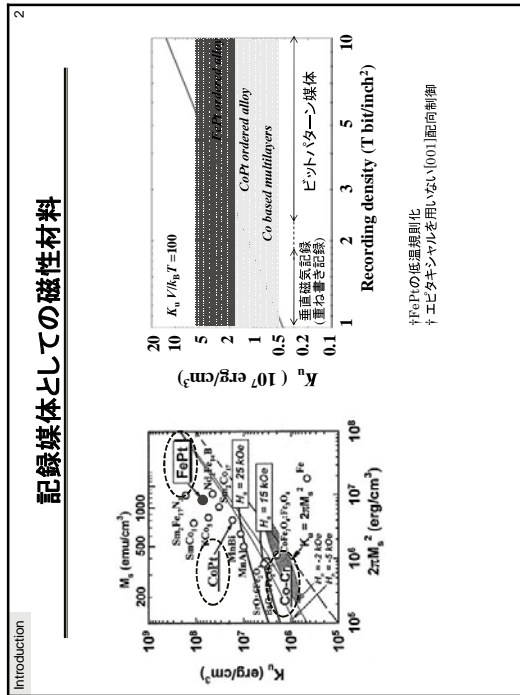
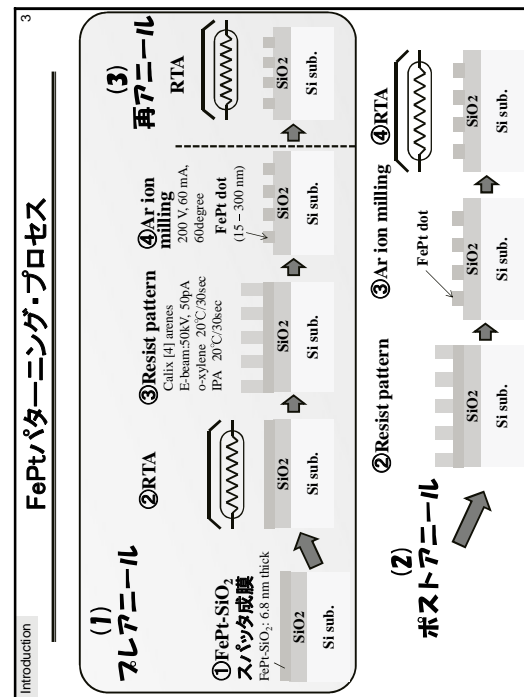
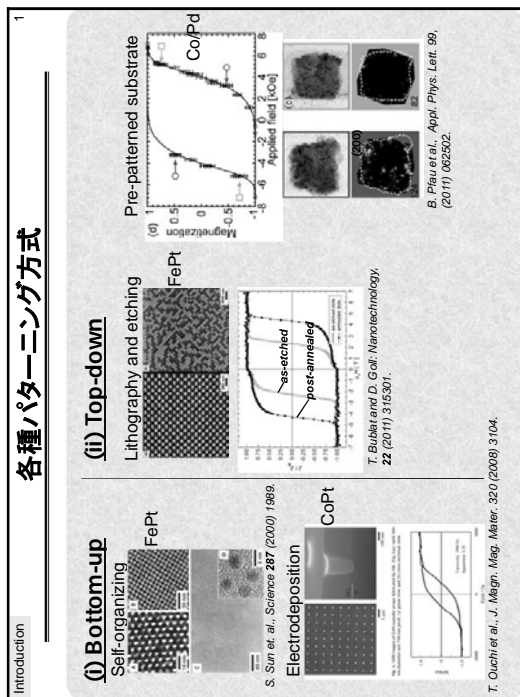
本研究は、先端磁気デバイス材料である 遷移金属（Fe, Co） - 希少元素（Pt 族）合金薄膜の結晶制御並びに物性制御に資するものである。

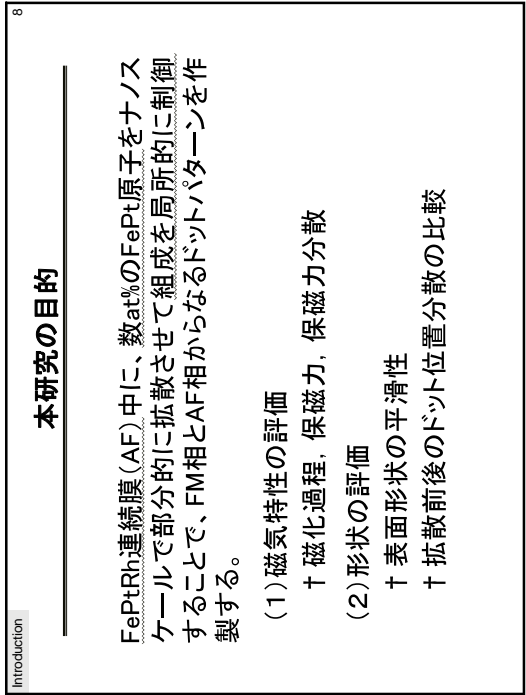
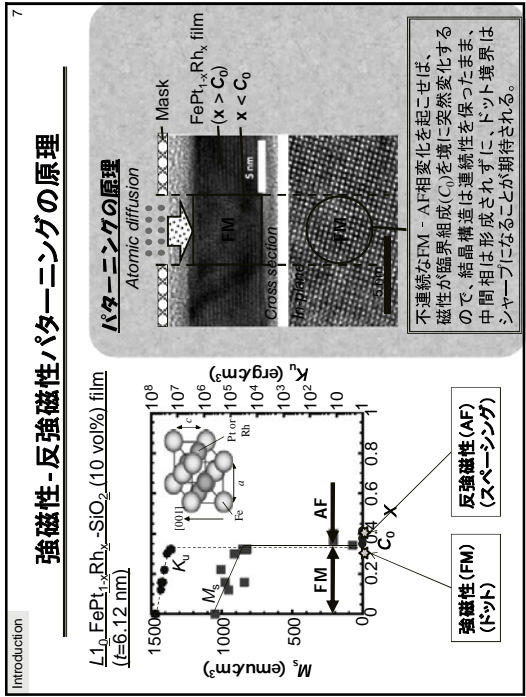
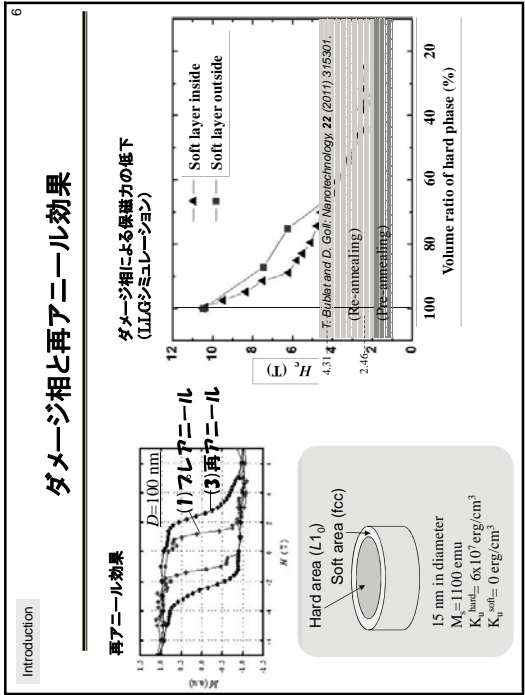
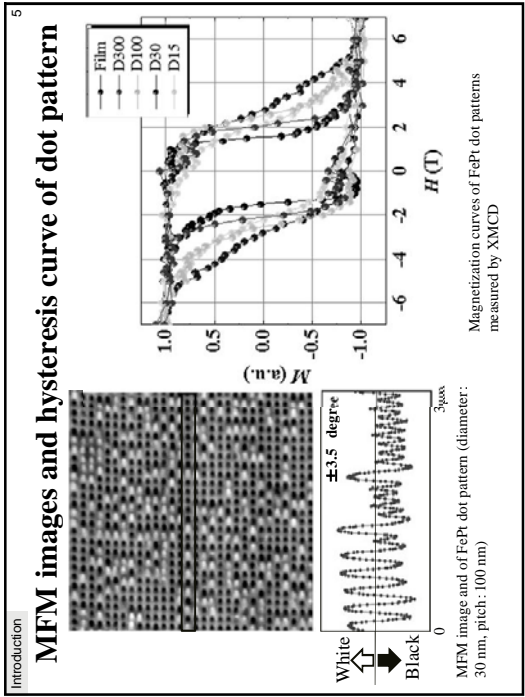
電気電子材料を用いた薄膜の結晶構造制御や物性制御は、電子デバイス、ナノ加工を目指す地域産業にとって、重要なキーテクノロジーである。

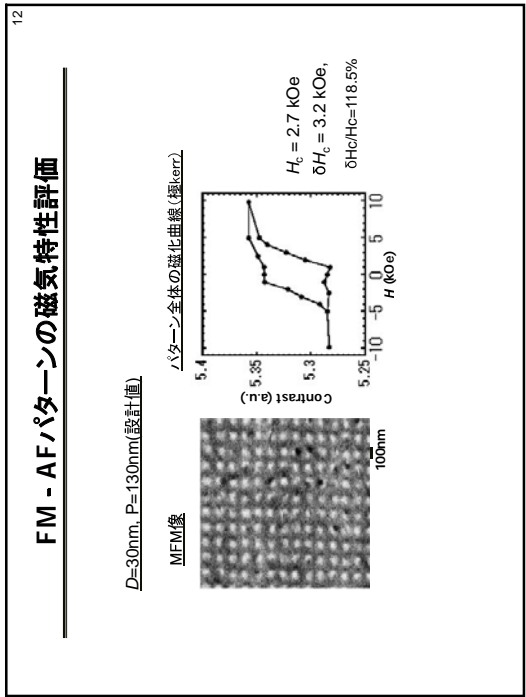
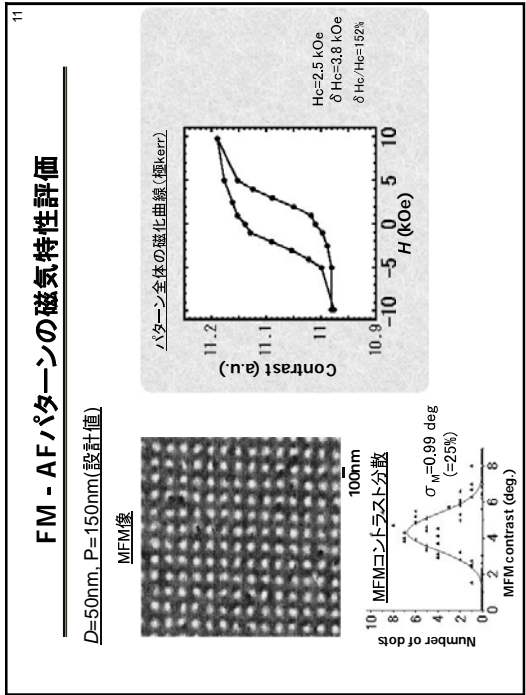
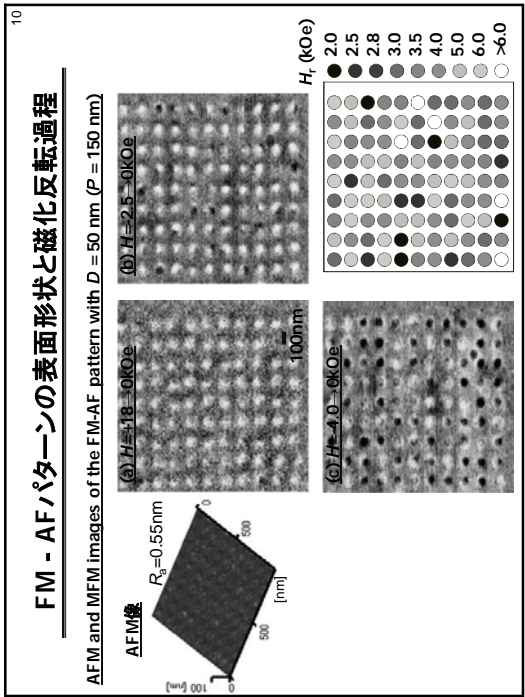
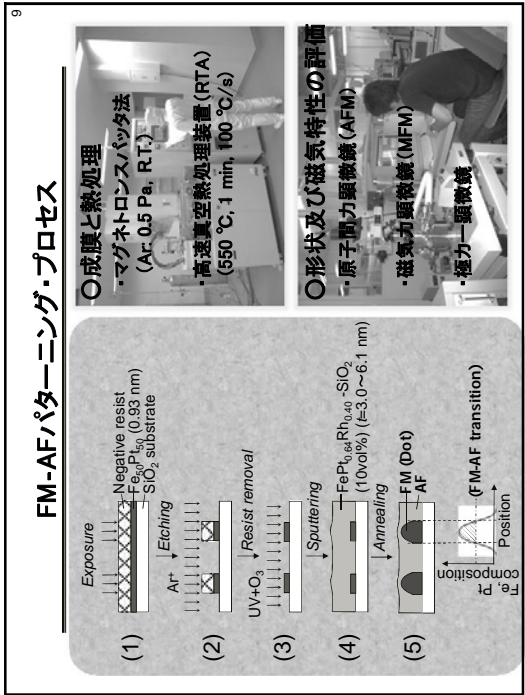
本研究グループでは、磁性薄膜や磁性微粒子に注目して研究を進めており、代表的研究課題名並びに得られた成果は以下の通りである。

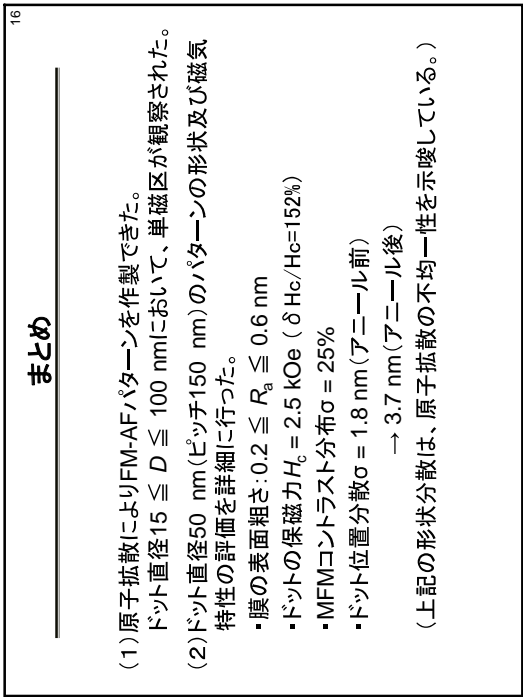
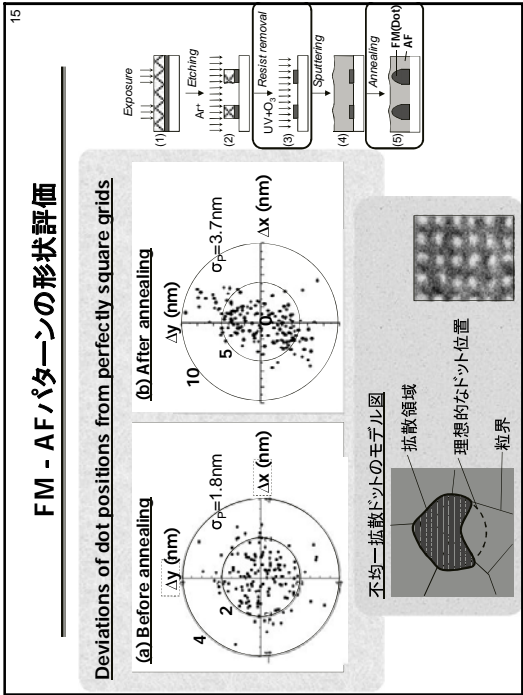
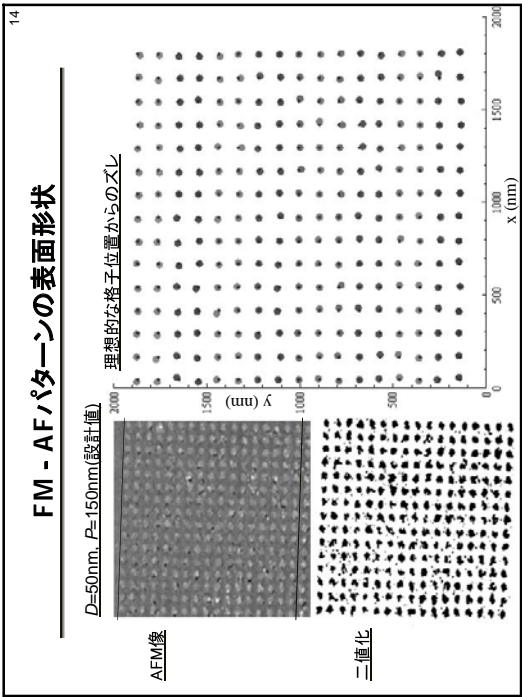
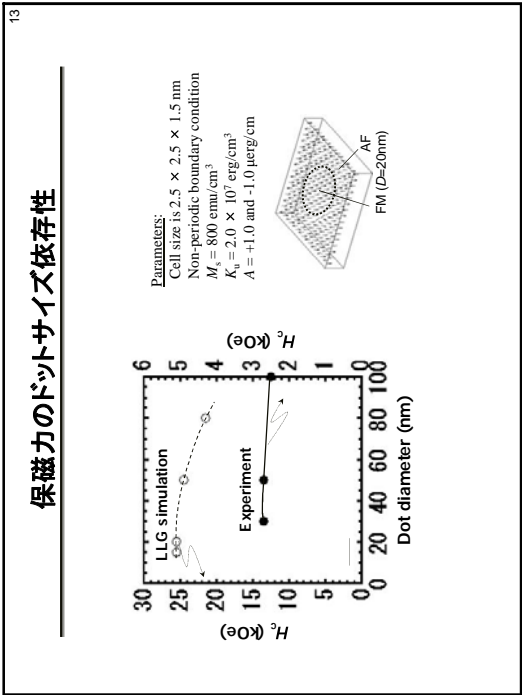
1. L1₀-FePt 薄膜作製技術の開発
 - ・ [001] 優先配向・L1₀-FePt 薄膜の作製：酸化物添加 / 急速加熱熱処理（RTA：450℃）
2. EB リソグラフィー・エッチングプロセスによるパターンニング技術の開発
 - ・ FePt パターン・ドット・アレイ：直径 15nm、保磁力約 30 k Oe
3. FePt 系規則合金薄膜の強磁性 - 反強磁性相変化を誘起するビット・パターンド・メディアの開発
 - ・ FePtRh パターン・ドット・アレイ：直径 15nm、保磁力約 3.6 k Oe
4. 磁気測定技術の開発
 - ・ 高分解能 MFM 観察技術（MFM 観察、FePt 高 H_c 探針）
 - ・ マイクロ X 線 MCD 測定

本稿では「3. FePt 系規則合金薄膜の強磁性 - 反強磁性相変化を誘起するビット・パターンド・メディアの開発」に関する成果を報告する。









電気熱統合解析とその応用による障害フリー電気接点の開発

萱野良樹，宮永和明，井上浩

(第II研究グループ)

kayano@venus.ee.akita-u.ac.jp

概要：本プロジェクトは、障害すなわち故障や他機器への妨害フリーの高機能電気接点材料開発を目的としている。はじめに基礎実験のために準熱平衡を保つ低開離速度の試料の熱伝導並びに電磁ノイズを計測と解析から明らかにする。そして、電気現象と熱現象を統合解析して、得られた知見により故障フリーを目指した電気接点の開発を行う。特にこれまでに行ってきた熱解析とともに、電流ノイズ解析を同時に行い、接点現象を総体的に検討することで、希少金属元素を組み合わせ、障害フリーで熱特性の高機能な接点材料を開発することを目指す。

キーワード： 電気接点、電気熱統合解析、電磁妨害、障害フリー高機能

実用性：

電気接点の研究は長い歴史があるが、GHz帯のノイズを計測し明確にした研究は他になく、ブリッジの特有の条件下（まだ明確ではないが、ブリッジとアーク放電の境界）で高周波の電流ノイズが発生し、金属材料に依存することも明になりつつある。電気熱統合解析により希少金属元素を組み合わせ故障のない新しい電気接点材料や素材の開発ならびにノイズ抑制のための指針を得ることが可能となれば、技術革新が必要となっている電気自動車ならびにスマートグリッド用の直流高電圧大電流開閉用リレーを障害フリー化することができるため非常に有効である。

1. はじめに

電氣的接続機構すなわち電気接点は、現在でも広く電気信号および電力の開閉に使用されている。電気接点の利点は、簡便に閉成時と開離時との間の電気抵抗の比をほとんど無限大に取ることが可能なことである。電子デバイスによるスイッチングと比べて開離するのに要する時間が長い短所はあるものの、価格優位性を保っている。また、近年の情報通信機器の発展を見ると、ギガヘルツを越す高速な信号を処理する装置内においても、多くのコネクタなどの静的接触や電気信号を断続するスイッチを持つ電気接点を利用した電気信号接続部品が、多量に使用されている。

障害の少ない電気接点の開発は、高度な情報社会の中での危機管理に対応しており、社会の基盤技術の確立を急ぐ必要がある。アーク放電が発生する直前には電流が集中して過熱され金属が溶融したブリッジとなり熱現象が開始する。ブリッジをゆっくりと開離させると、微小な電極間電圧の振動が観測され、その瞬間にGHz帯の電磁ノイズも観測されることを明らかにしてきた。しかし、このメカニズムの詳細は不明であり、過去の文献を当たっても明らかでない。ブリッジとアーク放電は電極に集中する熱が現象の源と考えられるので、熱的な見地での研究を進める必要があると考えられる。

本研究は、低速度で開離する電気接点の熱的解析にそのとき発生する電流ノイズや電磁ノイズという視点を加えた新たな観点からの取り組みであり、体系的に検討することで得た新しい科学的知見の適用により得られる結果から、希少金属元素を組み合わせ故障のない新しい接点材料や素材の開発、ノイズ抑制のための指針を得ることが出来る。

2. 電気接点材料の評価法の確立

2-1 電気接点が開離するときの諸現象の計測のためのシステム構成

電氣的接続部の低速度開離機構および計測系の構築を行い、電氣的接続部の広範囲な作動と正確な計測が可能な計測システムを開発する。接続部に流れる電流、接続部間の電圧、回路を流れる電流ノイズ、接点部の熱計測などの計測の再現性や現象の発生する条件を明確にする。図1は現在電気接点の研究で調べておくべき物理量であると考えられる、接点電圧、電流、変位（可動電極の動いた距離）、電極表面の温度、電流ノイズ、ブリッジやアーク放電の形状や発光の様子を同時に計測するためのシステムである。また、電波暗室内で電流の高周波変動成分、及び高周波ノイズが空間に放射され放射ノイズを測定する測定系も構築した。図1での測定量と比較することで放射源であると考えられる電流ノイズとの関連性を検討することでノイズの発生から放射までの一連のメカニズムを明らかにすることを試みる。

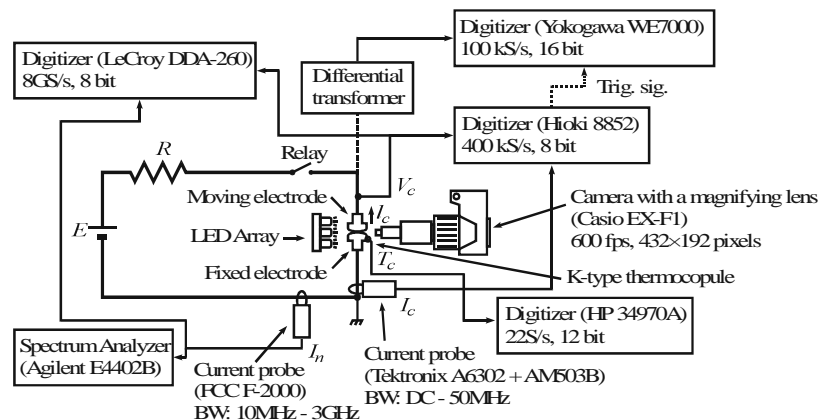


図1 測定系

2-2 モデル電気接点のデータの採取

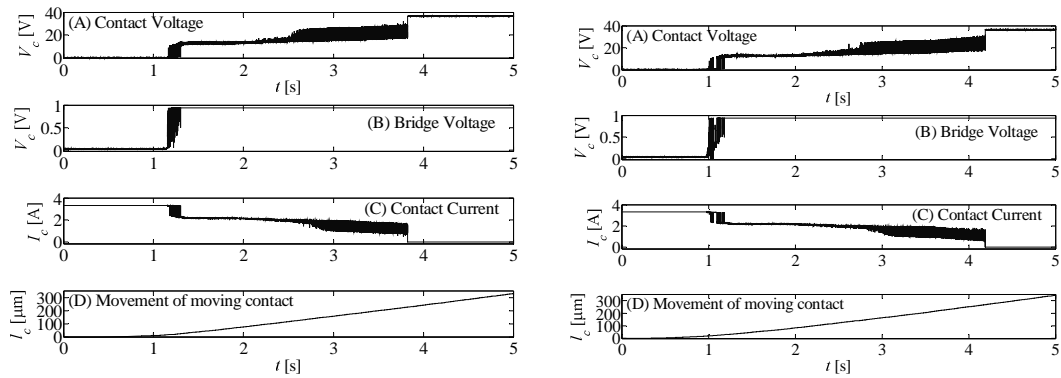
銀、パラジウム及びその合金ならびに最近使用されている金属材料、カドミウムやスズなどで環境に問題のある材料から環境にやさしい材料まで基礎データを採取する。採取したデータは定性的解析とともに、定量的評価を行う方法を開発する。

2-3 電流ノイズおよび放射ノイズと熱の関係の検討

同時に高周波電流プローブにより、高周波ノイズの計測、および放射ノイズの計測を行い、ブリッジおよびアーク放電との時間的対応関係を明確にする。

開離時電圧 36V、閉成時電流 3.3A の電氣的条件において、ホルダ温度を変化させたときの未使用の $\text{Ag}_{88.3}\text{SnO}_2$ 接点を開離速度約 $80\mu\text{m/s}$ と低速度で開離させた場合の電圧、電流波形の典型例を図2に示す。波形は上から(A) 接点間電圧 V_c 、(B) 接点間電圧のブリッジ部分拡大、(C) 接点間電流 I_c 、(D) 可動電極の動いた距離 I_h （以下、“電極間距離”とする）である。

加熱・冷却を行わない場合 ($T_h=23.2^\circ\text{C}$)、開離初期において継続時間が短い短時間アーク放電が複数回発生した後に、継続的な金属相、ガス相アークに移行し、 I - I 特性から推定されるギャップ長 $L=273\mu\text{m}$ に対応する電極間距離で消弧した。しかし、 $T_h=62.6^\circ\text{C}$ に加熱した場合、Holm の I - I 特性より求められる消弧距離 L よりも 29%長くなる結果が得られた。電気自動車用途の電気接点では密封する必要があることから放熱され難いため、アーク発生時に消弧距離が長くなる可能性があり、問題となることが示唆される。

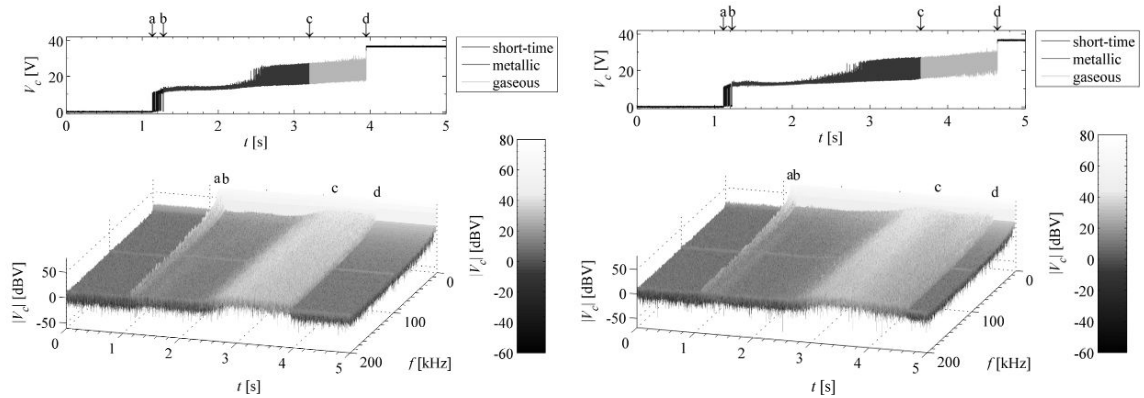


(a) ホルダ温度 23.2° C 時 (非加熱・非冷却時) (b) ホルダ温度 62.6° C 時

図2 $\text{Ag}_{88.3}\text{SnO}_2$ 接点の開離波形の典型例

次に、電磁ノイズとも関係が深いアークの電圧変動について周波数領域から検討した。各相の移行期間における周波数特性をより詳細に議論するために、連続的な周波数特性を検討する必要がある。各相に分ける前の開離波形から時間-周波数領域特性を求めた。解析条件は、窓関数:ハミング窓、窓長: 400 点、オーバーラップ点数: 200 点、NFFT: 1024 に設定した。

図3(a)に $T_h=23.2^\circ\text{C}$ 、図3(b)に $T_h=62.6^\circ\text{C}$ の時間-周波数領域特性を示す。先行研究で短時間アークや金属相からガス相への移行期間でノイズが増加することが明らかになっているが、図3においても短時間アークや金属相からガス相への移行期間で電圧変動が増加していることがわかる。このピークが発生する時間に着目し、10kHz におけるゼロスパン波形で検討を行った。 $T_h=23.2^\circ\text{C}$ の条件では、電圧振幅のピークは金属相からガス相への移行区間より 3.48%遅くなるが、 $T_h=62.6^\circ\text{C}$ においては電圧振幅のピークが金属相からガス相への移行区間より 10.97%早く出現した。ノイズのピークを生じる物理的原因についてはより詳細な検討が必要である。



(a) ホルダ温度 23.2° C 時 (非加熱・非冷却時) (b) ホルダ温度 62.6° C 時

図3 $\text{Ag}_{88.3}\text{SnO}_2$ 接点の電圧の時間-周波数特性

3. 障害フリー高機能電気接点の設計法の開発

3-1 直流磁界印加によるアーク抑制

アークが自己の電流によって発生する磁界によるピンチ力によって弧を描く現象に着目し，直流外部磁界を印加することでアーク放電の短縮，ノイズの抑制効果について明らかにしている．図4は外部磁界強度と，各現象移行時（金属相アークが点火，ガス相アークに移行，消弧）の電極間距離の関係である．40mTの直流磁界印加によってガス相アークの継続時間が短くなり，全体で約55%の短縮が可能であることを明らかにしている．

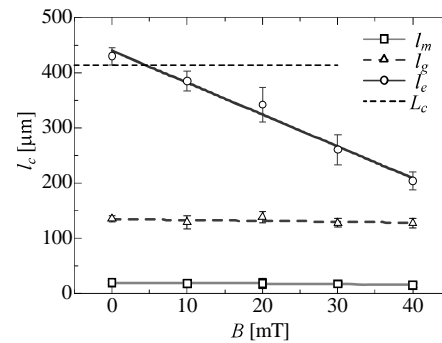


図4 外部磁界強度と各現象移行時の電極間距離の関係

3-2 加圧した密封型リレーによるノイズ抑制

図5は電気自動車用途等の密封型接点において，パッケージ内圧力を増加することでノイズの原因となる電圧変動ピーク値を抑制できることを示している．

今後も電氣的，機械的条件および材料条件などで障害フリーとなる可能性を明らかにし，体系的に得た知見により，希少金属元素を組み合わせた故障のない新しい接点材料や素材の開発，ノイズ抑制のための電氣的接続部を開発する．

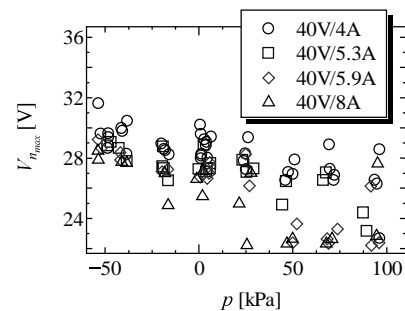


図5 パッケージ内圧力と電圧変動ピーク値の関係

4. おわりに

これらの知見から長寿命で高信頼性な障害フリー電気接点するために，今後も電氣的，機械的条件および材料条件などで障害フリーとなる可能性を明らかにし，体系的に得た知見により，希少金属元素を組み合わせた故障のない新しい接点材料や素材の開発，ノイズ抑制のための電氣的接続部を開発する．得られた結果は国際会議および国内の各学会などを発表の場として，随時公表する予定である．現在，リレー設計および熱解析方法の放熱系への応用を主眼に共同研究を継続中し，次世代用高電圧大電流リレー開発を行っている．

希少元素を用いた高機能磁気素子及びナノスケール磁気計測システムの開発

齊 藤 準、吉 村 哲

(第2研究グループ)

hsaito@gipc.akita-u.ac.jp

概要：希少元素である貴金属元素等を含む磁性合金は、有用な磁気物性を示すものが多く、薄膜形態で高密度情報ストレージや高度医療等への適用が可能な高機能磁気素子への応用が期待されている。高機能性導出のためにはナノスケールでの構造制御が必要であり、またナノスケールでの磁気機能性の計測・評価技術が重要になる。本研究では、主に磁気ストレージをターゲットとした新機能磁性材料の創製・磁性多層構造薄膜の作製を行い、磁気特性を評価する。あわせて次世代磁気機能素子の評価に必要な空間分解能、時間分解能に優れた磁気力顕微鏡を開発する。

キーワード：磁気ストレージデバイス、強磁性規則合金薄膜、ナノスケール磁気イメージング手法、磁気力顕微鏡

実用性：

高性能磁気デバイスの機能性計測・評価に資する高空間分解能・磁気イメージングを目的として、
1) 汎用の磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscope; MFM) では困難であった試料表面近傍での直流磁場の観察が可能な、近接場磁気力顕微鏡 (Near-Field Magnetic Force Microscope; NF-MFM) を開発した。2) NF-MFM 用の高分解能探針として、NiFe や FeCo を用いたソフト磁性探針を開発した。
NF-MFM の現時点での最大の空間分解能は、6 nm 程度 (MFM では世界最高値) であり、高密度磁気記録媒体 (1400 kFCI (ビット長: 18 nm 程度)) を汎用 MFM と比較して明瞭に観察できる。
本技術は、超高密度磁気記録媒体等の次世代高性能磁気デバイスの研究開発のスピードアップに有用である。本技術を含め、これまで開発した空間分解能・磁気イメージング手法に係わる実用化研究および応用研究を、日東光器㈱、エスアイアイ・ナノテクノロジー㈱、秋田県産業技術センター、東北大学、名古屋大学、大阪大学、オランダ・トゥエンテ大学、中国・西南大学、蘭州大学、同濟大学、等と進めている。さらに多くの研究機関に対して、開発した磁気イメージング手法を広めていきたいと考えている。

上記技術の特徴は以下になる。

- 1) 近接場磁気力顕微鏡 (NF-MFM) は、ソフト磁性探針に交流磁場を印加し、探針先端の磁極密度を周期的に変化させることで発生する探針振動の周波数変調現象を利用して、これまで困難であった試料表面近傍での直流磁場計測及び磁場の極性を検出するものである。本 NF-MFM の高分解能化には、探針試料間距離の低減、信号強度増大のための高い飽和磁化を持つ磁性探針の利用、信号強度を確保した上での、探針先端の先鋭化のための磁性薄膜の膜厚低減、が有効である。
- 2) NF-MFM 用の高空間分解能探針の作製を、Si 探針に Ni-Fe 薄膜もしくは Fe-Co 薄膜を大気暴露無しの超清浄雰囲気下での連続プロセス (Si 探針母材表面のクリーニング → 磁性薄膜成膜) を用いて極薄・高品位で形成することで実現した。この超清浄雰囲気下での連続プロセスを用いることで、さらに高空間分解能探針の歩留まり向上、探針先端の更なる先鋭化のための磁性薄膜の微細組織制御性の向上 (薄膜中への第三元素の添加等による微結晶化もしくは非晶質化) も期待できる。

■新技術の特徴

- 1) 磁気記録媒体等の直流磁場を、表面近傍で高い空間分解能 (10 nm 以下) で観察できる。
- 2) 磁気記録媒体等の直流磁場観察用に、高い空間分解能を有する探針を提供できる。

■想定される用途

超高密度磁気記録媒体における、高空間分解能・直流磁場観察による、微細磁区構造の解析。

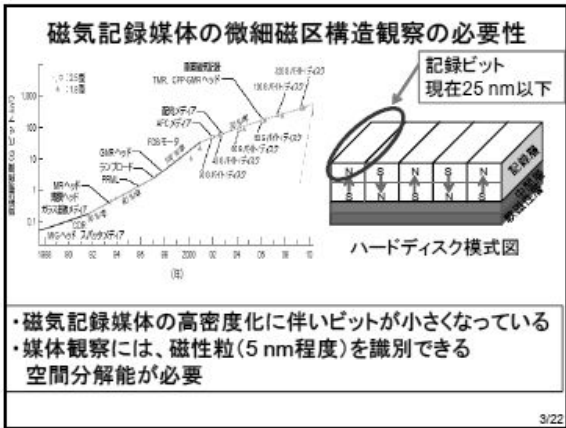
近接場磁気力顕微鏡の開発と 高分解能化の試み

出典：伊藤亮一
平成23年度 材料工学専攻博士前期課程 修士論文発表会 資料

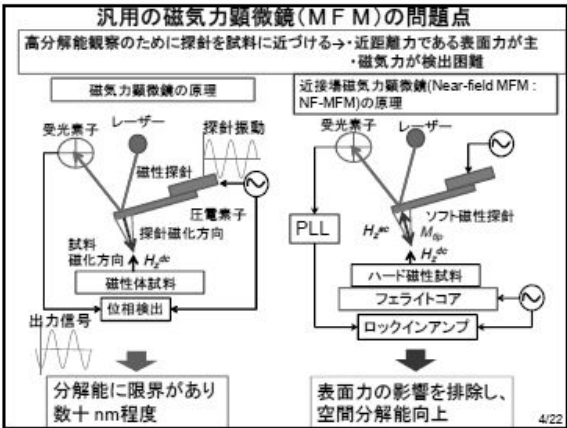
1/22

1. 背景および目的

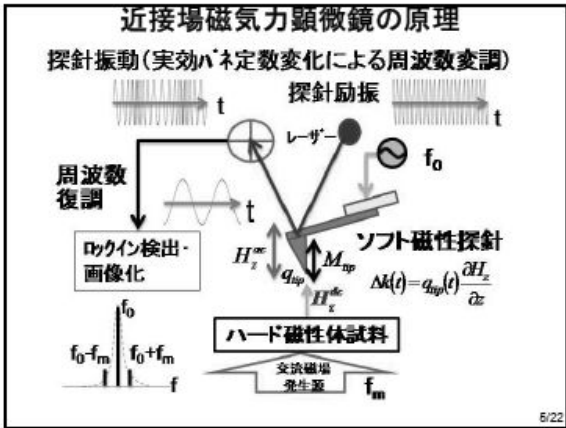
2/22



3/22



4/22



5/22

目的および検討内容

目的

近接場磁気力顕微鏡(NF-MFM)の
高分解能化を図る。

検討内容

2. NF-MFMの磁気記録媒体への応用
3. NF-MFMの高分解能化の検討
 - A. 探針試料間距離の低減
 - B. 磁性探針の先鋭化(磁性膜厚の低減)
 - C. 磁性探針の高 M_s 化(FeCo材料の使用)
4. NF-MFMにおける高密度磁気記録媒体の観察

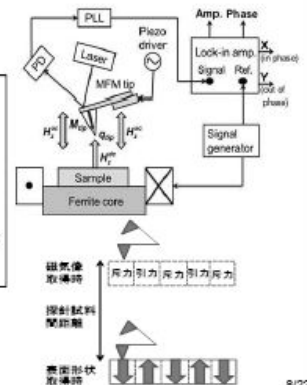
6/22

2. 磁気記録媒体への応用

7/22

観察条件

MFM装置SPI3800N- SPA
300HV (SII-NT)
走査モード: Tapping-lift mode
探針試料間距離: 2 nm
測定雰囲気: 真空中 (Q: 約6000)
探針: Ni-Fe 探針
保磁力 ≈ 5 Oe
(平坦な薄膜の場合)
膜厚: 30 nm
試料: CoCrPt-SiO₂系垂直磁気記録媒体
交流磁場振幅: 300 Oe
交流磁場周波数: 30 Hz

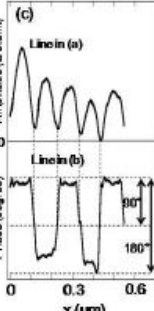
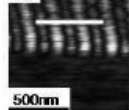


8/22

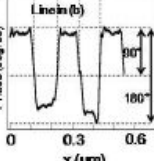
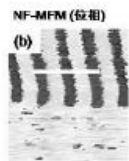
NF-MFMの特長

探針試料間距離2 ~ 3 nm

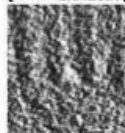
NF-MFM (振幅)
(Ni-Fe (30 nm) を使用)



表面形状像



汎用のMFM
(CoCrPt 探針を使用)



表面近傍(MFMが測定不可)で測定が可能
空間分解能10 nm 程度を確認

9/22

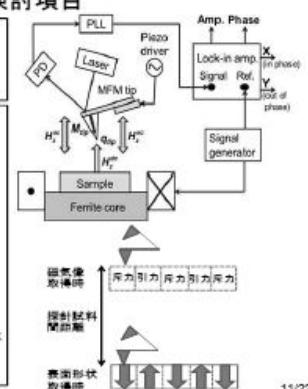
3. NF-MFMの高分解能化の検討

10/22

高分解能化に関する検討項目

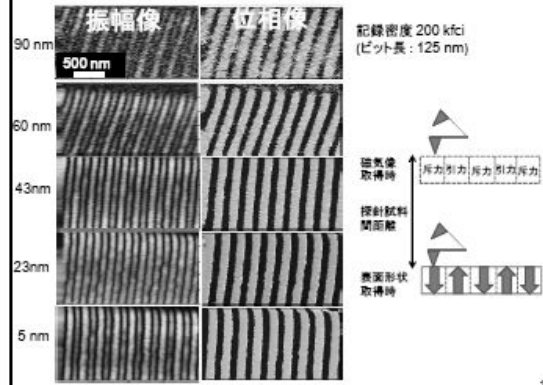
- 検討項目
- A. 探針試料間距離
- B. 磁性探針の先鋭化
- C. 磁性探針の高M_s化

MFM装置SPI3800N- SPA
300HV (SII-NT)
走査モード: Tapping-lift mode
探針試料間距離: 5 ~ 90 nm
測定雰囲気: 真空中 (Q: 約6000)
探針: Ni-Fe 探針
保磁力 ≈ 5 Oe
(平坦な薄膜の場合)
膜厚: 10 nm, 30 nm
Fe-Co 探針
保磁力 ≈ 50 Oe
(平坦な薄膜の場合)
膜厚: 30 nm
試料: CoCrPt-SiO₂系垂直磁気記録媒体
交流磁場振幅: 300 Oe
交流磁場周波数: 30 Hz

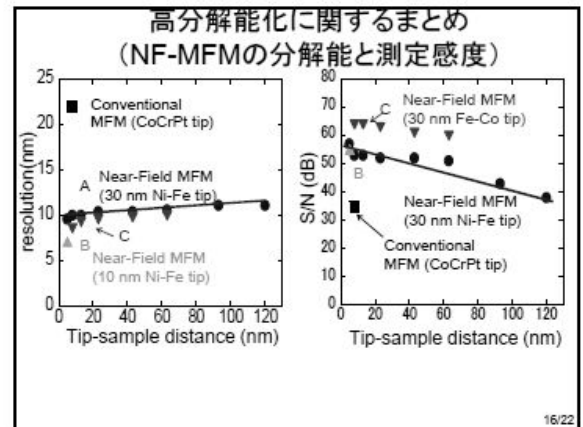
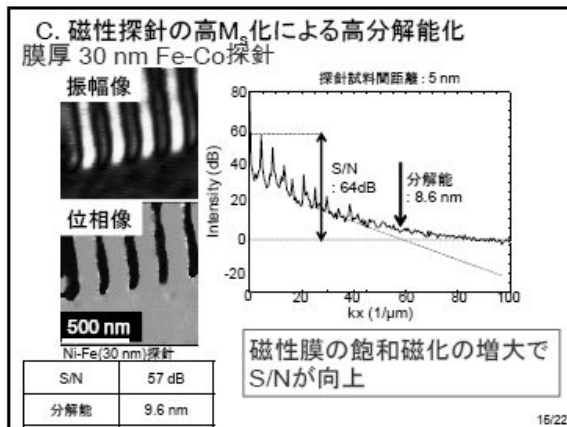
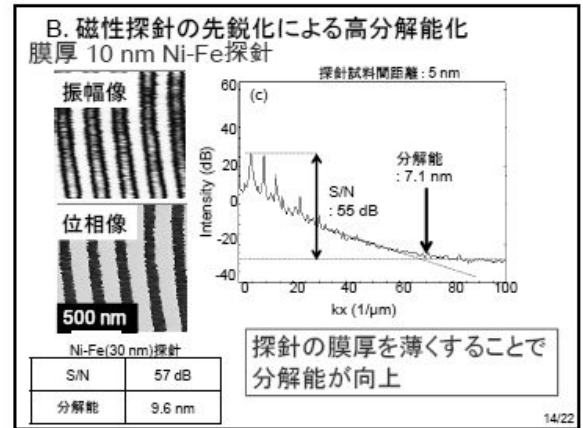
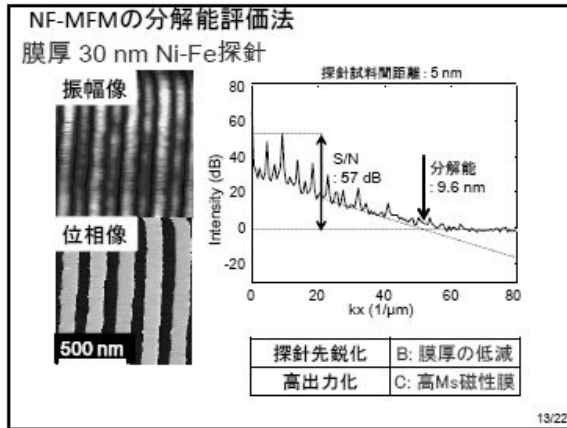


11/22

A. 探針試料間距離の低減による高分解能化

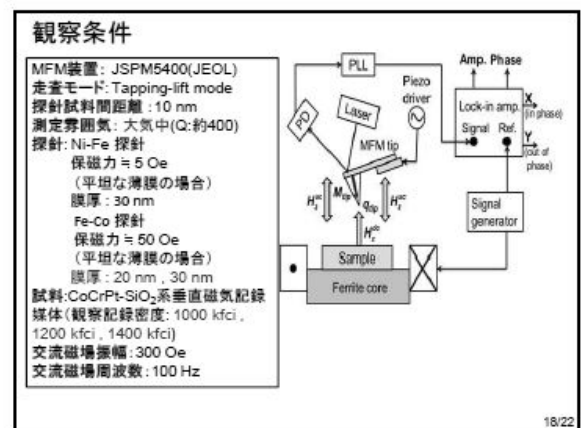


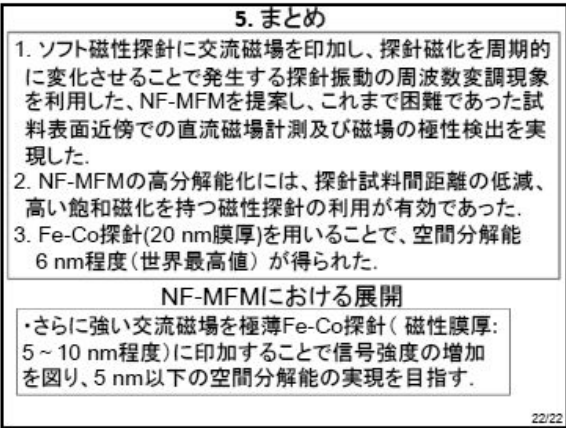
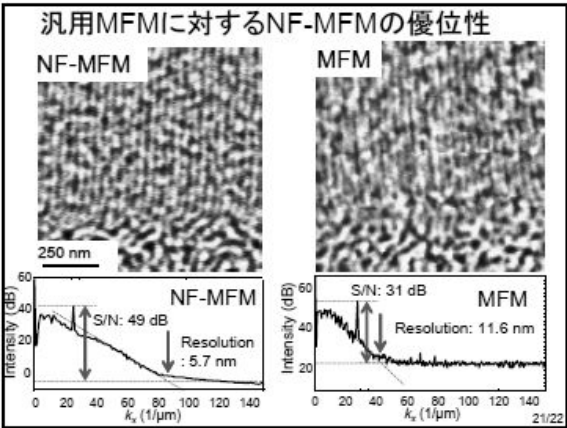
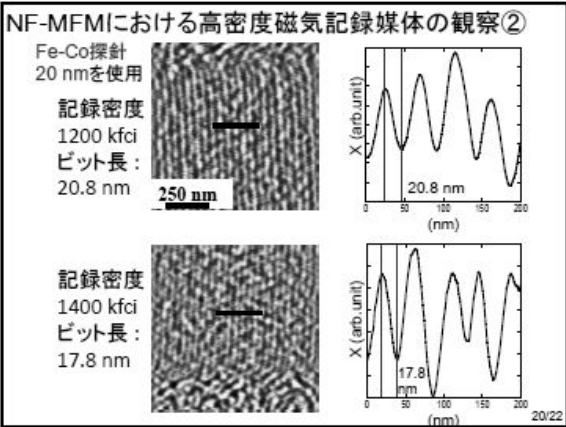
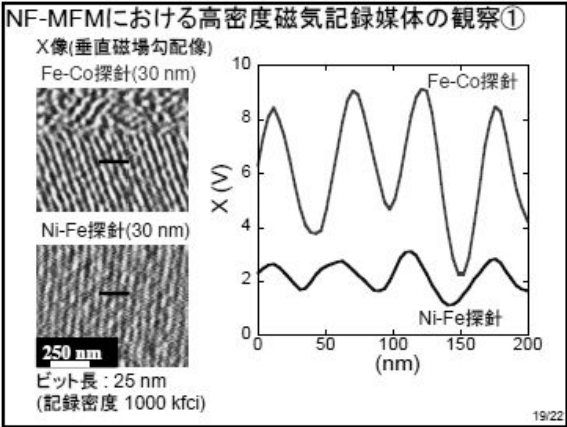
12/22



**4. NF-MFMを用いた
高密度磁気記録媒体の観察**

17/22





新規ホイスラー合金の構造相転移と 磁氣的機能性の研究

左近 拓男， 佐々木 謙太， 鹿又 武

(第2研究グループ)

sakon@gipc.akita-u.ac.jp

概要：ホイスラー合金は、強磁性形状記憶合金やハーフメタルなどの新しい機能性材料になりうる物質として注目されている。マルテンサイト転移温度が置換元素のFeやCo, Cuなどの濃度により変化するので、磁歪などの磁場中の機能性にも注目されている。本研究では Ni_2MnGa の組成量を変化させた合金の強磁場中での熱膨張や磁気抵抗を測定し、磁気相図を作成して、磁気的および熱力学的考察を行なった。

キーワード：形状記憶合金、熱膨張、磁化、磁気熱量効果

実用性：

磁気熱量効果を利用した磁気冷凍材料としての機能性。

形状記憶効果を利用した工業材料としての利用。

磁歪効果を利用した磁気アクチュエータ。

左近 拓男：磁性物理学

佐々木 謙太：大学院修士1年

鹿又 武：東北学院大学 磁性物理学

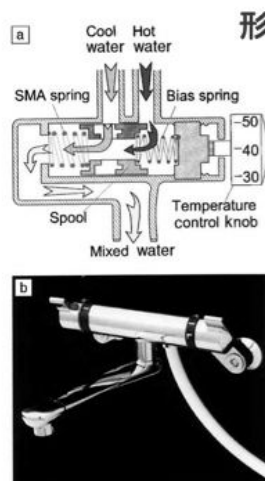


Figure 2. Application of shape-memory alloys (SMAs) to a thermostatic mixing valve: (a) structure and (b) example of a commercially available valve. (Courtesy of Toto Ltd. and Piolax Inc.)

シャワーの蛇口

形状記憶合金の産業での利用例

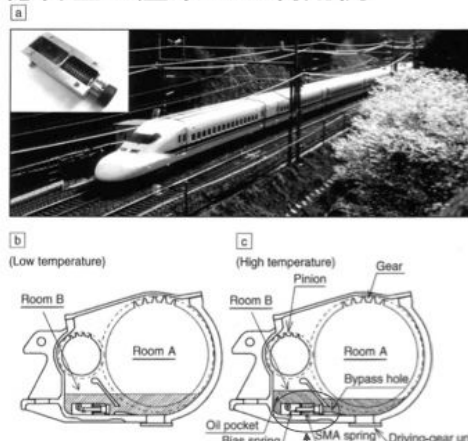


Figure 3. Application of SMAs to an automatic oil-level-adjustment device for the Shinkansen bullet train. (a) Photograph of the Shinkansen Nozomi-700 bullet train; the inset shows an oil-level-adjustment device, which consists of a SMA coil spring and a bell-type bias spring. (b), (c) Structure of the gear unit. (Courtesy of Central Japan Railway Co. and Toyo Denki Seizo KK.)

形状記憶合金パネ

新幹線車軸部の油温制御

K.Otsuka and T. Kakeshita; *MRS Bulletin* 27 (2002) 91.

2

形状記憶合金の特徴

応力や熱により形が変化する。

例；（Ni-Ti合金 ニチノール）

シャワーの蛇口，シャツの襟，
油温制御、産業用マニピュレータ

磁場による形状変化 （磁場誘起歪み,MFIS）

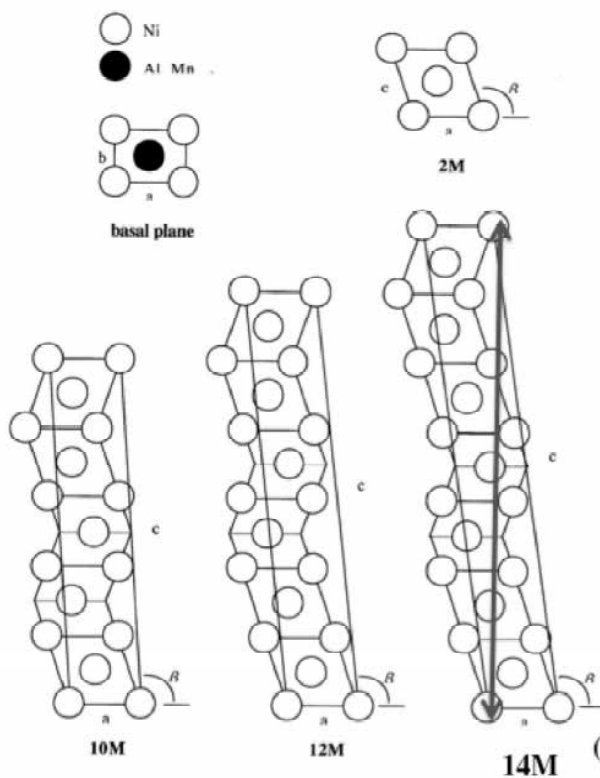
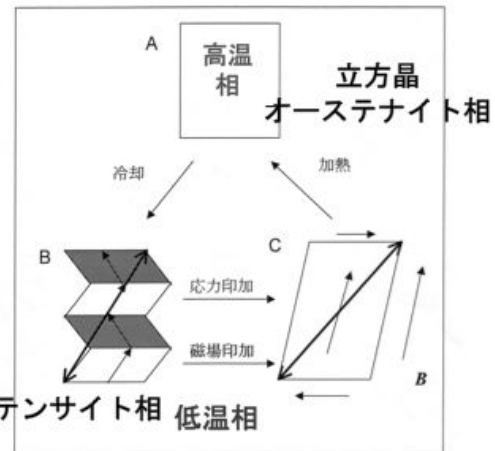
Magnetic Field Induced Strain

Ni_2MnGa , Fe_3Pt ,
 Fe-31.2\%Pd

-----2~9%の歪み

形状記憶合金のマルテンサイト変態
磁場を加えると斜め方向に伸びる
（B図 → C図）

磁場により伸び縮みが可能
→磁気アクチュエータや振動子



Ni_2MnGa
マルテンサイト相
14M周期構造

磁場により
電車のパンタグラフ
のように伸び縮みする

本研究の目的：
磁場中での格子の変化と
磁性の変化を観測。

(Takahashi, Thesis, Tohoku Univ. 2000)

ホイスラー合金の物理的機能性の探索

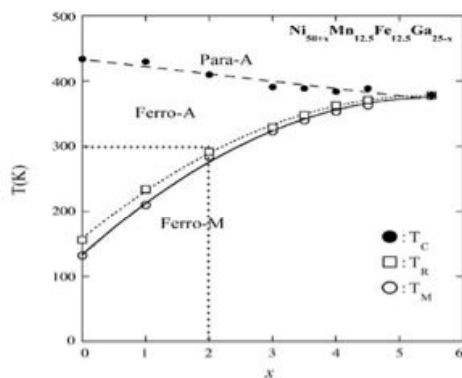
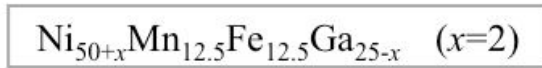


図2 Ni_{50+x}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{25-x}の磁気相図

D. Kikuchi *et al.*, Journal of Alloys and Compounds 426 (2006) 223–227.

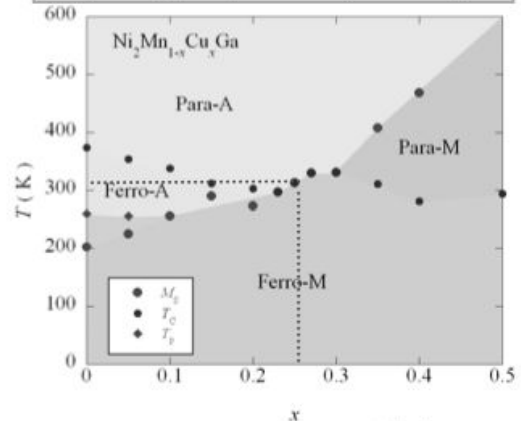
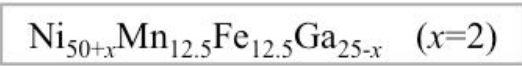


図3 Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGaの磁気相図

M. Kataoka *et al.*, .

Physical Review B 82 (2010) 214423 6



強磁性オーステナイト相AF



強磁性マルテンサイト相MF

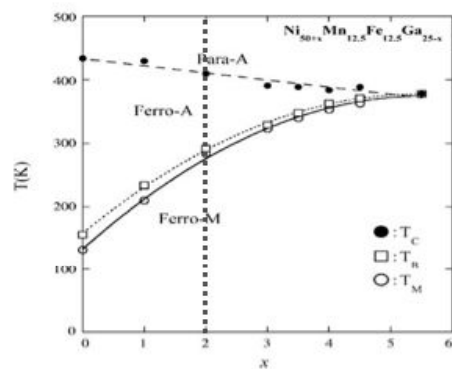


図2 Ni_{50+x}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{25-x}の磁気相図

D. Kikuchi *et al.*, Journal of Alloys and Compounds 426 (2006) 223–227.



常磁性オーステナイト相AP



強磁性マルテンサイト相MF

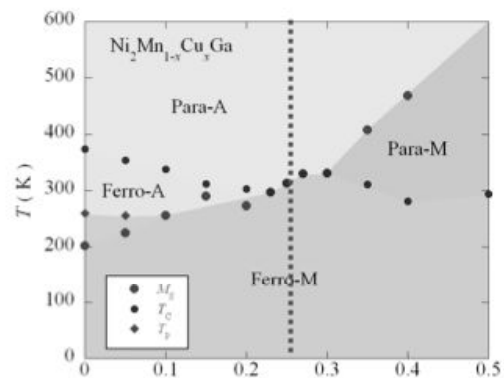
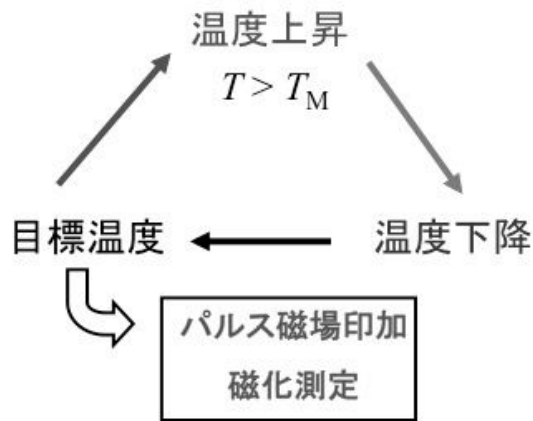


図3 Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGaの磁気相図

M. Kataoka *et al.*, .

Physical Review B 82 (2010) 214423 7

パルス磁石を使った磁化測定



マルテンサイト変態温度
 T_M 上下の磁化測定



図6 磁化測定装置
(秋田大学工学資源学研究科
機械工学専攻)

10

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ ($x=0.25$)

キュリー温度 T_C
マルテンサイト転移温度 T_M

磁性転移 相転移
ほぼ同じ温度で発生

磁気的にも大きな
変化

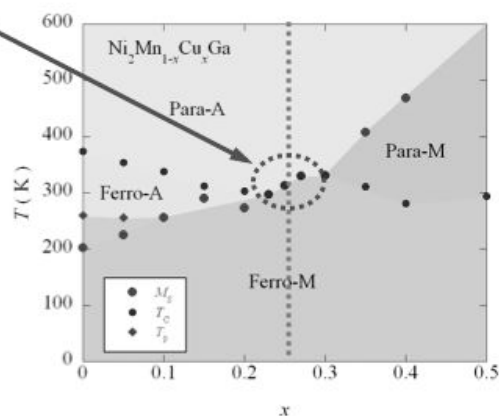


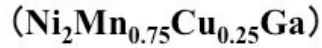
図3 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ の磁気相図

M. Kataoka *et al.*, .

Physical Review B 82 (2010) 214423

14

線膨張測定



$B=0\text{ T}$

温度下降 308 K付近で収縮
マルテンサイト変態

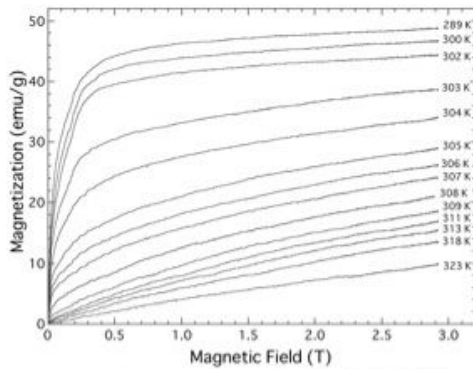
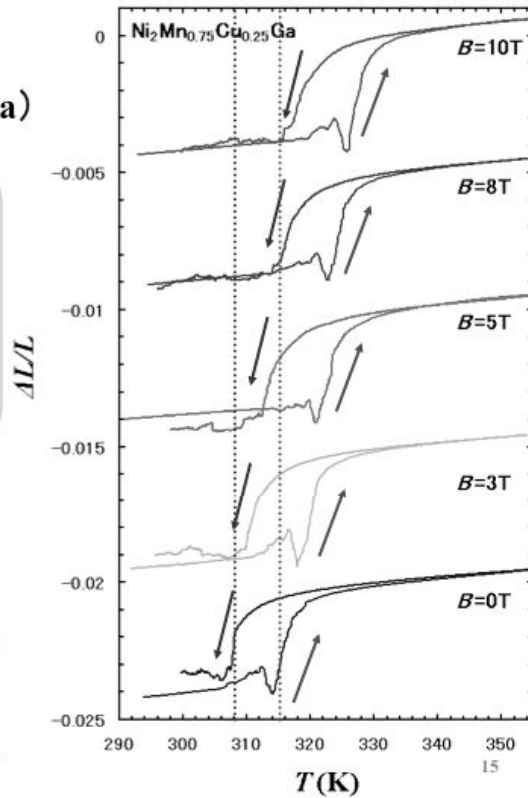
温度上昇 315 K付近で膨張
逆マルテンサイト変態

変態歪み 約 3.0×10^{-3} (0.30 %)

磁場 大 \Longrightarrow 転移温度上昇

$$dB/dT_M = 1.2\text{ K/T}$$

cf. $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Ga}_{23}$ $dB/dT_M = 0.5\text{ K/T}$



$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ のパルス磁化

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right) dH$$

特徴: 大きな磁気エントロピー変化

$$-\Delta S_M = 11.8\text{ J/kgK}$$

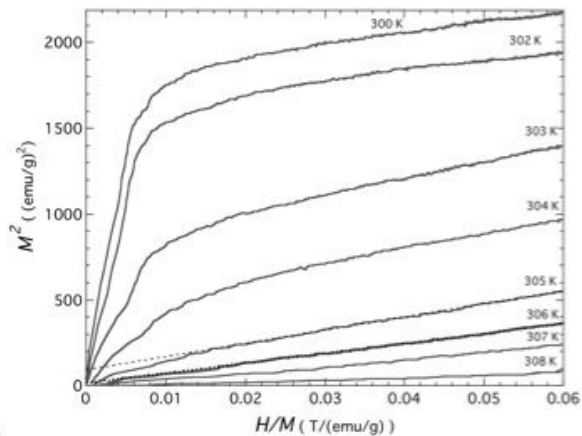
($T = 303\text{ K}, B = 1.4\text{ T}$)

この値は, $T_M \sim T_C \sim 332\text{ K}$ の
 $\text{Ni}_{54.8}\text{Mn}_{20.3}\text{Ga}_{24.9}$ よりも大きな値

$$-\Delta S_M = 7.0\text{ J/kgK}$$

($T = 332\text{ K}, B = 1.2\text{ T}$)

磁気熱量効果が大い
→ 磁気冷凍効果が期待される。



Arrott plot

ランダウ展開 (Arrott plot)

$$F(M) = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 + \dots - MH$$

基底状態では,

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0, \therefore H = aM + bM^3 + cM^5 + \dots$$

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ の
 $T_C = 307\text{ K}$

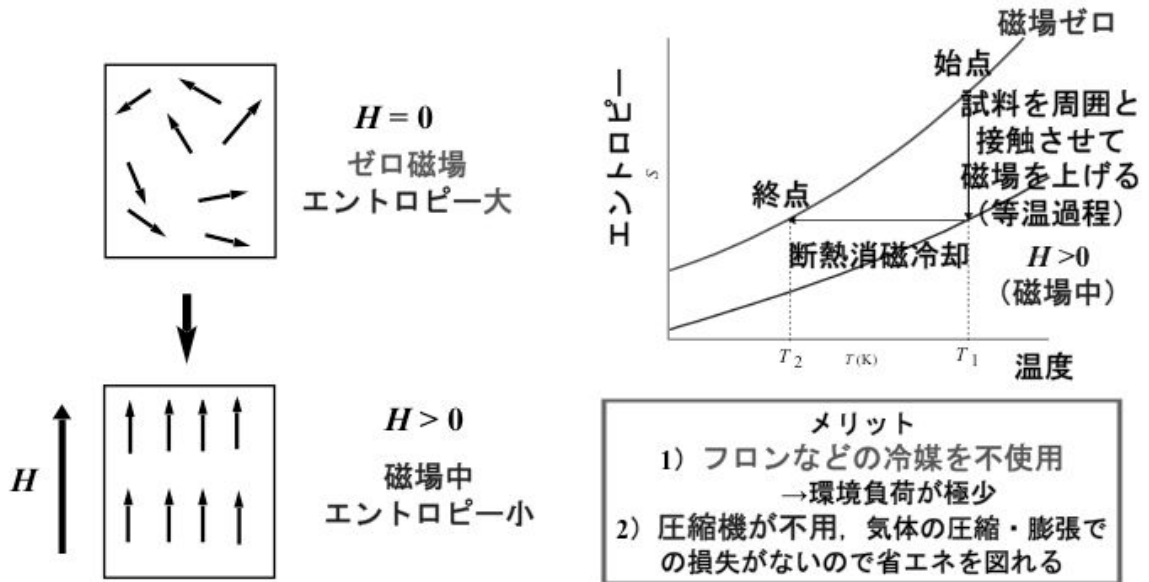
$T_M = 308\text{ K}$ とほぼ一致

磁気冷凍材料の探索

Ni_2MnGa 系, Ni_2MnIn 系ホイスラー合金, LaFe_{13} 系合金

磁場変化により温度が下がる→磁気冷凍効果

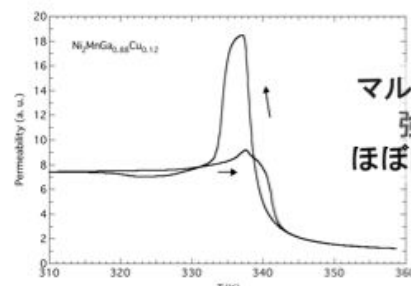
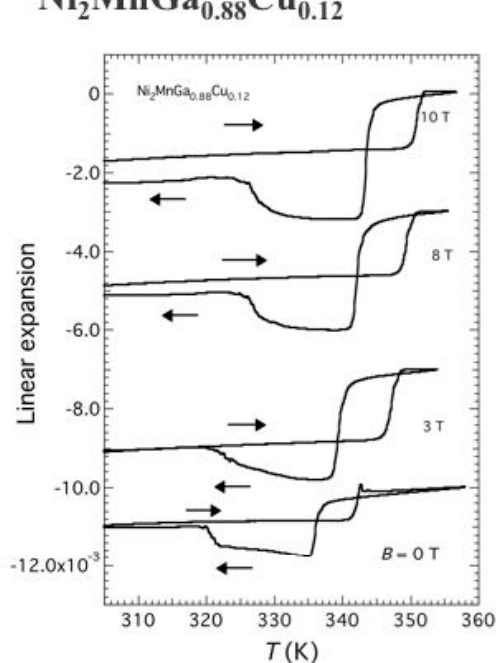
（電子系の断熱消磁効果による冷凍）



17

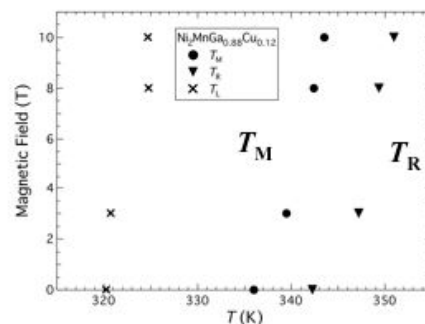
$\text{Ni}_2\text{MnGa}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$

T. Sakon, H. Nojiri, T. Kanomata *et al.* *Physica Scripta* 84(2011)045603.



マルテンサイト変態と
強磁性転移が
ほぼ同じ温度で起こる

透磁率の温度依存性.



磁気相図

磁場中における線膨張の温度依存性
 T_M でオーステナイト相からマルテンサイト相に
（正方晶）（立方晶）
相変態→格子は収縮

T_M のシフト $dT_M/dB = 1.3 \text{ K/T}$

18

二次資源からの有用元素の分離濃縮技術開発

第 14 研究グループ

工学資源学研究科

教授 菅原勝康・助教 加藤貴宏・

博士前期課程2年 榆木悠介

tkato@ipc.akita-u.ac.jp

概要：貴金属及びレアメタルは、地域偏在性が高くかつ保有国の資源戦略に大きく依存し安定供給面に課題を抱えている。このことから近年、様々な二次資源からの金属回収が注目され始めている。廃電子基板は、接点材料やコンデンサー材料として貴金属やレアメタルを数百～数千 ppm 含んでおり、貴重な二次資源である。本研究は、乾式による有用元素の選択的分離回収プロセスの開発に関する研究の一環として、廃電子基板中の Ni, Co, Ta, Au 及び Pd に着目し、これら元素の塩化揮発挙動を明らかにした。とくに塩化揮発挙動に及ぼす基板樹脂由来の炭素の影響を明らかにすることを目的として、廃基板の焼却及び熱分解処理を行い、これら金属の揮発特性に及ぼす前処理の影響を調べた。

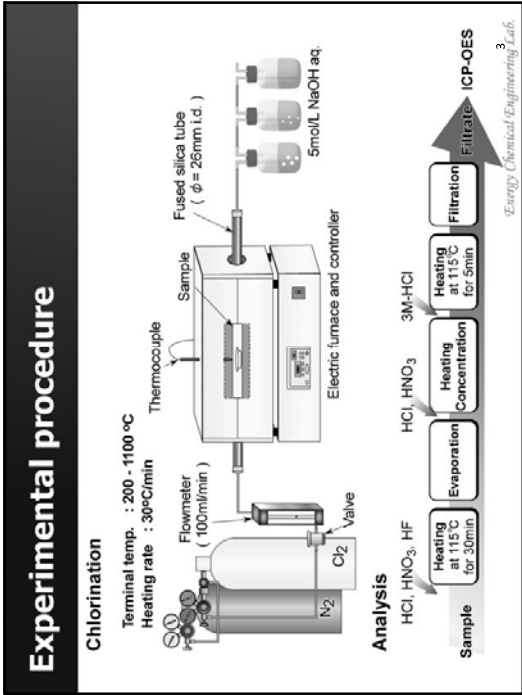
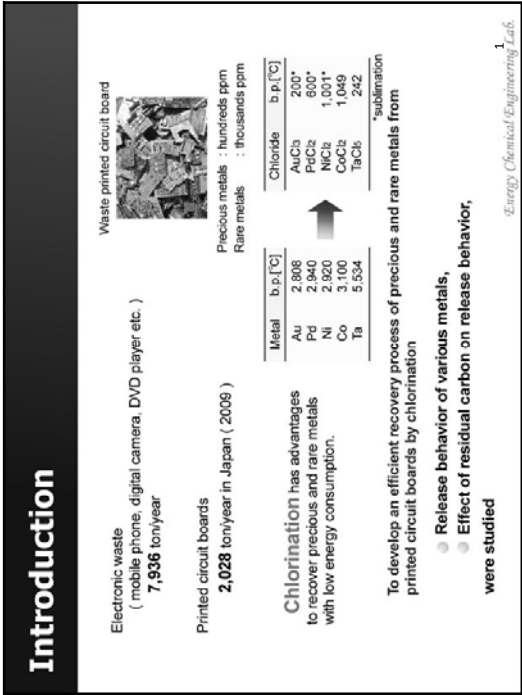
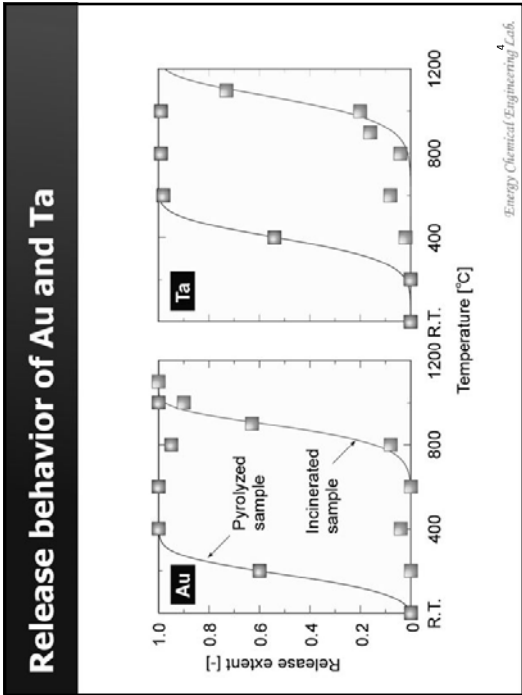
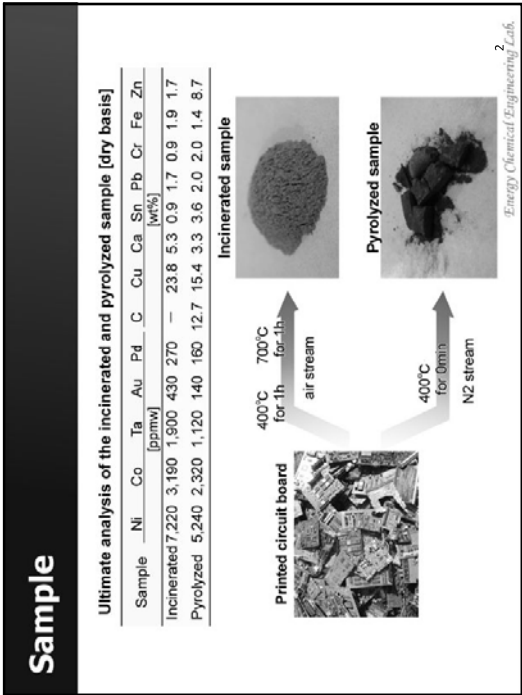
実用性：

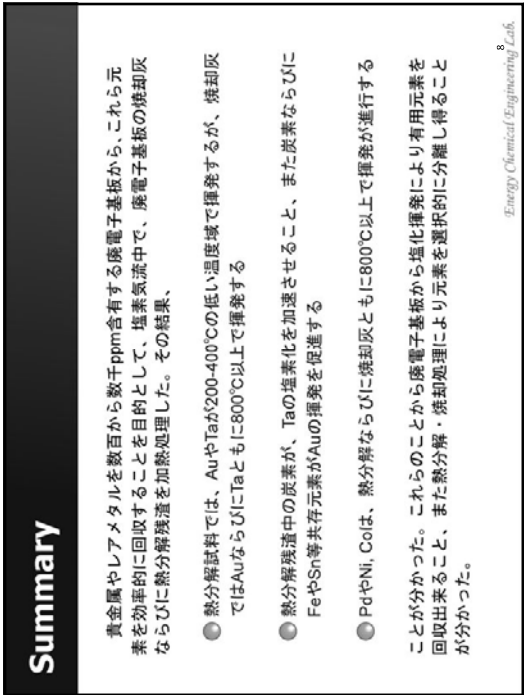
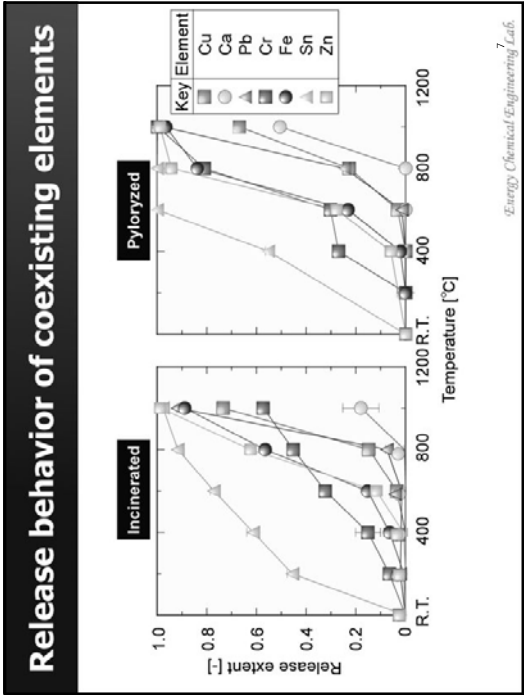
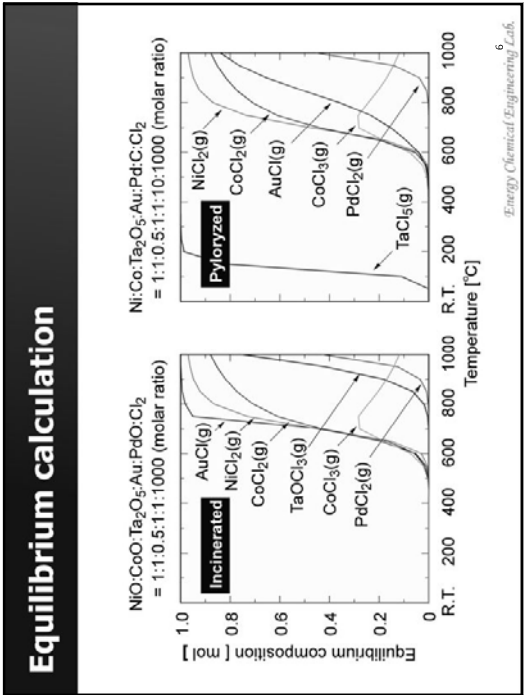
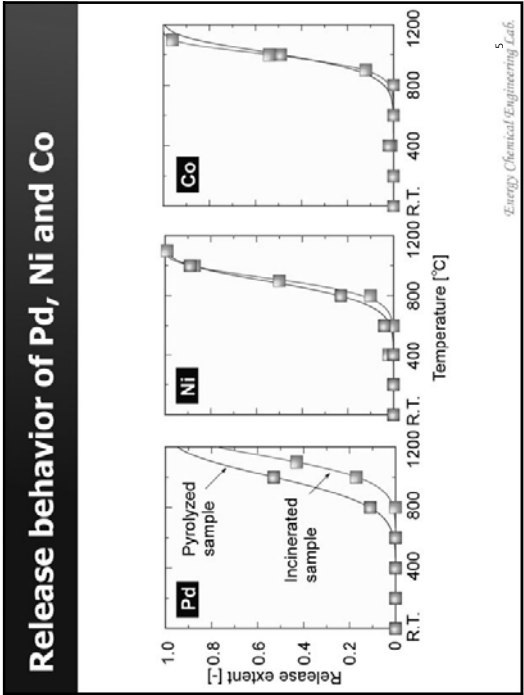
本研究では、乾式による貴金属及びレアメタルの分離回収プロセスを開発することを目的とした。塩化還元揮発は、目的元素を塩化物にすることで低い温度で揮発分離することが出来、かつ沸点差や揮発速度差による元素の分離が可能で、反応装置やプロセスも比較的簡単である。廃電子基板中に ppm のオーダーで含まれる元素の回収と高純度化も可能で、とくに本研究では、Au や Ta を低温で分離回収出来ることを示し、かつ反応機構についても明らかにした。

塩化揮発の実験には、横型管状炉を使用した。試料として廃電子基板を焼却ならびに熱分解したものをを用いた。反応管として透明石英管を用い、塩素気流中、最高到達温度 200～1100 °C、昇温速度 30 K/min の条件下にて、試料を加熱した。試料は、塩酸、硝酸、フッ酸により溶解し、ICP を用いて定量した。

その結果、焼却試料中の Au は、塩素気流中で 800 °C まで加熱しても僅かに揮発するのみであった。一方、熱分解試料の場合には、Au は低温から著しく揮発し始め、400 °C までに全ての Au が気相に放出されることがわかった。塩素気流中における Au の揮発は、200～400 °C と 600 °C 以上の二つの領域で起こっており、それぞれ、 Au_2Cl_6 と AuCl の形態で揮発していると考えられるが、熱分解試料での Au の高い揮発性には、炭素ならびに鉄やスズ等の存在が大きく関与していると推定された。

焼却灰中の Ta は、800 °C 以上で放出が始まり、1000 °C での揮発率は 20 % であった。一方、熱分解試料中の Ta は、600 °C までに全て気相中に放出されることが確認された。 Ta_2O_5 と塩素ガスの系についての熱力学平衡計算によれば、Ta は炭素を含まない系では TaOCl_3 として 800 °C より揮発し、炭素を含む系では低温で完全に酸化物が還元されて塩化物へと転換し、 TaCl_5 として 200 °C より揮発すると推定された。このため Ta を揮発分離させるためには、前処理として熱分解し、炭素を共存させることが有利であると考えられる。また、Pd, Ni, Co については、焼却試料と熱分解試料で同じ 800 °C を超える温度域で進行することが確認された。以上のことから、試料の前処理として熱分解を利用することで、Au 及び Ta を 600 °C までの低温で揮発し得ることがわかった。





ITO 電極にかわる透明導電性高分子薄膜の作製

寺 境 光 俊 ・ 松 本 和 也

(第2研究グループ)

mjikei@gipc.akita-u.ac.jp

概要：酸化インジウム-酸化スズ透明膜（以下 ITO 膜）は透明導電膜として、液晶ディスプレイ、有機 EL 素子、太陽電池用電極、タッチパネルなどで広く利用されているが、近年の需要急増を受け、量的な不足と価格の高騰が問題となっている。チオフェン系導電性高分子はバンドギャップが小さいために可視光透過率が高いことが知られている。申請者らはチオフェン系導電性高分子膜を超臨界二酸化炭素で処理することにより電導度を 500 倍程度高くできることを最近見出した。本研究では高い電導度をもつチオフェン系導電性高分子膜の作成条件を検討した結果、溶媒蒸気を利用することが有効であることを新たに見いだしたので報告する。

キーワード：導電性高分子，高圧二酸化炭素，高導電率，透明導電材料

実用性：

本研究の鍵となる高圧二酸化炭素・有機溶媒混合系処理による導電性高分子薄膜の伝導度の向上については、平成 19 年度 JST シーズ研究に採択された（課題名：高圧二酸化炭素処理による高導電性高分子薄膜作製技術の開発と応用）。透明導電材料のほか、高性能コンデンサ、有機 EL 素子などの先端電子材料分野への応用も将来期待できる。

導電性高分子は基礎・応用両面から近年注目を集めている新素材であるが、化学的安定性や伝導度の低さが実用上の問題点である。チオフェン系導電性高分子は高い導電性と透明性を両立できる可能性をもった高分子として近年最も注目されている。製膜性を向上させるために高分子電解質をドーパントとした製品が商品化されているが、得られる薄膜の伝導度は低分子ドーパントを用いた場合より 2 桁程度低くなる。このため、高い伝導度をもつチオフェン系導電性高分子を用いた製品を作製するためにはモノマーからの重合を製品の製造工程に組み込む必要がある。我々は市販のチオフェン系導電性高分子溶液から作製したキャスト膜を高圧二酸化炭素・有機溶媒混合系で処理することにより伝導度が 2 桁以上向上することを最近見出した。この技術を用いれば高分子溶液からのキャスト膜を用いて高導電性薄膜の作製が可能となる。本研究では、この伝導度向上現象について詳細な反応条件検討と伝導度向上メカニズム解明を行うとともに、ITO 透明電極の代替となりうる新規な透明性高伝導度薄膜の作製を目標とする。平成 23 年度は高導電性グレードの PEDOT/PSS 溶液からの高電導度薄膜の作製条件を詳細に検討し、溶媒蒸気を利用するだけで高い電導度が得られることを見いだしたので報告する。

実験操作

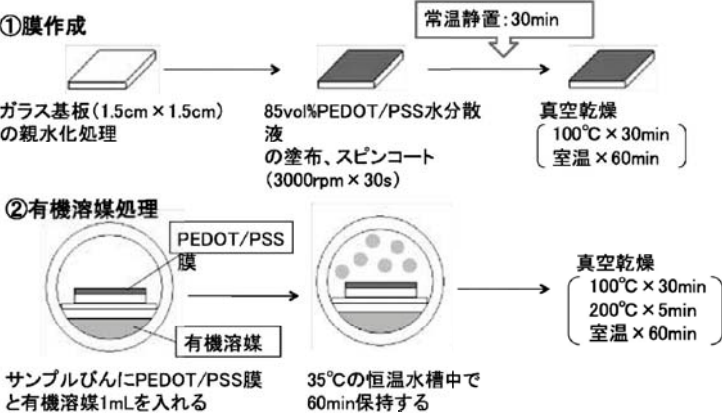
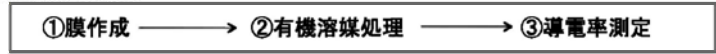


表1 溶媒処理による導電率の変化

溶媒	抵抗値(Ω)	膜厚(μm)	導電率(S/cm)
未処理	2919	0.0728	10.53
未処理(air 1h)	2781	0.0609	13.52
DMSO	95.2	0.0605	386.7
CH ₃ OH	125.5	0.0604	303.5
DMF	168.3	0.0676	196.5
NMP	193.4	0.0693	181.9
H ₂ O	1095	0.0555	36.66
C ₂ H ₅ OH	1009	0.0620	36.38
酢酸	2332	0.0432	22.21
エチレングリコール	1791	0.0600	20.80
CH ₃ NO ₂	2163	0.0598	17.20
炭酸プロピレン	2631	0.0501	16.96
CH ₃ CN	2027	0.0653	16.85
CHCl ₃	2963	0.0462	16.57
アセトン	3390	0.0431	15.22
THF	3824	0.0483	11.98
2-PrOH	4905	0.0436	10.57
酢酸エチル	7352	0.0400	7.92

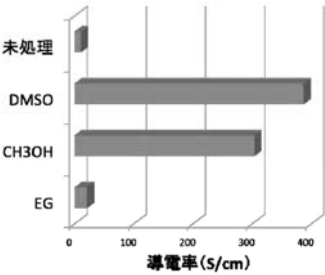


図1 本実験における導電率の変化

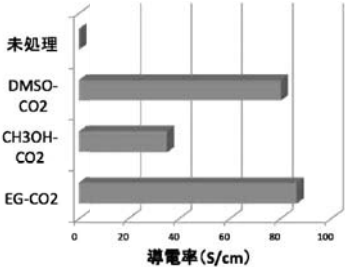


図2 有機溶媒+CO₂処理の導電率 (35℃、12MPa、30min、溶媒量は4vol%)

③導電率測定

$$\sigma = 1/(R \times RCF \times t)$$

※RCF=4.532

抵抗値測定(四端子探針法)

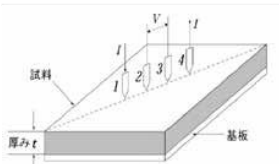


図3 抵抗値測定のイメージ

中央付近10か所の抵抗値の平均をそのサンプルの抵抗値とする

σ [S/cm]: 導電率
 R [Ω]: 抵抗値
 RCF [-]: 抵抗率補正係数
 t [cm]: 膜厚

膜厚測定(二次元粗さ測定)

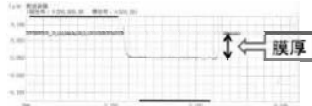
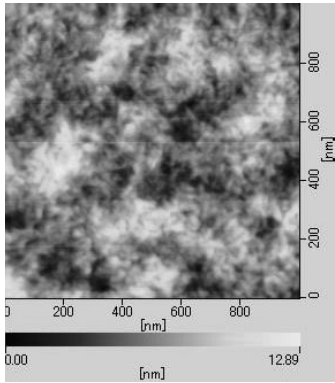


図4 膜厚測定のイメージ

中央付近9か所の膜厚の平均をそのサンプルの膜厚とする



省資源型希少金属含有自動車触媒の開発

加藤純雄、小野富雅、高橋陽平、小笠原正剛、中田真一

(工学資源学研究科環境物質工学専攻)

s_kato@ipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究では貴金属（Pt, Pd, Rh）の使用量が少なくとも高い排ガス浄化活性を示す触媒の開発、特に活性種である貴金属の機能を向上させるため、貴金属を担持する担体および助触媒として使用する酸化物材料探索を行う。本研究グループはこれまでにアパタイト型ケイ酸ランタンに着目し、La サイトにアルカリ土類金属イオンを置換することで性能が向上することを見出している。本年度はアパタイト型希土類ケイ酸塩に比べアルカリ土類金属含有量が多い、アパタイト型リン酸塩を担体とした貴金属触媒の調製方法の検討と窒素酸化物還元触媒活性の検討を行った。

キーワード： 貴金属、排ガス浄化、触媒、アパタイト型化合物

実用性：

これまでに、いくつかのアパタイト型化合物に貴金属を担持した触媒を調製し、モデルガスを用いた評価を行っている。その結果、従来自動車用触媒成分として利用されているアルミナ担持 Pt 触媒よりも高い排ガス浄化活性を有することを見出しており、さらなる組成の検討、高比表面積担体の調製法の開発により高性能化が期待できる。

特許出願：「排ガス浄化用触媒」：特開 2007-144412, 「排ガス浄化用触媒」：特開 2007-144412, 「排ガス浄化用触媒及びその製造方法」：特開 2007-117852, 「排気ガス浄化用触媒及び担体」特願 2011-113859

1. 緒 言

排ガス中に含まれる有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)を浄化する目的で、ガソリン自動車には三元触媒が搭載されている。この三元触媒の機能向上のため、酸素吸蔵能(OSC)を持つ CeO₂ 系酸化物や貴金属の劣化を抑制するペロブスカイト型酸化物などの金属酸化物が担体や助触媒として用いられている。アパタイト型 La_{9.33}Si₆O₂₆ を担体とした貴金属(Pt, Pd)触媒は NO の還元に対して実用触媒である γ-Al₂O₃ 担持触媒よりも高い活性を示し、担持 Pt 触媒において La サイトをアルカリ土類金属で置換すると更に活性が向上することが明らかとなっている^{1,2)}。発表者らはアパタイト型構造を有するリン酸塩に注目した。アパタイト型リン酸塩は同型ケイ酸塩に比べアルカリ土類金属の含有量が多く、液相法による低温合成を行うことで比表面積の増大が可能であることから、触媒活性の向上が期待できる。そこで、本研究ではアパタイト型 Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ 担持 Pt 触媒を調製し、NO 浄化特性を評価した。

2. 実 験

Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ は沈殿法により合成した。Sr(CH₃COO)₂・0.5H₂O、または Ba(CH₃COO)₂ と KH₂PO₄ を出発原料として用い、目的の組成となるよう秤量した後、蒸留水 200 cm³ に溶解した。このとき A = Sr の場合は原料を完全に溶解するために、M HNO₃ 水溶液を添加した。この溶液に pH が 12 となるまで 1M KOH 水溶液を加えて沈殿を生成させた。得られた沈殿を 90℃で 24 h 熟成後、吸引ろ過を行った。ろ過後の沈殿を 100℃で乾燥後、得られた粉末を空气中 300~1000℃で 3h 焼成した。焼成後の試料について粉末 X 線回析法(XRD)による相同定、ICP 発光分析法による組成分析、および窒素吸着法による比表面積の測定を行った。Pt の担持は、Pt 水溶液を用いて担持量が 1 mass% となるよう担体に含浸後、空气中 600℃で 3h 焼成する方法をとった。触媒上の Pt 分散度は CO パルス吸着法により、

50℃で測定した。また、触媒表面のPt種の化学状態をX線光電子分光法(XPS)により解析した。NO浄化活性評価は常圧固定床流通反応装置を用いてC₃H₆(1500ppm)-NO(1000ppm)-O₂(9000ppm)反応により200~600℃の範囲で行った。

3. 結果と考察

3.1 アパタイト型リン酸塩担持Pt触媒の調製

Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 2, 4, 10)について、沈殿法を用いて合成を行った結果、x=0, 2, 4の場合は300℃で、x=10の場合、1000℃で焼成を行うことでアパタイト相が単一相として得られた。Table 1に出発組成Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 2, 4, 10)で得られたアパタイト型リン酸塩の組成分析結果を示す。x=0~10の場合、いずれも(Sr+Ba)/P比はアパタイト構造の理想組成(10/6=1.67)に近い値を示した。また、Sr/Ba比も目的とする組成(10-x/x)に近い値を示すことから、得られたアパタイト型リン酸塩は出発組成通り得られたことがわかった。また、触媒担体上のPt分散度はx=0, 2, 4の場合、約10%であり、組成間で大きな差は見られなかった。しかし、x=10の場合、約4%となりx=0, 2, 4に比べ低下した。この原因として、Ba₁₀(PO₄)₆(OH)₂を合成する際の焼成温度(1000℃)が、他の組成の場合(300℃)より高いため、比表面積が低下したことが考えられる。

3.2 NO選択還元反応

Fig. 1にPt/Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 2, 4, 10)、Pt/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ およびPt/Al₂O₃のC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性を示す。Pt/Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 2, 4)は、それぞれ300℃でNO転化率が43% (x=0)および47% (x=2)を示し、実用触媒であるPt/Al₂O₃よりも高い活性を示した。特にx=4組成では、275℃で最大NO転化率50%を示し、Sr²⁺サイトに一部Ba²⁺を置換することで低温域での触媒性能が向上することがわかった。また、Pt/Ba₁₀(PO₄)₆(OH)₂は、Pt/Sr₆Ba₄(PO₄)₆(OH)₂よりも最大NO転化率が低下した。この理由として、Pt/Ba₁₀(PO₄)₆(OH)₂ではx=0~4組成の場合より高温での担体合成が必要であったため、担体の比表面積が低くなったことが考えられる。

3.3 触媒表面のPt種の化学状態解析

Fig. 2にPt/Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 4)とPt/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂のPt4f XPSスペクトルを示す。x=0, 4組成の触媒表面には、Pt/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂に比べ、原子価の低いPt種の割合が多く、活性点となる金属Ptが存在しており、波形分離の結果、x=4の場合で約60%が金属Ptとして存在していた。この原因として、Srよりも電気陰性度の小さいBaを置換することにより、アルカリ土類金属と結合するO²⁻の電子密度が増加し、Ptへ電子が供与されやすくなったことが考えられる。この担体の塩基性によるPtの還元促進が、Ba置換組成でNO選択還元反応の活性が向上した原因と考えられる。

参考文献

- 1) S. Kato, T. Yoshizawa, N. Kakuta, S. Akiyama, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Res. Chem. Intermed.*, **34**, 703 (2008).
- 2) A. Ono, M. Abe, S. Kato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Catal. B.*, **103**, 149 (2011).

Table 1 Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂の組成分析

組成	x=0	2	4	10
Sr/Ba	—	3.97	1.55	—
目的組成	—	4.00	1.50	—
(Sr+Ba)/P	1.67	1.64	1.66	1.67

(Sr+Ba)/P 理想組成: 1.67

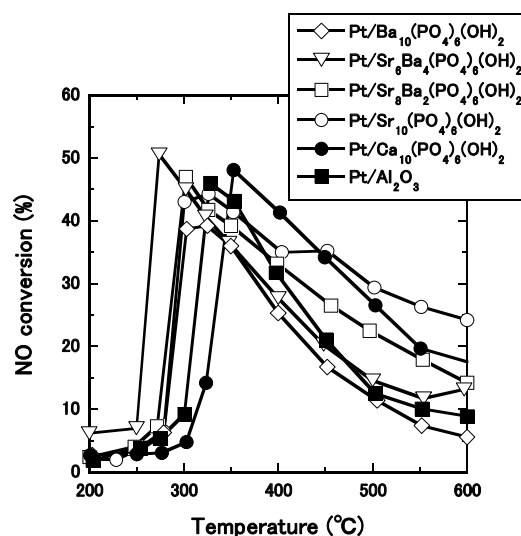


Fig. 1 Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 2, 4, 10)を用いたC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性

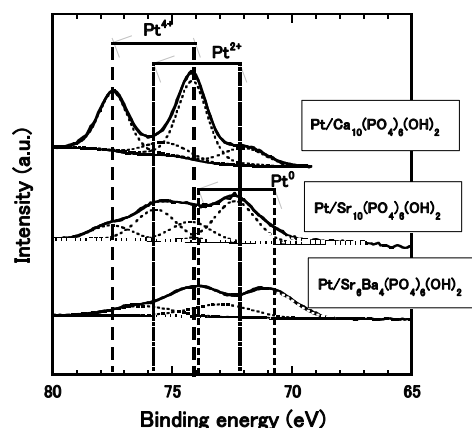


Fig. 2 Sr_{10-x}Ba_x(PO₄)₆(OH)₂ (x=0, 4)のPt 4f XPS スペクトル

環状化合物を基本骨格とするレアメタル複合材料作成 に関する研究

濱田 文男、秋葉 宇一、近藤 良彦
(第2研究グループ)

hamada@ipc.akita-u.ac.jp

概要：環状化合物の一つであるチアカリックスアレーンは架橋部位に有する硫黄の影響により、金属と高親和性を有する環状化合物である。また、その構造はベンゼン環で構成されているために置換基の導入が容易である。本研究計画ではより金属親和性を高めるために新たな置換基の導入を試み、さらにそれらと金属との錯体を合成し、新たな有機－金属複合材料の作成を目指し、その3次元構造と性質を明らかにする。

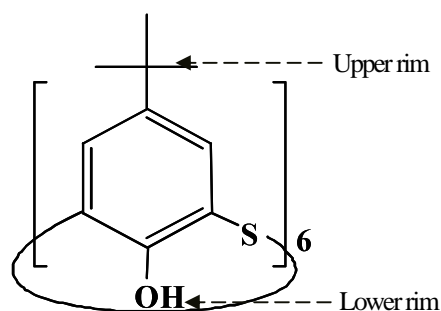
キーワード：チアカリックスアレーン、レアメタル、金属錯体、包接化合物

実用性：

本研究で用いる抽出剤チアカリックスアレーン誘導体は金属との高親和性が高く、レアメタル選択的抽出剤として有用である。この他に様々な金属と錯形成することから、自発光デバイスや有機磁性体など様々な機能を発現する新材料として期待される。本研究ではチアカリックスアレーンと金属との錯体を合成し、その3次元構造を明らかにした。また、チアカリックスアレーンの金属親和性を利用したレアメタル抽出剤についても可能性がある。

<大環状化合物>

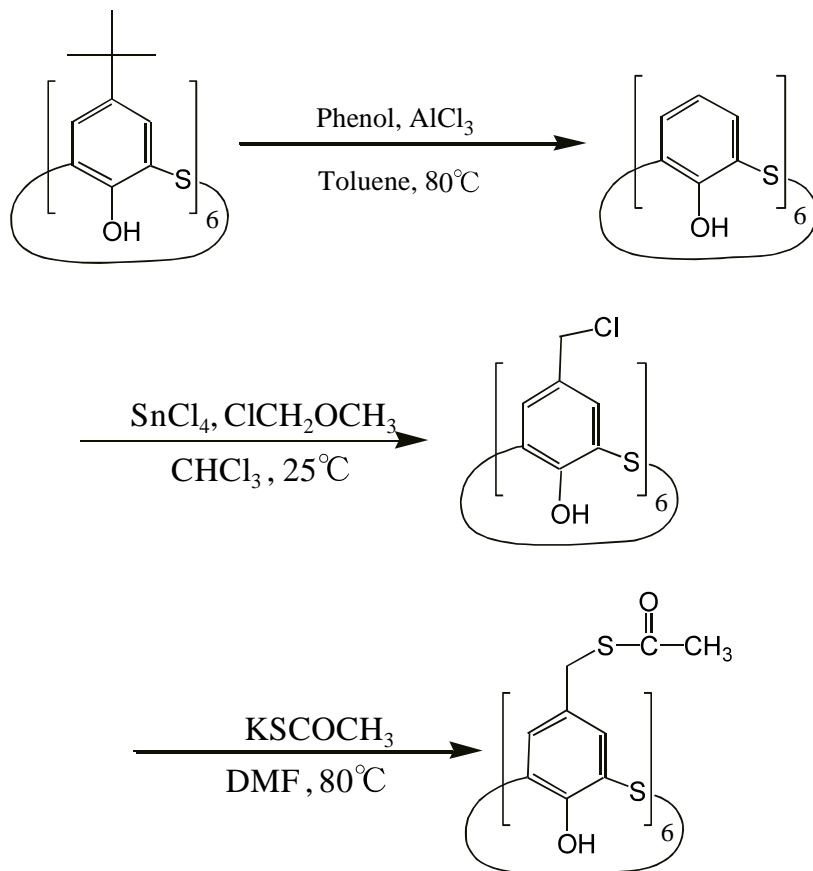
大環状化合物は、分子認識化学において主役の座を占っており、その中でもクラウンエーテル、シクロデキスリン、そしてカリックスアレーン（チアカリックスアレーン）はその代表的な化合物である。また、分子認識学においてその大環状化合物の分子骨格を高度に化学飾することにより、分子の動的挙動の制御や刺激応答錯形成そしてイオン認識など様々な機能性の付加により発展してきた分野である。近年では、有機や無機といった垣根を越え、ベンゼン環と金属との π - π 相互作用により形成される有機金属錯体などは次世代の高機能材料としての期待が高まっている。当研究室においてフェノールがメチレンで架橋されたカリックスアレーンの類縁体であるチアカリックスアレーン(誘導体)とな金属による錯形成を報告しており非常に興味深い化合物である。



チアカリックス[6]アレーン

<合成実験－1>

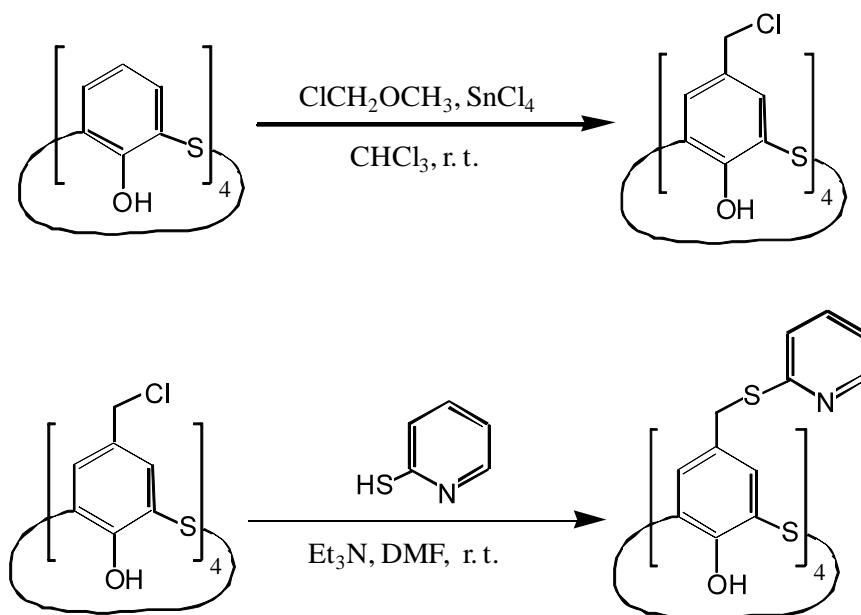
以下に誘導体（1）の合成経路を示す。



チアカリックス[6]アレーンの誘導体（1）の合成経路

<合成実験－2>

以下に誘導体（2）の合成経路を示す。



チアカリックス[4]アレーンの誘導体（2）の合成経路

<レアメタル抽出実験（1）>

PGM溶液：工場より排出された廃棄物を塩酸と過酸化水素で浸出した水溶液。この水溶液を蒸留水にて50倍に希釈した。（Rh：264.3ppm, Pd：737.8ppm, Pt：434.1ppm, Zr：198.2ppm, Ce：>3840.5ppm, Ba：2118.2ppm, Al：2272.5ppm, La：666.9ppm, Y：36.3ppm）

PGM溶液とチアカリックス[6]アレーン誘導体（1）のクロロホルム溶液を用い、液-液抽出により金属カチオンを水相から有機相へ抽出し、Eq.1を用いて金属抽出の量を求めた。

$$[\text{Metal}]_{\text{org}} = [\text{Metal}]_{\text{aq,init}} - [\text{Metal}]_{\text{aq}} \quad (1)$$

$[\text{Metal}]_{\text{aq,init}}$ と $[\text{Metal}]_{\text{aq}}$ はそれぞれ水相の初期($t=0\text{h}$)と平衡時($t=24\text{h}$)の金属カチオンの濃度を示し、抽出率($E\%$)はEq.2によって求めた。

$$E\% = [\text{Metal}]_{\text{org}} / [\text{Metal}]_{\text{aq,init}} \times 100\% \quad (2)$$

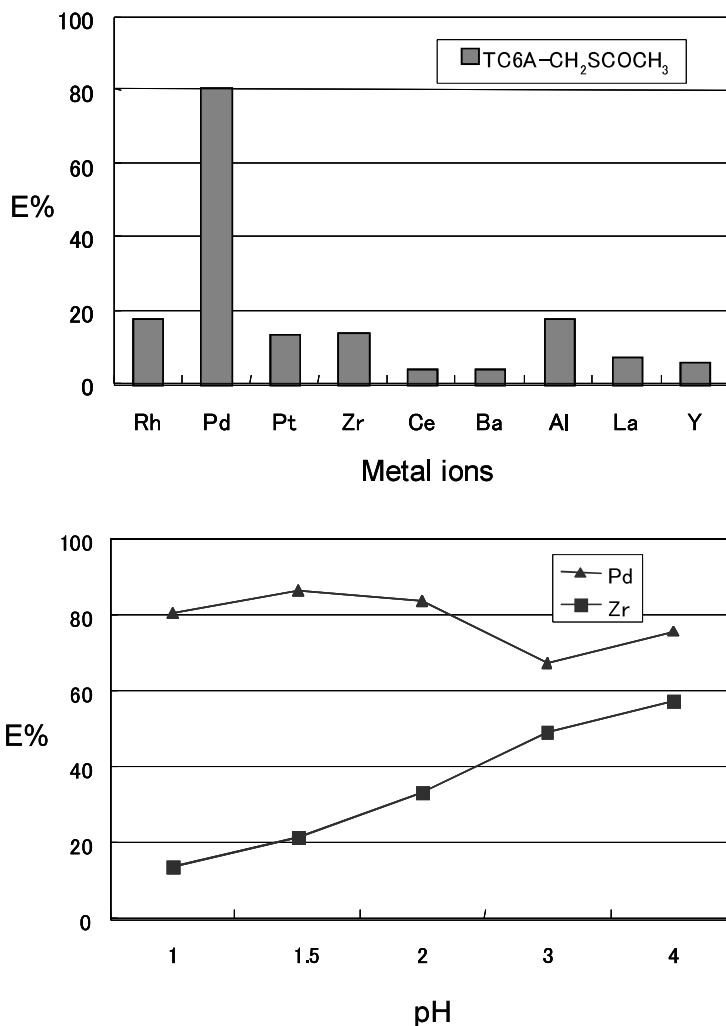
抽出後の水相中に残った金属種 ($[\text{Metal}]_{\text{aq}}$)は誘導プラズマ発光分光法(ICP-AES)を用いて測定した。

<レアメタル抽出実験（2）>（pH変化）

上記PGM溶液を5M水酸化ナトリウム水溶液にてpHを1.5、2.0、3.0、4.0に調整し、液-液抽出により上記と同様にして、抽出率を求めた。

<結果>

PGM溶液からのレアメタル抽出率を右グラフに示す。Pdのみに対して高い選択性及び高効率な抽出特性が見られた。また、pH変化に対する抽出率の変化を右下のグラフに示す。このグラフより、パラジウムは全てのpHにおいて高い抽出率を示した。これはpHによる依存性は無いものと思われる。しかし、ジルコニウムはpH1.0の時は抽出率は約14%であったが、pHが上昇するにつれて抽出率も上昇し、pH4.0では約60%の抽出率を得た。これは本願レアメタル抽出剤を用いて、最初pH1.0としてパラジウムを抽出し、その後、アルカリ水溶液でPGM水溶液のpHを上昇させ、ジルコニウムに抽出ができることを示している。その他のレアメタルは殆ど変化無く、20%以下の低い抽出率であったためグラフには示さなかった。



＜逆抽出実験＞

Pdに対して高い選択性が見られたので、Pd標準溶液を用いて逆抽出の検討を行った。

＜抽出＞

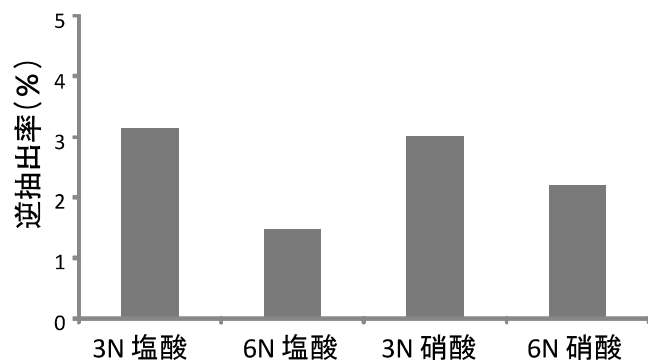
抽出剤（誘導体1）1.197mg をクロロホルム 100ml に溶解させる（mol 濃度 0.094mM）。Pd 標準溶液（10ppm）と準備したクロロホルム溶液（0.094mM）を各 20ml とり（mol 濃度比、体積比は1：1）、遠沈管（口径 20mm、全長 110mm）に入れ、振とう器にて毎分 300 回、30 分間振とう攪拌した。攪拌終了後、遠心分離器を用いて 5 分間、1500rpm で遠心分離を行い、その後、上層（水相）を分取し、ICP 発光分析装置にて Pd 濃度を測定した。

結果：抽出量 4.156ppm、抽出率 41.56%

＜逆抽出＞

前記、抽出後の有機相 10ml と各調整した酸 10ml（3N、6N 塩酸、3N、6N 硝酸）を沈管（口径 20mm、全長 110mm）に入れ、振とう器にて毎分 300 回、30 分間振とう攪拌した。その後、上層（水相）を分取し、ICP 発光分析装置にて Pd 濃度を測定した。

今回の実験より、逆抽出率は低いですが逆抽出されることが判明した。さらに条件を詰めることにより、逆抽出率は上昇するものと考えられる。



希土類元素を含む Ni アルミナイド膜の作製と耐サイクル酸化性

藤井 永人， 原 基， 佐藤 菜花， 福本 倫久

(第2研究グループ)

hara@ipc.akita-u.ac.jp

概要：ガスタービンの高温稼働を可能にする耐酸化コーティング材料として希土類元素を少量含む Ni アルミナイドに着目し，これを安価な方法である電析法により作製を試みた。作製した Ni アルミナイド膜については，1150℃の大気中で耐サイクル酸化性を評価した。

キーワード： 高耐酸化性，コーティング，Ni アルミナイド，熔融塩電析

実用性：

希土類元素を少量含む Ni アルミナイドは，酸化性ガスを含む超高温環境下で高い耐食性を有することから，耐熱合金に耐食性を付与するコーティング材料として注目されている。しかし，この材料をコーティングする技術が確立されていない。本研究では，国内外で実施例のない熔融塩電析法によってコーティングする技術の確立を目指した。現在，耐酸化コーティングは真空容器を使った方法で行われているが，本方法は真空容器を必要とせず設備コストの安い方法である。本課題は，今年度，JST の FS ステージ探索タイプに採用されている。

1. はじめに

我が国の火力発電は，発電効率の高いガスタービンを主体としたコンバインド・サイクル発電に移行しつつある。ガスタービンにおける発電効率を向上させるには，タービン入口部における燃焼温度を上げる必要があり，発電効率が約 60%に達するコンバインド・サイクル発電ではタービン入口部における燃焼温度は 1500℃以上になる。このような超高温で稼働するタービンプレードには断熱性のセラミックス・コーティングと耐酸化性を付与する金属コーティングが施されている。タービンプレードに耐酸化性を付与する金属コーティング材料としては，保護的なアルミナ皮膜を生成することにより高い耐酸化性を有する Ni アルミナイドが有望である。しかし，Ni アルミナイドは熱サイクルを受ける環境ではアルミナ皮膜が剥離し，耐酸化性が大きく劣化する。Ni アルミナイドに生成するアルミナ皮膜の耐剥離性の向上には，Ni アルミナイドへの少量の希土類元素の添加が有効であることが知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。したがって，少量の希土類元素を含む Ni アルミナイドは，耐酸化性の非常に高いコーティング材料として期待される。

Ni アルミナイドのコーティングは，減圧プラズマ溶射法，EB-PVD により実際に行われている。しかし，これらの装置は真空容器を必要とし，装置が複雑なため設備コストが高いという問題がある。これに対し，筆者らは安価なコーティングプロセスである電析法により希土類元素を含む Ni アルミナイドをコーティングすることを試みてきた。電析法は工業的に広く使用されているが，通常水溶液を媒体として行われている。しかし，Ni アルミナイドの構成元素の Al および希土類元素は酸化還元電位が低いことに起因して水溶液からは電析されない。筆者らは，水を含まない電解質液体である熔融塩に着目し，熔融塩を媒体にして Al および希土類元素を電析し，希土類元素を少量含む Ni アルミナイドの成膜を試みてきた。これまで筆者らが行ってきた電析法による希土類元素を含む Ni アルミナイドの成膜では段階的電析法を採用している。すなわち，基材合金上に熔融塩(750℃)を媒体にして希土類元素 (Y あるいは Ce) を電析し，次いでこ

の上に水溶液を媒体にして Ni を電析し、さらに Ni 上に熔融塩(750℃)を媒体にして Al の電析を行った。このような方法で形成された Ni アルミナイド膜は Ni_2Al_3 で構成され、膜の中央部に Y あるいは Ce の濃化層の形成が認められた。このような Ni アルミナイド膜をコーティングした試料の耐サイクル酸化性は、Y あるいは Ce の含有により著しく向上することが明らかになった。

今回の研究では、Ni アルミナイド膜中に形成される希土類元素の濃化層の深さが、この膜の耐サイクル酸化性を決める重要な因子ととらえ、希土類元素の 1 つである Y について濃化層深さを制御することを試みた。さらに、Y の濃化層深さを変えることに成功した Ni アルミナイド膜について、1150℃の大気中でサイクル酸化挙動を調べた。

2. 実験方法

基材試料には、アーク溶解法により作製した Ni-10at.%Cr-8at.%Al 合金を使用した。

図 1 に、Y 濃化層深さを変えた Ni アルミナイド膜の成膜プロセスを示す。(a)は Y 濃化層を最も深くするプロセスで、合金上に Y 電析を 0.18 ks 行った後、Ni 電析を 3.0 ks 行い、その後 Al 電析を 3.6 ks 行った。(b)は Y 濃化層を 2 番目に深くするプロセスである。合金上に Ni 電析を 0.9 ks 行い、次いで Y 電析を 0.18 ks を行い、その後 Ni 電析を 2.1 ks 行い、最後に Al 電析を 3.6 ks 行った。(c)は Y 濃化層を 3 番目に深くするプロセスである。合金上に Ni 電析を 1.8 ks 行い、次いで Y 電析を 0.18 ks を行い、その後 Ni 電析を 1.2 ks 行い、最後に Al 電析を 3.6 ks 行った。(d)は Y 濃化層を最も浅くするプロセスで、合金上に Ni 電析を 2.7 ks 行い、次いで Y 電析を 0.18 ks を行い、その後 Ni 電析を 0.3 ks 行い、最後 Al に電析を 3.6 ks 行った。

Al および Y 電析は電解浴に当モル組成の NaCl-KCl 中に AlF_3 および YF_3 を 3.5 mol% 添加した熔融塩を使用した。浴温度は 750℃とした。Al および Y の電析は、分極電位をそれぞれ -1.4 V および -2.2 V (vs. Ag/Ag^+ (0.1)) とする定電位電解により行った。Ni 電析においては、電解浴にワット浴 (50℃) を使用し、20 mA/cm^2 の定電流電解により行った。

サイクル酸化試験は、1150℃の大気中で行った。試料を 1150℃まで昇温後、この温度に 3.6 ks 保持し、その後試料を電気炉から取り出すことにより急冷した。これを 1 サイクルとし、最長 60 サイクルまで試験を行った。

3. 結果と考察

3. 1 電析後の試料断面の観察および分析

図 2 に、Y 含有層を最も深い位置になるように電析を施した(a)プロセスの試料と Y 含有層が最も浅い位置になるように電析を施した(d)プロセスの試料の表面近傍の断面写真とライン分析結果を示す。

(a)プロセス試料では Y 含有層が表面から 50~62 μm の位置にあり、(d)プロセス試料では Y 含有層が表面から 5~45 μm の位置にあることがライン分析結果から確認できる。

以上から、成膜プロセスを変えることによって Y 含有深さの制御が可能であると確認できた。

3. 2 電析試料のサイクル酸化挙動

(a)~(d)のプロセスで作製した試料のサイクル酸化試験の結果を図 3 に示す。

未処理の試料と Ni アルミナイドのみをコーティングした試料(Ni-Al)では、高温でのアルミナ皮膜の生成と熱応力による皮膜の剥離によって質量減少が認められる。Y を添加した 4 つのプロセスで作製した試料((a)~(d))では、全ての試料で耐サイクル酸化性の向上が認められる。特に、(a)、(b)、(c)の試料では質量減少の全くない著しい耐サイクル酸化性の向上が認められた。これは酸化皮膜の剥離が起こらないことに対応している。

3. 3 サイクル酸化試験後のスケール形態

図 4 は Y 含有深さを変えた各試料のサイクル酸化試験後における試料表面近傍の断面写真である。耐サイクル酸化性の著しい向上がみられた(a)、(b)、(c)のプロセスで作製した試料では酸化皮膜が局部的に内部に入り込み、楔状に形成されているのがわかる。この効果は釘づけ機構^③と呼ばれている。一方、あまり耐サイクル酸化性が改善されなかった(d)の試料では皮膜の金属内部への入り込みは見られなかった。

4. 結果のまとめ

(1) Y 電析, Ni 電析, Al 電析を行なうことにより基板合金上に Y を含む Ni アルミナイドから成る表面層を形成させることができた。

- (2) Yの電析位置を変えることにより、Y含有深さの異なるNiアルミナイド表面層を形成させることができた。
- (3) サイクル酸化試験の結果、Y含有深さが15 μm 以上の深い試料では著しく耐サイクル酸化性が向上した。
- (4) Y含有深さの深い試料ではサイクル酸化試験後に楔型の Al_2O_3 皮膜が確認されたが、Y含有深さの浅い試料では楔型の Al_2O_3 皮膜は見られなかった。

5. 参考文献

- (1) B.A.Pint, Oxidation of Metals, Vol.45, Nos.1/2 (1996) 1.
- (2) B.A.Pint, Oxidation of Metals, Vol.59, Nos.3/4 (2003) 257.
- (3) 谷口 滋次, 黒川 一哉, 高温酸化の基礎と応用, 内田老鶴圃(2006) p.20, p.33.

- (a) Y(0.18ks)→Ni(3.0ks)→Al(3.6ks)
- (b) Ni(0.9ks)→Y(0.18ks)→Ni(2.1ks)→Al(3.6ks)
- (c) Ni(1.8ks)→Y(0.18ks)→Ni(1.2ks)→Al(3.6ks)
- (d) Ni(2.7ks)→Y(0.18ks)→Ni(0.3ks)→Al(3.6ks)

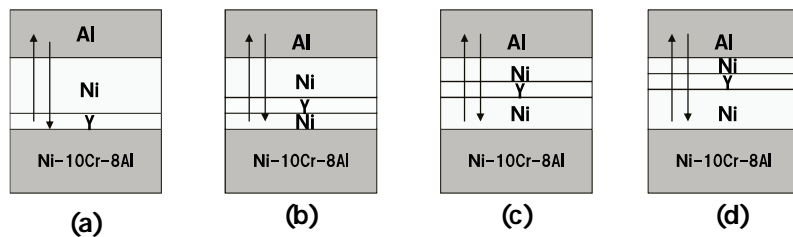
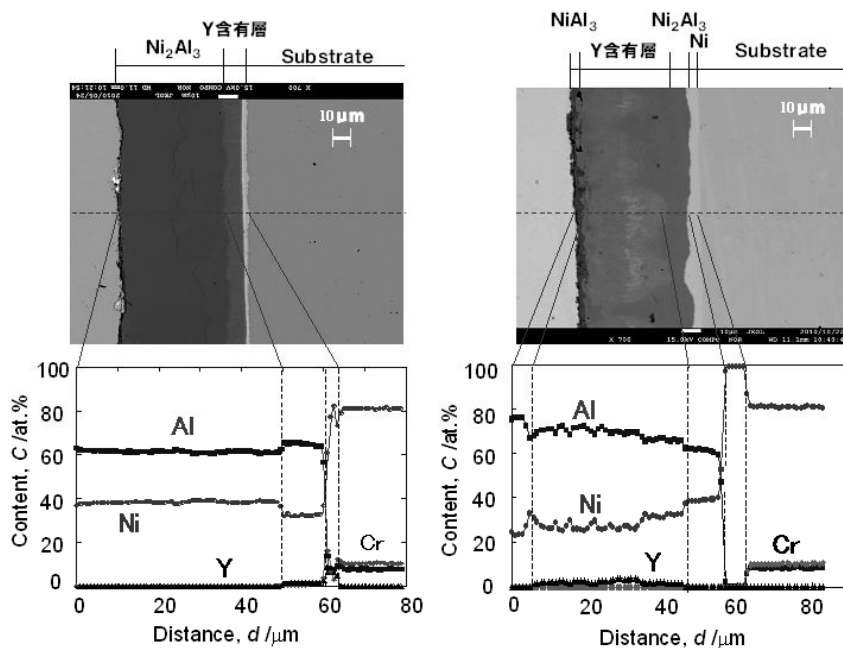


図1 Y濃化層の深さを変えるためのNiアルミナイド膜の作製プロセス



(a)プロセス試料

(d)プロセス試料

図2 (a),(b)プロセス試料の試料表面近傍の断面写真とライン分析結果

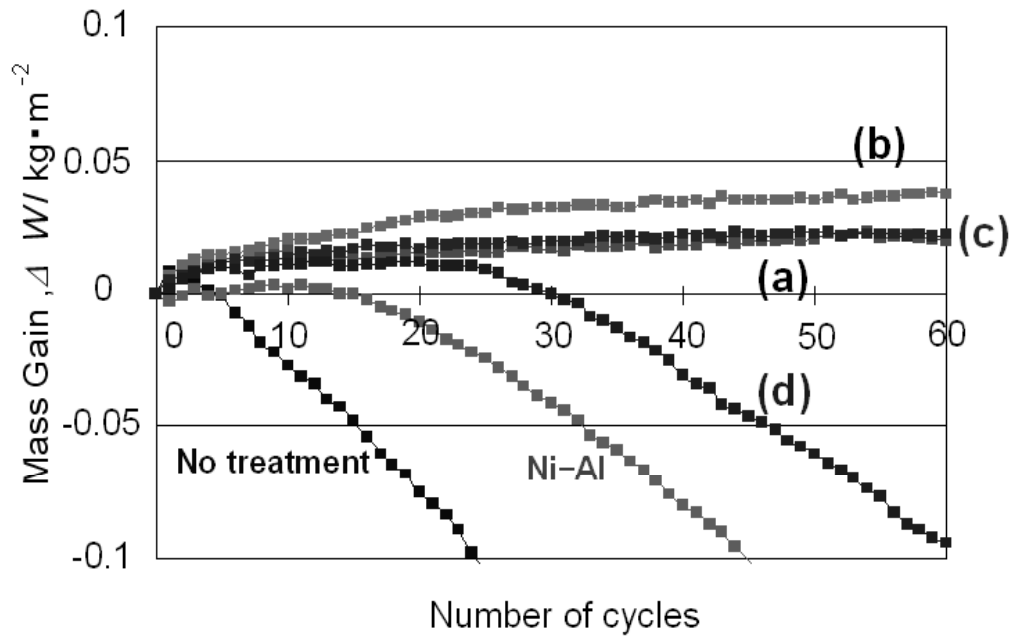


図3 各プロセス試料の1150℃の大気中でのサイクル酸化試験における質量増加とサイクル数の関係

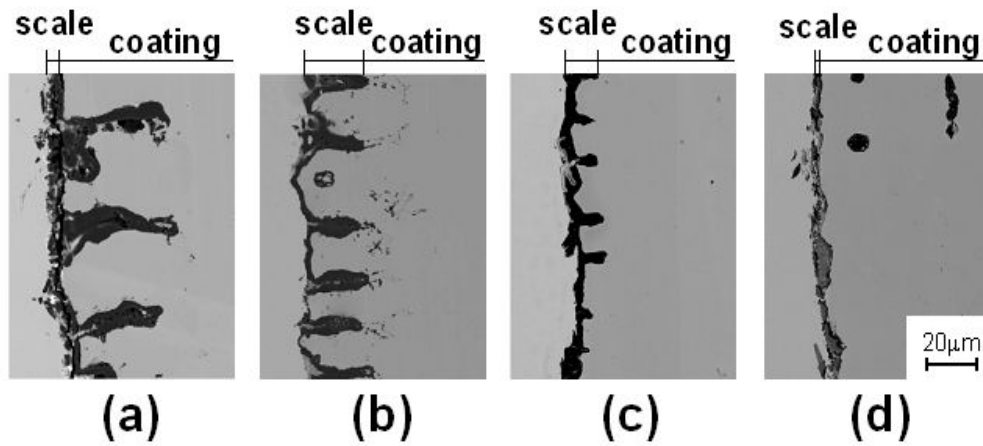


図4 各プロセス試料の1150℃の大気中でのサイクル酸化試験後の試料表面近傍の断面写真

貴金属ナノ粒子を利用した生体分子検出法の開発

藤原一彦， 兒玉高遠， 日登圭宣， 小川信明

(第2研究グループ，)

kfuji@gipc.akita-u.ac.jp

概要：医療現場において酵素免疫検定法(ELISA)などの生体分子検出法は重要な役割を果たしているが，近年，試料の微量化に伴い，より高感度かつ簡便な検出法が求められている．一方，金や銀をはじめとした貴金属ナノ粒子は可視領域において光を吸収・散乱する性質をもつ．この現象は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)とよばれ，LSPRに基づく分光特性は粒子近傍の誘電率（屈折率）に強く依存する．本研究では，LSPR分光測定を生体分子検出法に拡張し，新規なラベルフリー検出法の開発を目指す．また，顕微分光法，画像検出法などを導入することにより，細胞内外におけるタンパク質の超微量検出や，機能解析への応用を行う．

キーワード：金ナノ粒子，LSPR，タンパク質，ラベルフリー検出

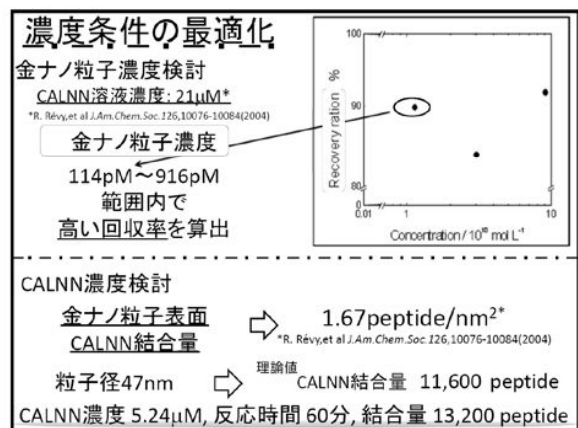
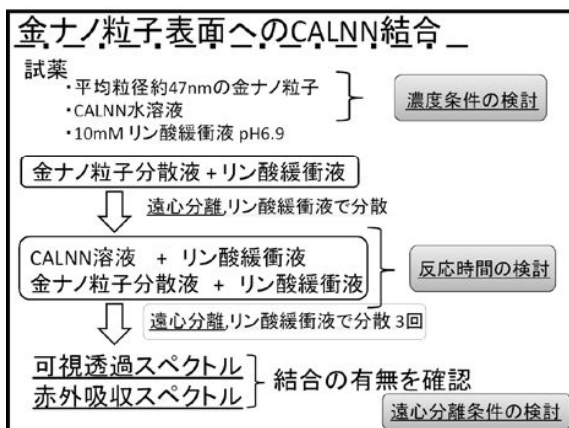
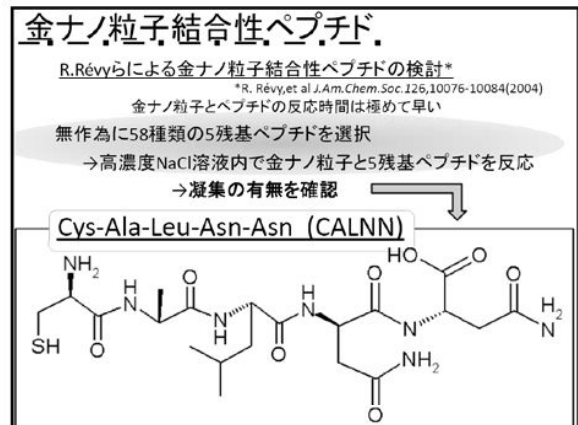
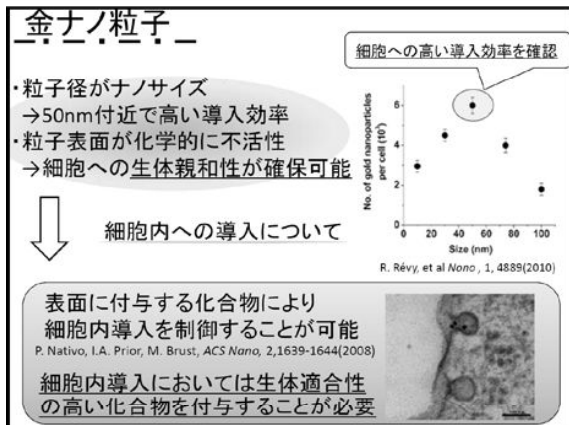
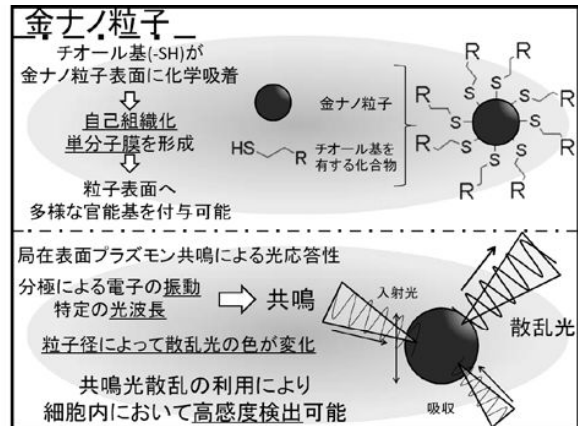
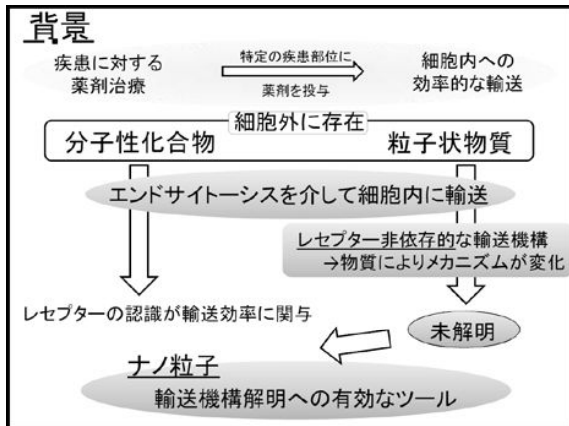
実用性：

これまでの研究により，ガラス基板へのナノ粒子固定化法，基板上ナノ粒子へのタンパク質結合法，LSPR分光測定の最適化を行ってきた．

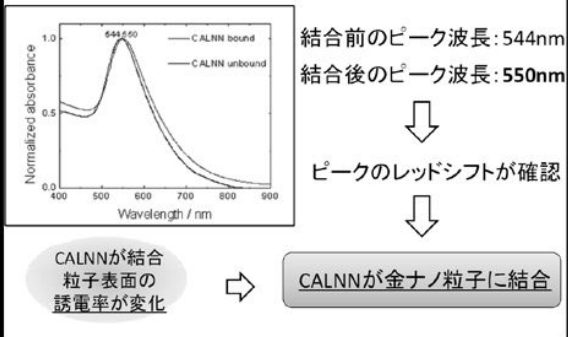
「センサチップ及びセンサチップ製造方法」特願 2006-132860

「センシング装置」特願 2008-030725

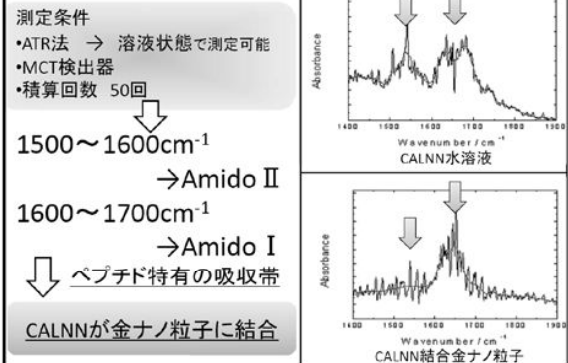
本研究で提案する手法は，蛍光物質や酵素等でラベル化する必要が無いため，被検体を「そのまま」の状態で測定可能である．さらには蛍光や化学発光よりも非常に強度の強い散乱光測定をベースとするため，微量にしか採取できない生体分子を高精度に検出可能とする．



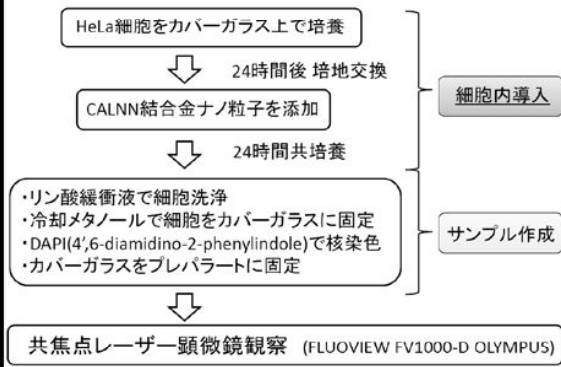
CALNN結合前後の可視透過スペクトル



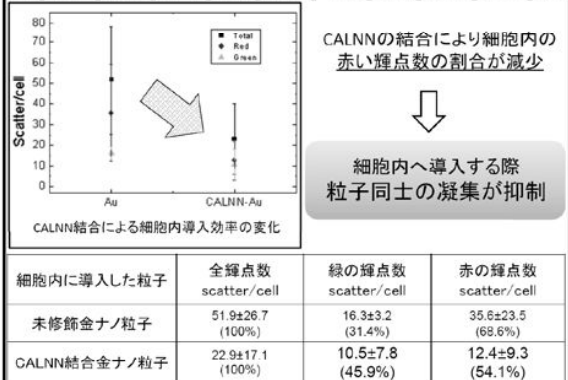
CALNN結合後の赤外吸収スペクトル



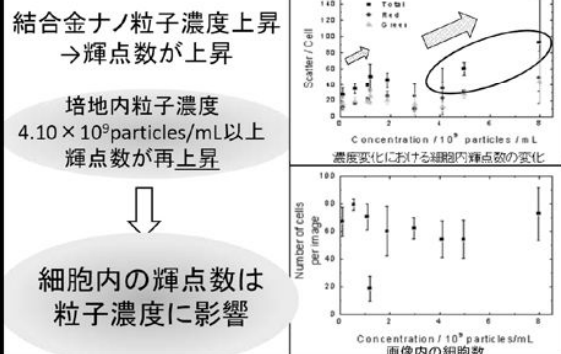
細胞内観察用サンプルの作成



CALNN結合による細胞内導入効率の比較



培地内濃度変化における導入効率の比較



結論

- CALNNが金ナノ粒子表面へ結合を確認
- 未修飾金ナノ粒子および CALNN結合金ナノ粒子の細胞内導入を確認
- CALNN結合金ナノ粒子における細胞内導入効率の解析

今後の方針

- 高濃度の培地内金ナノ粒子条件における細胞内導入効率の検討

二相ステンレス鋼を対象とした摩擦攪拌接合に関する研究

宮野 泰征, 神谷 修, 工藤 学也, 橘 真由

y.miyano@gipc.akita-u.ac.jp

概要：摩擦攪拌接合は、電力の使用、燃焼ガス、紫外線の発生を回避可能な接合技術の新規のスマートプロセスである。一方、摩擦攪拌接合は、固相接合法の一つであり、入熱量の制御域も大きいため、溶融溶接では、継手の作製が難しいとされてきた材料に対して、有効な接合技術となりうる可能性がある。本研究では、溶融溶接では HAZ 部の軟化等により、接合が不可能とされてきたフェライトーマルテンサイト二相ステンレス鋼に対し、摩擦攪拌接合を適用した結果について報告する。

キーワード：摩擦攪拌接合, 二相ステンレス鋼, 固相接合, 継手特性

Friction stir welding, Duplex stainless steel, Solid state bonding, joint property

実用性：

摩擦攪拌接合は、材料を回転工具の運動エネルギーで軟化させ一体化させる全く新しい接合技術であり、温暖化ガスの発生、巨大電力の使用、有害光線、ガスの発生に配慮できる環境にやさしい技術として実用用途の拡大が期待されている。

一方、摩擦攪拌接合は、材料を非溶融で接合可能な固相接合であり、また入熱量の制御域も従来の固相接合よりも遥かに大きいという特性を有するため、これまで溶融溶接では合金元素の析出、相変態等の発生が危惧されてきた、難溶接材料に対し有効な接合技術となり得る可能性がある。

1. 緒言

摩擦攪拌接合は、熱源を回転工具の回転運動とした新しい固相接合の形態である。電力の使用、燃焼ガス、紫外線の発生等を回避可能な接合技術の新規のスマートプロセスとして期待されている。一方、摩擦攪拌接合は、非溶融の固相接合として分類されるだけでなく、入熱量の制御域が極めて大きいという特徴も有する。このため、優れた特性を有しつつも、合金元素の析出等の影響から溶融溶接が不可能とされてきた鉄鋼材料に対し、有効な接合技術となりうる可能性がある。

本研究では、溶融溶接では HAZ 部の軟化等により、良好な継手の作製が不可能とされてきたフェライトーマルテンサイト二相ステンレス鋼（マルテンサイト比 75%）を対象材料に選定し、摩擦攪拌接合の接合条件の導出、継手特性の評価を実施した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、フェライトーマルテンサイト二相ステンレス鋼を使用した。この材料は、軟質なフェライト相と硬質なマルテンサイト相の微細混合組織化（マルテンサイト相比 75%）により、適度な強度と加工性を付与した高強度複合組織材料である。化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 フェライト-マルテンサイト二相ステンレス鋼の化学組成

C	Si	Mn	Ni	Cr	N
0.07	0.80	0.30	2.00	16.30	0.01

2.2 摩擦攪拌接合

摩擦攪拌接合は、プローブを有する Si_3N_4 製ツール（ショルダ径 $\phi 15$ mm、プローブ径 $\phi 6$ mm）を使用し、 $150 \times 30 \times 2^t$ (mm) の板材に対し突合せ条件で実施した。ツール回転速度を 200rpm～1000 rpm、接合速度を 25～300 mm/min の範囲で任意に制御することで、入熱量、冷却速度の異なる幾つかの継手作製をした。

2.3 継手特性評価

作製された継手について、外観、断面組織、ビッカース硬度分布および引張試験を実施し継手特性を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 外観観察

Fig. 1 に各回転速度、接合組織における継手外観の状態を示す。回転速度が 400～600rpm、接合速度が 50～200 の範囲では、バリ等の発生が極めて少ない継手を作製することができた。また、入熱過剰、入熱不足となる領域は図で示した範囲のように推測された。

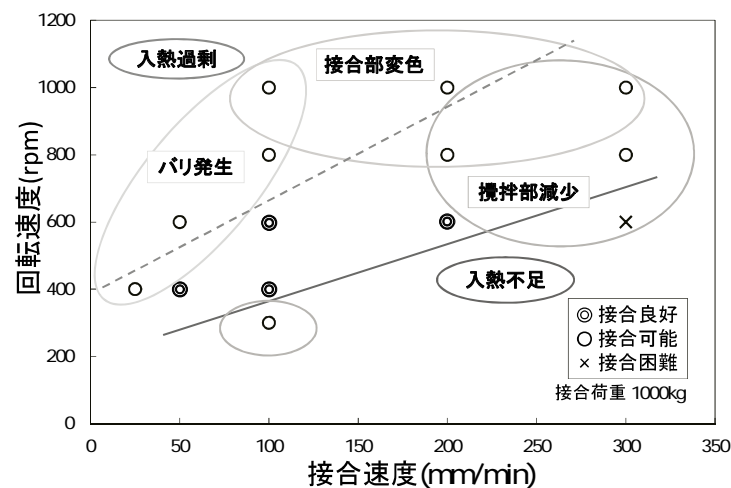


Fig. 1 各回転速度、接合組織における継手外観の状態

3.2 断面観察

Fig. 2 に接合速度を 100mm/min 一定とした場合の、回転速度 300rpm、400rpm、1000rpm の接合部組織断面の様子を示す。回転速度の増加に伴い攪拌部の面積が増加していく様子が確認できる。

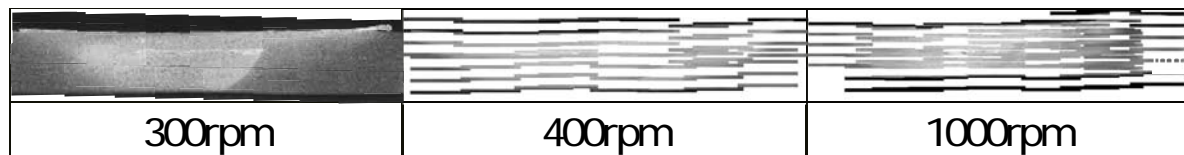


Fig. 2 接合部組織断面観察写真(接合速度 100 mm/min)

3.3 ビッカース硬度測定

Fig. 3 に接合速度を 100mm/min 一定とした場合の、各回転速度の接合部断面のビッカース硬度の分布を示す。各条件において攪拌部に極端な硬度の上昇は見られない。一方、HAZ 部と思われる領域に硬度が低下が確認される。軟化領域は回転速度の増加に伴い、接合界面から離れる様子が確認される。

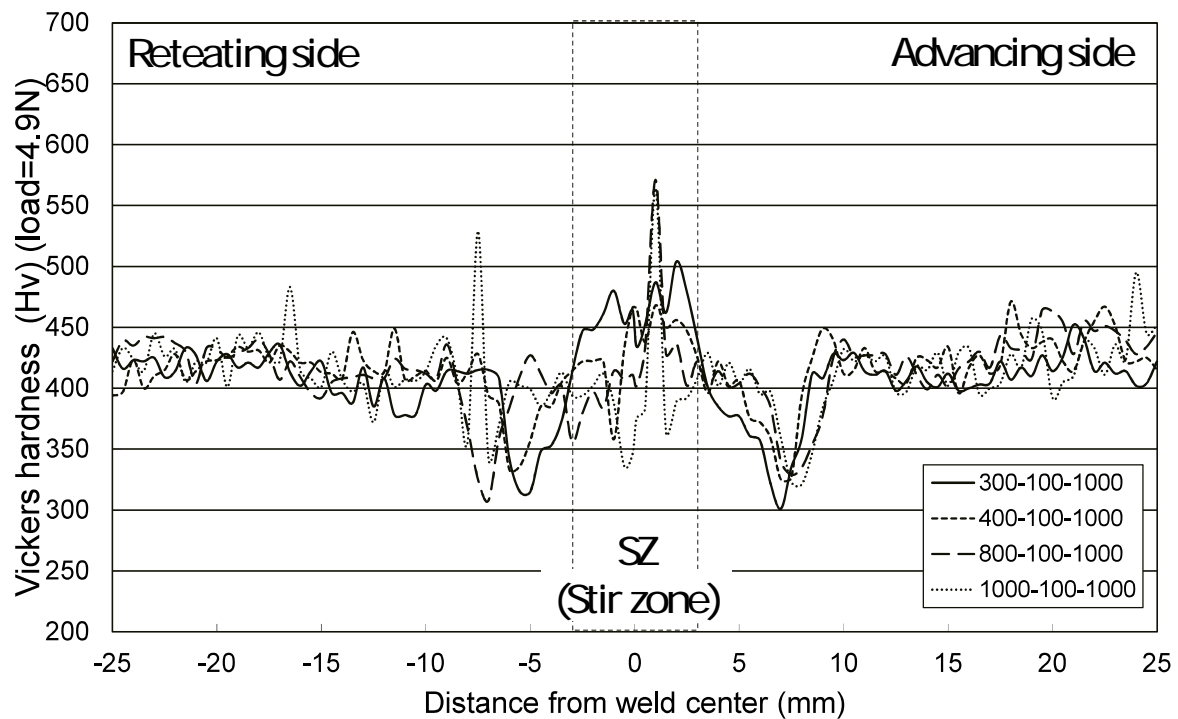


Fig.3 接合部断面ビッカース硬度分布(接合速度 100mm/min)

3.4 引張試験

Fig. 4 に接合速度を 100mm/min 一定とした場合の、各回転速度で作製された継手の引張試験の結果を示す。なお、この結果は縦軸を 0.2%耐力として評価したものである。回転速度が 400rpm と 1000rpm の二つの条件にピークが確認できる。これより、本試験で使用したフェライト・マルテンサイト二相ステンレス鋼の場合、入熱量が継手の機械的特性に大きな影響があるものと推察された。

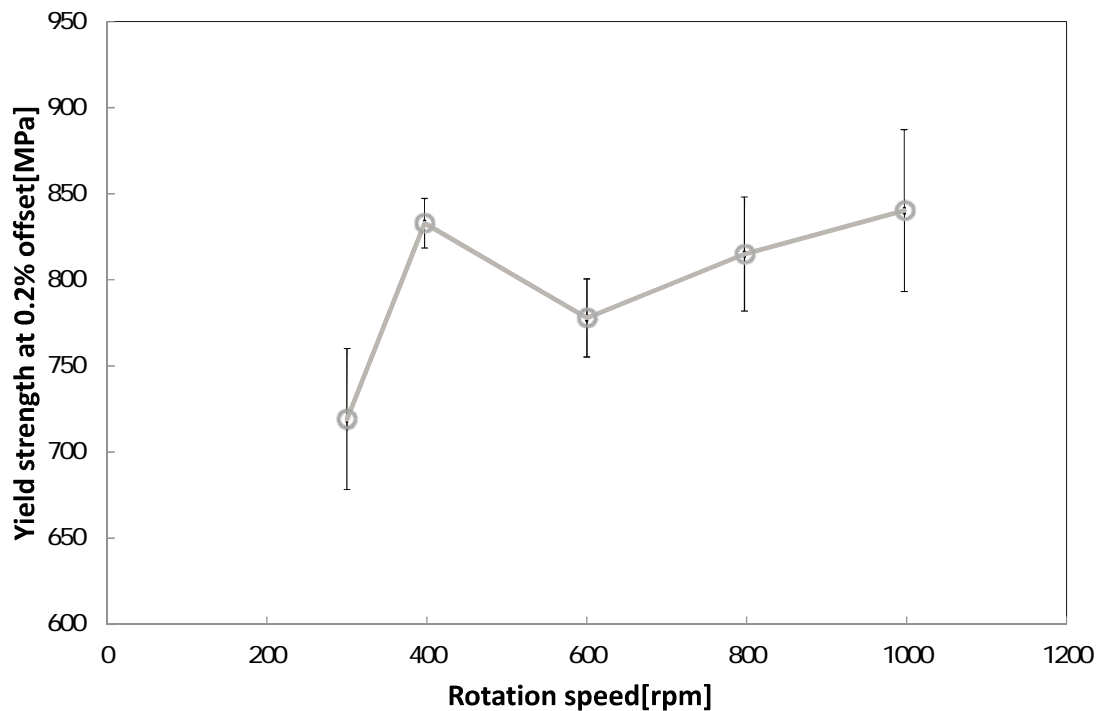


Fig.4 接合継手の 0.2%耐力(接合速度 100mm/min)

4. 結言

- (1) フェライト－マルテンサイト二相ステンレス鋼の摩擦攪拌接合継手を、入熱量、冷却速度の異なる諸種の条件で作製した。
- (2) フェライト－マルテンサイト二相ステンレス鋼の摩擦攪拌接合継手の機械的特性に及ぼす入熱量の影響に関する知見を、機械的特性評価より獲得した。

謝辞

本研究は、大阪大学接合科学研究所「接合科学共同利用・共同研究拠点」共同研究員制度により実施されたことを付記する。

本研究の遂行に際し有益なるご指導を賜りました，大阪大学接合科学研究所教授 藤井 英俊 博士に深甚なる謝意を表します。

試験片の作製にあたりご協力をいただきました，秋田県産業技術総合研究センター主任研究員 加藤 勝氏に深くお礼申し上げます。

超音波を用いたオイルサンドからの ビチューメンの高効率回収

大 川 浩 一

(第3研究グループ)

okawa@uws47.mine.akita-u.ac.jp

概要：非在来型資源であるオイルサンドは、地表で採取したものに関しては、ビチューメンと砂に分離する必要がある。課題は熱水・熱水蒸気を使用するためエネルギー消費が大きいこと、また、抽出薬剤を使用するため水処理が困難なことである。薬剤量の削減と低温度における処理を目指して JOGMEC とカナダ IMI/NRC の協力の元、カナダアルバータ産のオイルサンドをターゲットに研究を進めてきた。溶液中のビチューメンへ照射する超音波の条件を制御し、物理作用および化学作用を選択的に使用することで、分離に関与する要因を検討した。

キーワード：オイルサンド、ビチューメン、分離、超音波

実用性と発展性：

重質油と砂の分離に利用が可能である。また、油による汚染土壌の浄化にも適応が期待できる。

- ・ Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Shinobu Koda: Recovery Bitumen from Oil Sand by Sonication in Aqueous Hydrogen Peroxide, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 07HE12
- ・ Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Katsuyasu Sugawara : Effects of different ultrasound irradiation frequencies and water temperatures on extraction rate of bitumen from oil sand, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 07HE12
- ・ 特願 2010-142041 高周波の超音波を使用したオイルサンド由来のビチューメンの抽出方法

外部資金：

- ・ 科学研究費 若手(B) 平成 22-23 年度採択
- ・ JOGMEC 石油基礎研究 平成 22-23 年度採択

その他の研究：

- ・ 溶液中のヒ素の酸化および除去に関する研究（資源素材学会発表）
- ・ 採石場の粉塵抑制に関する研究
- ・ リチウムイオン二次電池用正極材料の合成
民間企業と共同研究中（平成 22-23 年度）
2011 年電気化学秋季大会参加（2 件発表）
第 18 回ソノケミストリー討論会 奨励賞
(CNF 分散液と超音波を用いたリチウムイオン電池用正極材料 LiFePO_4 の合成)
特許 4403279 リチウムイオン電池用正極材料の製造方法
(他 リチウムイオン電池関係 4 件)

1. はじめに

現在、非在来型燃料の1つとしてオイルサンドが注目されている。オイルサンドは主にカナダのアルバータ州とベネズエラのオリノコ地域に分布している。オイルサンドは砂、粘土、水とビチューメンの混合物であり、ビチューメンが10～15wt.%含まれるとされる。そのビチューメンは燃料エネルギーのみではなく、炭化水素資源として製品原料などに利用が見込まれるため、効率的に分離し、回収する必要がある。

オイルサンドが地表付近にある場合は、露天掘りで採掘され、熱水や加熱蒸気を利用し、砂とビチューメンを分離している[1]。さらに、分離促進のため、有機溶剤やアルカリ試薬の添加が行われている。この方法は熱水および薬剤添加を行うため、高エネルギー消費と環境負荷が懸念される。

最近では、ビチューメンの分離過程で超音波を利用することで、回収効率の向上および低エネルギー回収が可能であると報告されている[1-2]。特に、ラジカル源となる過酸化水素添加と20～40kHzの低周波数超音波照射を組み合わせることで、回収効率の向上とエネルギー消費が軽減すると報告されている[2]。しかし、ラジカル生成が期待できる200kHz以上の高周波超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン回収の報告はない。そこで、本研究では28kHzおよび200kHz超音波を利用し、従来の熱水法とビチューメン分離効率の比較、検討を行った。さらに超音波照射の、過酸化水素の添加効果およびガスの注入効果を調査した。

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。超音波照射には多周波超音波発生装置と28kHzおよび200kHzの超音波振動子を用いた。超音波発生装置の出力は200Wとした。また、熱水法はスターラーを用いた撹拌にて行った。カナダ・アルバータ産のオイルサンド（粒径3～5mm）を実験試料として用いた。溶液は、45℃もしくは85℃のイオン交換水60mlにオイルサンド2.97gとNaOH 0.03gを入れることで作成した。また、溶液の温度は温水循環装置を利用して維持した。まず、スターラー撹拌および超音波照射を行う前に、処理溶液をAr、Airで20分間置換した（100ml/min）。その後、スターラー撹拌（750RPM）および超音波照射（28kHz、200kHz）を15-60分間行った。また、H₂O₂（0-1000ppm）は超音波照射前に添加した。処理後、水面に浮遊したビチューメンを回収し、乾燥させ

た後に重量を測定した。その後、熱重量分析にて、純度を算出した。

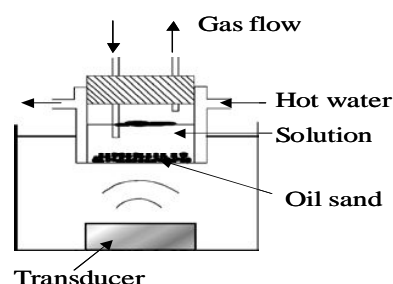


図. 1 実験装置の概略図

3. 実験結果

3.1 ビチューメン含有量

本実験で使用するオイルサンド中のビチューメン含有量を熱重量分析にて算出した結果、12.3wt%であることがわかった。

3.2 スターラー撹拌による分離

処理により、水面に上昇して分離されたビチューメンは、わずかながらの微細な砂を含む。そのため分離されたビチューメンの純度を算出した（純度が高いほど、微細な砂の含有量が少ないことを意味する）。分離したビチューメンに純度をかけたものをビチューメン回収量（微細な砂を含まない）とした。添加したオイルサンドに含まれるビチューメン量（12.3wt%）に対するビチューメン回収量を回収率とした。

45℃におけるスターラー撹拌処理の場合、ビチューメンは分離できなかった。85℃の場合、空気雰囲気における回収率は5.8%であった。アルゴン雰囲気においても結果は同等であった。また、H₂O₂（100ppm）を添加しても、分離促進効果が見られなかった。以上の結果より、両温度においてスターラー撹拌15分による分離は難しいといえる。

3.3 45℃における超音波照射による分離

45℃において、超音波照射（28kHz、200kHz）を行った場合の回収結果を図2に示す。28kHzの場合、スターラーと比較して回収率が大幅に向上した。空気雰囲気における回収率は17.8%で、純度は0.69となった。また、H₂O₂を100ppm添加した場合、回収率の上昇と純度の低下が見られた。

一方、200kHzの場合、回収率はほとんど0%に近く、スターラー撹拌の場合と同等の結果となった。空気雰囲気にて、200kHz超音波を15分照射した場合に生成されるH₂O₂は3ppmであった。しかし、化

学作用が強く現れるアルゴン雰囲気にて、 H_2O_2 (100ppm) を加えても、回収率に変化は見られなかった。このことから、化学作用の回収率への寄与は少ないといえる。なお、28kHzにおいて分離・回収が可能であった理由として、オイルサンドが微細化したことが考えられる。微細化により、オイルサンド粒子の表面積が増加することで、温水と接触するピチューメンの面積が増加したと思われる。

3.4 85℃における超音波照射における分離

85℃において、アルゴン雰囲気にて超音波照射を行った場合のピチューメン回収結果を図3に示す。 H_2O_2 無添加の場合は、28kHzにおける回収率は39.3%で、純度は0.90であった。一方、200kHzの場合は、回収率24.2%、純度0.89であった。両周波数において、45℃と比較して回収率および純度の向上が見られた。この理由として、温度上昇に伴いピチューメンの粘度が低下したことで、砂の脱離が促進されたためと考えられる。また、超音波照射を行う溶液の H_2O_2 濃度を高くするにしたがって回収率は増加した。この理由として、 H_2O_2 がオイルサンド表面で反応することで生成される気泡がピチューメンの周りに付着することにより、比重が小さくなりピチューメンの水面への上昇および浮遊を促したと考えられる（図4）。

H_2O_2 100ppmにおいて28kHzと200kHzの回収率の差は小さくなった。200kHzは波長が短く、粒径の小さい気泡が多数生成する。そのため、気泡圧壊による剥離作用の領域が広いことおよび超音波照射により生成した気泡が H_2O_2 により生成した気泡に付着することによる比重の低下が考えられる。200kHz超音波には化学作用が期待できるが、85℃で超音波を照射した際に生成される H_2O_2 は0.1ppmであったため、化学作用の回収に対する寄与率は低いと考えられる。

4. 結論

実験結果の要約を以下に示す。

- (1) 85℃において、スターラー攪拌および超音波照射（28, 200kHz）を行った場合の回収率は、それぞれ6.2%、39.3%、24.2%（Ar）となり、超音波を利用したほうが効率的である。
- (2) 85℃、 H_2O_2 100ppm添加において、200kHzの回収率が高い理由として、ピチューメンの粘度が低下したこと、および28kHzより波長が短いため、生成される気泡数が多く、圧壊による剥離作用を広い領域に提供できたことが挙げられる。

- (3) 45℃において、28kHzで分離が可能であった理由として、オイルサンド塊を微細化する作用が大きく、オイルサンド粒子と温水の接触面積が増えたことが考えられる。
- (4) H_2O_2 を添加すると、オイルサンド表面で分解し、生成した気泡がピチューメン表面に付着し比重を低下させる。

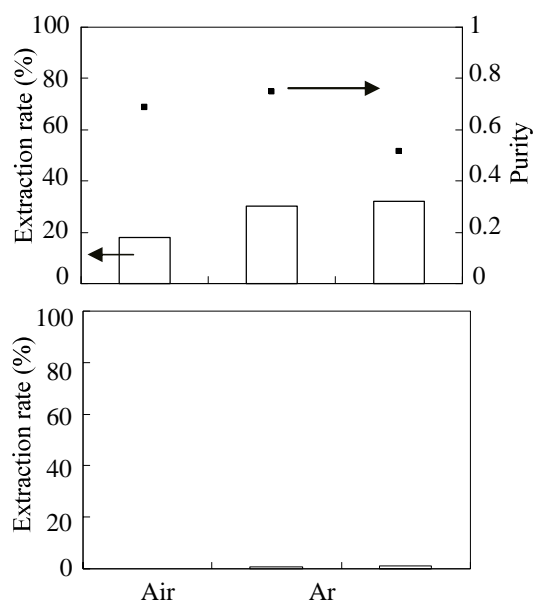


図2. 45℃における超音波を用いたピチューメン回収（上：28kHz、下：200kHz）

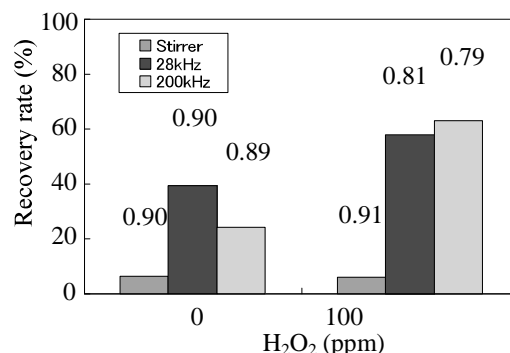


図3. 85℃におけるピチューメン回収率（アルゴン雰囲気、数字は純度）

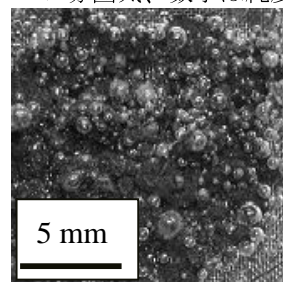


図4. ピチューメン表面に生成付着した気泡（ H_2O_2 100ppm）

タングステンカーバイド表面への省エネルギー型燃焼炎による はく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜合成

高 橋 護

(第3研究グループ)

mtaka@ipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究は、アセチレン-酸素燃焼炎によりタングステンカーバイド（WC）表面へダイヤモンド皮膜の合成を行い、WC表面の硬質処理を行うことを目的とする。しかしながら、WC表面上へのダイヤモンド皮膜合成には、ダイヤモンドの合成が難しく、また、接着強度が低いいため界面はく離が発生しやすい等の問題がある。したがって、これらの問題を解決するために、WC表面上にダイヤモンド皮膜を合成することが可能な諸条件を提案して実験を行い、はく離抑制を考慮したダイヤモンド皮膜の合成法の検討を行う。

キーワード：ダイヤモンド皮膜、燃焼炎、界面はく離、タングステンカーバイド

実用性：

本研究により得られた結果から、燃焼炎法によりダイヤモンドを直接タングステンカーバイド表面上に成膜し、その接着強度が高ければ、省エネルギー型燃焼炎による硬質コーティング処理として耐摩耗性のある寿命の長い部材を形成することが可能となる。このことにより、研削・切削工具等への応用が可能となり、様々な分野での利用の拡大が推測される。

緒 言

ダイヤモンドは高硬度、耐摩耗性、低い摩擦係数、高い熱伝導率等の優れた性質を有するため、研摩や切削工具等の工業用に幅広く利用されてきている。また、近年、超硬合金であるタングステンカーバイド（WC）を用いた切削工具が使用されている。このWC切削工具上に、切削性能や工具寿命の向上、高速切削かつ切削時間の短縮を目的に、化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition : CVD）法によりダイヤモンド皮膜を施す技術が開発されている。しかしながら、一般にWC基材上にダイヤモンド皮膜を施した場合、その皮膜と基材の接着強度が低い、核密度がとても低い等の理由から皮膜が容易に基材からはく離しやすいという問題がある。さらに、CVD法等においては装置が大掛かりなものとなり、ダイヤモンドを成長させる時間が非常に長時間にわたるという問題もある。

著者らは、CVD法の一つであり、大気中でアセチレン-酸素の省エネルギー型燃焼炎によるダイヤモンド合成に着目してきた。燃焼炎法は、様々な工業的に有利な特長を有しており、この燃焼炎によるダイヤモンド合成法を用いて、モリブデン（Mo）基板表面上にダイヤモンド皮膜の合成を試みてきた^{1)~4)}。しかしながら、ダイヤモンド合成後において、合成皮膜が熱応力により界面はく離してしまう問題がある。そこで、界面はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を3段階に変化させる3段階合成法を提案してきた。この方法を応用して、WC基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら接着強度の高いダイヤモンド皮膜の合成を行ってきた。しかしながら、ダイヤモンド合成中に、基板表面の温度コントロールが難しくなりダイヤモンド合成を十分に行えず、さらに、熱応力による界面はく離を抑制することが難しいといった問題が発生した。そこで、燃焼炎によってWC基板表面上へのダイヤモンド皮膜を合成することが可能な諸条件を提案して実験を行うことで、基板表面の温度コントロールが容易となり、安定した品質のダイヤモンド皮膜を得られることが可能な2段階

合成法を提案した。この2段階合成法は、皮膜合成途中に基板表面温度を2段階に変化させダイヤモンドの合成を行う方法である。この方法により、ダイヤモンド皮膜を合成することが可能となったが、界面はく離については十分な検討を行っておらず、さらなる界面はく離に関する調査が必要である。

そこで、本研究では、WC 基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら、接着強度の高いダイヤモンド皮膜を合成することを目的とし、2段階合成法を用いダイヤモンド合成を行い、その際に発生する界面はく離について検討を行った。ここで、WC 基板表面の前処理による基板表面形態の変化が、合成された皮膜のはく離に影響を及ぼすと考え、前処理として化学処理を行い基板表面の形態を変化させた基板上にダイヤモンド合成を行った。この際、前処理時間を変化させ合成を行った。さらに、2段階合成法における燃焼炎中の白心から WC 基板表面までの距離（白心距離）を各段階において変化させ合成を行い、この白心距離と前処理時間の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか調査し検討を行った。

実験装置

実験装置を図1に示す。皮膜の表面温度を一定に保つため、銅製のボックスに通水し冷却する。皮膜の表面温度は、非接触型の赤外線放射型温度計により測定することができる。冷却用装置は $100 \times 100 \times 55 \text{ mm}^3$ の銅製ボックスを使用し、このボックスの中に冷却水を流し込み、反対方向から小型ポンプで吸い出した。ここで、直径 10mm のタングステン (W) 円柱棒を冷却用の支柱としてボックスの中央に通し、テーブルにフランジで固定した。この支柱の上に WC 基板を接着させ合成を行った。この際、冷却を効率良く行うため基板と支柱の間に熱伝導性の良い Ag ペーストを塗布し、473K で炉内において熱し接着した。

冷却用のボックスは上下移動可能なステージ上にあり、冷却水面と皮膜表面の距離を変えることで皮膜表面温度を変化させることができる。ステージにはステッピングモータが取り付けられおり、ドライバを介してステージコントローラによって上下移動を制御することができる。

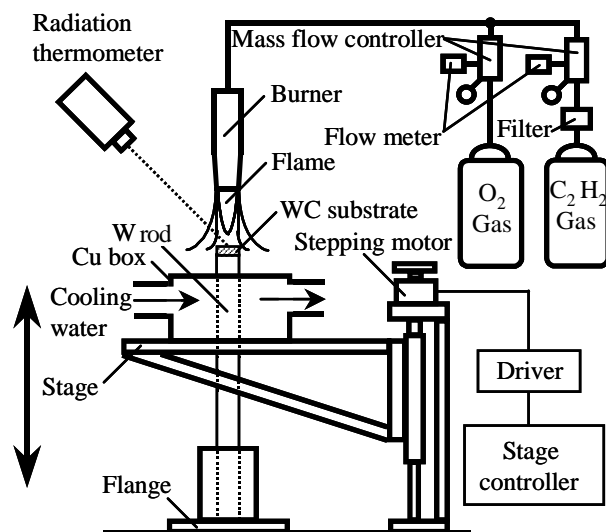


Fig. 1 Experimental set up for synthesizing diamond on the WC substrate by acetylene-oxygen combustion flame.

基 板

本実験において、基板として直径 10mm、厚さ 3mm の円盤状のタングステンカーバイド (WC) を使用した。

2段階合成法

燃焼炎法による WC 基板表面上へのダイヤモンド皮膜合成において、基板表面の温度コントロールが容易となり、安定した品質のダイヤモンド皮膜を得られることが可能な2段階合成法を提案してきた。この2段階合成法は、皮膜合成途中に基板表面温度を2段階に変化させダイヤモンドの合成を行う方法である。この方法により、基板表面の温度コントロールが可能となり、基板の急激な温度上昇を抑制することがで

き、かつ安定した品質のダイヤモンド皮膜を合成することが可能となる。この際、WC の材料特性より第1段階を 1273K、第2段階を 1223K と変化させダイヤモンド合成を行った。この際、第1段階である初期段階に中間層を合成して接着強度を高め、はく離を抑制することが可能になると考えた。

実験条件

本実験で用いるダイヤモンドの合成条件を表1に示す。ここで、酸素ガス、アセチレンガスの流量比をはく離抑制のための最適流量比である 0.90 とした。

Table 1 Conditions for synthesizing diamond on the WC substrate.

Reaction gas	$C_2H_2 + O_2$
Film surface temperature	1223~1273[K]
Pressure	10^5 [Pa]
C_2H_2 Flow rate, F_a	70.9[cm ³ /s]
O_2 Flow rate, F_o	63.8[cm ³ /s]
Flow ratio, $R_f = F_o / F_a$	0.90

ここで、WC 基板表面の前処理による基板表面形態の変化が、合成された皮膜のはく離に影響を及ぼすと考え、前処理として化学処理を行い基板表面の形態を変化させ合成を行った^{5), 6)}。化学処理は、WC 表面をエッチングすることが可能な Murakami 溶液（ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$: 10g, 水酸化カリウム KOH : 10g, 水 : 100ml）に WC 基板を浸しエッチングを行った。ここでは、Murakami 溶液に WC 基板を浸透させ、基板表面上を意図的に粗くした。このことにより、WC 基板と合成皮膜の接触面積を増加させ、はく離を抑制することが可能になると考えられる。また、Murakami 溶液による基板表面処理後、酸溶液（硫酸 H_2SO_4 : 3ml, 過酸化水素 H_2O_2 : 88ml）を用いて化学処理を行った。これは、コバルト(Co)の除去を行うためである。Co は、ダイヤモンド合成時に基板表面と皮膜の間の表面領域に拡散し、皮膜の接着強度の低下の原因となるグラファイトを生じさせるということがわかっており⁷⁾、酸溶液による化学処理によって Co を除去することで、グラファイト層の生成を抑制することが可能になると考えられる。この際、化学処理を行う時間の違いによる表面形態の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか検討するため Murakami 溶液による処理を 10min と 20min, 酸溶液による処理を 10sec と 20sec と変化させた。この際の基板の前処理を行う実験条件を表2に示す。Murakami 溶液による基板の処理時間を 10min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 10sec としたものを Case A とし、Murakami 溶液による基板の処理時間を 20min, 酸溶液による基板の化学処理時間を 20sec としたものを Case B とする。また、酸溶液によるエッチングの後、ダイヤモンド合成の成長核とし粒径 0.25 μ m のダイヤモンドペーストを溶かし込んだアセトンの中に基板を入れて、30min 超音波洗浄器で種付け処理を施した。

Table 2 Conditions for pretreatments of the WC substrate.

	Treatment periods by Murakami's reagent	Treatment periods by acid solution
Case A	10[min]	10[sec]
Case B	20[min]	20[sec]

ここで、2段階合成法を用いて合成を行う際、図2に示すようなアセチレン-酸素の燃焼炎中の白心から WC 基板表面までの距離（白心距離） d を変化させてダイヤモンド合成を行った。この際、表3に示すように白心距離を各段階において変化させて合成を行った。この白心距離が変化すると、ダイヤモンド皮膜を合成することが可能な領域である内炎の部分に変化し、合成された皮膜および界面はく離に影響を及ぼすことがわかっている²⁾。

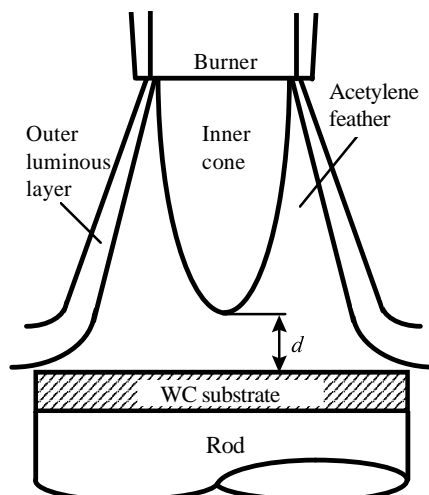


Fig. 2 Distances of the flame inner cone from WC substrate.

Table 3 Conditions of the two-step synthesis method for the WC substrate surface.

	Film surface temperature	Inner cone-to-substrate distances : d		
		Case 1	Case 2	Case 3
1 st . step:1200[sec]	1273[K]	7.0[mm]	7.0[mm]	7.5[mm]
2 nd . step:1200[sec]	1223[K]	7.0[mm]	7.5[mm]	7.0[mm]

実験

本実験で用いる2段階合成法の合成時間は、第1段階を1200sec、第2段階を1200secとし合成を行った。この際、表2、3の条件によりダイヤモンド皮膜合成の前処理であるWC基板表面の化学処理の時間（Case AおよびCase B）と、各段階における白心距離（Case 1～3）を変化させて燃焼炎法によるWC基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行い、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離にどのような影響を及ぼすか調査し検討を行った。

ここで、前処理をCase A、Bの条件で行った際の合成皮膜のはく離性についての結果をそれぞれ表4、5に示す。この際、Case Aの前処理条件において、各段階の白心距離をCase 1～3の条件で変化させ合成を行ったものをCase A-1、Case A-2、Case A-3とした。また、Case Bの前処理条件において、各段階の白心距離をCase 1～3の条件で変化させ合成を行ったものをCase B-1、Case B-2、Case B-3とした。表中において、はく離無しとは、はく離が発生せず基板上に皮膜が残っている状態である。半はく離とは、皮膜が基板上に半分以上残っている状態である。はく離とは、はく離が発生し基板上に皮膜がほとんど残っていない状態である。また、異常成長とは皮膜の結晶が成長し過ぎた状態である。

表4から、Case A-1では完全にはく離を抑制することができた。Case A-2では、84.6%の確率ではく離を抑制でき、非常に高い確率ではく離を抑制することができたが、15.4%の確率ではく離が発生するという結果となった。次に、Case A-3では、92.3%の確率ではく離を抑制でき、Case A-2同様、非常に高い確率ではく離を抑制できたが、7.7%の確率ではく離が発生するという結果になった。また、表5からCase B-1、B-2、B-3においては、完全にはく離を抑制することができた。以上のことから、すべてのCaseにおいて高い確率ではく離を抑制することができた。

次に、合成した皮膜の物質の特定を行うためXRDを用いて特定を行い、合成された皮膜がどのような影響を受けているか考察を行った。Case A-1、B-1で合成された皮膜のXRD結果を図3、4に示す。図より、合成された皮膜は、ダイヤモンドの存在を示すダイヤモンド(111)面、(220)面のピークを確認することができる。しかしながら、Case B-1で合成された皮膜では、Case A-1で合成された皮膜よりダイヤモンド(111)面のピークが小さくなっていることがわかる。このことより、Case A-1で合成された皮膜がCase B-1で合成された皮膜よりダイヤモンドの質が良いことがわかった。

以上のことから、ダイヤモンド皮膜合成の前処理であるWC基板表面の化学処理の時間と、各段階における白心距離を変化させて燃焼炎法によるWC基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行った結果、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離に影響を及ぼすことがわかった。

Table 4 Results of delamination of the synthesized films in Case A.

	Case A-1	Case A-2	Case A-3
Non delamination	100.0%	84.6%	92.3%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	15.4%	7.7%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

Table 5 Results of delamination of the synthesized films in Case B.

	Case B-1	Case B-2	Case B-3
Non delamination	100.0%	100.0%	100.0%
Half delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Delamination	0.0%	0.0%	0.0%
Abnormal growth	0.0%	0.0%	0.0%

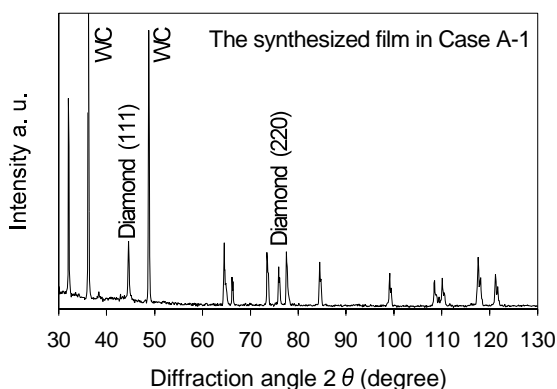


Fig. 3 XRD patterns of the synthesized film in Case A-1.

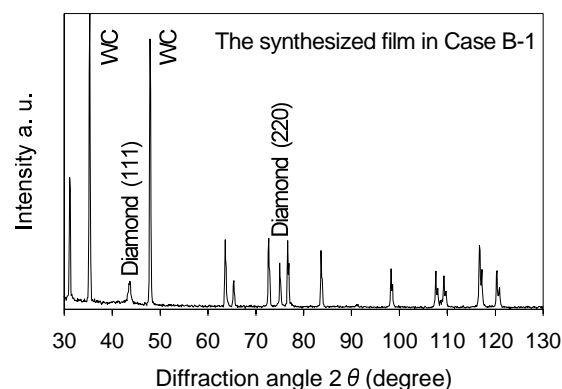


Fig. 4 XRD patterns of the synthesized film in Case B-1.

結 言

WC 基板表面上に燃焼炎法により界面はく離を抑制しながら、接着強度の高いダイヤモンド皮膜を合成することを目的とし、2段階合成法を用いダイヤモンド合成を行い、その際に合成された皮膜と界面はく離について検討を行った。ここで、ダイヤモンド皮膜合成の前処理である WC 基板表面の化学処理の時間（Case A および Case B）と、各段階における白心距離（Case 1～3）を変化させて燃焼炎法による WC 基板表面へダイヤモンド皮膜の合成を行った結果、前処理時間と各段階における白心距離の変化が合成皮膜や界面はく離に影響を及ぼすことがわかった。

参考文献

1. 高橋 護, 伊藤俊一, 神谷 修, 大好 直, 日本機械学会論文集A編, **71**-703, (2005), 578-583.
2. 高橋 護, 神谷 修, 大好 直, 高温学会誌, **31**-3, (2005), 154-159.
3. 高橋 護, 神谷 修, 大好 直, 日本機械学会論文集A編, **73**-725, (2007), 125-130.
4. Takahashi, M., Harada, Y., Kamiya, O. and Ohyoshi, T., *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 3, No. 6, (2009), pp. 853-864.
5. Polini, R., Allegri, A., Guarino, S., Quadrini, F., Sein, H. and Ahmed, W., *Thin Solid Films*, Vols. 469-470, (2004), pp. 161-166.
6. Geng, C. L., Tang, W. Z., Hei, L. F., Liu, S. T. and Lu, F. X., *International Journal of Refractory Materials and Hard Materials*, Vol. 25, No. 2, (2007), pp. 159-165.
7. Neto, M. A. and Pereira, E., *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, Nos. 4-8, (2006), pp. 465-471.

Applications of Bio-molecules for Functional Organic /Inorganic Composite Materials and Systems

Graduate School of Resource Sci & Eng., Akita Univ.

Ando Yuta

Takaaki Ichikawa

Takuya Takahashi

Yuki Hiramitsu

and

Yutaka Tsujiuchi

tsuji71@gipc.akita-u.ac.jp

Abstract: Our targets are to study methodology how to produce unknown functional organic / inorganic composite materials and to establish systems using those materials, without using rare-earth elements or rare-metals. Here, three topics on our outcomes in this year, i.e., "From a bio membrane system to an artificial film system", "From artificial gel system to human body in a highly safe way", and "From ultra violet light to visual light" are mainly reported.

Keywords: Bio-molecule, Protein, Fatty Acid, Lipid, Amino Acid, Gel, Functional Organic / Inorganic Composite Materials, Bio sensor, Thin Film, Fluorescent compound, Ultra Violet to Visual

Applications: Protein structural research, Bio-sensor, Bio molecular device, Solar cell, Ultra violet to visual light conversion material, UV shield material, etc.

1. Purposes

1-1. Application of bio-molecules for construction of functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-2. Using ubiquitous elements for construction of those materials and systems.

1-3. Design of photo functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-4. Design of electro chemical functional organic / inorganic composite materials and systems.

1-5. Contribution to a high potential elemental recycling technique and concentrating technique.

2. Method

2-1. Organic thin film technique for an artificial bio-polymer functionality.

2-2. Organic thin film for controlling an organic nano molecular device on semiconductive, or conductive materials.

2-3. Construction of new designed systems using fluorescent molecule and its application.

2-4. Design of electro chemical devices using amino acids dispersed in gels, and junction of those gel systems.

2-5. Design ultra violet light to visual light conversion systems using those materials.

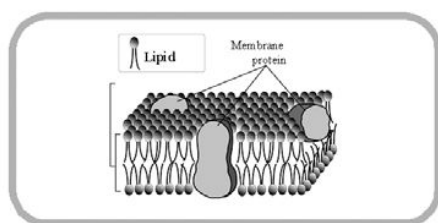
3. Outcomes

3-1. From a bio membrane system to an artificial film system.

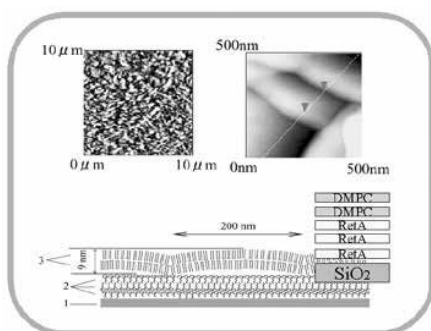
Membrane protein crystal particles in a film structure, has a huge possibility for solution to the problem how to design an artificial bio molecular device, because of its advanced functionality, or how to design a quantum dot structure by self assembled organic molecules. However the complicity of membrane protein has been existed toward against researchers.

To provide an effective way to construct an artificial bio film, we have been researched on composite Langmuir Blodgett film of membrane protein and phospholipid by using our recent method. As one model case, we have studied bacteriorhodopsin (BR), which is a light driven proton pump, and phospholipid. A method, provides an organic film to be a support for a biomolecular element or a biosensor molecule is fabricated by forming a layer of lipid molecules above a layer of fatty acid molecules that is a first type thin film layer, formed on an inorganic substrate. A thin film, having both strength and flexible structural characteristics, enabling formation of a planar structure of lipid molecules and a curved membrane surface structure for fabricating such a thin film must thus be devised. By selection and combination of fatty acid molecules, a thin film structure with a characteristic pattern structure can be obtained. Furthermore, a bottom substrate for depositing bio molecular thin film makes a different effect on surface structural feature of the film.

In this year, a patent that was done application in 2006 year, was established in the Europe patent office.



Bio membrane system



Artificial film system

Patent

Yutaka Tsujiuchi

"MULTILAYER MOLECULAR THIN FILM OF FATTY ACID AND LIPID TO BE SUPPORT FOR BIOMOLECULAR ELEMENT OR BIOSENSOR MOLECULE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME"

EP 2006684 (2008-12-24)

European Patent Application No. 06833308.7 (2008-10-08)

US 2010/0233512 (2010-09-16)

US Patent Application No. 12-293, 574 (2008-09-19)

PCT/2006/323504

Related Publications

[1] Yutaka Tsujiuchi, Keigo Furuya, Jun Matsumoto, Yukinobu Makino, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto,

"Surface structural comparison of composite film of bacteriorhodopsin and phosphatidylcholine fabricated on amorphous silicon dioxide, crystal silicon dioxide and hydrogenated amorphous silicon", *Japanese Journal of Applied Physics*, 49, 01AE15, 2010

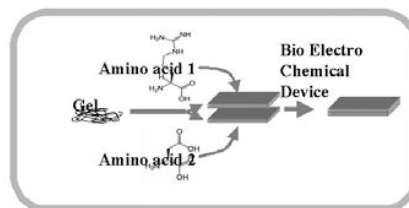
[2] Yutaka Tsujiuchi, Keigo Furuya, Jun Matsumoto, Yukinobu Makino, Manabu Ito, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, "Layer by Layer Composite Film of Dimyristoyl-Phosphatidylcholine and Bacteriorhodopsin Fabricated by Multilayer Molecular Thin Film Method Using Fatty Acid and Lipid", *Thin Solid Films*, 518, 600-605, 2009

[3] Yutaka Tsujiuchi, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, "Visible absorption properties of retinoic acid controlled on hydrogenated amorphous silicon thin film" *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, No.2, pp.1211-1214, 2008

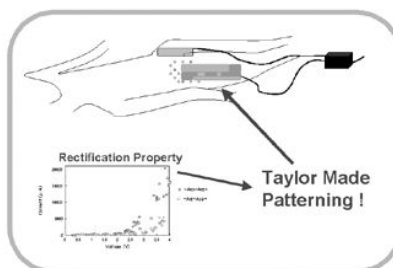
3-2. From artificial gel system to human body in a highly safe way.

We have been investigated in the problem how to design an artificial bio

molecular gel film for constructing a bio molecular device that has a highly



Bio Electro Chemical Device



Artificial Gel for Taylor Made Patterned Pad

controllable interfacial ion conductive property onto organisms. To provide an effective way to construct an artificial bio film that can be safely attached to a living body or an organism and can transport ion into them, recently, we have been designed a gel-gel interfacial ion conduction system using different two amino acid molecules as additives.

Firstly, glutamic acid(Glu), aspartic acid(Asp), glutamine(Gln), proline(Pro), and glycine(Gly) were used as additives to agarose gel. Gel-gel interfacial ion conduction was analyzed by voltage - current measurement. Several patterns, Glu-Gly, Glu-Gln, Glu-Pro, Asp-Gly, Asp-Gln, or Asp-Pro, of gel-gel interfacial ion conduction were compared.

Secondly, interfacial ion conductivity between acidic or basic gels containing amino acid. Aspartic acid(Asp) and arginine(Arg) were used as additives to agarose gel. Gel-gel interfacial ion conduction was analyzed by voltage -

current measurement. The direct current measurement of the case of (+)Asp-Arg(-) and the case of (-)Asp-Arg(+), resulted gel-gel interfacial ion conduction has a rectification property. Especially, current of the laminated gels patterned as (-)Asp-Arg(+) with thickness of 2 mm, showed 20 mA at the voltage 4.0 V.

Furthermore, photo-controllability of current by semiconductor film under gel systems was found.

Patent Application

Yutaka Tsujiuchi

"Solid Electrolyte and Electro Chemical Device"

(provisional title)

PCT/JP2011/052411 (2011-02-04)

JP2010-024100 (2010-02-05)

Related Publications

Yutaka Tsujiuchi,

"Creating a Photo-controlled Ion Conductive Rectification Element",

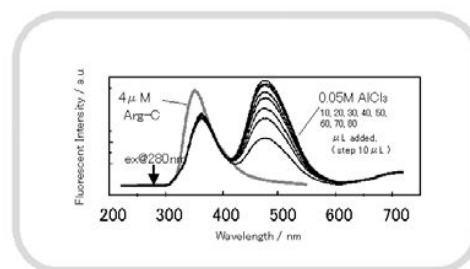
CONVERTECH & ePrint, 2012(in press)

3-3. From ultra violet light to visual light.

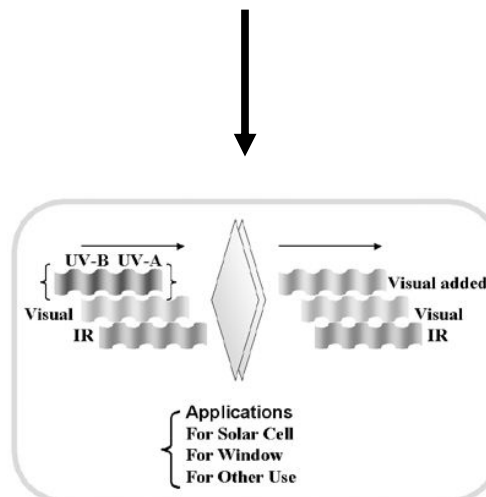
This study focuses on the application for a design of not only light transparency and also ultra light to visual light conversion using fluorescent materials. 4-hydroxycoumarin and 7-hydroxy-4-methylcoumarin are used as those of fluorescent materials. And arginine(Arg) was used to synthesize the conversion material.

The conversion properties of this method and the effect on power generation by solar cell were exhibited and demonstrated in detail, in a exhibition "Innovation Japan 2011" held in Tokyo during September 21 - 22.

Many advertising leaflet were sold out freely in three days. We were overwhelmed by the great stir we ourselves had caused.



UV Visual Light Conversion



UV Visual Light Conversion Material



In this year, in an exhibition hall of "Tokyo International Forum", "gel system and ultra violet-visible light conversion materials were demonstrated by poster presentations and sample presentations and oral presentation. Many visitors gave us lots of questions.

This technique was expanded to be applicable to various use in 2010 year, for

example, window, illumination, every use of whatever the conversion of ultra violet



In front of our exhibition space in an exhibition hall of “Tokyo International Forum”, many visitors gave us lots of questions.



Our exhibition space in an exhibition hall of “Tokyo International Forum”

light to visual light is effective, and so on. After exhibition, many researchers or R&D workers from various companies visited to our laboratory to discuss about this technique and material, and the effectiveness of this technique for applying onto their technological demands. The Nikkei Electronics Publishers came to our exhibition space and interviewed on our current research outcomes and published it in the article on Oct 17 in 2011 that concern about the up to date solar cell technologies.

Patent Application

Yutaka Tsujiuchi

“Highly Efficient UV Shield and Visual Light Enhanced Transparent Material”

(provisional title)

PCT/JP2011/66865(2011-07-25)

JP2010-166865(2010-07-26)

Related Publications

Yutaka Tsujiuchi,

“Enhanced lighting and enhanced photovoltaics by turquoise luminescent materials”,

ENERGY FORUM, Solar Building Skin, 67-71, 2011

Yutaka Tsujiuchi

“Una maggiore illuminazione e fotovoltaico impreziosito da materiali luminescenti”,
ENERGY FORUM, Involucri Solari, 67-71, 2011

Yutaka Tsujiuchi,

“Increasing PV Efficiency with Ultraviolet-Visible Light Conversion Materials”
CONVERTECH & ePrint, Aug, 118-121, 2011

Nikkei Electronics Oct 17, 55-57, 2011



4. R&D with Companies

All the research outcomes described above are now in the several course of r&d phases with more than twelve companies. Although detailed activities data are not be shown in this report, some companies have already established new techniques for producing new types of industrial material.

5. Relationship with International Societies and Companies

In this year, we were requested to participate in the international conference "Energy Forum" held in Italy, and represented our current research outcomes. Recently Europe countries decided that the nuclear power generation should be abandoned. Therefore the circumstances in the world tend to choose "clean energy" or "reproducible energy". Our research stands on the same mark and purpose. So we had very good opportunities in contact with r&d managers of companies and researchers from universities in Europe countries, such as Italy, Germany, France, Great Britain, Greek, Spain, Switzerland, and so on.

6. Relationship with Domestic Universities

In the field of biotechnology, agricultural sciences, and also in the field of semiconductor engineering and science, we could start with several universities in northern part of Tohoku district. So several research programs will be expected to make some achievements in near future.

7. Conclusions

5-1. We studied several functional organic / inorganic composite materials and systems.

5-2. Findings in our laboratory have high potential to be effective to design our targets written above.

5-3. We hope that our products are to be used in diversified applications and will contribute to one of the aids for building up of a highly recycling society.

多孔質コンクリートの循環型建設材料としての 応用に関する研究

徳重英信*・川上 洵**・Thomas A. Bier***

(第3研究グループ*・工学資源学研究科土木環境工学専攻**・フライベルグ大学***)

toku@gipc.akita-u.ac.jp

概要：多孔質コンクリートへの吸着性能の付与のための水分移動や物質吸着・分解機能の解明を実験およびシミュレーションによって行い、県内産天然ゼオライトを建設材料に有効に利用するために、吸着性能の解明とその評価、さらに耐久性の検討にも繋がる水分移動メカニズムを解明していく。これらの検討はドイツ・フライベルグ大学 Bier 教授との共同研究によっても行い、研究論文の発表につなげ、さらに県内企業との共同研究も行い、多孔質コンクリートの実用化を一層はかつていくこととなる。

キーワード： 天然ゼオライト、多孔質コンクリート、吸着、耐久性

実用性：

天然ゼオライトは秋田県内に多く産出されており、天然ゼオライトを骨材あるいは混和材として多孔質コンクリートに用いた場合の、コンクリート供試体および製品としての配合および製造方法についてはほぼ確立し、県内企業との協力によって特許出願も行っている。

また、フライベルグ大学の Bier 教授との共同研究も開始しており、特に水分移動メカニズムについて検討を行っているところである。

研究の背景（秋田県ニツ井産天然ゼオライト）



クリノプチロライト系、
塩基置換容量(C.E.C)：180meg/100g程度
推定埋蔵量：2600万ton

土壌改良、水質浄化、畜産用飼料添加剤、
農産用材料などへの利用

ゼオライト・・・数 μ mレベルの空隙を
多量に含む多孔質物質
(天然、人工および合成ゼオライト)

保水、陽イオン交換、触媒、吸着・・・

建設分野では、保水性舗装、調湿材料、
水質浄化材料などへの応用がある

天然ゼオライトは、国内外で主にクリ
ノプチロライト系、モルデナイト系、
およびこれらの混合系が産出される



配合と材料

ポーラスコンクリートの配合

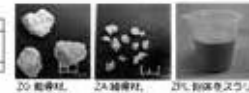
材料名	W/B (%)	砂 (%)	25mm 粗砂 (%)	単位量 (kg/m ³)					SP (kg/m ³)	AE (kg/m ³)
				W	C	SP	ZK	ZS		
PC30-S-E	30	0	0	92	332	0	0	1040	0	0.07
PC30-S-E		0	0	91	331	0	0	1040	0	0.07
PC30-S-E		0	30	92	332	75	0	1040	7.3	0.81
PC30-S-E		0	30	92	332	75	1000	1040	7.3	0.81
PC44-S-E	44	0	0	117	364	0	0	890	0	0.08
PC44-S-E		0	0	117	364	0	1000	9	0.08	
PC44-S-E		0	30	122	369	85	0	890	8.4	0.70
PC44-S-E		0	30	122	369	85	1000	9	8.4	0.70

モルタルの配合

材料名	W/B (%)	25mm 粗砂 (%)	単位量 (kg/m ³)					SP (kg/m ³)	AE (kg/m ³)
			W	C	SP	ZK	ZS		
CM10	10	0	219	664	0	0	1040	0	0.07
CM15	15	0	261	564	0	0	1040	0	0.07
CM20	20	0	294	465	0	0	1040	0	0.07

使用骨材・調整材

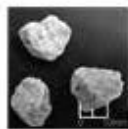
骨材名	規格	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゼオライト	20mm	100	100	100	100	100	100	100	100



ポーラスコンクリートへの利用（植栽基盤）

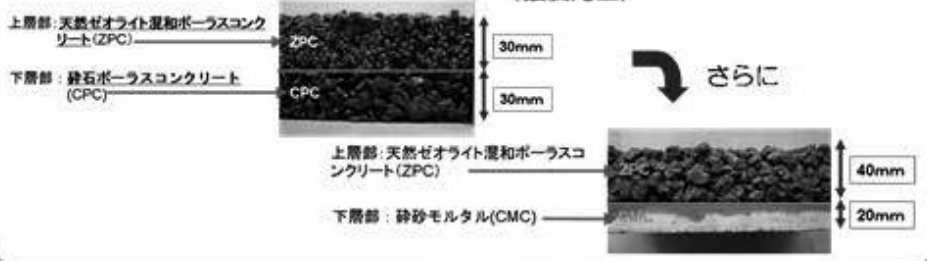
天然ゼオライト：保水、陽イオン交換、吸着

ポーラスコンクリート：多孔質 → 吸音、透水、緑化など



地産地消
天然資源の有効利用
環境保全型建設材料の開発

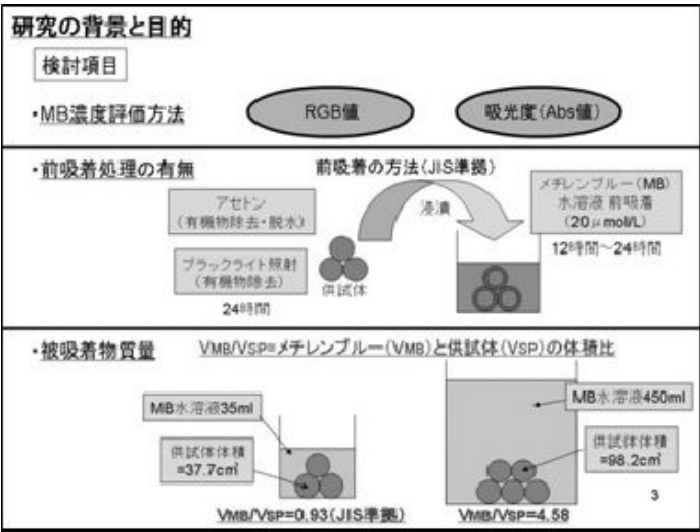
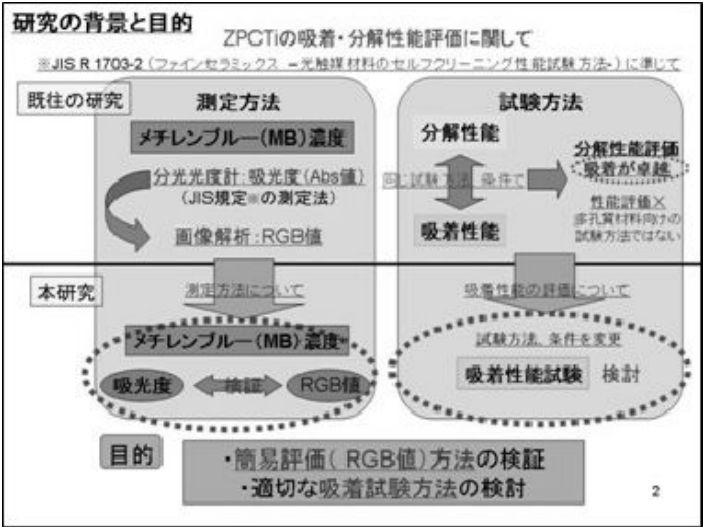
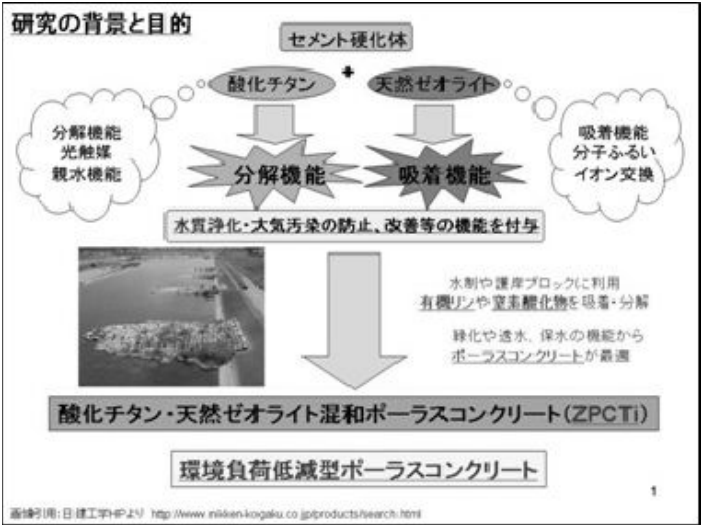
プレキャスト緑化ブロックへの応用
(強度向上)



- ・特願 2009-184062:ポーラスコンクリート及びその製造方法(徳重英信, 川上洵, 鈴木弘実, 福田明, 山崎兵治)
- ・特開 2011-037646 (特願 2009-184062) :ポーラスコンクリート及びその製造方法(徳重英信, 川上洵, 鈴木弘実, 福田明, 山崎兵治)

新規展開として・・・

- ・ゼオライトを骨材および混和材として用いた多孔質コンクリートの吸着材料への利用実用化を進める上で・・・
- ・植栽平板ブロックとしての曲げ強度を改良済み
- ・耐久性能の確認 (耐凍害性能、耐酸性能)



実験概要

使用材料

セメント

普通ポルトランドセメント:C(密度3.15g/cm³)

骨材

岩手県米里産砕石:CG
(密度2.83g/cm³,粒径5~15mm)

秋田県ニツ井産天然ゼオライト粗骨材:ZG
(密度1.90g/cm³,粒径5~15mm)

混和材

天然ゼオライト粉末:ZP(密度2.22g/cm³,粒径~0.08mm)

アナターゼ型酸化チタン粉末:TiO₂
(密度3.90g/cm³,粒径21nm)

混和剤

ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤(SP)



ZG
CG
ZPL
TiO₂

実験概要

供試体の配合

供試体名	骨材種類	酸化チタン 混和率 t/b(%)	ゼオライト 粉末 混和率 zp/b(%)	W/B(%)	p/a(%)
ZG-t0-z0	ZG 5-15mm	0	0	28.0	30.0
ZG-t0-z15			15		
ZG-t0-z30			30		
ZG-t15-z0			0		
ZG-t15-z15	CG 5-15mm	15	15		
CG-t0-z0			0		
CG-t0-z15			15		
CG-t0-z30			30		
CG-t15-z0		15	0		
CG-t15-z15			15		

ZG:ゼオライト骨材
CG:砕石骨材
ZP:ゼオライト粉末
TiO₂:酸化チタン

zp/b:ゼオライト粉末の容積混和率
t/b:酸化チタンの容積混和率
W/B:水結合材比
p/a:骨材と結合材の絶対容積比

材齢28日


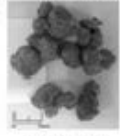
実験概要

評価方法

供試体がメチレンブルー水溶液(MB)をどれだけ吸着したか「MB濃度」と「吸着速度」で評価

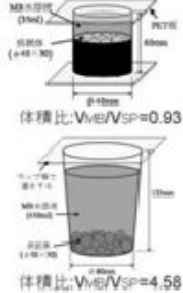
供試体はポーラスコンクリートの構成要素での吸着性能を測るためにセメントペーストを被覆した骨材単位に分けた粒状体※としたものを用いた

※供試体形状(粒状体)



TiO₂無混和
TiO₂混和

実験装置



MB水溶液 (35mL)
供試体 (φ40×30)
体積比:V_水/V_{SP}=0.93

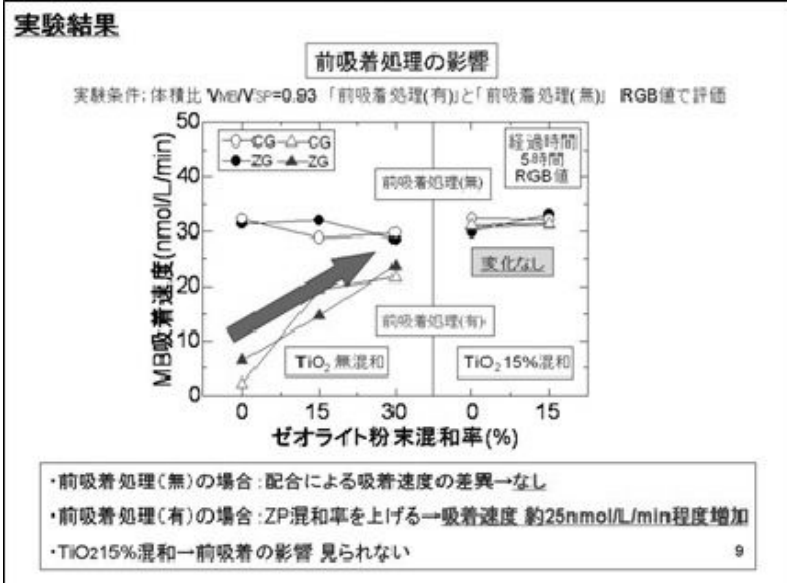
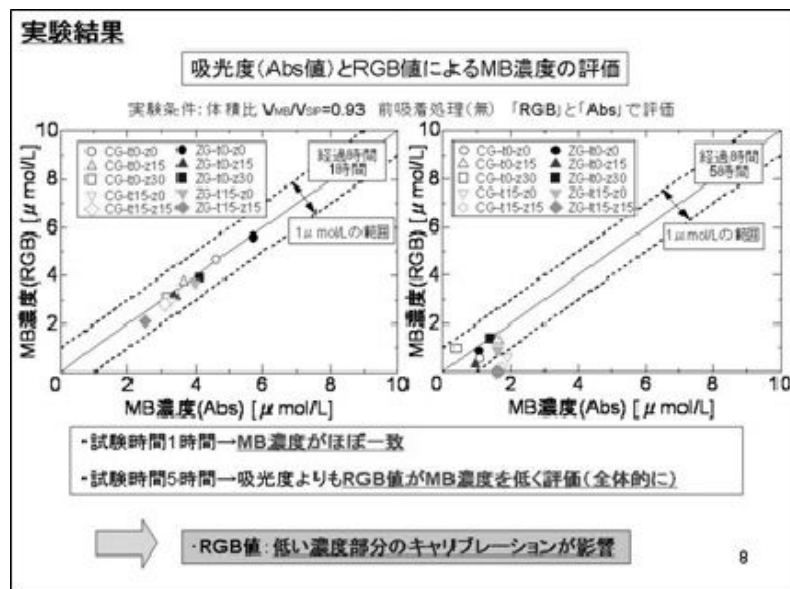
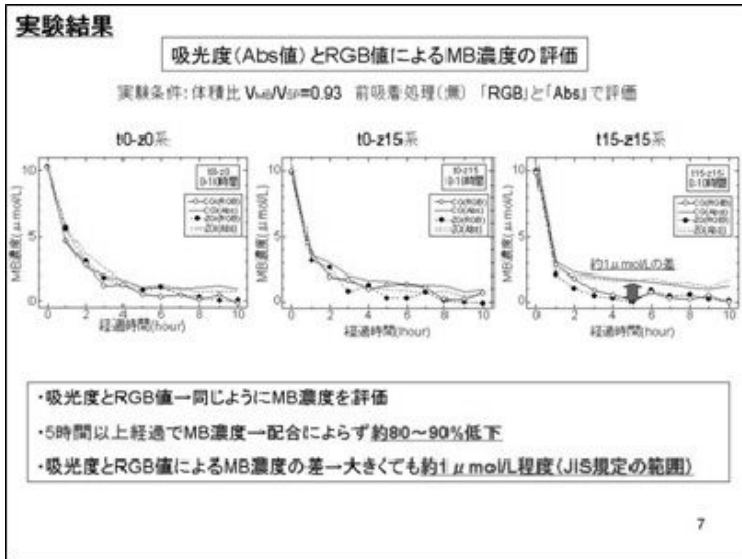
実験装置に濃度10μmol/LのMB水溶液の中に入れ、実験開始

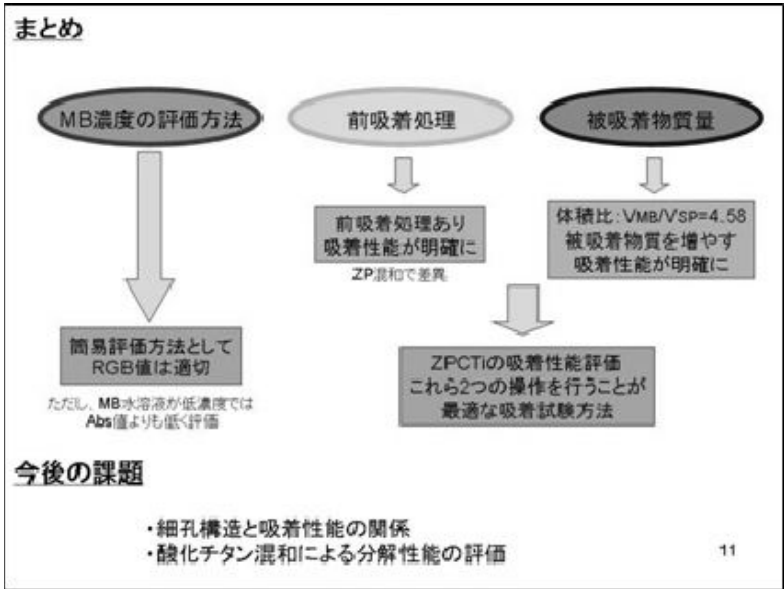
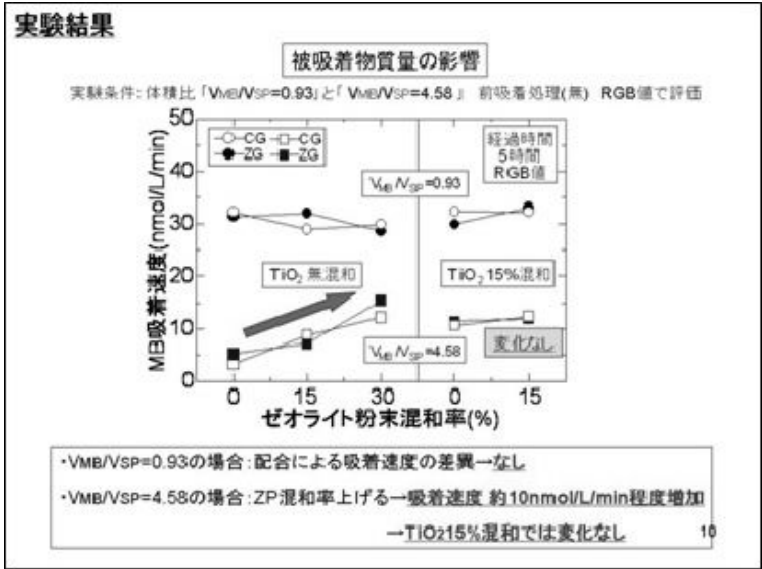
水溶液部分を取り出し、MB水溶液の濃度(吸光度(Abs値)とRGB値)を測定

1時間ごとに10回測定(10時間)

水溶液を実験装置に戻し、引き続き吸着させる

実験手順





硫黄処理による重金属吸着材の調製と評価

和 嶋 隆 昌

(第 21 研究グループ)

wajima@gipc.akita-u.ac.jp

概要：有機系産業廃棄物に硫黄処理を施すことで、レアメタルを含む重金属類を排水中から効率的に回収可能な吸着材の調製を検討する。今年度は製紙業界で発生する産業廃棄物である製紙スラッジを原料として重金属吸着材の調製を試みた。

キーワード：製紙スラッジ、硫黄処理、重金属除去、回収

実用性：

本研究は、平成 23 年度平成 23 年度環境研究総合推進費補助金（課題名：硫化処理した廃棄物系バイオマスをういためつき廃液からの高選択的レアメタル分離回収技術の開発）にされている。炭化が可能な有機系産業廃棄物やバイオマス廃棄物に適用が可能であり、廃棄物の有効利用につながる。また、得られた吸着材による廃水処理はもとより、レアメタル等の希少金属回収にも利用可能であり新たなレアメタル回収システムの構築が期待できる。

1. 緒言

環境中の重金属は、人に健康被害を及ぼす汚染物質であり、重金属に関する環境汚染が国内外で深刻な問題となっている。そのため、近年、重金属に対する規制は厳しくなっている。重金属の除去方法としては、水酸化物法、イオン交換樹脂法、膜分離法などが挙げられるが、大量な廃水の処理にはいずれも高コストな方法であり、低コストで重金属処理を行う方法が望まれている。重金属除去法の中で吸着法が期待されているが、吸着材のコストが問題となっている。我々は、石炭に硫黄添加処理を施した硫黄添加炭による重金属イオンの吸着について検討し、硫黄添加炭が市販の活性炭より、亜鉛、鉛などの重金属イオンに対し大きな吸着能・保持能を持つことを明らかにしてきた。この硫黄処理を用いて廃棄物から重金属吸着材を作成することで資源の有効利用を可能とする重金属処理プロセスが期待できる。

そこで、産業廃棄物である製紙スラッジを原料とした重金属吸着材の作成を試みた。製紙スラッジは、古紙の再生過程において排出され、セルロースなどの有機物質、添加剤などの無機物質を主成分としている。現在、製紙スラッジは焼却され、埋め立て処分されているが最終処分場の確保が困難になりつつあることやパルプ製造業や製紙業が資源有効利用促進法により、特定省資源業種に指定され、再利用の強化が求められていることもあり、製紙スラッジの有効利用が望まれている。

これらのことをふまえて、本研究では、紙のリサイクルにおいて排出される産業廃棄物である製紙スラッジを原料として、硫黄処理による重金属吸着材の作成を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験では、佐賀県の製紙工場より排出された製紙スラッジを用いた。実験には、製紙スラッジを乾燥器で乾燥させ、乳鉢で粉碎する工程を数回繰り返した後に、篩にかけ、500 μm 以下に分級した試料を用いた。強熱減量から試料の組成は、有機成分が約 45 %、無機成分が 55 %、水分が 5 % からなると推察される。

2.2 吸着材の調製

本研究は、以下のような実験手順で行った (Fig. 1)。

2.2.1 前処理

10 g の製紙スラッジ (PS) を 5 mol/L に調整した HCl 溶液 100 mL に入れ 24 h 攪拌し、ろ過・乾燥させて Calcite などの無機成分を洗浄した試料 (PS-W) を調製した。

2.2.2 硫黄添加処理

10 g の PS-W を 1 mol/L K_2S 溶液 100 mL に入れ 24h 攪拌し、ろ過・乾燥させ硫黄を充填した試料 (PS-WS) を調製した。

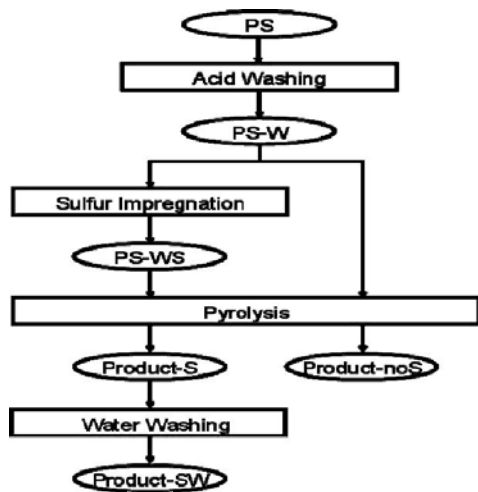


Fig. 1 Flow chart of our experiment.

2.2.3 還元処理

還元処理は以下のように行った。PS-WS をセラミックボードに入れ、内径 0.45 mm、長さ 1 m の透明石英管内に設置した。その後、管内に N_2 ガスを 1.0 L/min で 30 min 流すことで管内を窒素雰囲気置換した。 N_2 ガスを 1.0 L/min で流したまま昇温時間を約 1 h、設定温度を 100~1000 $^{\circ}C$ 、保持時間を 1 h に設定した管状炉で加熱処理を行った。加熱後、室温まで自然放冷し、還元処理した試料 (Product-S) を調製した。また、硫黄添加の影響を明確にするため、PS-W に対して同様の還元処理を行った試料 (Product-noS) を調製し、比較を行った。

2.2.4 水洗い

1 g の Product-S を 350 mL の蒸留水に添加後、攪拌し、吸引ろ過を行い、乾燥させ最終の試料を調製した (Product-SW)。

2.3 重金属イオン吸着実験

$Pb(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ により、10 mmol/L に調製した水溶液を用いて吸着実験を行った。各試料 0.1 g と各重金属水溶液 10 mL を 50 mL の遠沈管に加え、振盪器にて 24 h 振盪した。その後、遠心分離を行い、上澄

み溶液中の重金属濃度を測定し、重金属除去率を算出した。除去率の計算式は以下に示す。

$$R = (M_0 - M_e) / M_0 \times 100$$

R : 重金属除去率 (%)

M_0 : 重金属初期濃度 (mg/L)

M_e : 吸着実験後の重金属濃度 (mg/L)

なお、すべての実験による pH 変化は小さく除去に大きく影響を与えない範囲であった。

2.4 分析方法

各試料の鉱物相の同定を粉末 X 線回折装置 (XRD) (Ultima IV, Rigaku)、化学組成を蛍光 X 線分析装置 (XRF) (Primini, Rigaku)、炭素含有量と硫黄含有量を有機微量元素分析装置 (CHNS/O) (2400 II, PerkinElmer)、官能基の同定をフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) (Nicolet iS5, Hitachi High-Technologies Corporation) 用いて分析をした。溶液中の各重金属濃度は ICP 発光分析装置 (SPS 5510, SII Nanotechnology Inc) を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 処理による物性変化と重金属吸着能

作成工程における各試料の鉱物組成と化学組成を Fig. 2, Table 1 に示す。PS は炭素含有量が 15 % あるが無機物のピークが大きく有機物のピークは同定できなかった。炭素含有量は還元処理を施す前は、15-18% とほぼ同じ含有量であったが、還元処理を施すことで約半分の 8.3% となり、その後の処理では変わらなかった。このことより、一連の処理により PS 中の約半分の炭素成分が吸着材の炭素成分として残ることがわかった。無機成分の変化に着目すると、PS は Calcite ($CaCO_3$)、Kaolinite ($Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$)、Talc ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$) からなり、主に Ca, Si, Al を含んでいるが、PS を HCl により洗浄した PS-W は Calcite のピークが消失し、Ca の含有量が 1 桁に減少した。HCl により Calcite が溶解し、減少したと考えられる。また、HCl 処理の影響で Cl 含有量も増加した。

Table 1 Chemical compositions of samples (wt. %).

Sample	C	Ash									
		Ca	Si	Al	Cl	K	S	Mg	Ti	Fe	P
PS	15.0	59.2	16.4	16.8	0.2	0.2	0.4	4.7	N.D.	1.8	0.2
PS-W	18.0	4.9	44.4	27.8	8.5	0.2	0.5	10.3	1.8	1.4	N.D.
PS-WS	15.6	3.3	34.6	23.5	0.8	9.1	17.3	8.9	1.3	1.2	N.D.
Product-S800	8.3	3.7	41.4	28.4	0.2	10.5	3.2	9.6	1.5	1.3	0.1
Product-WS800	9.9	3.9	41.7	28.5	0.4	10.2	4	9.9	N.D.	1.3	N.D.
Product-noS800	6.2	4.4	47.8	33.1	0.2	0.2	0.2	11.1	1.6	1.3	0.1

* Not determined.

その後、PS-Wを K_2S により処理したPS-WSでは、PS-Wとほぼ同じピークが確認されたが、 K_2S による処理によりSの含有量が増加しており、Sulfur (S)のピークが新たに確認された。このことから、 K_2S 処理により、硫黄成分が十分に含浸されていると考えられる。800℃で還元処理したProduct-S800では、Sulfurのピークが消失し、新たにわずかなgypsum ($CaSO_4$)のピークが確認された。また、PS-WSのS含有量が17.3 wt%だったのに対し、Product-S800のS含有量は3.2 wt%と減少していた。水洗いしたProduct-SW800は鉱物組成、化学組成ともにProduct-S800と変化は見られなかった。これらのことから、一連の処理により炭素成分からなる硫黄を含む材料を作成できることがわかった。なお、硫黄処理を行わずPS-Wを還元処理して得られたProduct-noS800は、還元前のPS-Wとほぼ同様の化学組成を示し、鉱物組成はTalcのピークのみ確認された。

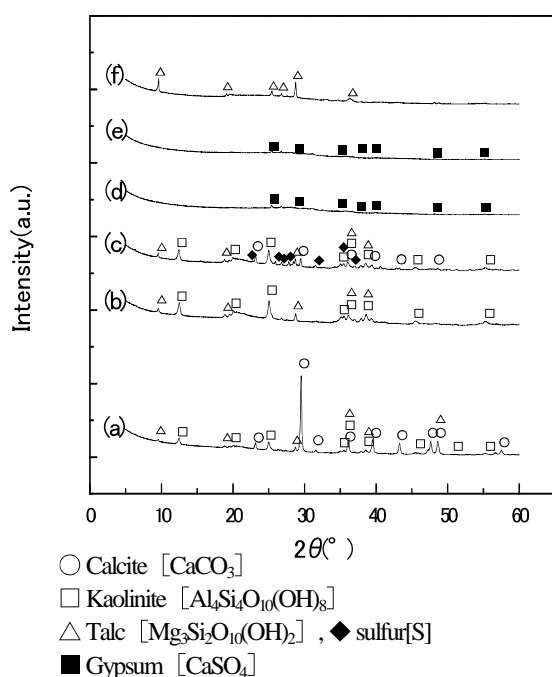


Fig. 2 XRD patterns of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS, (d) Product-S800, (e) Product-SW800 and (f) Product-noS800.

作成過程における試料のFT-IRスペクトルをFig. 3に示す。PSのスペクトルにはCalciteのピークが見られたが、PS-Wではそのピークは消失している。このことから、HCl処理によりCalciteが除去されている事がわかる。さらに硫黄処理を施したPS-WSには K_2S のピークが確認され、このことから K_2S が含まれていることが確認された。

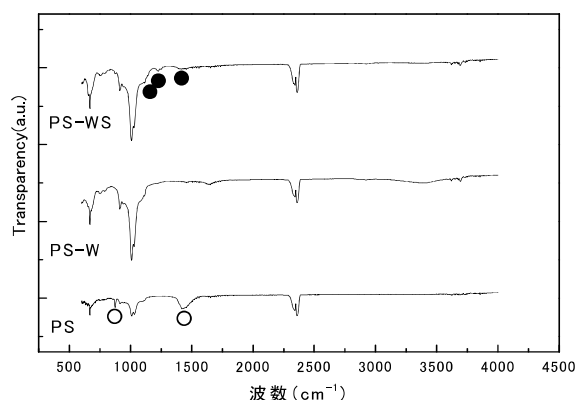


Fig. 3 FT-IR spectra of PS, PS-W and PS-WS.

原料のPSと得られたProduct-S800とProduct-noS800の写真をFig. 4に示す。Product-S800, Product-noS800どちらも原料のPSの有機成分が炭化し、炭素材料となっている様子がわかる。これらの結果から、一連の手順で炭素材料に硫黄を含有した吸着材が作成できたと考えられる。

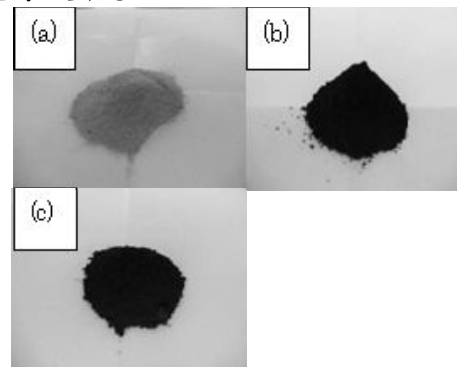


Fig. 4 Photos of (a) PS, (b) Product-S and (c) Product-noS.

Pb^{2+} , Ni^{2+} 吸着実験の結果をFig. 5に示す。未処理のPSの除去率は Pb^{2+} : 36.7%, Ni^{2+} : 28.2%であったが、塩酸処理したPS-Wの除去率は Pb^{2+} : 1.3%, Ni^{2+} : 0.2%とどちらも除去率が低かった。これよりPSの重金属に対する除去能はCalciteに起因するものと推察される。次に、硫黄を含浸したPS-WSでは、 Pb^{2+} : 81.3%, Ni^{2+} : 53.3%と高い除去率を示した。これは含浸した K_2S との反応によるものと考えられる。硫黄処理を施し還元処理したProduct-S800では、 Pb^{2+} : 38.2%, Ni^{2+} : 20.0%であり、水洗いをしたProduct-SWの除去率は、 Pb^{2+} : 28.4%, Ni^{2+} : 11.4%となった。なお、硫黄処理を施さず還元処理したProduct-noS800の重金属除去率は、 Pb^{2+} : 16.8%, Ni^{2+} : 4.7%であり、Product-SWの除去率に比べ、約10%除去率が低いことがわかった。これにより、硫黄処理を施すことで重金属除去能が付加されることがわかった。

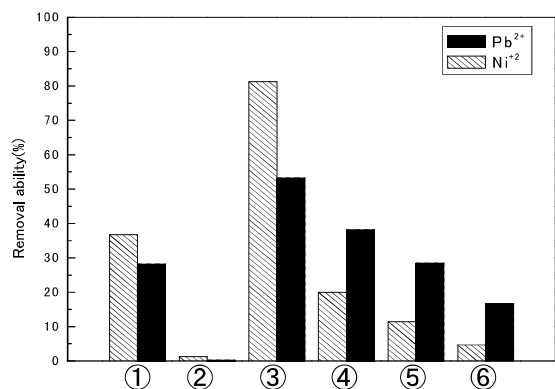


Fig. 5 Removal ability of ① PS, ② PS-W, ③ PS-WS, ④ Product-S800, ⑤ Product-SW800 and ⑥ Product-noS800.

3.2 還元処理温度による物性変化と重金属吸着能

各処理温度で還元処理した Product-SW の鉱物組成変化を Fig. 6 示す。還元処理温度 100 °C では PS-WS と同じ Calcite, Kaolinite, Talc, Sulfur のピークが確認された。200~400 °C の鉱物組成は Sulfur のピークが消失し、Calcite, Kaolinite, Talc のピークが確認された。500 °C から Kaolinite のピークが消失し、Gypsum (CaSO₄) のピークが確認された。600 °C では Calcite のピークが消失した。800 °C からは Talc のピークが消失し、Gypsum のピークだけが残った。また、900 °C からは Gypsum のピークが消え、新たに Calcium silicate (CaSiO₃) のピークが確認された。

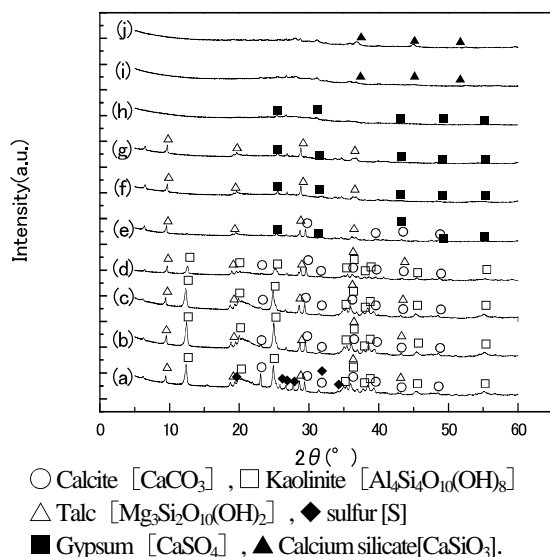


Fig. 6 XRD patterns of (a) Product-SW100 (b) Product-SW200, (c) Product-SW300 (d) Product-SW400, (e) Product-SW500 (f) Product-SW600, (g) Product-SW700 (h) Product-SW800, (i) Product-SW900, and (j) Product-SW1000.

各処理温度で還元処理した Product-SW の重金属吸着能を Fig. 7 に示す。Product-SW の重金属吸着能は、100 °C で Pb²⁺ : 20.0 %, Ni²⁺ : 40.9 % であり、処理温度

が上昇するに連れて除去率も上昇していき 400 °C で Pb²⁺ : 71.7 % と Ni²⁺ : 66.6 % どちらも高い除去率を示した。しかしながら、処理温度が 400 °C からは、処理温度が上昇するに連れ重金属吸着率は減少した。

Product-SW の重金属除去率の最大値は処理温度が 400 °C の時であり、900 °C 以上になるとどちらの除去率も 10 % 付近になり、最大値に比べて重金属除去率が約 60 % 減少した。

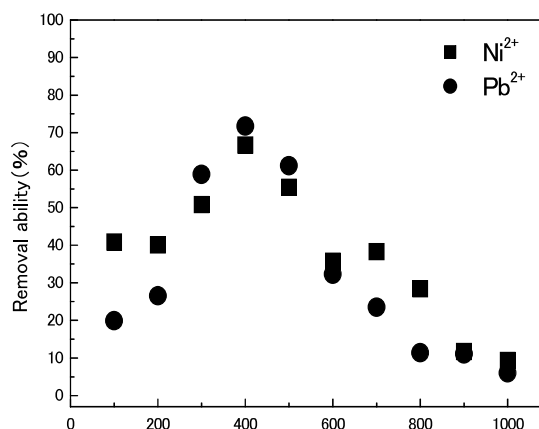


Fig. 7 Removal abilities of Product-SW100~1000 for Pb²⁺ and Ni²⁺.

各温度処理で得られた Product-SW の炭素含有量と硫黄含有量の比を Fig. 8 に示す。炭素に対する硫黄の含有量は PS-WS では 0.39 となり、温度が上昇するに連れ減少していき 400 °C では 0.05 まで減少した。400 °C 以上では、すべて 0.1 以下となった。重金属吸着実験より、還元温度 400 °C で調製された Product-SW400 が最も高い除去率を示したが、硫黄含有量は 400 °C では低い値を示した。これにより、重金属除去率は、硫黄含有量によらないと考えられる。

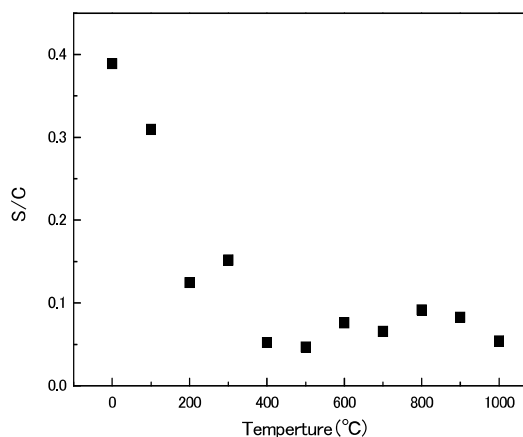
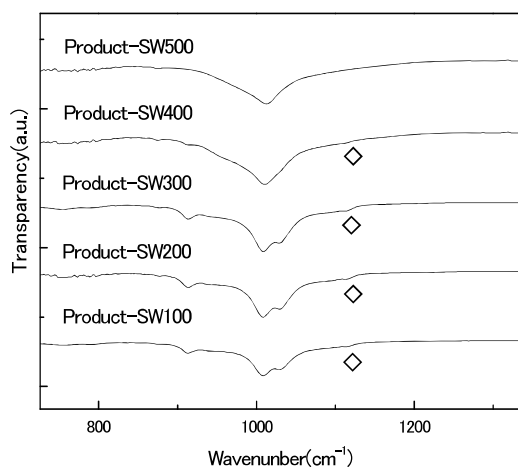


Fig. 8 S/C ratios of Product-SW100~1000.

各処理温度で得られた Product-SW の FT-IR スペクトルを Fig. 9 に示す。Product-SW100 から Product-SW400 のスペクトルでは、1105 cm⁻¹ 付近に S-SO-S に関するピークが確認された。しかし、Product-SW500 以上では確認されなかった。これより、Product-SW の重金属除去能には、この官能基に関係すると考えられる。ま

た、500℃以上では、これらの硫黄が Gypsum などの形態に変わるため重金属吸着能が減少していくと推察される。



◇S-SO-S (Near 1105 cm⁻¹)

Fig. 9 FT-IR spectra of Product-SW100～500.

4. 結言

本研究では、産業廃棄物である製紙スラッジに硫黄処理し、還元処理することで重金属吸着材の作成を試みた。その結果、今回の実験方法によって、製紙スラッジに対して K_2S 溶液を含浸させることで硫黄を添加することができ、さらに還元処理を施すことで炭素材料に硫黄が含まれる吸着材が作成できた。この吸着材に対して重金属吸着実験を行ったところ、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} に対して良好な除去能を示した。還元処理温度 400℃で処理した Product が最も高い重金属除去率 Pb^{2+} : 71.7%, Ni^{2+} : 66.6% 示した。重金属吸着能には、吸着材中の硫黄含有量でなく、官能基など硫黄の形態が最も影響を与えることがわかった。

これらの結果をふまえて、廃棄物から重金属吸着材を作成する新たな有効利用法が期待できる。

チアカリックス[6]アレーン類縁体が がん細胞の細胞周期進行に与える影響

杉山俊博・小泉幸央・山田 学
・張 沐新・近藤良彦・濱田文男

(第4研究グループ)

sugiyama@med.akita-u.ac.jp

概要：我々はこれまでに、チアカリックス[4]アレーンテトラスルホン酸-金属錯体が一部の白血病細胞株に対して選択的に細胞毒性を示し、*in vivo*においても抗腫瘍効果を示すことを明らかにしてきた。最近、チアカリックスアレーン類の新たな生物活性の探索過程において、チアカリックス[6]アレーンヘキサスルホン酸が白血病細胞株の細胞周期をG2/M期に停止し、増殖を抑制することを見出した。今回、チアカリックス[6]アレーンヘキサスルホン酸の類縁体が細胞周期の進行に与える影響を調べた。

キーワード：チアカリックスアレーン、細胞周期、抗がん剤

実用性：

チアカリックスアレーンは架橋部位に硫黄を有する環状オリゴマーで、空孔内に小分子や金属イオンを容易に包接する性質を有している。チアカリックス[6]アレーンヘキサスルホン酸はがん細胞の細胞周期をG2/M期で停止することから、本化合物を基盤とした新規抗がん剤開発への展開が期待される。

1. 背景

カリックスアレーンとはメチレン基によって架橋された *p*-アルキルフェノールの環状オリゴマーで、分子の空孔内に小分子や金属イオンを包接できることからホスト-ゲスト化学における主要な化合物である。架橋部位にスルフィド基を用いたチアカリックスアレーン（図1）は、遷移金属イオンとの複合体（錯体）形成能がカリックスアレーンと比べ飛躍的に向上し、さらには水酸基や *p* 位を誘導体化することにより選択的な金属イオンとの錯体形成が可能となることが報告されている。このような金属イオンとの錯体形成能を有するチアカリックスアレーンは、生体内において様々な重要な働きをしている金属イオンの機能をも調節することが可能であると考えられる。

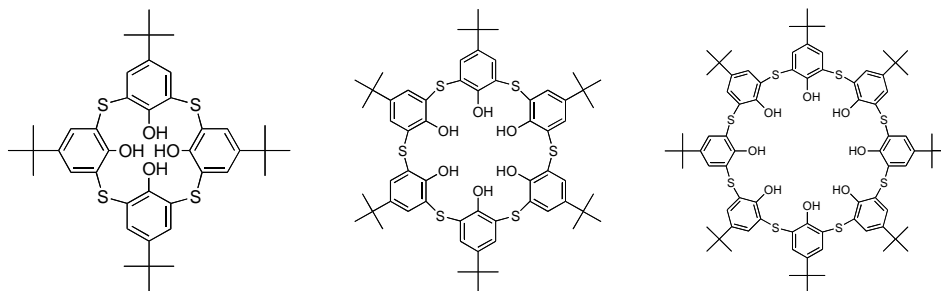


図1 *tert*-ブチルチアカリックス[n]アレーン
左から、 $n=4, 6, 8$

我々はチアカリックスアレーン類の生物活性を探索する過程において、これまでにチアカリックス[4]アレーンテトラスルホン酸 **[1]**（図2）のカドミウムイオン錯体が白血病細胞株の増殖抑制を引き起こすこと、さらにはマウスを用いた異種移植モデルにおいて抗腫瘍効果を示すことを明らかにしてきた。最近、チアカリックスアレーン類が有する生物活性の更なる検討を行なった結果、チアカリックス[6]アレーンヘキサスルホン酸 **[2]**（図2）がT細胞性白血病細胞株の細胞周期の進行をG2/M期で停止することを見出した。今回、チアカリックス[6]アレーンの誘導体5種、*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーン **[3]**、チアカリックス[6]アレーン **[4]**、チアカリックス[6]アレーンプロピル化体 **[5]**、チアカリックス[6]アレーンエチルエステル化体 **[6]**、チアカリックス[6]アレーンアセチル化体 **[7]**、を用いて細胞周期の進行に与える影響を調べたので、増殖抑制効果と合わせて報告する。

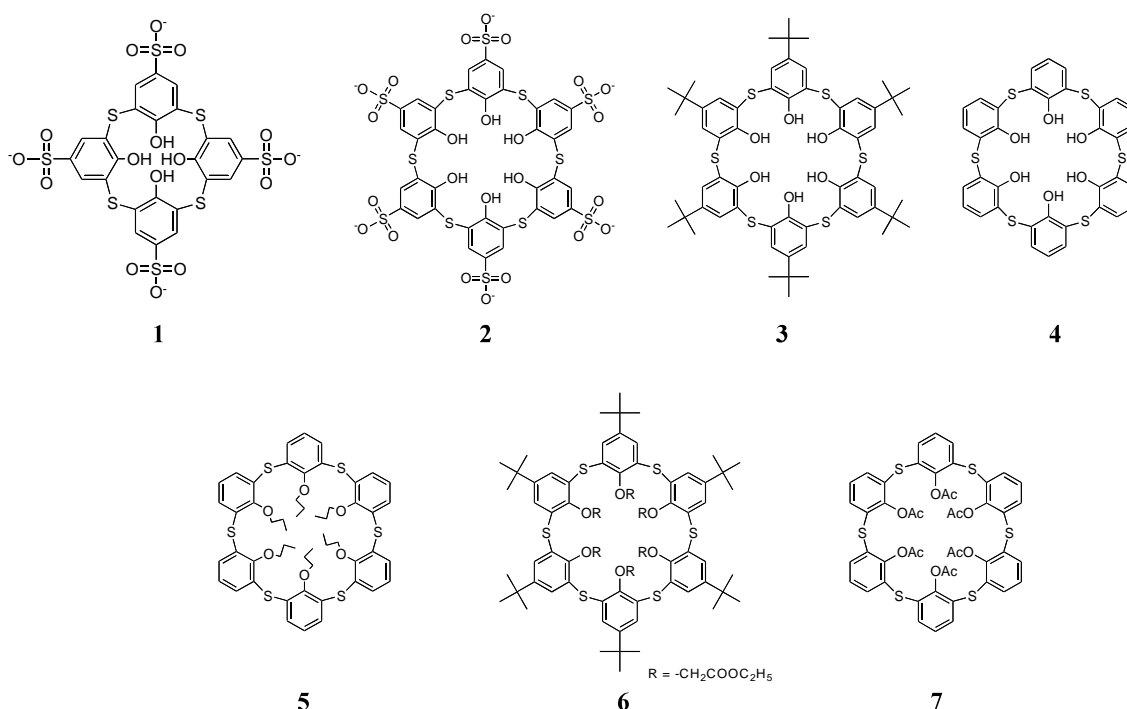


図2 チアカリックス[4]アレーンテトラスルホン酸 **[1]**、チアカリックス[6]アレーンヘキサスルホン酸 **[2]**、チアカリックス[6]アレーン誘導体 **[3-7]** の構造

2. 方法と結果

細胞周期の進行に対するチアカリックス[6]アレーンの誘導体の影響

[方法]

96 ウェルプレートに 1×10^5 cells の T細胞性急性白血病細胞株 Jurkat 細胞および被検試料 **2-7** を添加し、37°C、CO₂ インキュベーター内で培養する。20 時間後、培養上清を除去し、DNA 染色液（50 µg/ml ヨウ化プロピジウム、20 µg/ml RNase A、0.1% クエン酸ナトリウム、0.3% Nonidet P-40）を添加し、室温で2時間反応する。細胞に含まれる DNA 含量を Flow cytometer により測定し、細胞周期の分布の解析を行なう。

[結果]

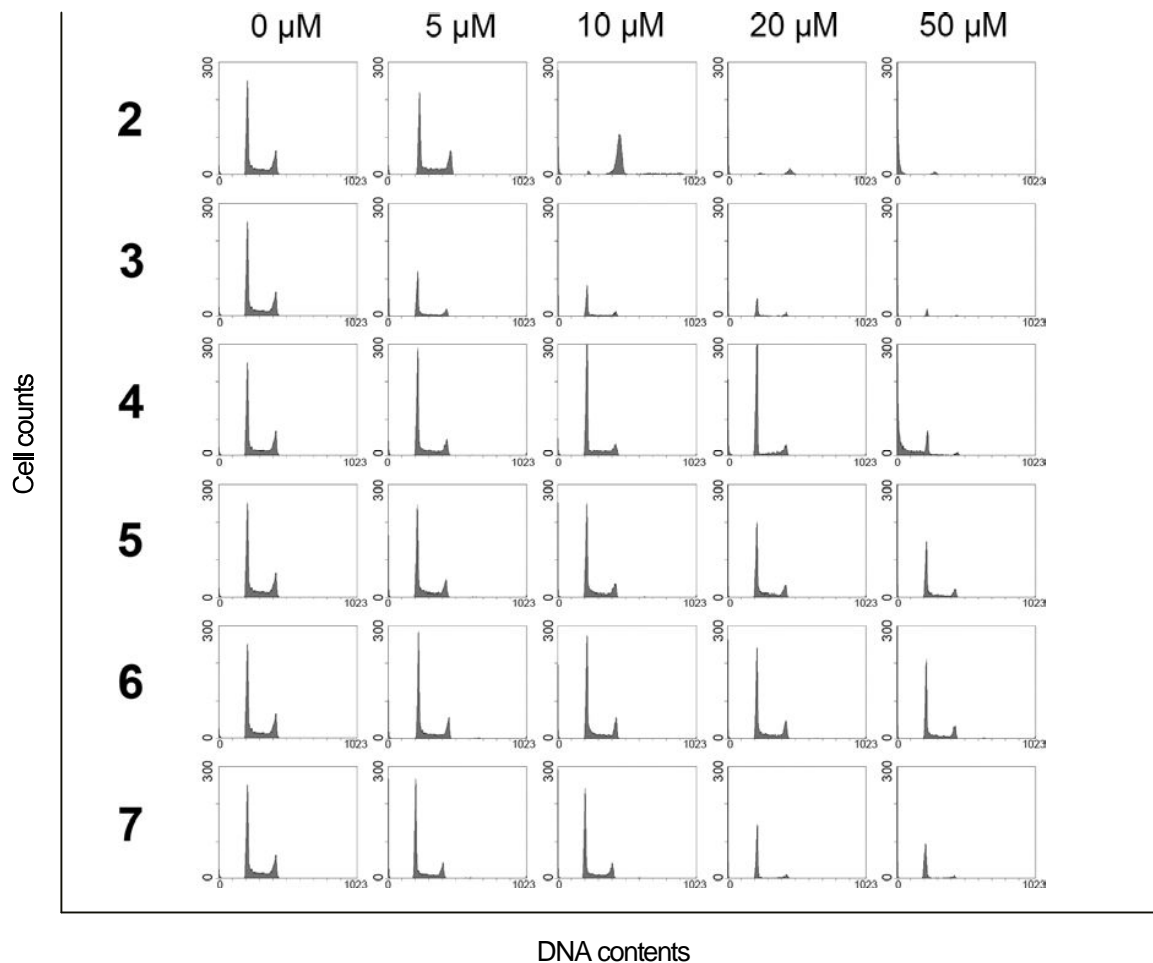


図3 Jurkat 細胞の細胞周期の進行に対するチアカリックス[6]アレーン誘導体の影響

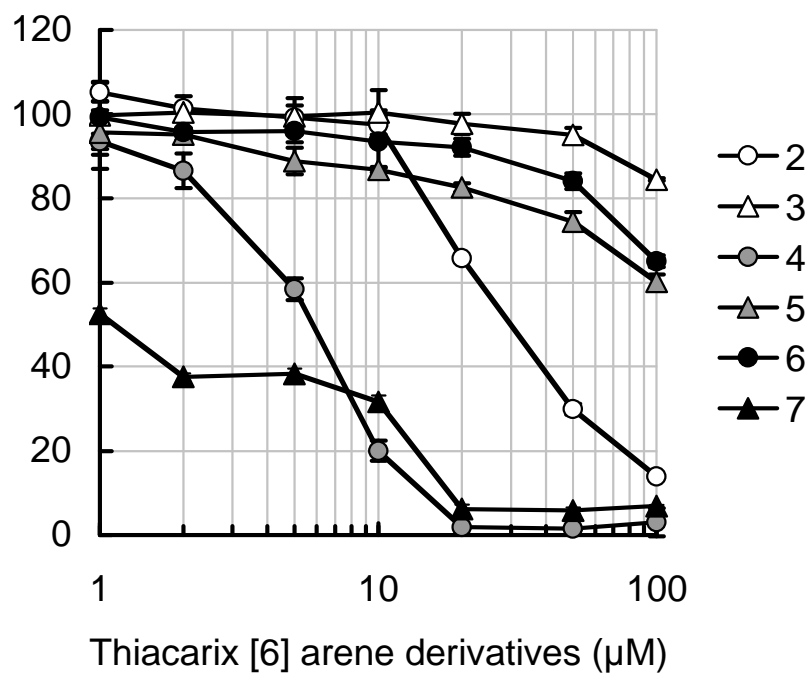
2 は Jurkat 細胞の細胞周期の進行を 20 μM の濃度で G2/M 期に停止した。2 のスルホ基が *tert*-ブチル基に置換した 3 は細胞周期の停止を示さなかった。3 の水酸基に酢酸エチルが付加した 6 にも細胞周期への影響は観察されなかった。*p* 位に置換基がない 4 は G2/M 期での停止を誘導しなかったのに対し、10-20 μM の濃度で弱い G1 期での停止を導いた。しかし、4 の水酸基がプロピル化した 5 や、アセチル化した 7 では G1 期停止は観察されなかった。これらの結果から、2 の G2/M 期停止誘導には *p* 位のスルホ基が必須であることがわかった。

チアカリックス[6]アレーンの誘導体による細胞増殖抑制効果

[方法]

96 ウェルプレートに 2×10^4 cells の Jurkat 細胞および被検試料 2-7 を添加し、37°C、CO₂ インキュベーター内で培養する。48 時間後、終濃度が 500 $\mu\text{g/ml}$ となるよう MTT を添加し、4 時間さらに反応する。反応終了後、細胞溶解液（40% ジメチルホルムアミド、2% 酢酸、20% SDS、0.03 M 塩酸）を添加し、室温で一晩攪拌する。マイクロプレートリーダーで 570 nm の吸光度を測定し、細胞の生存率を算出する。

〔結果〕



2の50%阻害濃度 (IC_{50}) は30 μM を示した。一方、4は5.8 μM 、7は1.1 μM の IC_{50} 値を示し、2より強い細胞増殖抑制活性が有することがわかった。3、5、6の IC_{50} 値は>100 μM だった。

3. 今後の展開

- ・ マウス異種移植モデルを用いて2の抗腫瘍効果を *in vivo* で調べる。
- ・ 2の細胞周期停止作用の作用機序の解明を進める。
- ・ 2の官能基である-OH基、-SO₃-基、または架橋部-S-の置換による効果を調べる。

セルビア国ボール鉱山地域の河川水中の重金属の特徴

石山大三*, 川原谷浩*, 佐藤比奈子**, Ljubisa Obradovic***, Branko Blagojević***,
Jelana Petrovic*** and Voika Gardic***

(*第4研究グループ, **地球資源学科, Mining & Metallurgy Institute Bor***)

ishiyama@galena.mine.akita-u.ac.jp

概要：本研究では、セルビア国ボール鉱山地域の鉱山および製錬所等から河川に排出される重金属の分布を理解するために、ボール冶金研究所の研究者と共同で調査を行い、同地域の河川での重金属分布を検討した。2011年8月に携帯用比色計を使い、Al, Cu, Fe²⁺, T-Fe, Mn, Siについて各調査地点で濃度を測定した。その結果、同地域の環境汚染は、主に鉱山露天掘りからの鉱山廃水と製錬所からの廃水により引き起こされていることが明らかになった。ボール鉱山地域から下流25kmの地点の河川においてもCu含有量が10ppmあり、ドナウ川の水質には強い影響を与えていないものの、遠方まで鉱山廃水の影響があることがわかった。

キーワード：鉱山廃水、河川水、重金属、水質浄化

実用性：

鉱山廃水が流入する河川水の重金属濃度は高く、河川水質に影響を与える。携帯用比色計による分析は、簡便で現地で迅速にデータが得られる。分析ポイントを調査の進捗に応じて臨機応変に変更することが可能になり、環境影響評価に際して、迅速に適切な影響評価を行うことができる。本研究で行った手法は、環境評価を行う上で、高度な分析機器がない発展途上国においてきわめて有効な方法である。

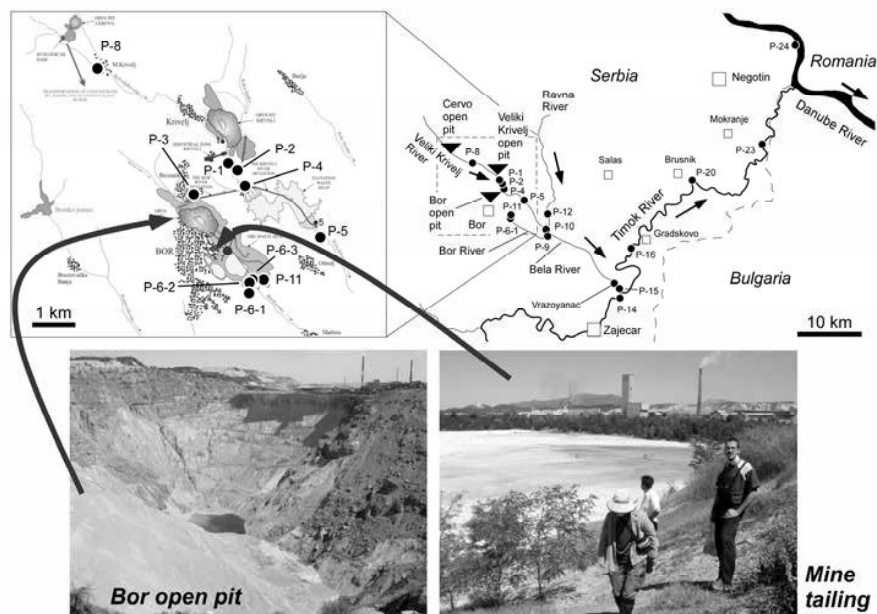


Fig. 1 Map showing the river system and sampling sites from the Bor mining area to the Danube.

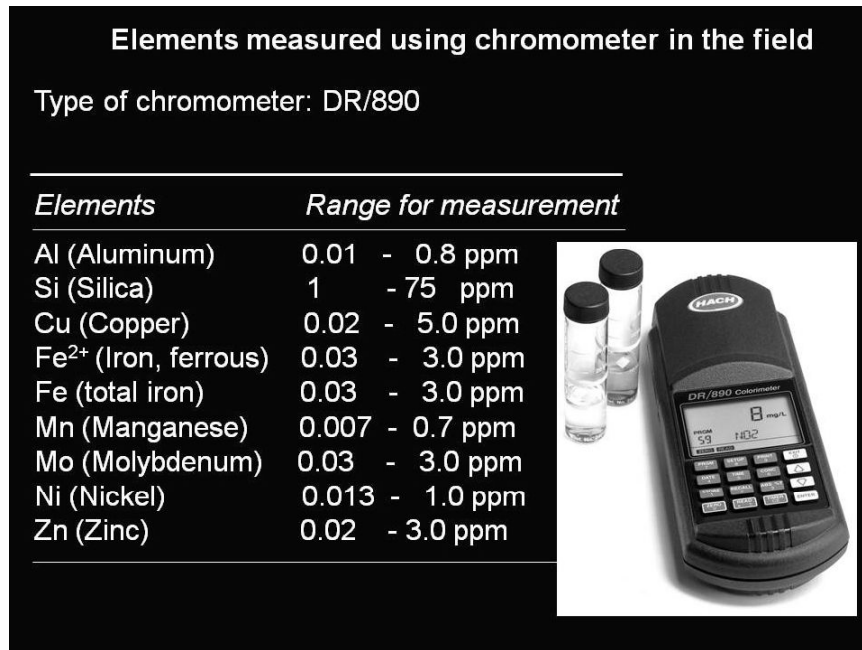


Fig. 2 Elements and detection limit of chemical analyses in the field

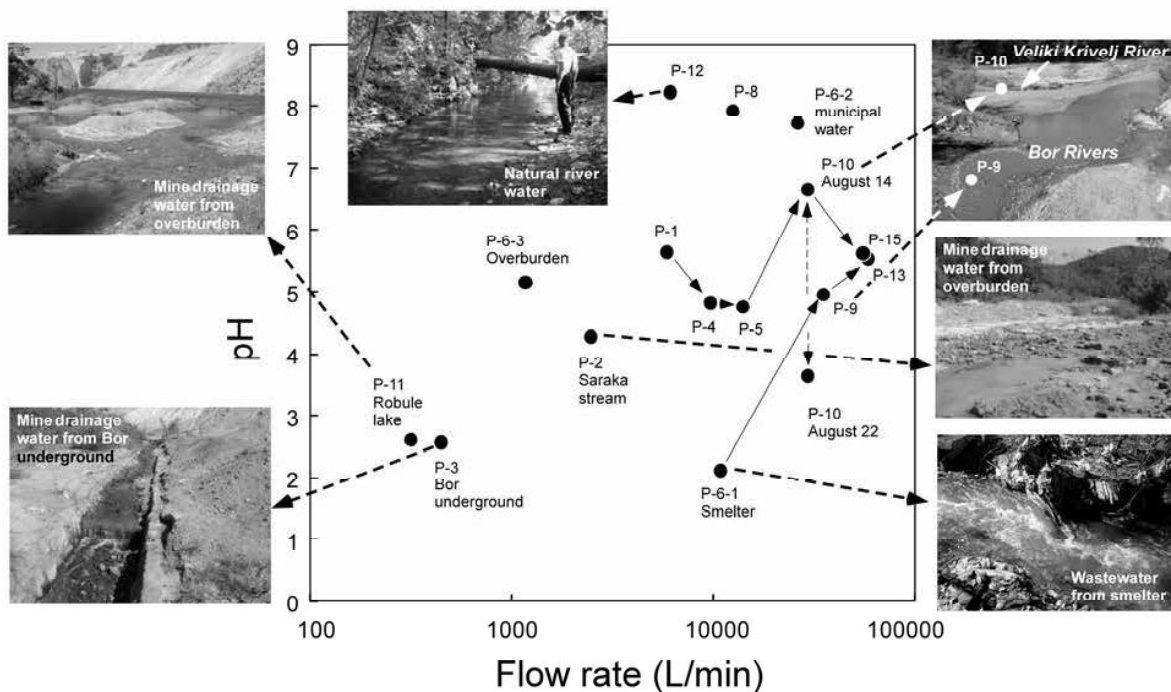


Fig. 3 Diagram showing relations between pH and flow rate of mine drainage water, wastewater and river water in the Bor mining area.

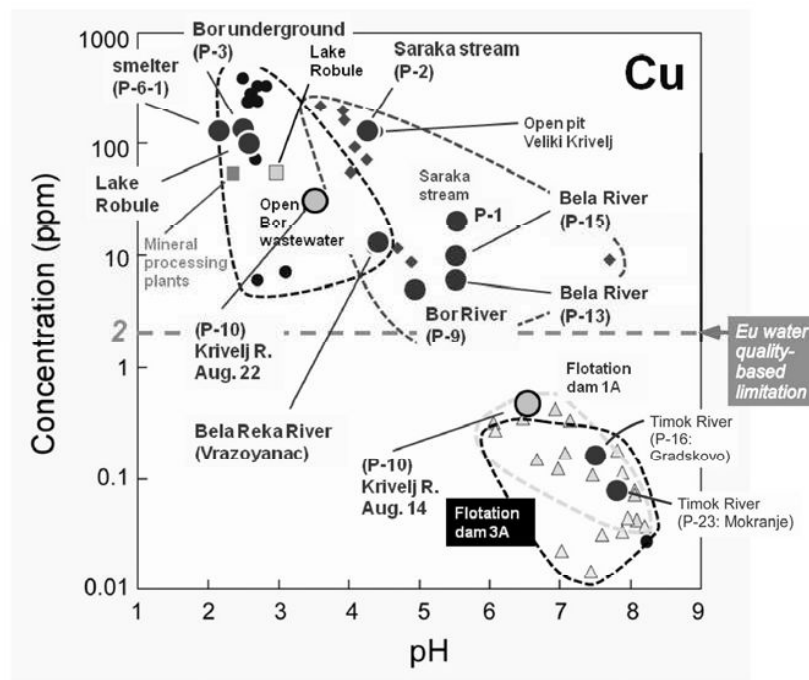


Fig. 4 Diagram showing relations between pH and copper content of mine drainage water, wastewater and river water in the Bor mining area. Small marks in Fig. 2-5 are data shown in the report of Workpackage 4.

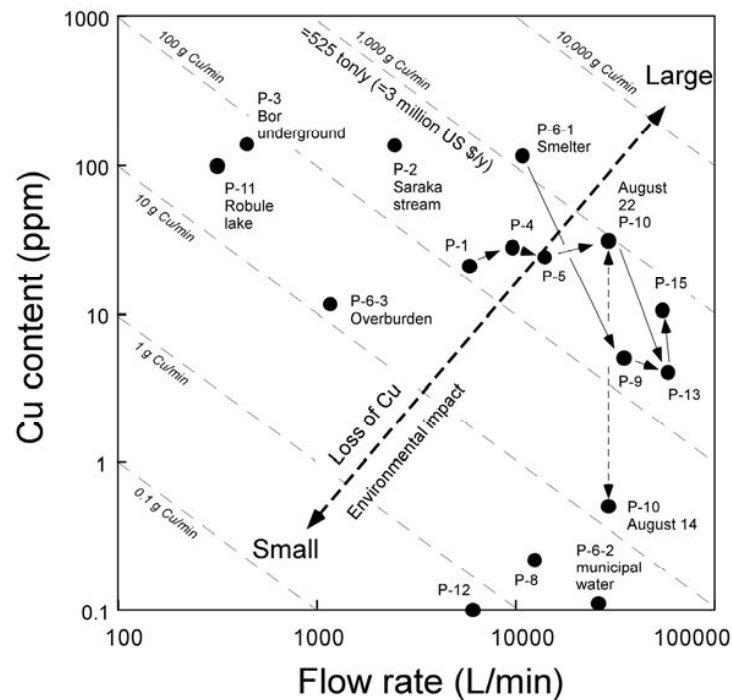


Fig. 5 Diagram showing relations between flow rate and copper content of mine drainage water, wastewater and river water in the Bor mining area.

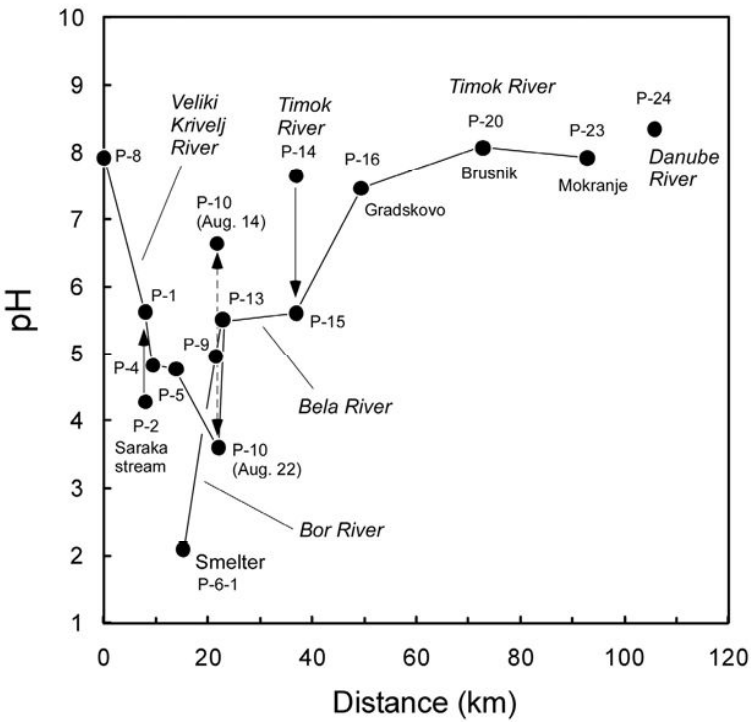


Fig. 6 Diagram showing variation of pH of river water from the Bor mining area to the Danube.

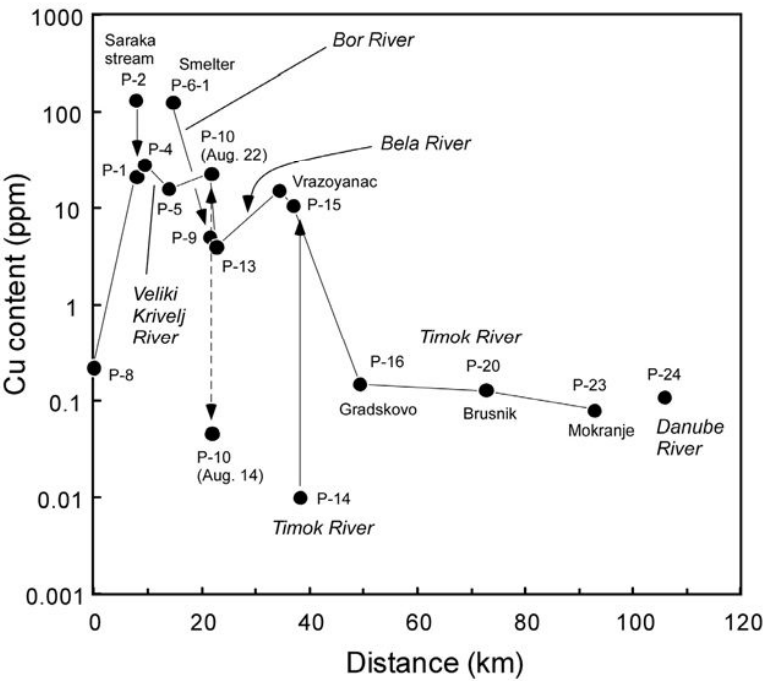


Fig. 7 Diagram showing variation of copper content in river water from the Bor mining area to the Danube.

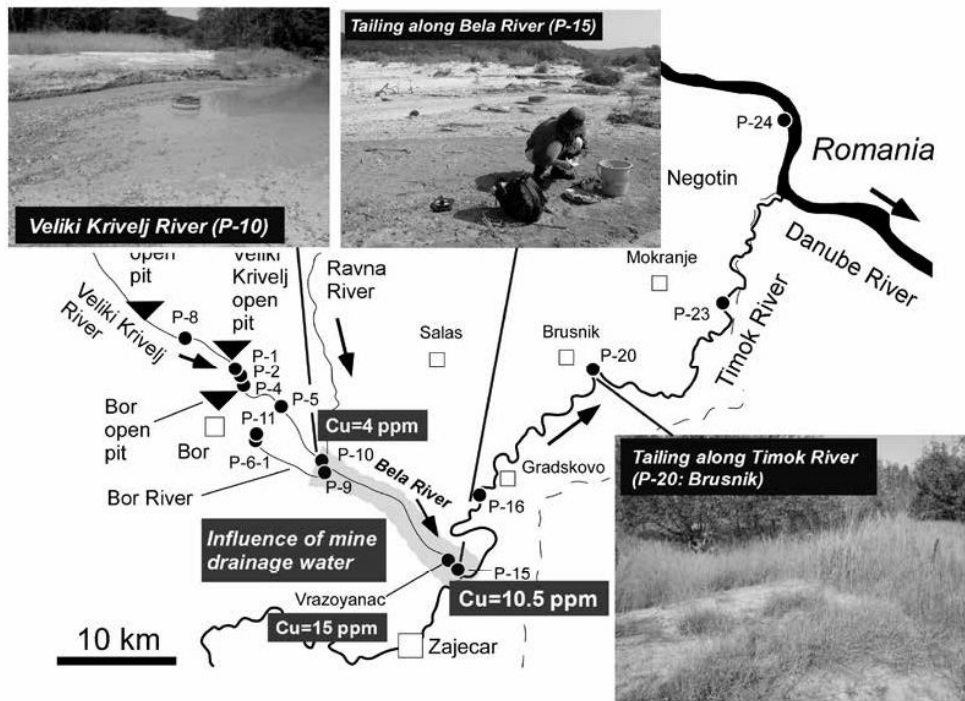


Fig. 8 Map showing mode of occurrence of mine tailings along the banks of Bela River and Timok River.

Summary

1. The copper content of river water in the lower reach of Timok River was lower than that of the water quality standard in August 2011, suggesting that the impact of mine drainage water from the Bor mining area on the environment is small and that the effect on quality of river water of the Danube was also small in August 2011. However, data on quality of water are not sufficient at present. Therefore, similar examinations are required for other seasons to confirm that the environmental impact of mine drainage water from the Bor mining area is small.
2. Variation of chemical composition of river water containing mine drainage water is large at some points in the Bor mining area. The variation is thought to be caused by the development plan for exploitation at the open pit. Systematic control of the discharge of mine drainage water regarding would reduce the impact on the environment.
3. River water from the Bor mining area to a point (P-15) of the lower reach of Bela River (approximately 25 km) contains high copper and iron contents. The cause of these high copper and iron contents must be clarified to reduce the environmental impact on Bela River basin.

テラヘルツ波によるセルロース・アセテート膜電気泳動 結果の可視化技術に関する研究

張 宏兵、水戸部 一孝、鈴木 雅史、吉村 昇

（VBL 第3研究グループ）

hongbing@gipc.akita-u.ac.jp

概要：We have successfully achieved terahertz imaging of cellulose acetate membrane electrophoresis of egg albumin using continuous wave terahertz at the frequency of 0.189 THz. We have produced a sample holder that can eliminate the membrane crook generated in the drying process after electrophoresis. We have also produced a probe that assembled with Schottky barrier diode detector to detect the terahertz signal. The combination of probe and Schottky barrier diode detector made the detected signal to get up to 17.89 mV, which is 3.37 times larger than 5.3 mV of only using Schottky barrier diode detector. Furthermore, a higher spatial resolution of 0.3 mm was also achieved, which is 6.83 times larger than 2.05 mm without using the probe. Terahertz imaging and staining of cellulose acetate membrane were performed. The terahertz images of cellulose acetate membrane electrophoresis of egg albumin of 1 μ l were obtained, which positions of protein was perfectly accordant with the stained images. Furthermore, more information of cellulose acetate membrane after electrophoresis was obtained in the terahertz image than stain image. Thus, the terahertz imaging technology can be used to analyze deeply cellulose acetate electrophoresis.

キーワード：single frequency continuous wave terahertz, terahertz imaging, cellulose acetate electrophoresis

実用性：

Terahertz imaging technique has developed and turned into a road connecting the terahertz world to the real world of scientific and commercial applications. In the fields of medical diagnosis and biological analysis with terahertz radiation, terahertz imaging is mentioned more and more widely. This report clarified a new imaging method for cellulose acetate membrane electrophoresis using continuous wave terahertz imaging. The technology can completely be instead of staining method for cellulose acetate membrane electrophoresis.

11. Zhang⁽¹⁾, K. Mizobe⁽²⁾, M. Suzuki⁽²⁾, N. Yoshimura⁽³⁾
(1) Venture Business Laboratory, Arita University
(2) Faculty of Engineering and Resource Science, Arita University
(3) Arita University

TERAHERTZ IMAGING FOR CELLULOSE ACETATE ELECTROPHORESIS

INTRODUCTION

← Molecular rotations (gas) →
← Low frequency bond vibrations →
← Crystalline phonon vibrations (solid) →
← Hydrogen-bonding stretches and torsions (gas and liquids) →
← High frequency bond vibrations →

1m 10cm 1cm 1mm 100μm 10μm 1μm 100nm

VHF UHF SHF EHF THz

300MHz 3GHz 30GHz 300GHz 3THz 30THz 300THz 3PHz

0.1THz (3mm) ~ 10THz (30μm)

Electronics (Microwaves, Millimeter Waves, Sub-Millimeter waves) THz Photonics

Ultra-Far Infrared, Far Infrared, Mid Infrared, Near Infrared, Visible Light, UV, X-Ray, Gamma Ray

INTRODUCTION

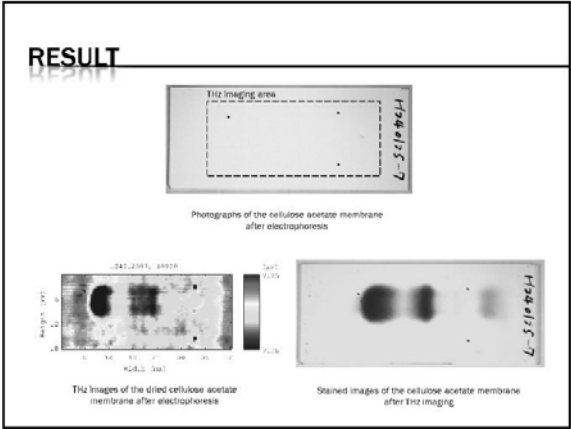
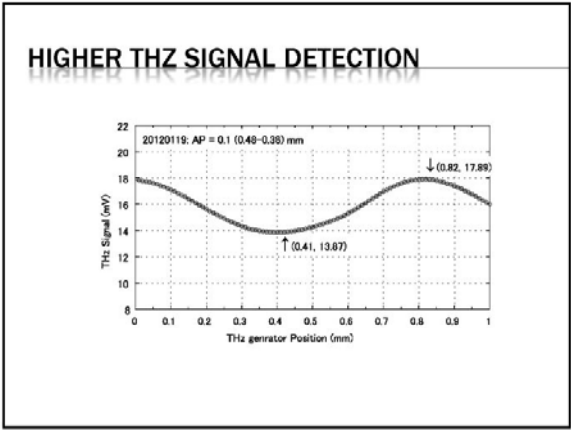
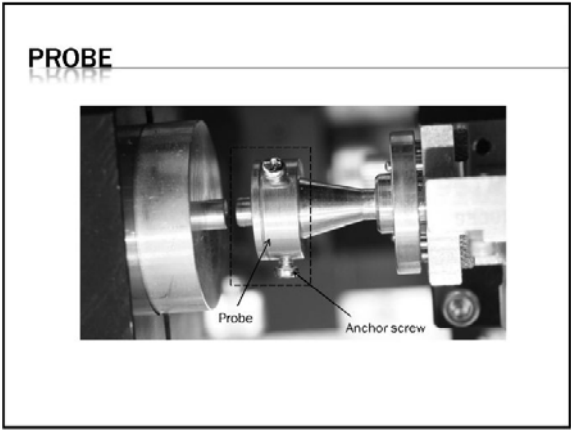
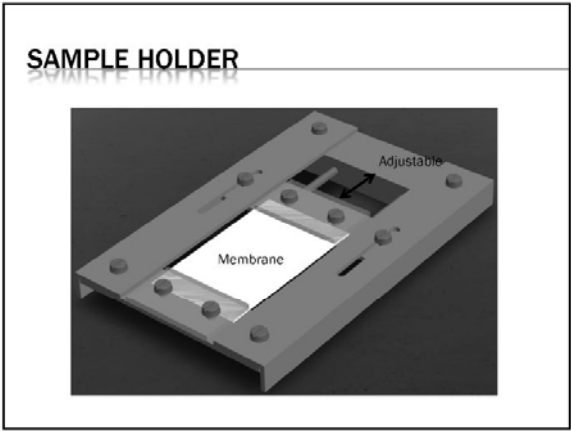
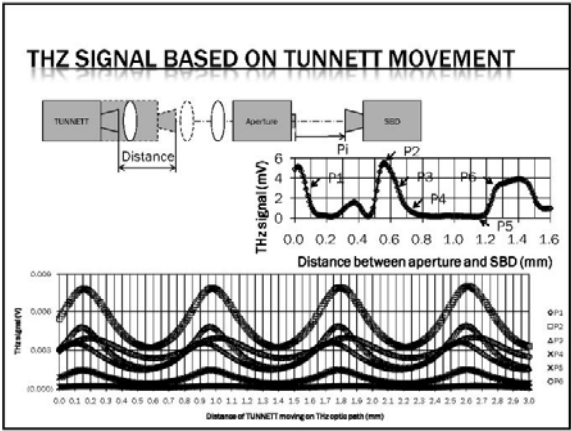
- Penetrability as electromagnetic wave
 - Plastics , cloths, pages and etc
- Low photon energy
 - 1THz = 4.1 meV (X-Ray , 1/100 million)
- No harmful photo-ionization to biological tissue.
- Small influence of dispersion into biological tissue
- Characteristic spectrum to kinds of medical material

THZ IMAGING SYSTEM

0.189 THz

IMPROVEMENT OF THZ IMAGING SYSTEM

THZ SIGNAL BASED ON SBD MOVEMENT



CONCLUSION

- ✓ THz imaging system has been reconstructed.
- ✓ THz signal with TUNNETT, SBD moving on optic path was explained.
- ✓ Sample holder for membrane was produced.
- ✓ Probe was produced.
- ✓ Best THz imaging of cellulose acetate membrane electrophoresis of egg albumin were realized.

Investigation of high-coercive FePt noble alloy in nanodot arrays form by pulse magnetic field

Z h o n g j i e Y a n , S h u n j i I s h i o

(第3研究グループ)

yanzhj@gipc.akita-u.ac.jp

概要 : Arrays of dot with diameter in the nanoscale from a noble alloy of FePt are fabricated and researched. The dot arrays are prepared by film sputtering and annealing, lift-off patterning, and re-annealing process. The FePt dot arrays have very high magnetic anisotropy in the direction perpendicular to the array plane, which results to very large coercivities. These coercivities are so large that can not reached using the common research utilities, such as vibration sample magnetometer, alternative gradient magnetometer, or magneto-optical Kerr-effect machine. In the present report, a home-made magnetic pulse field generator is used to overcome the research difficulties, and new experimental strategy is invented. Finally, good results are obtained which proves the validity of the new method.

キーワード : FePt noble alloy、nanodot array、magnetic anisotropy、magnetic pulse field.

実用性 :

Magnetic bit patterned media (BPM) are believed to have potential applications in the next generation information recording. For higher recording densities, smaller bit volume which means smaller magnetic dot size, and meanwhile, higher perpendicular magnetic anisotropy are required. FePt alloy in the face centered tetragonal phase is qualified to this application. FePt dot arrays are often show very large coercivity which makes it can not be saturated or even not be reversed by the commonly used magnetometer equipments. In our study, a magnetic pulse field generator is utilized and the maximum amplitude of 7 Tesla can be applied. These experiments make the magnetic measurements of the high coercivity material easier and convenient. Therefore, we show here a powerful method to detect the magnetic properties of FePt.

Introduction: FePt ordered alloy

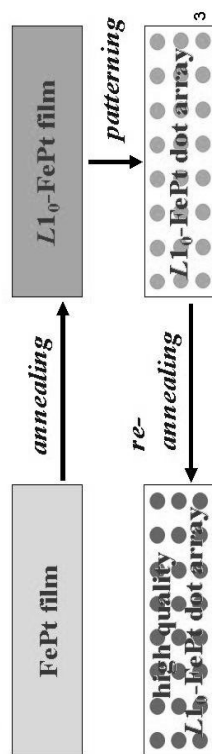
 $\langle L1_0 \text{ FePt} \rangle$

1. The recording layer can be very thin.
2. The switching field of the grains is very high, can be used in energy assisted recording.

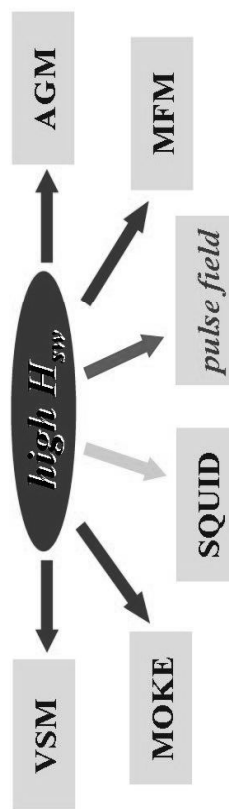
$$H_{\text{switching}}^{\text{theoretical}} = 2K_u / M_s > 12 \text{ Tesla};$$

$H_{\text{switching}}^{\text{experimental}} \geq 2 \text{ Tesla.}$

< experiment >



Introduction: magnetic pulse field



Although the very high coercive FePt dot arrays are attractive in the magnetic recording, and can be written by using energy assisted recording, such as heat-assisted or microwave-assisted recording systems, the very high coercivity can not be reached by usual magnetometers. The SQUID machine, on the other hand, has restrictions on the sample size, which is much smaller than that of the as-prepared sample. So, the pulse field with enough high amplitude is powerful and convenient to detect FePt.⁴

Investigation of high-coercive FePt nanobinary alloy in nanodot arrays formed by pulse magnetic field

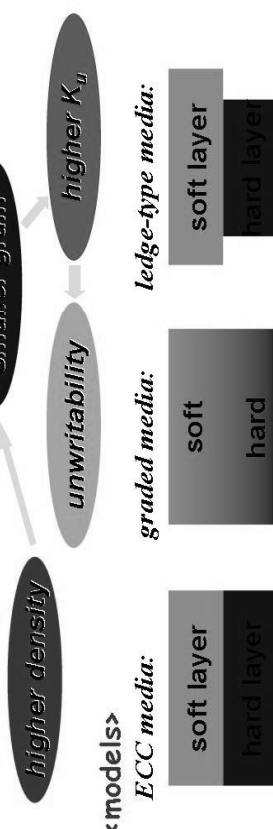


○ **Z. J. Yan, S. Ishio**
VBL of Akita University

2012.2. Akita

Introduction: magnetic recording

recording's "trilemma":



- R. H. Victora, et. al.,
IEEE Trans Magn., 41,
537 (2005).

1. The composite bit is thick, which complicates the head field.
2. The exchange coupling and the domain wall propagation are influenced by interface defects.

Pulse field used in MOKE measurements 1

field sequence:

① $7 \rightarrow 0.5 \rightarrow 7 \rightarrow 1 \rightarrow 7 \rightarrow 1.5 \rightarrow 2 \rightarrow 7 \rightarrow 2.5 \rightarrow 7 \rightarrow 3 \rightarrow 7 \rightarrow 3.5 \rightarrow 7 \rightarrow 4 \rightarrow 7 \rightarrow 4.5 \rightarrow 7 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 5.5 \rightarrow 7 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 6.5 \rightarrow 7 \rightarrow 7$

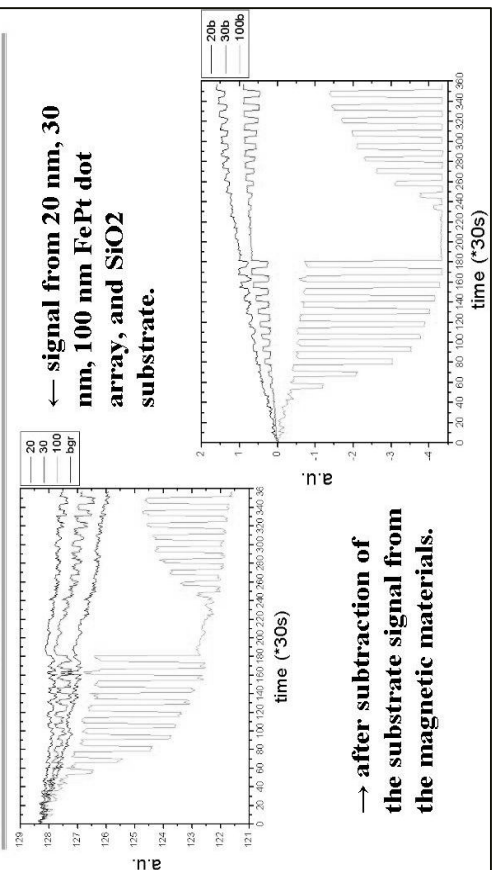
nanodot
array with
array size
of 100
micrometer

100 nm background 30 nm

20 nm

Pulse field used in MOKE measurements 2

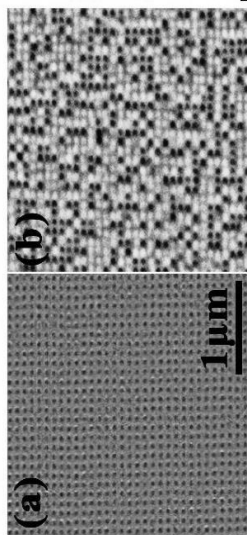
← signal from 20 nm, 30 nm, 100 nm FePt dot array, and SiO₂ substrate.



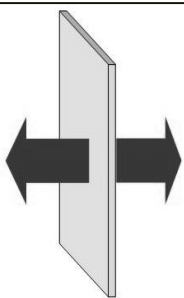
→ after subtraction of the substrate signal from the magnetic materials.

MFM results **pulse field application**

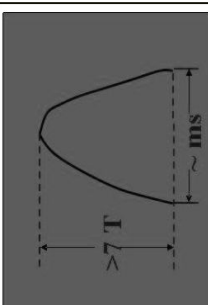
Dot diameter = 15 nm



the remanent states after (a) saturation and (b) thermal demagnetization

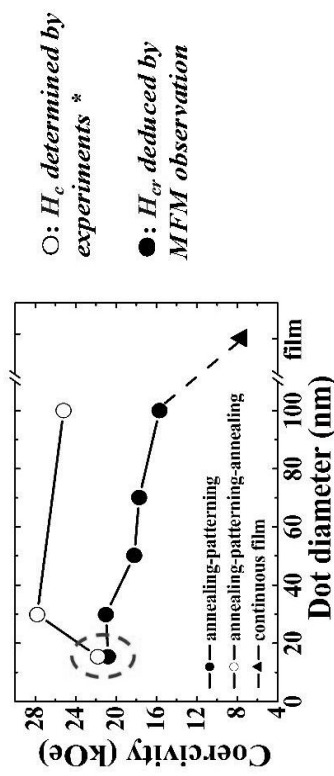


applied field H



Pulse field used in VSM measurements

dot diameter dependence of the dot arrays coercivity



With magnetic pulse field, the coercivity of the dot array of near 3 T can be obtained.

Brief analysis

For particles in a *single-domain* with *uniaxial anisotropy*, when their magnetic reversal takes place through *coherent rotation*, the coercivity depending on the time scale is read by

$$\begin{aligned} H_c(\tau) &= \frac{2K_u}{M_s} \left[1 - \sqrt{\frac{k_B T}{K_u V} \ln\left(\frac{\tau}{0.693\tau_0}\right)} \right] \\ &= H_a \left[1 - \sqrt{\frac{k_B T}{K_u V} \ln\left(\frac{\tau}{0.693\tau_0}\right)} \right] \end{aligned}$$

if $H_a = 11.6 \text{ T}$, $\tau_0 \sim ns$, $\tau \sim 10s$ for XMCD measurement and $\sim ms$ for pulse field.

$$\frac{H_a - H_c}{H_a - H_c^{pulse}} = 1.28$$

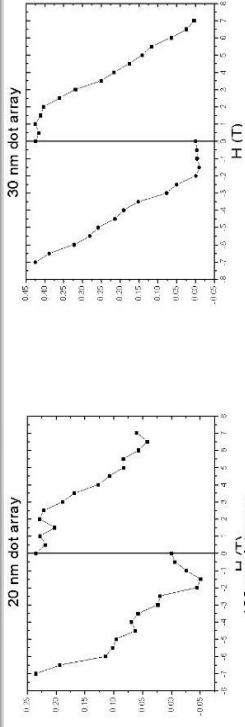
On the other hand, using the switching field values both from the XMCD and the pulse field application measurements, the parameter of $K_u V$ and H_a or $K_u V$ and α can be decided precisely. The work is ongoing.

Conclusions

- ◆ The magnetic pulse field generated in our lab can afford the magnetic field pulse of higher than 7 Tesla in milliseconds.
- ◆ The magnetic pulse field is successfully applied to the high coercive FePt nanodot arrays, and the magnetic properties of the samples, such as H_c and SFD, are obtained conveniently and easily.
- ◆ The application of the pulse field can be combined with various measurements. And the wave shape and the duration controll may be useful in the future.

12

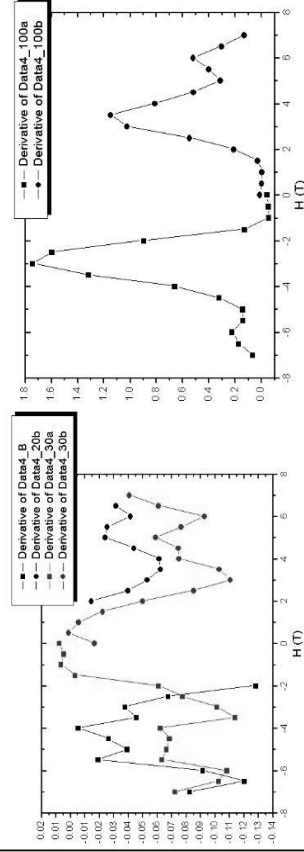
Pulse field used in MOKE measurements 3



reconstruction of the hysteresis loop of the FePt dot arrays.

9

Pulse field used in MOKE measurements 4



The coercivity and the distribution of the switching field can be decided successfully. And these results are in reasonable agreement with those obtained by XMCD measurements.

10

Magnetization Reversal Process in FeCo/Ru/FeCo Exchange Coupled Synthetic Antiferromagnetic Multilayers

X. Liu and S. Ishio

(VBL, Akita University)

liux@gipc.akita-u.ac.jp

Abstract: FeCo/Ru/FeCo exchange coupled synthetic antiferromagnetic multilayers with different Ru thickness were prepared with two sputter mode. One is normal sputtering way, substrate was facing the target and film growth process was continuous when FeCo layers were sputtered. Another way, substrate was rotating with the mask at a speed of 5rpm. In this sputter mode, FeCo layers growth process was not continuous but layer by layer. It was found the exchange coupled field H_{ex} in sputtered by layer by layer mode was higher than sputtered by continuous mode. We got the highest exchange coupled field H_{ex} when the Ru layer thickness was 0.9nm. Domain structures of this sample were measured with applying in-plane magnetic field to study magnetization reversal process. We found when the applied field was smaller than H_{ex} , both the two magnetic layers showed domain structure and the domain structure of the two layers was reverse correspondingly and the domain wall of the two layers move correspondingly at the same time.

Keywords: synthetic antiferromagnetic multilayers; reversal process

Practicability : Synthetic antiferromagnetic (SAF) multilayers show promise as soft underlayers for perpendicular recording media and write head material. As synthetic antiferromagnetic is comprised of two ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metallic spacer layer in which the ferromagnetic layers are coupled through antiferromagnetic interlayer exchange. Such interlayer coupling depends upon the thickness of the nonmagnetic layer and is highly sensitive to structural defects. There are some studies has been done to research the effect of thickness of nonmagnetic layer and structural defects. But the magnetization reversal process has not been studied yet. We are not very clear about variation with decrease and reverse of applied magnetic field. Our object is focus on fabricating FeCo/Ru/FeCo synthetic antiferromagnetic multilayers and study magnetization reversal process by using magnetic force microscopy.

Experiment

FeCo/Ru/FeCo exchange coupled synthetic antiferromagnetic multilayers were prepared on SiO₂ substrate by using dc magnetron sputtering. The base pressure is lower than 3×10^{-7} Pa. The FeCo target compoition is Fe₇₀Co₃₀. A magnetic field of about 80Oe was applied in the film plane during deposition. The film structure is shown in Fig.1 and multilayer sputter equipment is shown in Fig.2. We prepared two series samples, the conditions are given in Table 1. Ru deposition was done with power of 15 W , Ar-gas pressure of 0.5Pa and substrate rotating speed is 5rpm. Magnetic properties are measured by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and the domain structure are measured by Magnetic Force Microscopy (MFM).

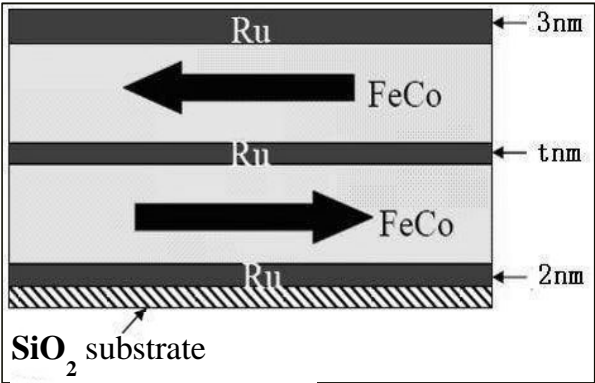


Fig.1 Multilayer structure

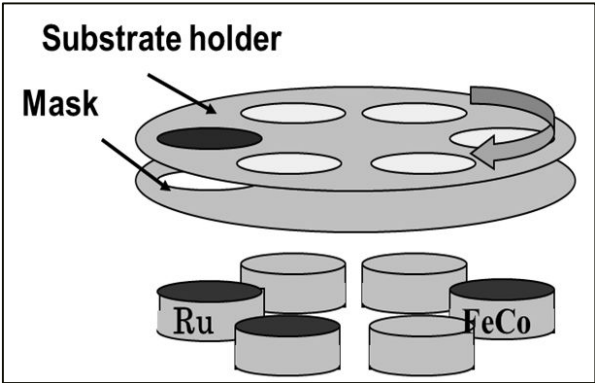


Fig.2 Multilayer sputter equipment

	Power (W)	Ar pressure (Pa)	Rotating speed (rpm)	Sputtering rate
Series A	10W	0.2	No rotation	0.1nm/sec
Series B	17.8 – 71.2W	0.2	5	0.25 – 1 nm/rot

Table 1 conditions of two series samples.

Results and discussion.

Fig.3 shows the exchange coupled field H_{ex} depend on the Ru layer thickness of series B samples (sputter power is 17.8W). We can find when the thickness of Ru layer increas from 0.6nm to 1.2nm the exchange coupled field H_{ex} increas first and get the maximun at 0.9nm and then decreases to 0. Fig.4 gives the M-H of two series samples with 0.9nm Ru thickness. It shows the exchange coupled field H_{ex} of sample depositd by layer by layer mode is higher than samples deposited by continuous mode. It is well known that the interlayer coupling of samples grown by MBE is larger than grown by sputtering, because of the larger surface intermixing in the sputtered samples due to the substrate bombardment by neutral atoms. We think the growth process of series B samples is similar to MBE growth process which can decease

the surface intermixing. So we can get the exchange coupled field H_{ex} of series B is 2 times larger than series A sample.

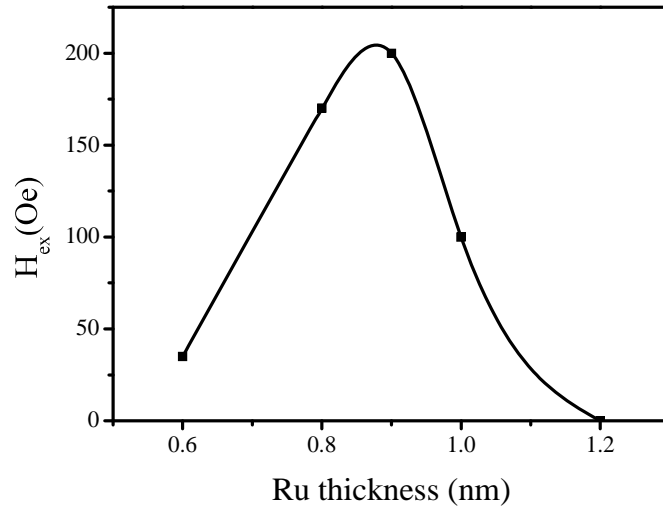


Fig.3 exchange coupled field H_{ex} depend on the Ru layer thickness of series B samples

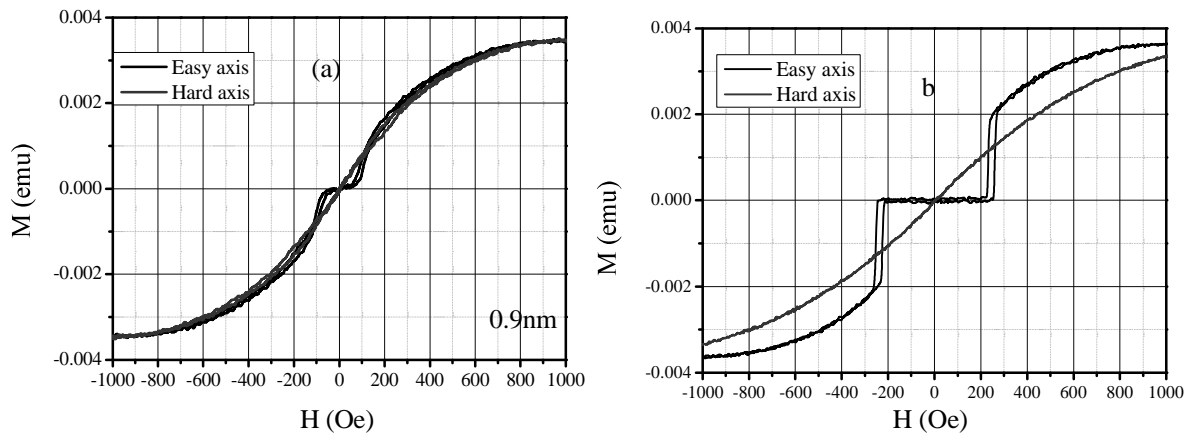


Fig.4 M-H of two series samples with 0.9nm Ru thickness. (a) series A, (b)series B.

Fig.5 shows the MFM images of $\text{FeCo}(10\text{nm})/\text{Ru}(0.9\text{nm})/\text{FeCo}(10\text{nm})$ measured with different in-plane magnetic field. The magnetic field applied at the easy-axis direction and the range is vary from 15000Oe to -15000Oe. Because of the film strucutre , we can just measure domain structure of upper FeCo layer. But we can deduce the bottom layer's domain structure acorrdding to the properties of exchange coupled synthetic antiferromagnetic multilayers. Fig.5(a) shwos MFM iamges measured with 15000Oe in-plane magnetic field , we can not see vevy clear domain wall structure, it means magnetization is saturazied and almost all magentic moments array along the applied field. From Fig.5(b) we can see when applied magentic fied decrease to 10000Oe, many small revease domains appear. From Fig.5(c) –(e), we can see those small revease magnetic domain grow bigger. Fig.5(f) is measured when the applied in-plane magentic field

decrease from 1000Oe to 200Oe. At this moment, we can get the total magnetization of film become zero from the M-H loop. We can deduce that the bottom FeCo layer also has the same domain structure correspondingly as showing in Fig.5 (f), but the magnetization direction is reverse.

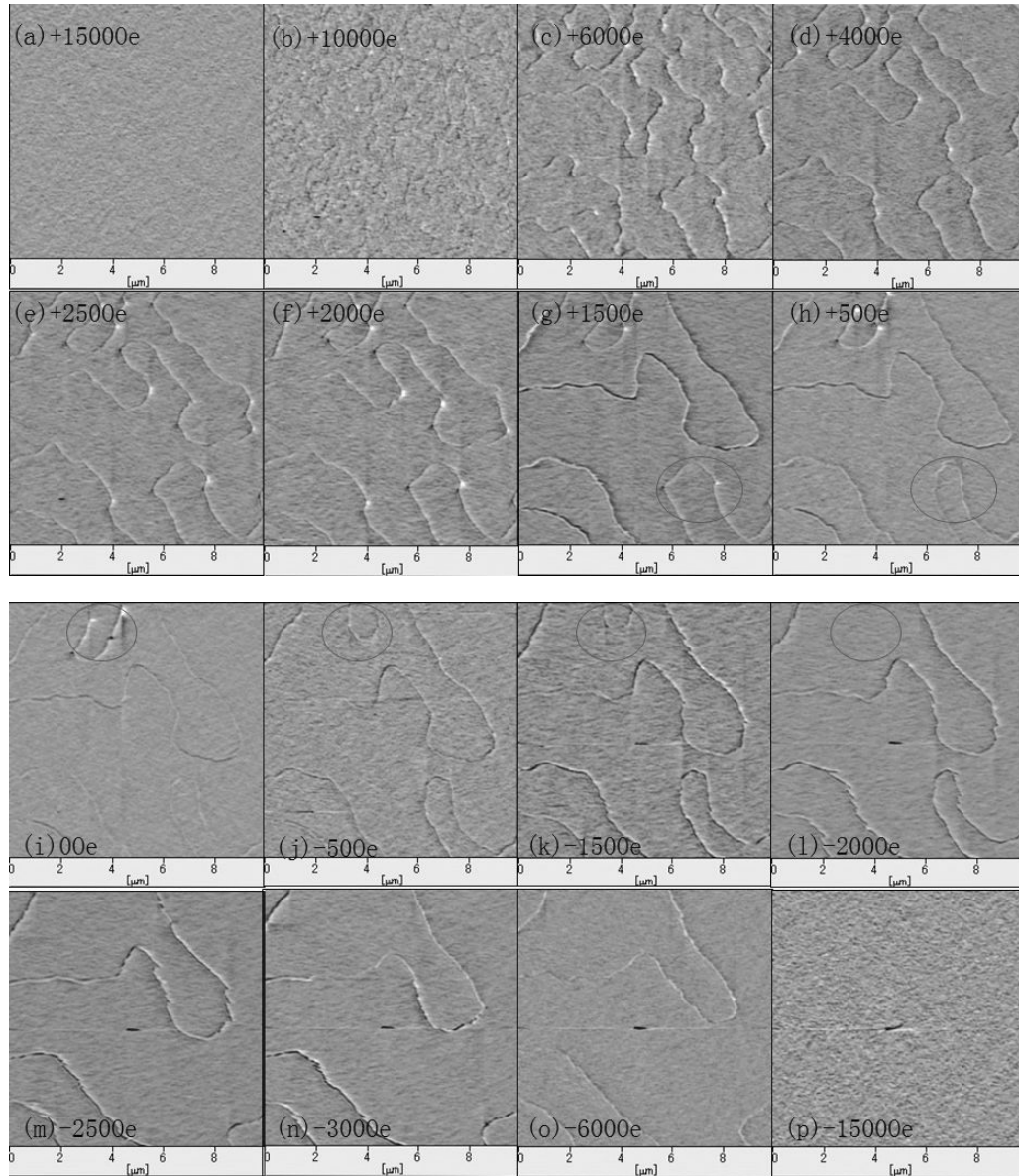


Fig.5 MFM images of FeCo(10nm)/Ru(0.9nm)/FeCo(10nm) measured with different in-plane magnetic field range from 1500 Oe to -1500 Oe.

Fig.5(g)-(l) were measured with the applied in-plane magnetic field range from 200 Oe to -200 Oe. From M-H loop we can get the total magnetization of film are zero because the applied magnetic field are smaller than the exchange

coupled field H_{ex} . But we can see clear domain structure, and also we can deduce that bottom FeCo layer has the same domain structure as the upper layer, but the magnetization direction is reverse correspondingly. From Fig.5(g)-(l) we can see the domain wall move process, so we can deduce that the domain wall of the two layers move correspondingly at the same time. Fig.5(m)-(p) show the MFM images measured when the applied magnetic field range range from -250Oe to -1500Oe, we can see the positive domain decrease and disappear.

Conclusion and Plan for next step

FeCo/Ru/FeCo exchange coupled synthetic antiferromagnetic multilayers with different Ru thickness were prepared with two sputter mode. The exchange coupled field H_{ex} of sample deposited by layer by layer mode is higher than samples deposited by continuous mode. Domain structures were measured with applying in-plane magnetic field to study magnetization reversal process. We found when the applied field was smaller than H_{ex} , both the two magnetic layers showed domain structure and the domain structure of the two layers was reverse correspondingly and the domain wall of the two layers move correspondingly at the same time. For next step, we are going to prepare dot patterned film of FeCo/Ru/FeCo exchange coupled synthetic antiferromagnetic multilayers in order to study the reversal process of this sample more clearly.

Analysis of static magnetic field from magnetic recording media by using signal transformation algorithm for Near-field magnetic force microscopy

Zhenghua Li¹, R.Ito², Genta Egawa², Satoru Yoshimura², Hitoshi Saito²

**(¹Venture Business Laboratory, Akita University; ²Center for Geo-environmental Science,
Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University)**

lizhh@lzu.edu.cn

概要 : The static magnetic field from magnetic recording media was successfully imaged by using our newly developed near-field magnetic force microscopy (NF-MFM), which uses the frequency modulation of cantilever oscillation caused by applying ac magnetic field to a mechanically oscillated cantilever. The amplitude, phase and orthogonal X, Y signals of the static magnetic field can be obtained simultaneously by using the NF-MFM technique with a lock-in amplifier. A new signal transformation technique to analyze the static magnetic field source for near field magnetic force microscopy was proposed. The method can analyze the in-phase and out-of-phase images of magnetic recording media and effectively evaluate the vector information (perpendicular and in-plane) of magnetic field. By taking advantage of this technique, the present NF-MFM method combined with a new signal transformation algorithm opens a possibility to analyze the static magnetic field source and gives a very useful feedback for the development of advanced magnetic recording media.

キーワード : NF-MFM、signal transformation、magnetic recording media、static magnetic field

実用性 :

- Proposal of an static magnetic field analysis of Near field Magnetic Force Microscopy using new signal transformation technique.
- Provide an effective way for the analysis of in-phase and out-of-phase signals and evaluation of vector information (perpendicular and in-plane) for static magnetic field source .
- Gives a very useful feedback to the design goals, and is crucial for the development of advanced magnetic recording media

Introduction of Near-field Magnetic Force Microscopy

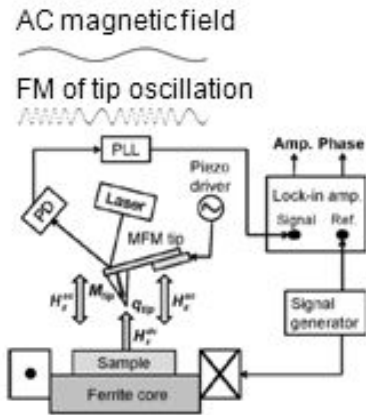
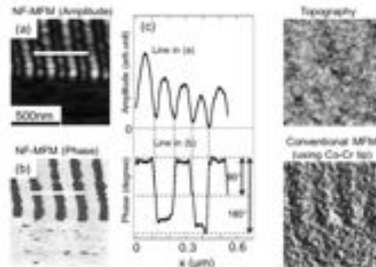


Fig. Schematic figure of NF-MFM.



- Near-field Magnetic Force Microscopy (NF-MFM) is one of Alternating Magnetic Force Microscopy which uses a frequency modulation (FM) of cantilever oscillation induced by alternating magnetic force with off-resonance.

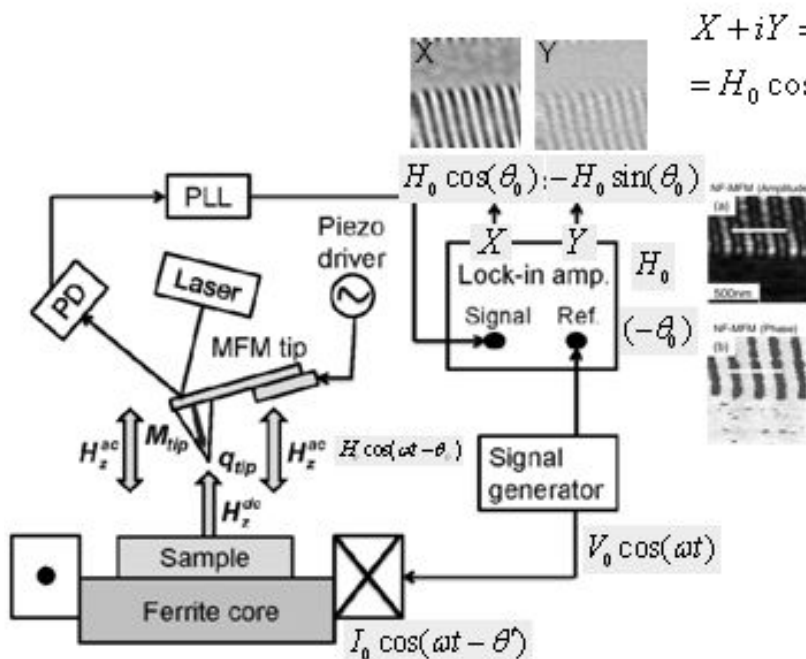
$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \gamma y \frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \Delta k_{\text{off}} \cos(\omega_0 t)) z(t) = F \cos(\omega t)$$

$$\Delta k_{\text{off}} = \frac{\partial^2 F_{\text{off}}}{\partial z^2} \ll k_0 \quad z(t) \approx \frac{F}{m y \omega_{\text{off}}} \sin\left(\omega t + \frac{\Delta k_{\text{off}}}{m y \omega_{\text{off}}} \cos(\omega_0 t)\right)$$

- NF-MFM uses soft magnetic tip which is driven by AC magnetic field.
- NF-MFM can detect magnetic field near sample surface with high spatial resolution less than 10 nm and high sensitivity.
- NF-MFM can detect the direction of perpendicular magnetic field and polarity of surface magnetic charge.

H. Saito, R. Ito, G. Egawa, Z. Li, and S. Yoshimura, J. Appl. Phys., Vol. 109(2011) 07E330

Signal flow for NF-MFM

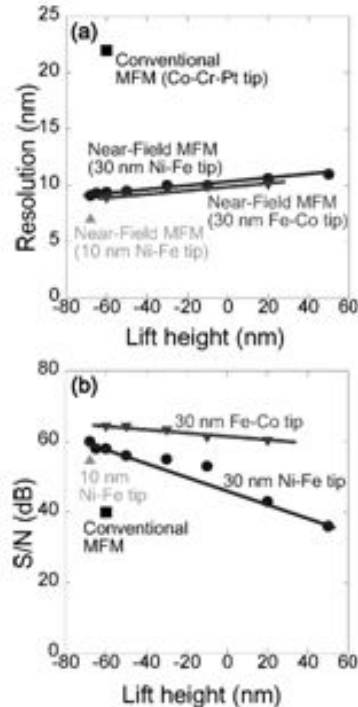


$$X + iY = H_0 \exp i(-\theta_0)$$

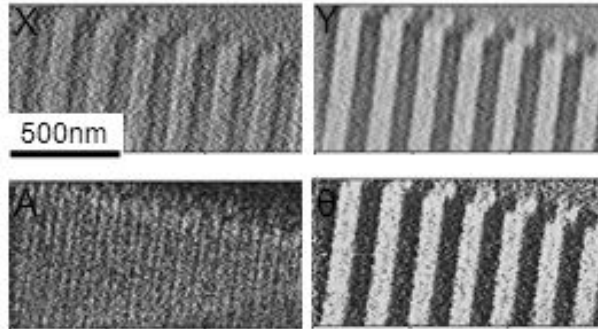
$$= H_0 \cos(\theta_0) - i H_0 \sin(\theta_0)$$

Current results of NF-MFM

Spatial resolution and sensitivity.



NF-MFM images of magnetic recording media with 20 kfci.

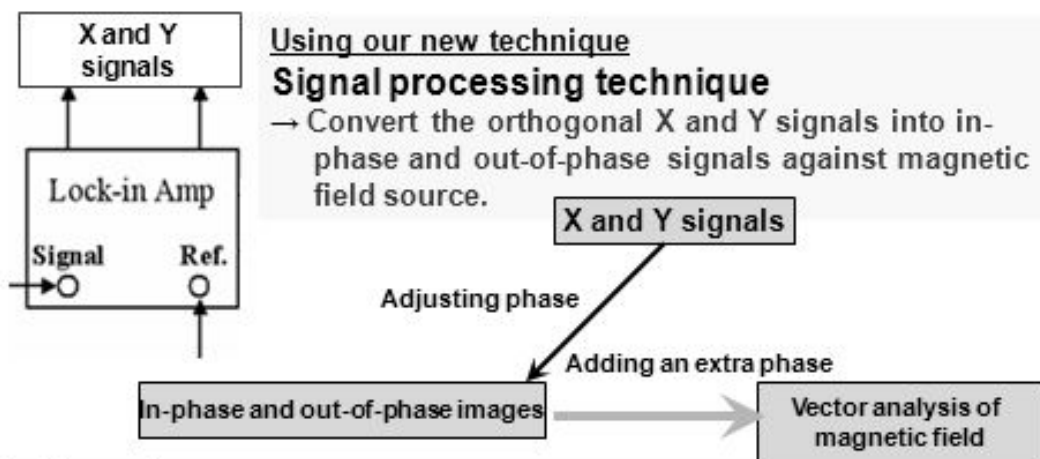


- Simultaneously captured the X, Y, Amplitude and phase images against a magnetic field source from a lock-in amplifier.

- Signal transformation technique is effective to an adjustment of the phase from MFM images of a lock-in amplifier.

Motivation and Purpose

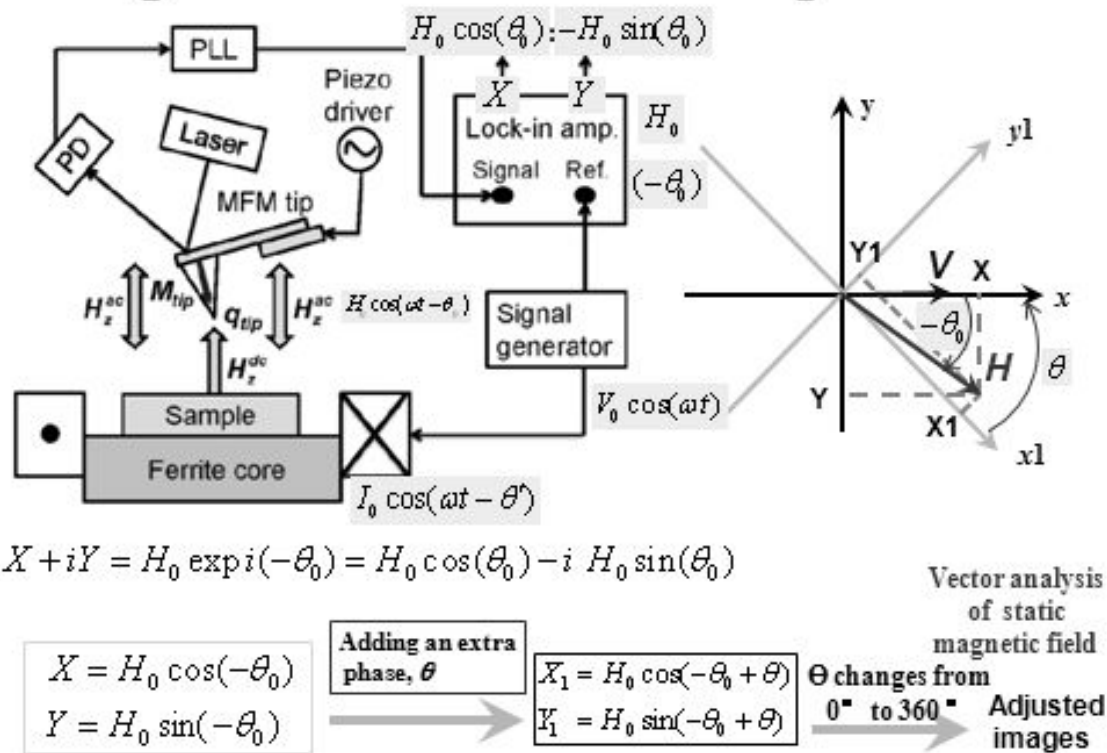
Transformation of orthogonal signals (X and Y) detected by NF-MFM



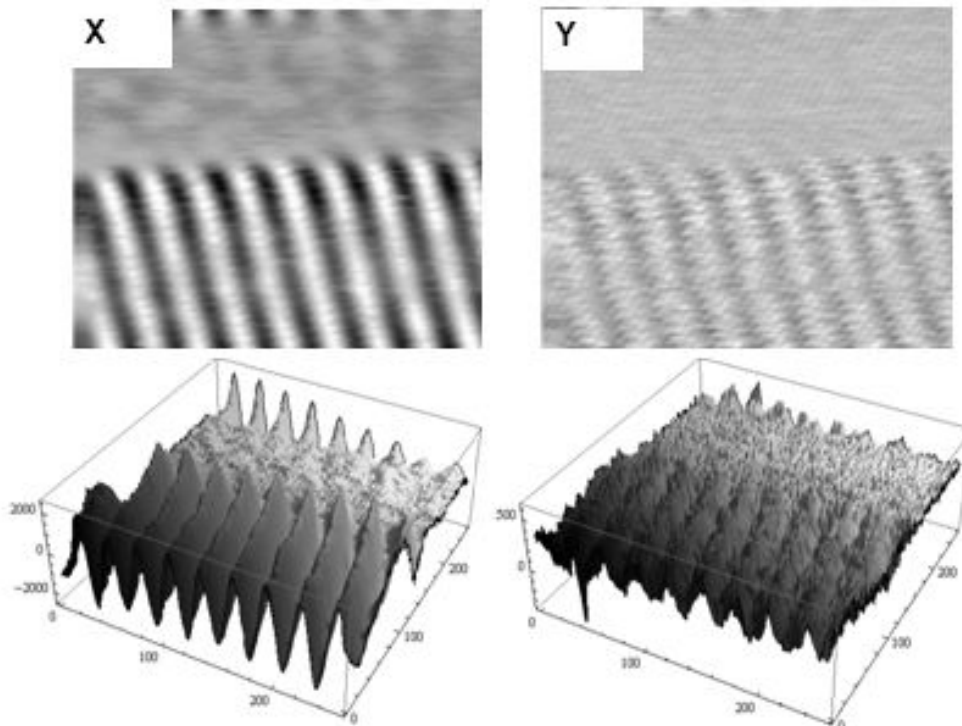
In this study

- Development of the signal transformation algorithm.
- Proposal of an static magnetic field analysis of Near field Magnetic Force Microscopy using new signal transformation technique.

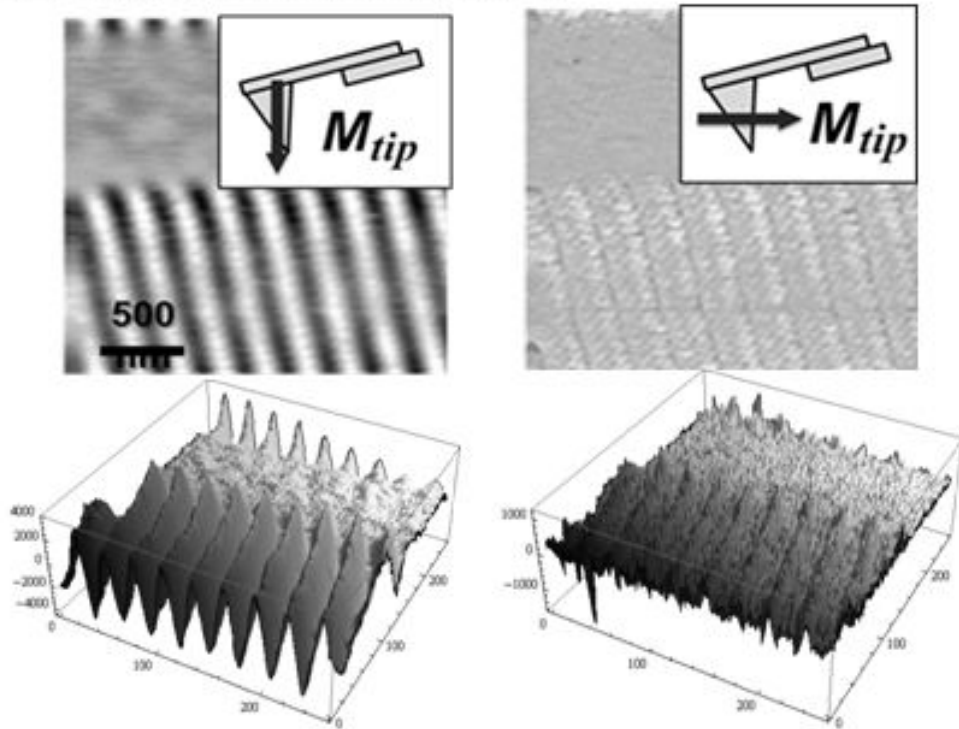
Signal transformation algorithm



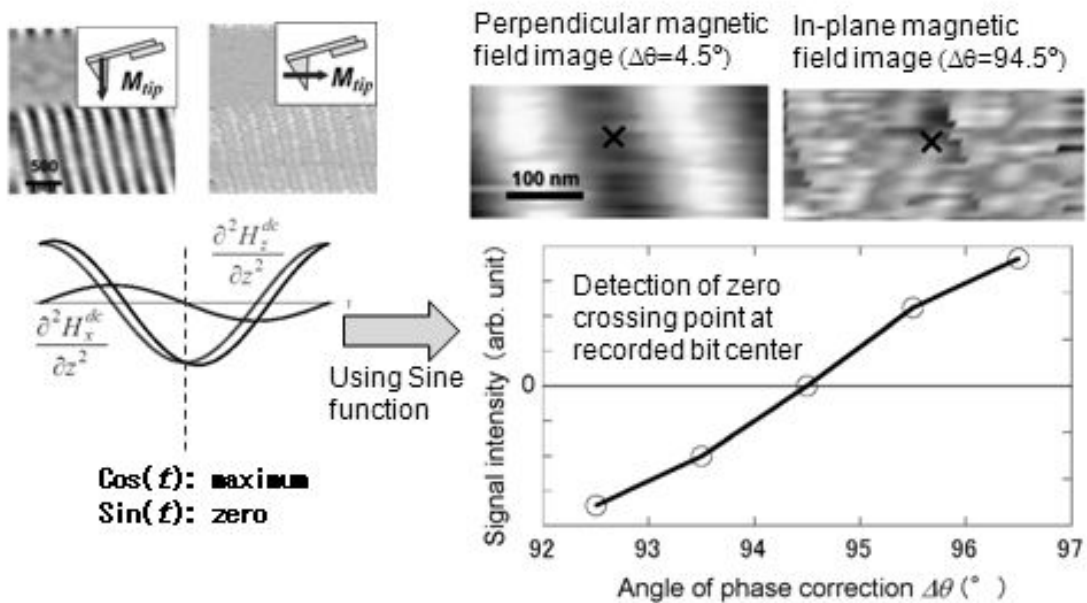
Measured orthogonal signals (X and Y) by a lock-in amplifier



In-phase and out-of-phase images against a magnetic field source

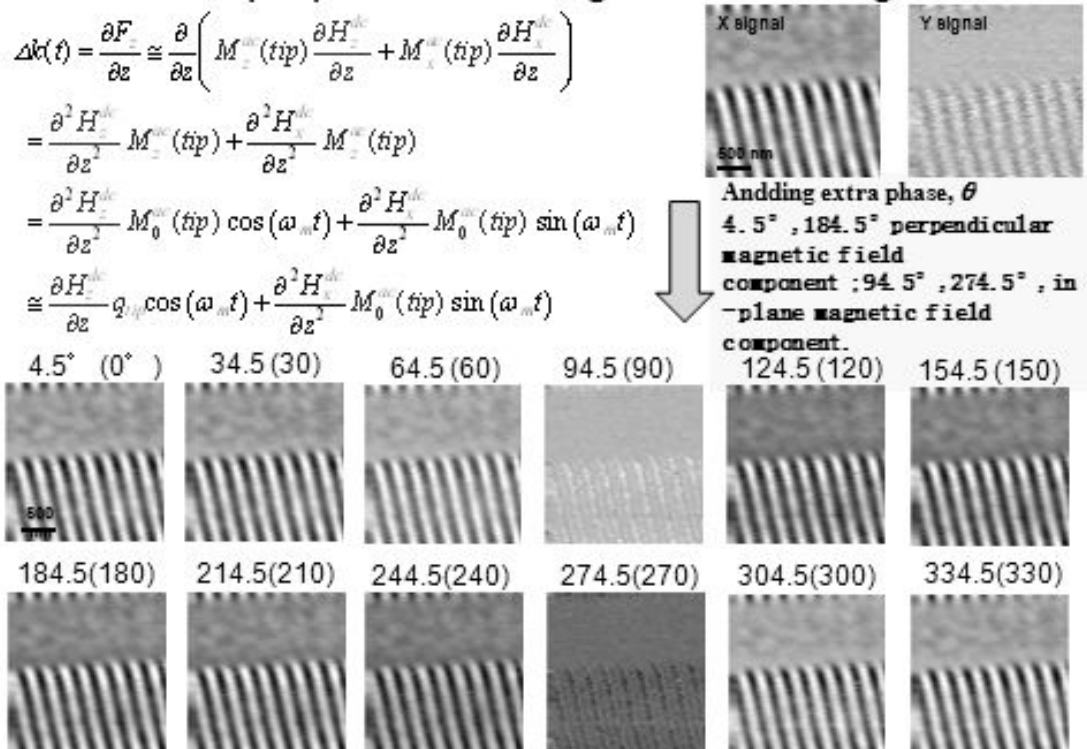


Process of phase correction

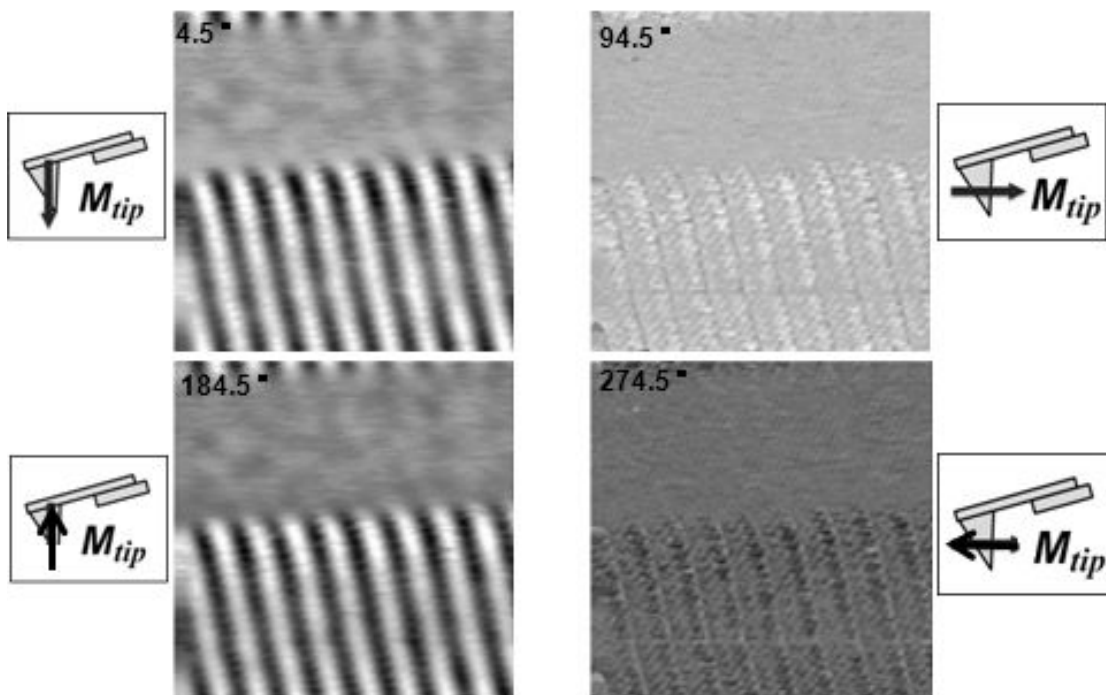


Magnetic field direction can be determined within 1 degree by detecting zero-crossing point of Sine function.

Results of perpendicular magnetic recording media



Examples of perpendicular and in-plane magnetic field component



Summary and conclusions

- **Signal transformation technique to analyze the static magnetic field source for near field magnetic force microscopy was proposed.**
- **The method can analyze the in-phase and out-of-phase images (perpendicular and in-plane) of magnetic recording media and effectively evaluate the vector information of magnetic field.**
- **This technique gives a very useful feedback to the design goals, and is crucial for the development of advanced magnetic recording materials.**

Characteristics of chemical analysis of geological samples by PIXE

Zhang Jiandong*, Daizo Ishiyama*, Koichiro Sera**

(*The fourth research group of VBL, ** Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori Takizawa, 020-0173, Japan)

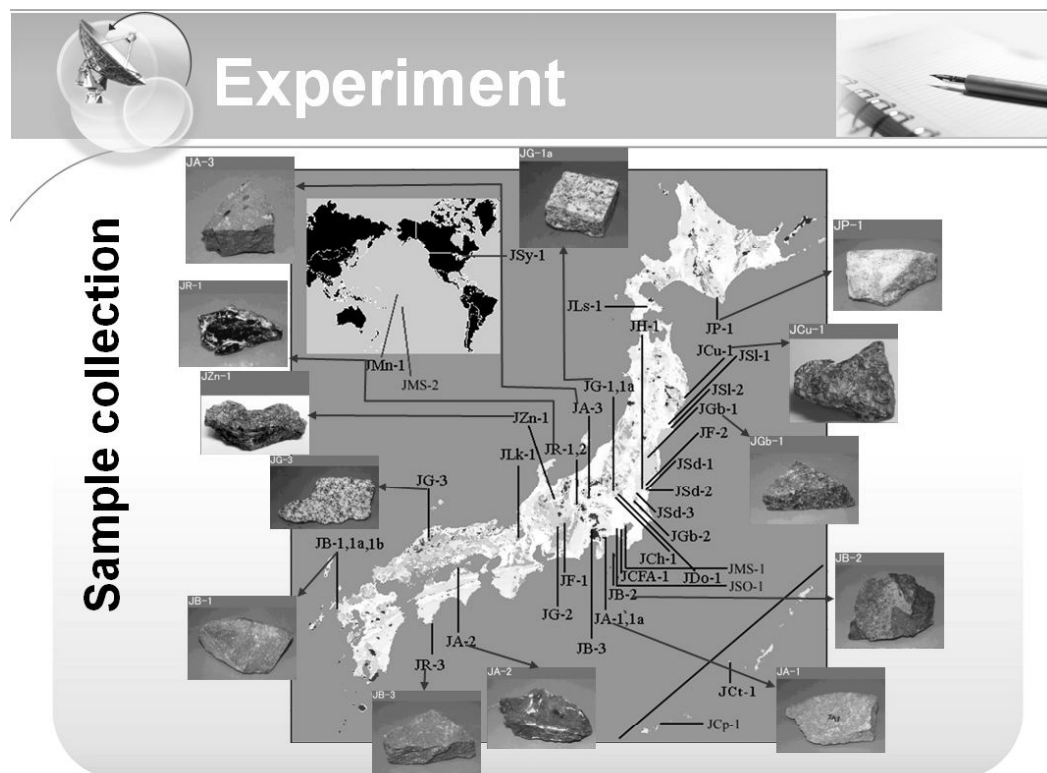
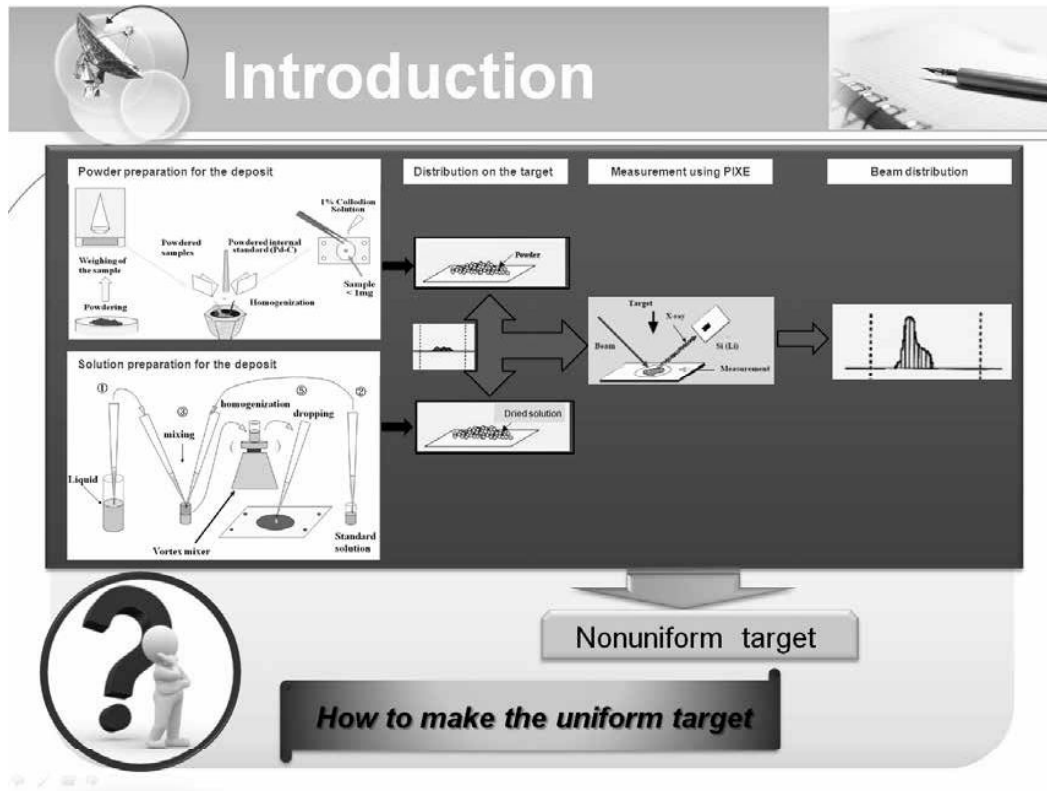
csuzjd@sina.com

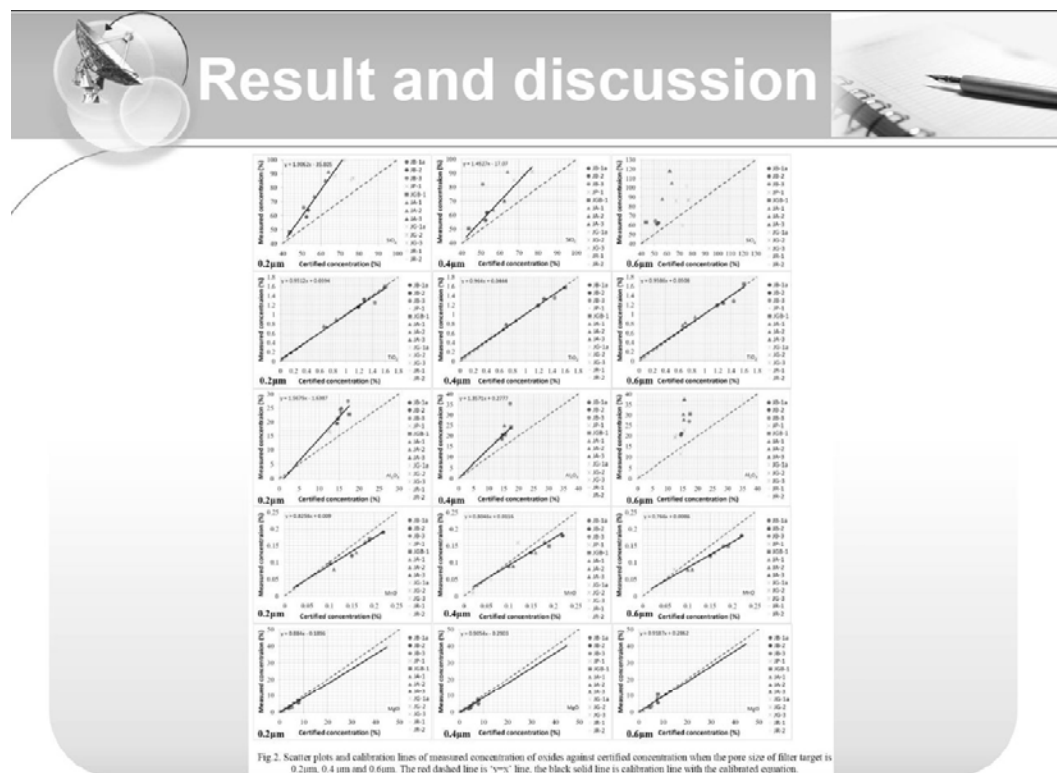
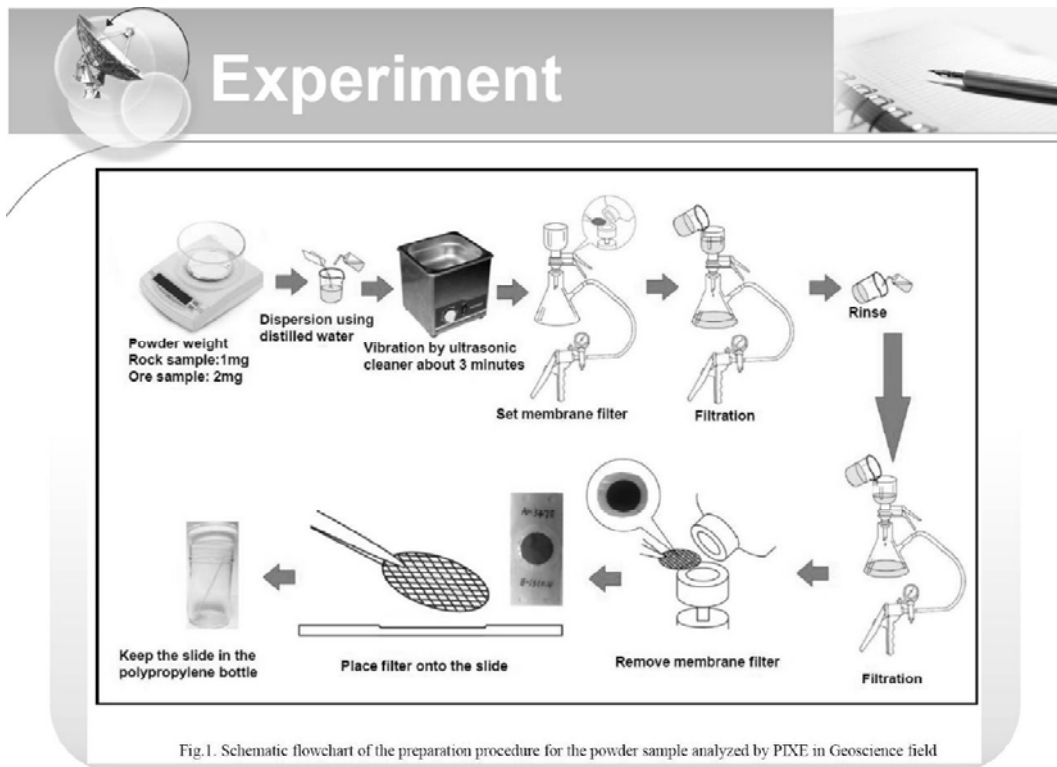
Abstract: Chemical analyses of fine-grained power samples from the Geological Survey of Japan trapped on polycarbonate filter were carried out by PIXE to measure the chemical compositions of geological samples having small volumes (1 to 0.5mg). The variability of the results obtained by using a filter with a pore size of 0.4 μm were smaller than the variability of the results obtained by using filters with pore size of 0.2, 0.6 and 0.8 μm for rock samples. The results obtained by using filter with a pore size of 0.2 μm are better than the results obtained by using filters with pore sizes of 0.4, 0.6 and 0.8 μm for ore samples. Results of chemical analysis of Japanese rock standards powder by PIXE were slightly different from certified values by the Geological Survey of Japan because of self-absorption of characteristic X-rays in measurements. Calibrated factors were calculated on base of the measured values and certified values. It is possible to obtain accurate data of geological on the basis of the factors

Key words: Chemical composition, Membrane filter, Geological Survey of Japan (GSJ), PIXE

Practicability:

The practicability of this research are (1) A new method developed for getting a homogeneous filter target will be applied in the geological field for quantitative chemical analysis of rock sample or ore sample when using PIXE, (2) The calibrated factor obtained through this study can be a standard referred index to calculate the measured value by PIXE, then to explain the basic geological problems accurately.





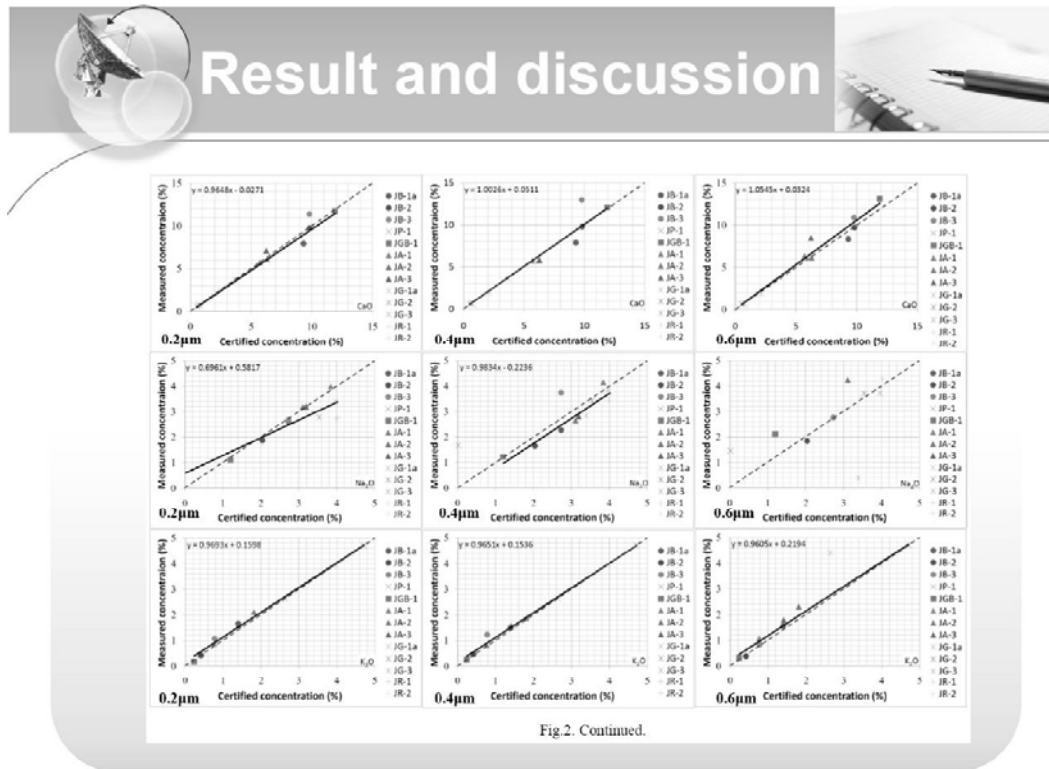


Fig.2. Continued.

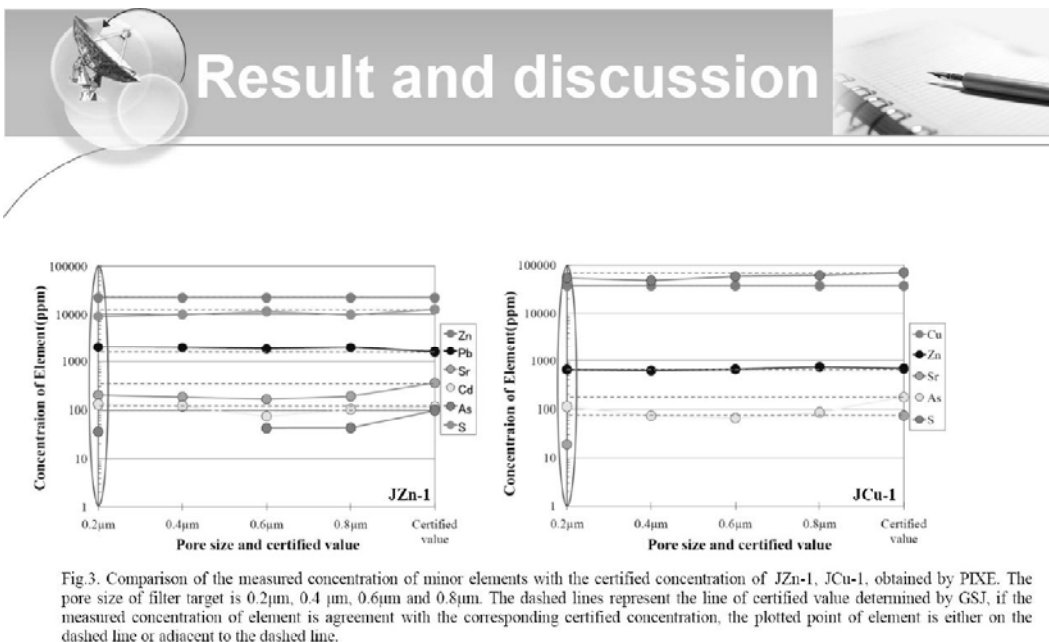
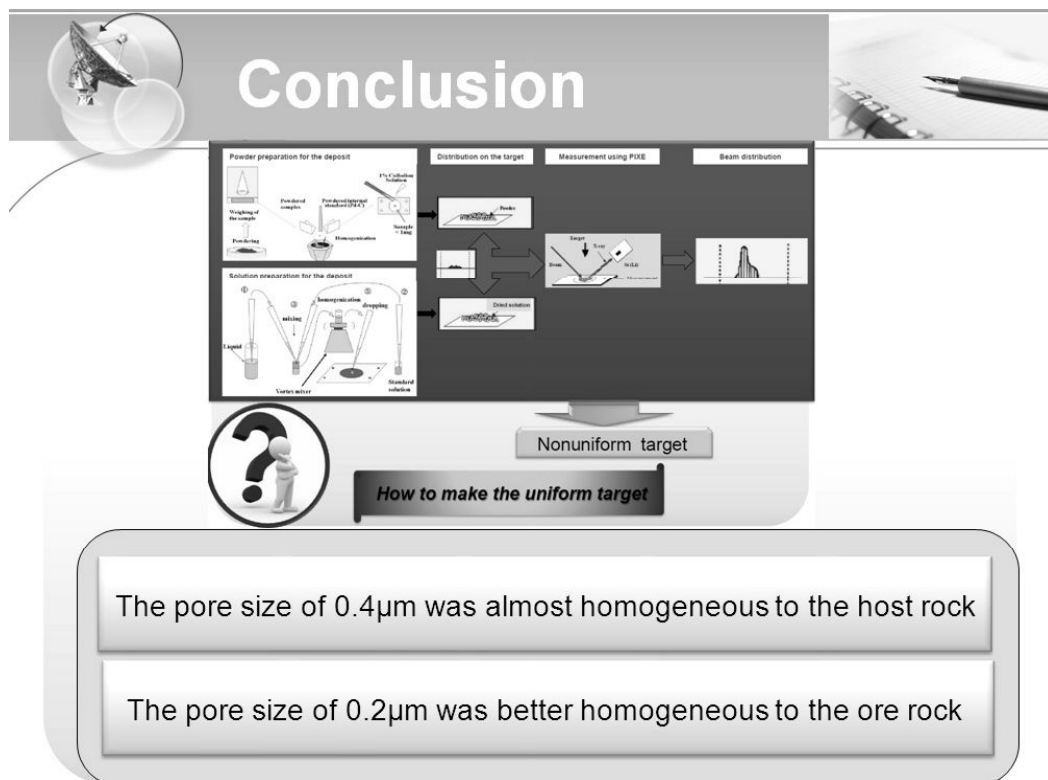
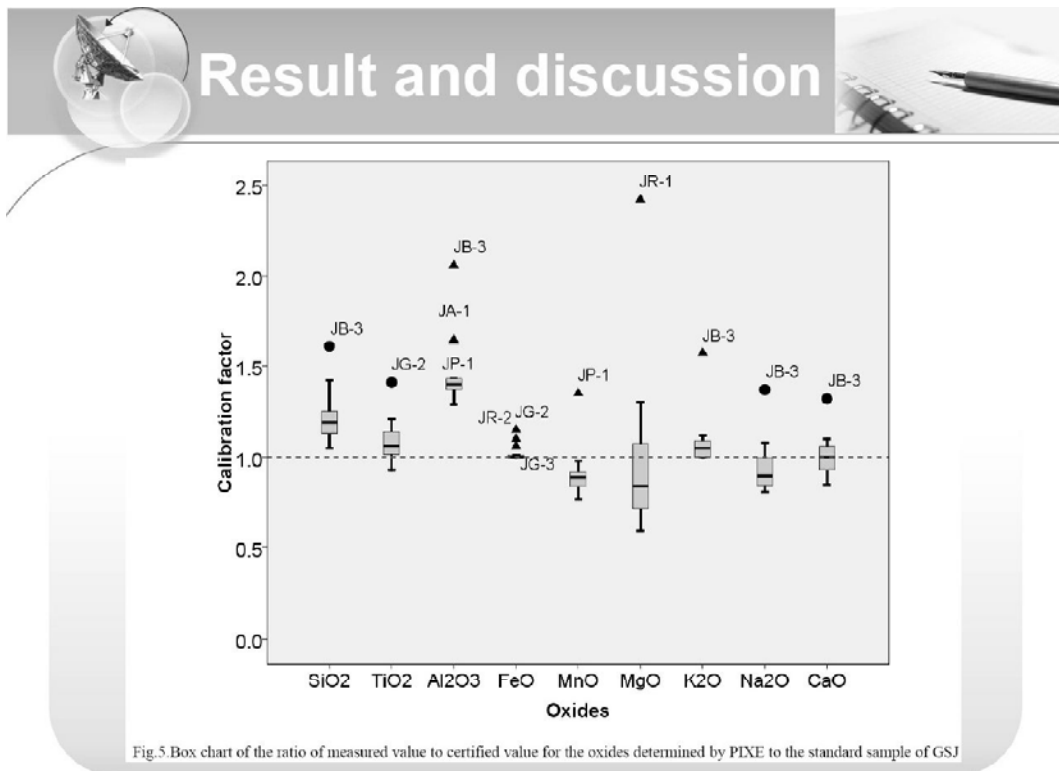


Fig.3. Comparison of the measured concentration of minor elements with the certified concentration of JZn-1, JCu-1, obtained by PIXE. The pore size of filter target is 0.2 μm, 0.4 μm, 0.6 μm and 0.8 μm. The dashed lines represent the line of certified value determined by GSJ, if the measured concentration of element is agreement with the corresponding certified concentration, the plotted point of element is either on the dashed line or adjacent to the dashed line.



レアメタル有機化合物超分子材料の創製とその機能解明

山田 学、濱田 文男

（第2研究グループ）

mvamada@gipc.akita-u.ac.jp

概要：超分子化学における代表的なガス吸蔵体として、配位結合ポリマーあるいは有機-金属フレームワークが知られているが、3次元構造を有する有機化合物すなわち環状ホスト化合物に焦点をあて、ホスト分子の空孔を利用したガス吸蔵材料の発見は極めて報告が少ない。そこで本研究では3次元構造を示す含硫黄環状化合物のチアカリックスアレーンを利用した選択的なガス吸蔵能の可能性のある構造体の調製および新規誘導体の合成を目指し、金属錯体のガス吸着特性と新規誘導体の合成条件の検討を行ったので報告する。

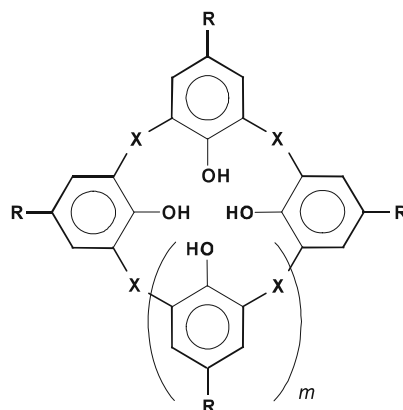
キーワード：チアカリックスアレーン・金属錯体・結晶構造・ガス吸蔵体

実用性：

3次元構造を有する有機化合物すなわち環状ホスト化合物に焦点をあてた配位結合ポリマーあるいは有機-金属フレームワーク(MOFs)のガス吸蔵体を創製することができれば、燃料電池の燃料である水素やメタンの吸蔵能の期待ができる。

1. 緒言

レアメタルは、地球上の埋蔵量が少ない金属や、経済的や技術的な理由で取り出すことが難しい金属の総称である。しかしながら、レアメタルは現在のハイテク製品には欠かすことができず、その用途は多岐に亘る。例えば、高性能モーターには希土類磁石（ネオジム・鉄・ボロン磁石）が、各種2次電池にはコバルト、マンガン、ニッケルが使われている。さらに、加工工具として、タングステン、コバルト、モリブデンを含む超硬工具が使用され、レアアースの一種であるセリウムが、液晶用ガラスの研磨材として、ジルコニウムなどが電子材料に用いられる。環境・エネルギー分野では、自動車用の排ガス触媒としてロジウムとプラチナ、パラジウムが使用され、燃料電池の燃料である水素の貯蔵材料としての水素吸蔵合金には多くのレアメタルが利用されている。現在、代替エネルギーとして誕生した燃料電池は水素と酸素を反応させて電気エネルギーを生みだし、排気されるのは水のみと非常にクリーンでかつ環境問題にも配慮した次世代のエネルギーと位置づけられる。しかし、いかに水素を効率良く貯蔵するかが現在の課題となっており、水素の吸着や単離、貯蔵材料として、水素吸蔵能を有する単層カーボンナノチューブの開発やアルカリ金属をドープしたグラファイトナノファイバーが極めて高い水素吸着能を示すなどの報告がある。このガス吸蔵体の創製に関して、超分子化学においても数多くの研究が行われている。実用化に向けた検討が行われている代表的なガス吸蔵体として、配位結合ポリマー¹や金属-有機フレームワーク²は2次元構造を有する有機化合物と金属イオンが配位結合により3次元的に配列し、集積することでガス吸蔵能を発揮する。このよう



$m=1-17, X=CH_2, R=^tBu \text{ or } H$: Calix[n]arenes
 $m=1, 3, 5, X=S, R=^tBu \text{ or } H$: Thiacalix[n]arenes

Figure 1 Structure formulas of Calix[n]arenes and Thiacalix[n]arenes.

な背景から、環状有機化合物自身の構造を利用し、水素吸蔵合金に利用されるようなレアメタルを介した3次元の多孔質複合材料の開発ができれば、レアメタルと環状有機化合物の複合体による新規機能性として、ガス吸蔵体としての機能のみならず、多くの機能性を見出すことができると推測される。第2世代のカリックスアレーンとして誕生した3次元構造(お椀状の構造)を有する含硫黄環状化合物(チアカリックスアレーン)はフェノールと硫黄元素が環状に結合した化合物で、カリックスアレーンの架橋部位メチレン基がスルフィド基に置換したものである(Figure 1)³。チアカリックスアレーンは架橋部位に硫黄元素が介在するため電子のおよび構造的特性によりカリックスアレーンとは異なった性質を有する。それら代表的な性質として、1) 金属との親和性が高い、2) チアカリックスアレーンの空孔サイズはカリックスアレーンも大きい。これまで3次元構造を有する環状化合物を基にした多孔質複合材料の開発を目指し、含硫黄環状化合物チアカリックスアレーンおよびチアカリックスアレーン-レアメタル金属複合体を用いたガス吸蔵体の創製研究を行ってきた。

前年度では、新規チアカリックス[6]アレーン誘導体を4種類の合成と水溶性チアカリックス[6]アレーンとランタニド金属(Ln = La and Ce)の金属錯体の合成を行った。上記誘導体及び金属錯体の単結晶化を図り、新規誘導体においては1種類、ランタニド金属錯体では2種類(La及びCe)の結晶構造について明らかにすることができた。しかし、多孔質性を示す構造体の構築を結晶構造の解析により明らかにすることができたが、それら誘導体自身あるいは金属複合体のガス吸蔵特性の評価まで到達することができなかった。今年度の目標として、前年度に構造解析した誘導体とランタン金属錯体のガス吸蔵特性を評価し、また金属親和性の向上とチアカリックスアレーンの空孔サイズの拡張を目指したチアカリックスアレーン新規誘導体の合成を試みたので報告する。

2. 実験

2.1. ガス吸蔵能力の評価

2.1.1. チアカリックス[6]アレーン-プロピル化体(1)

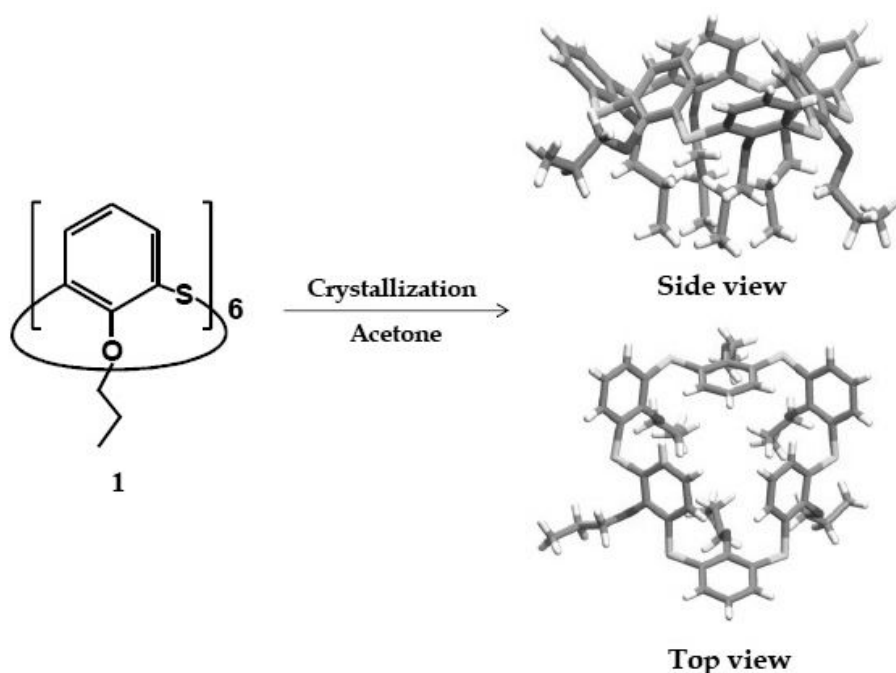


Figure 2 The asymmetric unit of crystal **1** (stick representation). Crystals of thiacalix[6]arene-propyl derivative (**1**) were gained by crystallization from acetone.

Crystal data for 1: C₅₄H₆₀O₆S₆, $M = 997.42$, triclinic space group $P-1$, $a = 11.7021(7)$, $b = 12.6302(6)$, $c = 19.9216(12)$ Å, $\alpha = 73.0110(15)^\circ$, $\beta = 87.3970(18)^\circ$, $\gamma = 66.3070(15)^\circ$, $V = 2569.8(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{calc}} = 1.289$ g cm⁻³, $T = 100$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.315$ mm⁻¹, 24317 measured reflections, 11317 unique reflections ($R_{\text{int}} = 0.051$), 7673 observed reflections ($I > 2.00\sigma(I)$), 656 parameters, $R = 0.0447$, $wR = 0.1219$, GOF = 1.088.

チアカリックス[6]アレーン-プロピル化体(**1**)は前年度に報告した方法にて合成を行った。**1** はアセトンからの結晶化を行い、単結晶 X 線結晶構造解析より結晶構造の解析を行った(Figure 2)。**1** の分子構造は 3 個のベンゼン部位が内側に、残りのベンゼン部位が外側へと存在しており、このように cone 型の立体配座に近い分子構造を示した。またチアカリックスアレーンの空孔を保持おり、プロピル基導入によるチアカリックスアレーン自体の空孔の拡張ができ、単結晶 X 線構造解析から体積 32 \AA^3 の空孔があることが明らかとなっている。次に多孔質構造を有する結晶 **1** の窒素による比表面積測定を行った結果を Figure 3 に示す。III型に近い吸着等温線を示し、また吸着量も少なく、結晶 **1** は窒素に対する吸着能力が無いことが明らかとなった。ガス吸蔵特性の評価において、誘導体 **1** はチアカリックスアレーン分子内の空孔自体がガス成分を吸着するポイントとなっているが、結晶構造中でのチアカリックス[6]アレーン分子に導入したプロピル基がその空孔に蓋をした形で存在しているため、ガスの吸着挙動の観測は確認されなかったと推測される。

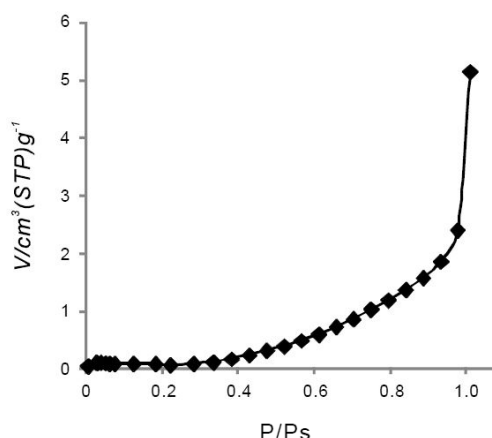


Figure 3 Adsorption isotherm for N_2 by thiacalix[6]arene-propyl derivative (**1**).

2.1.2. *p*-スルホネートチアカリックス[6]アレーン-ランタン錯体(**2**)

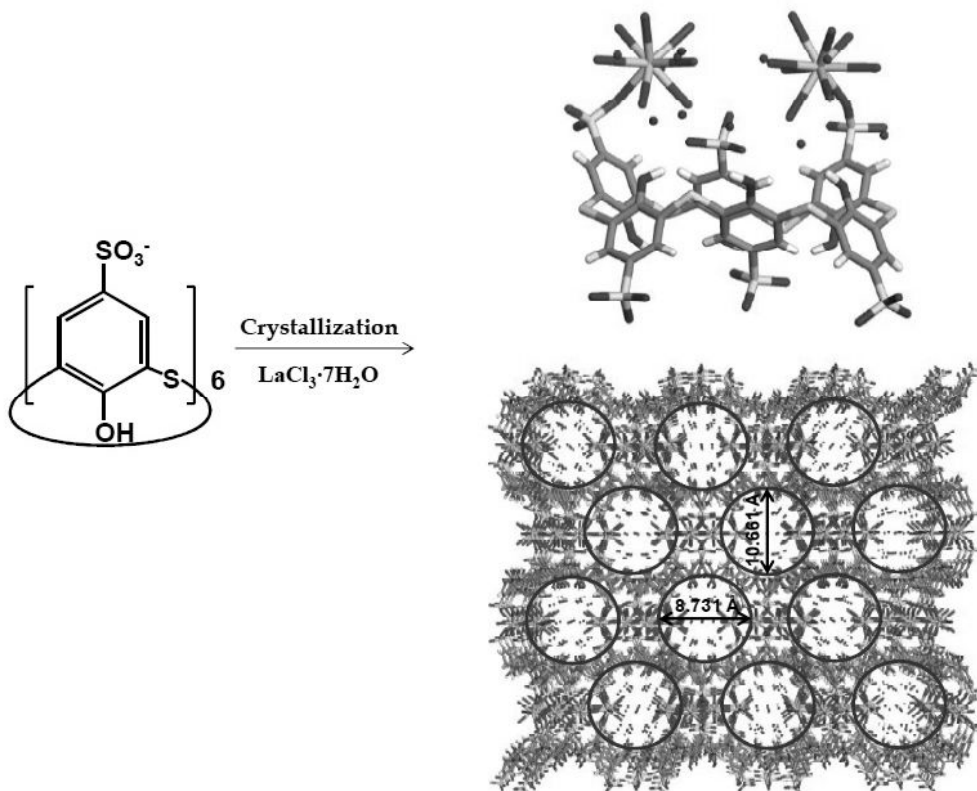


Figure 4 X-Ray crystal structure of *p*-sulfonatothiacalix[6]arene-lanthanum (**2**) complex showing 1,2,3-alternate conformation, and overall crystal structure of **2** showing the assembly formations by the hydrogen bonding, coordination, and S- π interactions, viewed along [011] plane. The assembly has water layers through the length and breadth of 10.661 \AA and 8.731 \AA .

Crystal data for 2: $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{51}\text{S}_{12}\text{La}_2$, $M = 1929.04$, $a = 13.9731(4)$, $b = 26.4604(7)$, $c = 19.5809(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0000^\circ$, $V = 7239.7(4) \text{ \AA}^3$, MoK α radiation ($\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$), space group $Pnma$ (No. 62), $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.770 \text{ g/cm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.612 \text{ mm}^{-1}$, 66639 measured reflections, 8439 unique reflections ($R_{\text{int}} = 0.0455$), 7306 observed reflections ($I > 2.00\sigma(I)$), 461 parameters, $R = 0.0455$, $wR = 0.1257$, GOF = 1.040.

p-スルホネートチアカリックス[6]アレーン-ランタン錯体(**2**)は前年度に報告した方法にて合成を行った。錯体 **2** の結晶構造は、チアカリックスアレーンの分子構造が 1,2,3-alternate 型立体配座であり、チアカリックスアレーンのスルホ基の酸素原子とランタンイオンは配位結合し、梯子型の 1 次元の配位結合ポリマーを形成した。これらポリマー間に水素結合および配位結合、S- π 相互作用が確認され、分子集合体を構築していることが明らかとなっている。この結晶は水分子のみが充填された層(サイズ: 縦 10.661 Å×横 8.731 Å)を有しており、この層から水分子を取り除き、全体構造が Figure 4 のように構造を維持することができれば、ガス吸蔵体としての機能性を評価できる可能性があった。そこで、錯体 **2** の結晶から水分子を除いた時の粉末 X 線回折(PXRD)パターンと窒素による比表面積測定を行った結果を Figure 5A と B に示す。結晶中からの水を除去する前の PXRD パターンは結晶性を示すものであったが、150°C で一日減圧乾燥することで結晶性を失い、結晶構造の崩壊したことで非晶質へと変化してしまった。これは水分子が結晶構造から無くなることで Figure 4 に示した全体構造を維持することができなくなったためである。また、この乾燥した結晶 **2** の窒素吸着測定において、III型に近い吸着等温線を示したが、窒素の吸着量も少なく、水分子を除去することで結晶構造中に存在した水分子のみが充填された層が潰れ、全体的に規則性のない構造へと変化したため、吸着されなかったことが推測される。

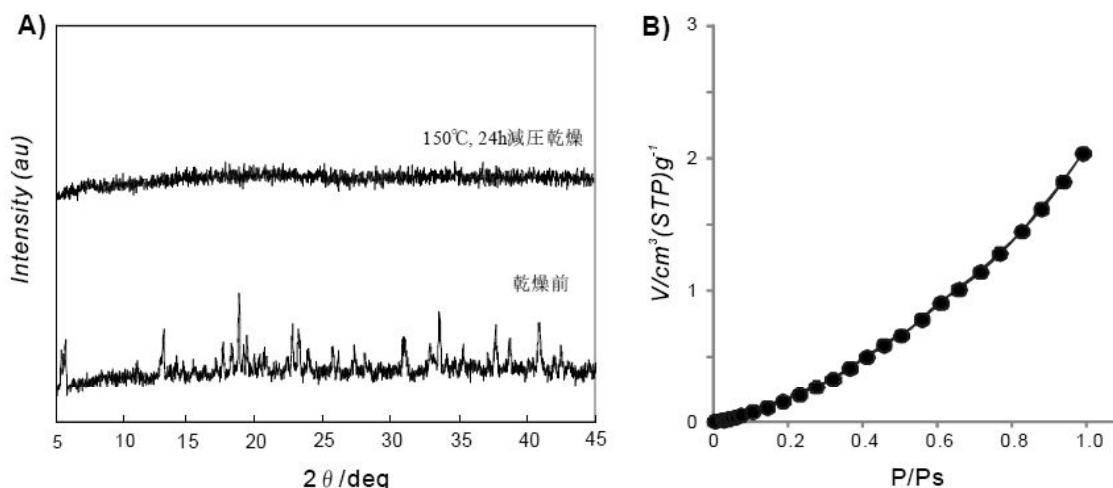
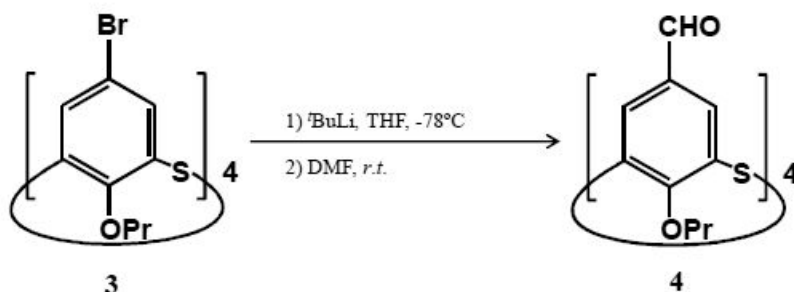


Figure 5 A) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns for crystals **2** and guest-free crystals **2**. B) Adsorption isotherm for N₂ by crystals **2**.

2.2. チアカリックス[4]アレーン新規誘導体の合成

2.2.1. チアカリックス[4]アレーンの upper rim へのホルミル基の導入



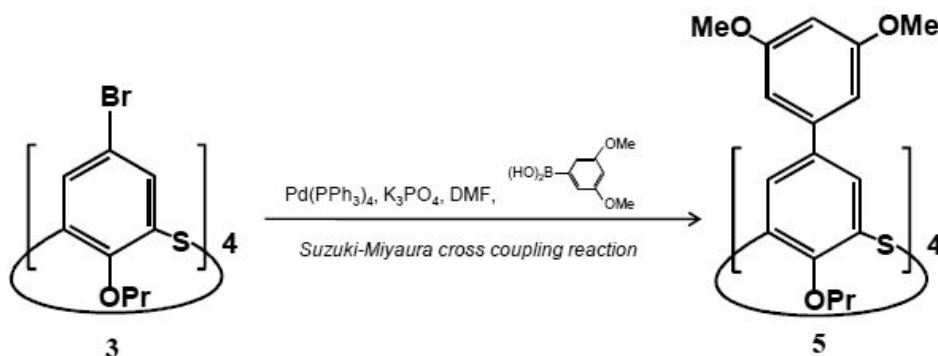
Scheme 1 Introduction of formyl groups at the thiacalix[4]arene 'upper-rims'

カリックスアレーンの化学修飾法を参考にチアカリックスアレーンの **upper rim** へのカルボキシル基の導入を試みた。初めに、チアカリックス[4]アレーンの **lower rim** (水酸基側) にアセチル基を導入し、Fries 転位反応によりチアカリックス[4]アレーンの **upper rim** (*p*-位側) にアセチル基を転位させた後、アセチル基を酸化させカルボキシル化体を得るルートにより合成を行った⁴。この反応では、**lower rim** へのアセチル基の導入は可能であったものの、次の Fries 転位による **upper rim** への転位反応が進行しなかった。これは、チアカリックスアレーン骨格に含まれる架橋部の硫黄の電子吸引性により、チアカリックスアレーンの *p*-位の電子密度が低いことに起因していることが明らかとなった。次いで、カルボキシル化体の前駆体であるホルミルチアカリックス[4]アレーンプロピル化体(4)の合成を試みた⁵。プロモチアカリックス[4]アレーンプロピル化体を出発原料とし *tert*-BuLi にてリチオ化した後に DMF を反応させ、**upper rim** へのホルミル(CHO)基の修飾する方法である。合成方法の詳細は下記の通りである。窒素雰囲気下で 100 mL 三口フラスコに **3** (0.30 g, 0.35 mmol) を入れ、THF (20 mL) を加えて溶解し、さらに -78°C で 15 分間攪拌した。その後、*tert*-BuLi (2.1 mL, 3.43 mmol) をゆっくりと滴下し、30 分間攪拌した。次いで、DMF (0.8 mL, 10.60 mmol) を滴下し、室温で 4 時間攪拌した。反応物を氷浴で冷却した 1N HCl (150 mL) に注ぎエンチした後、CHCl₃ (100 mL) で抽出した。この有機層を水で 3 回洗浄した後に Na₂SO₄ で脱水し、溶媒を留去することで黄色の粗生成物を得た。この生成物には 4 成分が含まれていた。この粗生成物を *n*-hexane : CHCl₃ (1:5) の混合溶媒で再結晶を行い、単一成分を得た。構造決定は ¹H NMR と IR にて同定、帰属を行った。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 9.99 (CHO, d, 2H), 9.47 (CHO, s, 2H), 8.23 (Ar-H, s, 2H), 8.13 (Ar-H, s, 2H), 8.01 (Ar-H, d, 2H), 7.21 (Ar-H, d, 2H), 4.30 (-OCH₂CH₂CH₃, t, 2H), 4.21 (-OCH₂CH₂CH₃, q, 2H), 3.83 (-OCH₂CH₂CH₃, q, 2H), 3.53 (-OCH₂CH₂CH₃, t, 2H), 2.22 (-OCH₂CH₂CH₃, q, 2H), 1.96 (-OCH₂CH₂CH₃, q, 4H), 1.23-1.12 (-OCH₂CH₂CH₃, m, 9H), 0.99 (-OCH₂CH₂CH₃, q, 2H), 0.54 (-OCH₂CH₂CH₃, t, 3H); IR (cm⁻¹): ν 2937, 2875 (C-H), 1695, 1649 (C=O)

¹H NMR では、それぞれの積分強度からチアカリックス[4]アレーンの **upper rim** へのホルミル基の修飾はチアカリックスアレーン 1 分子に対して 4 個のホルミル基の導入された化合物の確認ができた。しかしながら、**upper rim** のホルミル基およびチアカリックス[4]アレーンの芳香族環、**lower rim** のプロピル基のそれぞれの官能基で大きなシフトが見られた。Lhoták らによれば⁶、Duff 反応によるチアカリックス[4]アレーンの **upper rim** へのホルミル基の導入は *p*-位と *m*-位のどちらかに修飾されるとの報告がある。今回の合成においても類似した点があり、チアカリックスアレーンの **upper rim** の *p*-位に 2 個のホルミル基と *m*-位に 2 個のホルミル基が導入された誘導体を得られたと推測した。

2.2.2. チアカリックス[4]アレーンの **upper rim** への 3,5-ジメトキシフェニル基の導入



Scheme 2 Introduction of 3,5-dimethoxyphenyl groups at the thiacalix[4]arene ‘upper-rims’ by Suzuki-Miyaura cross coupling reaction.

チアカリックスアレーンの空孔サイズの拡張を目指した新規チアカリックス[4]アレーンの合成では、鈴木-宮浦クロスカップリング反応⁷による 3,5-ジメトキシフェニル基をプロモチアカリックス[4]アレーンプロピル化体(**3**)の **upper rim** に導入することを試みた。合成は下記に示す通りに行った。窒素雰囲気

下、200 mLの三口フラスコに **3** (2.00g, 2.06 mmol)、3,5-ジメトキシベンゼンボロン酸 (3.00 g, 16.53 mmol)、 $K_3PO_4 \cdot nH_2O$ (9.50 g, 44.74 mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (0.239 g, 0.207 mmol)、DMF (100 mL)を入れ、油浴 80°C で2日間反応させた。室温まで冷却後、反応溶液を 500 mL 分液ロートに移し、 $CHCl_3$ (100 mL)を加え、さらに水 (100 mL×3 回)を加えて洗浄した。有機層を Na_2SO_4 にて脱水し、溶媒を留去することで褐色固体が得られた。得られた固体をメタノールに可溶成分と不溶成分に分け、メタノール可溶成分から目的物 **5** の生成を 1H NMR より確認することができた。しかし、この方法では目的成分を少量しか得ることができず、現在、目的物 **5** をカラムクロマトグラフィーにより分離条件を精査している段階である。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ from TMS): δ 7.60 (Ar-H, s, 8H), 6.61 (Ar-H, d, 8H), 6.44 (Ar-H, t, 4H), 3.95 ($-OCH_2CH_2CH_3$, t, 8H), 3.82 ($-OCH_3$, s, 24H), 1.23 ($-OCH_2CH_2CH_3$, q, 8H), 0.58 ($-OCH_2CH_2CH_3$, q, 12H).

3. 結言

前年度合成した誘導体 **1** とランタニド金属体 **2** のガス吸蔵特性の評価において、誘導体 **1** はチアカリックスアレーン分子内の空孔自体がガス成分を吸着するポイントとなっているが、分子に導入した官能基のプロピル基がチアカリックスアレーン自身の空孔に蓋をした形で存在しており、ガスの吸着挙動の観測は確認されなかった。ランタン金属錯体 **2** は結晶中に水の層が存在するため、ガス成分を吸着させるためには減圧下でこの配位結合していないフリーの水分子を除去する必要がある。水分子除去後のランタン錯体は結晶性を失い、結晶構造の崩壊が原因で窒素による比表面積の測定では窒素分子の吸着が観測されなかった。新規誘導体の合成として今年度は、2つのターゲット 1) 金属イオンに対する二座配位可能なカルボキシル基の導入、2) 剛直な構造（芳香族環）を有する官能基をチアカリックス[4]アレーンへの導入を試みた。現在、1) のカルボキシル基の導入においては前駆体のホルミル基の導入まで成功し、合成条件の最適化を行っており、2) 剛直な構造（芳香族環）を示す官能基の導入も合成に成功しているものの精製方法および収率向上などを重点的に精査する必要がある。

4. 参考文献

1. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, 2005, **436**, 238.
2. A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166.
3. N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5291.
4. a) T. Arimura, S. Shinkai, T. Matsuda, Y. Hirata, H. Satoh, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 3733; b) M. Yilmaz, U. S. Vural, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1991, **21**, 1231; c) M. Šimánová, H. Dvořáková, I. Štíbor, M. Pojarová, P. Lhoták, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 1026.
5. T. Pierro, C. Gaeta, F. Troisi, P. Neri, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 350.
6. O. Kundrat, H. Dvorakova, I. Cisarova, M. Pojarova, P. Lhotak, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 4188.
7. a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513. b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457. c) A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6723.

電気熱統合解析とその応用による障害フリー電気接点の開発

宮 永 和 明 ， 萱 野 良 樹 ， 井 上 浩

（第Ⅱ研究グループ）

miyanaga@venus.ee.akita-u.ac.jp

概要：本プロジェクトは、障害すなわち故障や他機器への妨害フリーの高機能電気接点材料開発を目的としている。はじめに基礎実験のために準熱平衡を保つ低開離速度の試料の熱伝導並びに電磁ノイズを計測と解析から明らかにする。そして、電気現象と熱現象を統合解析して、得られた知見により故障フリーを目指した電気接点の開発を行う。特にこれまでに行ってきた熱解析とともに、電流ノイズ解析を同時に行い、接点現象を総体的に検討することで、希少金属元素を組み合わせ、障害フリーで熱特性の高機能な接点材料を開発することを目指す。

キーワード： 電気接点、電気熱統合解析、電磁妨害、障害フリー高機能

実用性：

電気接点の研究は長い歴史があるが、GHz帯のノイズを計測し明確にした研究は他になく、ブリッジの特有の条件下（まだ明確ではないが、ブリッジとアーク放電の境界）で高周波の電流ノイズが発生し、金属材料に依存することも明になりつつある。電気熱統合解析により希少金属元素を組み合わせた故障のない新しい電気接点材料や素材の開発ならびにノイズ抑制のための指針を得ることが可能となれば、技術革新が必要となっている電気自動車ならびにスマートグリッド用の直流高電圧大電流開閉用リレーを障害フリー化することができるため非常に有効である。

1. はじめに

電氣的接続機構すなわち電気接点は、現在でも広く電気信号および電力の開閉に使用されている。電気接点の利点は、簡便に閉成時と開離時との間の電気抵抗の比をほとんど無限大に取ることが可能なことである。電子デバイスによるスイッチングと比べて開離するのに要する時間が長い短所はあるものの、価格の優位性を保っている。また、近年の情報通信機器の発展を見ると、ギガヘルツを越す高速な信号を処理する装置内においても、多くのコネクタなどの静的接触や電気信号を断続するスイッチを持つ電気接点を利用した電気信号接続部品が、多量に使用されている。

障害の少ない電気接点の開発は、高度な情報社会の中での危機管理に対応しており、社会の基盤技術の確立を急ぐ必要がある。アーク放電が発生する直前には電流が集中して過熱され金属が溶融したブリッジとなり熱現象が開始する。ブリッジをゆっくりと開離させると、微小な電極間電圧の振動が観測され、その瞬間にGHz帯の電磁ノイズも観測されることを明らかにしてきた。しかし、このメカニズムの詳細は不明であり、過去の文献を当たっても明らかでない。ブリッジとアーク放電は電極に集中する熱が現象の源と考えられるので、熱的な見地での研究を進める必要があると考えられる。

本研究は、低速度で開離する電気接点の熱的解析にそのとき発生する電流ノイズや電磁ノイズという視点を加えた新たな観点からの取り組みであり、体系的に検討することで得た新しい科学的知見の適用により得られる結果から、希少金属元素を組み合わせた故障のない新しい接点材料や素材の開発、ノイズ抑制のための指針を得ることが出来る。

2. 電気熱統合解析法の開発

2-1 電気熱統合解析手法の検討

解析・計算には、ブリッジが生じるジュール熱、アーク放電中の接点間で消費される電力を熱源とした電気接点開離機構の熱現象を有限差分時間領域（FDTD）解析するための方法を開発する。FDTD法は熱伝導方程式を差分近似し、熱伝導の計算を行う方法である。定式化とモデル化について示す。

2.1.1 定式化

FDTD法は熱伝導方程式を差分近似し、熱伝導の計算を行う方法である。内部発熱を伴う熱伝導方程式は

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_v}{\rho c} \quad (1.1)$$

である。ここで、 T は温度で x, y, z は直交座標系における位置、 ρ は密度、 c は比熱、 α は熱拡散係数（ $\alpha = \lambda / \rho c$ 、 λ は熱伝導率）、 q_v は単位体積あたりの内部発熱量をそれぞれ表している。この式を差分近似することにより求めたい温度 $T_{(i,j,k)}^{(n)}$ についての式を得ることができる。

$$T_{(i,j,k)}^{(n)} = \alpha \Delta t \left(\frac{T_{(i+1,j,k)}^{(n-1)} - 2T_{(i,j,k)}^{(n-1)} + T_{(i-1,j,k)}^{(n-1)}}{\Delta x^2} + \frac{T_{(i,j+1,k)}^{(n-1)} - 2T_{(i,j,k)}^{(n-1)} + T_{(i,j-1,k)}^{(n-1)}}{\Delta y^2} + \frac{T_{(i,j,k+1)}^{(n-1)} - 2T_{(i,j,k)}^{(n-1)} + T_{(i,j,k-1)}^{(n-1)}}{\Delta z^2} \right) + T_{(i,j,k)}^{(n-1)} + \frac{\Delta t}{\rho c} q_v \quad (1.4)$$

この式を用いて時間的、空間的に任意の場所、時刻の温度を計算する。

2.1.2 熱源のモデル化

電気接点開離時に発生するブリッジからアーク放電までの熱伝導を連続的に解析するために接点の熱源は接点間で消費されたエネルギーが熱に変化したと仮定した。実験によって求めた接点間で消費された瞬時電力 P_c を内部発熱 q_v に代入し、内部発熱源とした。 P_c と q_v の関係は熱源が $1 \times 1 \times 1$ cellで構成されている場合は

$$q_v^{(n-1)} = \frac{P_c^{(n-1)}}{\Delta x \times \Delta y \times \Delta z} \quad (1.5)$$

となる。接点の発熱源は式(1.5)を式(1.4)に代入することで、熱源部分をモデル化した。

2.1.3 接点の計算モデル

図1に実際の接点とそれを支えるホルダを含めた装置の様子を示す。中央部分の電極とそれを支える銅製のホルダを数値モデルとしてモデル化する。図2に接点の解析モデルを示す。図の(a)は電極とホルダならびに空気を含む解析領域全体、(b)と(c)はホルダと電極部分をそれぞれ表している。



図1 実際の接点とホルダの様子

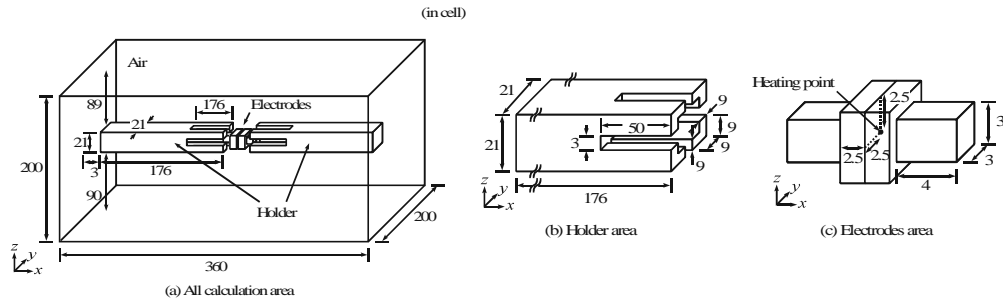
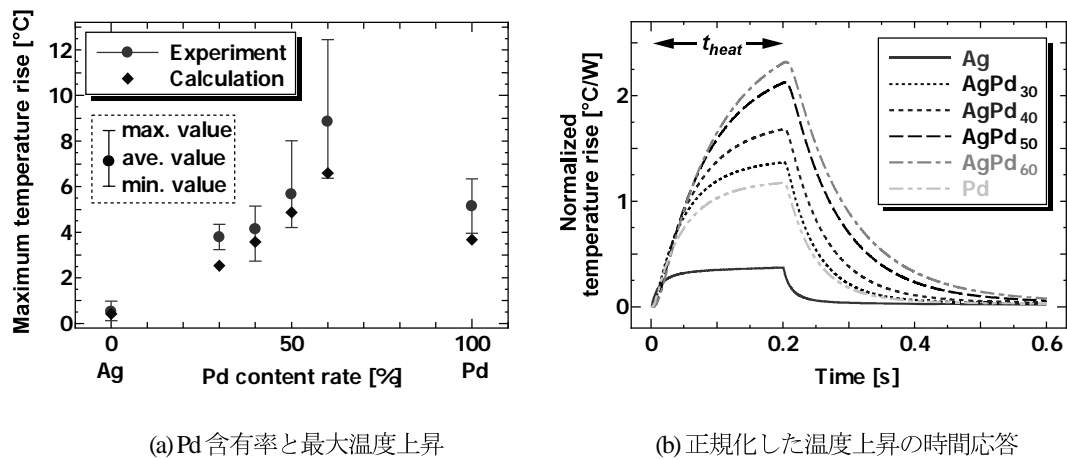


図2 解析モデル



(a) Pd含有率と最大温度上昇

(b) 正規化した温度上昇の時間応答

図3 電極表面温度の計算結果

2-1-4 解析結果の評価

図2に示した解析モデルを用いて、実際に熱伝導を計算した結果を図3の(a)と(b)にそれぞれ示す。図(a)は熱拡散係数が変化するAgPdについて、Agに対するPdの含有率を変化させた時の電極表面の温度上昇の実験結果と計算結果の両方を表している。これより、実験結果では熱拡散係数が一番小さいAgPd₆₀の場合に電極温度上昇が高いことがわかる。そして計算結果でも同様にAgPd₆₀の時に温度上昇が高くなっていることがわかる。このことより、FDTDを用いた本手法は電気接点の物性値と温度上昇の関係を議論するのに有効である。

また図(b)では、熱源の温度の発熱量を一定とした時に物性値と温度上昇の時間変化がどのように変化するのかを表している。同一の発熱量であっても物性値によって温度の上昇の速さや、温度が定常になるまでの時間の違い、温度上昇が異なることなど多くのことが解析を用いることで検討可能になった。今後は高機能で新しい電気接点を開発するためには本手法をベースに電気的な条件と熱的な条件を含めた連成方法をさらに検討し、ブリッジやアーク放電の実験波形に頼らない解析方法を開発する。

2-2 ブリッジおよびアーク放電を熱源とした電極温度の推定

開発した解析法を用いてブリッジからアーク放電に移行する部分での熱的現象を明確にする。ブリッジやアーク放電はそれ自体が熱源であるため、スイッチやリレーなどでは部品内部の温度が問題になる。そして電極温度が上昇することはブリッジやアーク放電に対しても影響を与え、最終的には寿命、信頼性に関係する。そのためブリッジやアーク放電の発熱が電極の温度上昇にどのように影響を与えるのか、また温度上昇した電極がブリッジやアーク放電に対してどのような影響を与えるのかを調べる必要がある。この相互作用は実験だけでは個々の物理量の間の関係がわからないため数値計算も合わせた検討を行うことが必要である。今後の予定としては、電極の温度上昇の違いによるブリッジやアーク放電の計測を通して

熱の影響を議論することと、陰極、陽極に熱物性値の異なる材料を用いて熱の条件を変化させた実験とその数値解析を元にして、電極温度上昇や必要な電極の寸法や理想的な物性値の条件などを明らかにする。

3. 障害フリー高機能電気接点の設計法の開発

3-1 加圧した密封型リレーによるアーク継続

時間の短縮

アーク放電はプラズマ状態であり、周囲圧力と関係がある。市販リレーのハウジングを密閉することで簡易なチェンバー構造を作り、その中の圧力を外部から制御できる装置を開発した（図4）。図4の装置を用いて測定した電圧波形と圧力に対するアーク継続時間の関係を図5と6にそれぞれ示す。

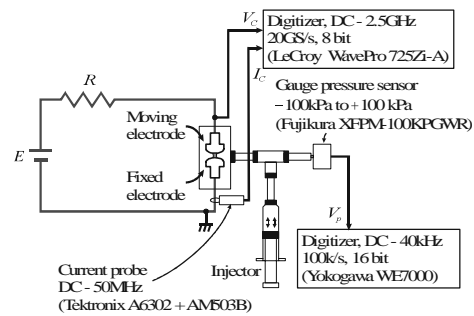
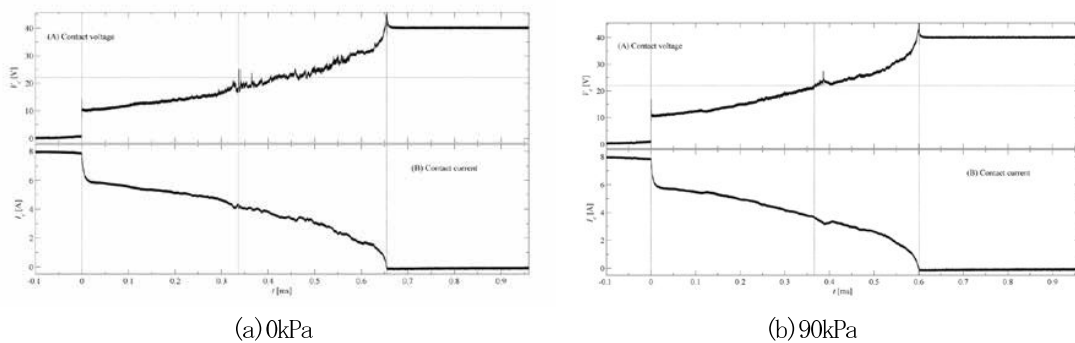


図4 圧力制御可能なリレー実験システム



(a) 0kPa (b) 90kPa
図5 圧力を変化させたときの電圧電流波形 (40V/8A)

図5と6より圧力を増加させる（加圧）するとアークの継続時間は減少しており、アーク継続時間の短縮が可能であることが示された。また波形の後半に見られる変動も加圧することで安定していることがわかる。リレーを密閉し加圧することでアーク継続時間の短縮が行えることは特質すべき特徴であり、実用に向けたさらなる検討を行い、市販リレーへの展開を検討していく。

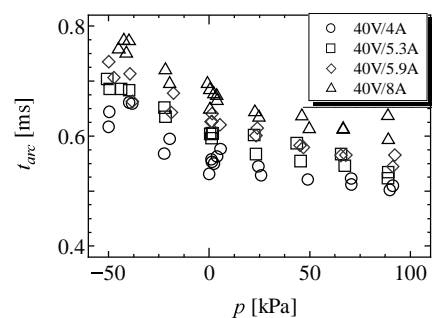


図6 圧力とアーク継続時間の関係

4. おわりに

これらの知見から長寿命で高信頼性な障害フリー電気接点するために、今後も電氣的、機械的的条件および材料条件などで障害フリーとなる可能性を明らかにし、体系的に得た知見により、希少金属元素を組み合わせた故障のない新しい接点材料や素材の開発、ノイズ抑制のための電氣的接続部を開発する。得られた結果は国際会議および国内の各学会などを発表の場として、随時公表する予定である。現在、リレー設計および熱解析方法の放熱系への応用を主眼に共同研究を継続中し、次世代用高電圧大電流リレー開発を行っている。

6. 平成 23 年度 VBL の研究業績

6. 1. 学術論文・書籍関係

1. J. P. Rabatho, W. Tongamp, A. Shibayama, Y. Takasaki, S. Nitta, T. Imai, : Investigation of a Flotation Process with De-Sliming and Attrition to Upgrade and Recover Cu and Mo from a Cu-Mo Flotation Tailing, Materials Transactions, Vol.52, No.4(746-52), 2011
2. Y. Yamaji, G. Dodbiba, S. Matsuo, K. Okaya, A. Shibayama, T. Fujita, A Novel Flow Sheet for Processing of Used Lithium-ion Batteries for Recycling: Resources Engineering, Vol. 58・No.1 (9-13), 2011
3. J.P. Rabatho, W. Tongamp, J. Kato, K. Haga, Y. Takasaki, A. Shibayama, :Effect of Flotation Reagents for Upgrading and Recovery of Cu and Mo from Mine Tailing by Flotation, Resources Engineering, Vol. 58・No.1, (14-21), 2011
4. H. Umeda, A. Sasaki, K. Takahashi, K. Haga, Y. Takasaki, A. Shibayama, : Recovery and Concentration of Precious Metals from Strong Acidic Wastewater, Materials Transactions, Vol.52, No.7, (1462-70), 2011
5. T. Wajima, K. Oya, A. Shibayama, K. Sugawara, K. Munakata, : Synthesis of Hydrocalumite-like Adsorbent from Blast Furnace Slag using Akali Fusion, ISIS International (The Iron Steel Institute of Japan), Vol.51・No.7, (1179-84), 2011
6. 梅田久義、佐々木 敦、高橋國彦、芳賀一寿、高崎康志、葛野榮一、柴山 敦：歯科合金研磨屑からの貴金属の浮選分離と回収条件の検討, Journal of MMIJ (Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan), Vol.127, No10,11, (649-55), 2011
7. 一坪幸輝、鈴木将和、大神剛章、鈴木 務、三浦啓一、柴山 敦、大和田秀二：硫化浮選によるセメントキルンから発生する K パウダー中の Pb 成分の分離*— 第 1 報 浮選条件の基礎検討と反応機構の考察, Journal of MMIJ, (Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan), Vol.127, No.12, (689-98), 2011
8. 一坪幸輝、井田雅也、鈴木崇幸、大桐哲雄、三浦啓一、柴山 敦、野村英司、大和田秀二：硫化浮選によるセメントキルンから発生する K パウダー中の Pb 成分の分離*— 第 2 報 薬剤添加方法の変更による浮選処理の効率化の検討, Journal of MMIJ, (Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan), Vol.127, No.12, (699-707), 2011
9. I. Tomeno, N. Sato, Y. Sato, K. Oka, and Y. Tsunoda: Neutron scattering study of acoustic phonon softening in BiVO₄, Phys. Rev. B 014302 (2011).
10. I. Tomeno, J. A. Fernandez-Baca, K. Marty, Y. Tsunoda, and K. Oka: Lattice dynamics of PbTiO₃, J. Phys.: Conf. Ser. 340, 012054 (2011).
11. T. Narisawa, T. Hasegawa, S. Ishio, H. Yamane, “[001]-oriented nonepitaxial growth in L₁₀-ordered FePt thin film by SiO₂ addition and rapid thermal annealing”, J. Appl. Phys., Vol. 109, pp. 033918-1-7 (2011)
12. T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane and S. Ishio, “Study on nanoscale patterning using ferro-antiferromagnetic transition in [001]-oriented L₁₀ FePtRh film”, J. Appl. Phys., Vol. 109, pp. 07B705-1-3 (2011)

13. 長谷川崇, 川戸宏紀, 山根治起, 石尾俊二, “ L_{10} 型 FePtRh 規則合金薄膜における強磁性-反強磁性相変化とナノ構造体の作製”, 素材物性学雑誌, Vol. 23, No. 2, pp. 43-47 (2011)
14. Z.J. Yan, S. Takahashi, Y. Kondo, J. Ariake, T. Sakon, D.S. Xue, S. Ishio, “Fabrication and magnetic properties of small FePt dot arrays”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 44, No. 18, pp. 185002-1-4 (2011)
15. W.L. Pei, G.W. Qin, Y.P. Ren, S. Li, T. Wang, T. Hasegawa, S. Ishio, H. Yamane, “Incoherent magnetization reversal in Co-Pt nanodots investigated by magnetic force microscopy”, Acta Materialia, Vol. 59, pp. 4818-4824 (2011)
16. X.J. Mo, H. Xiang, W. Lu, Y.P. Zheng, G.Q. Li, H. Saito, S. Ishio, D.M. Jiang, X.W. Tan, Y. Q. Lin, “Continuity of perpendicular FePt film with a compositional gradient design”, J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 266, No. 1, pp. 012040-1-5 (2011)
17. H. Xiang, D.M. Jiang, J.C. Yao, Y.P. Zheng, W. Lu, G.Q. Li, H. Saito, S. Ishio, X.W. Tan and Y.Q. Lin, “Micromagnetic simulations of magnetization reversal of iron nanowire”, J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 266, pp. 012022-1-5 (2011)
18. B. Yang, G. Qin, W. Pei, S. Li, Y. Ren, S. Ishio, “Effect of Phosphor Addition on Intergranular Exchange Coupling of Co-Pt Thin Films”, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 27, No. 5, pp. 398-402 (2011)
19. 長谷川 崇, 石尾 俊二, “ L_{10} -FePtRh 強磁性-反強磁性パターンの形状評価と磁気特性”, 電子情報通信学会技術研究報告; 信学技報 (IEICE Technical Report), Vol. 111, No. 307, pp. 27-30 (2011)
20. S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, Y.E. Kamata, S. Shibata and T. Hasegawa, Z. Yan, H. Yamane, Y. Kondo and J. Ariake, “ L_{10} FePt thin films with [001] crystalline growth fabricated by SiO_2 addition-rapid thermal annealing and dot patterning of the films” (Invited Paper), J. Magn. Magn. Mater., Vol. 324, pp. 295-302 (2012)
21. T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, and S. Ishio, “Fabrication of [001] L_{10} -FePtRh ferro-antiferromagnetic pattern by flat-patterning method”, J. Appl. Phys., Vol. 111, pp. 07B903-1-3 (2012)
22. Y. Kondo, Y. Nakamura, K. Yamakawa, S. Ishio, and J. Ariake, “Development of microscopic magnetometer with reflective objective using magneto-optical Kerr effect”, J. Appl. Phys., Vol. 111, pp. 07E324-1-3 (2012)
23. 長谷川崇, 富岡達也, 川戸宏紀, 高橋信吾, 近藤祐治, 山根治起, 荒川明, 石尾俊二, “原子拡散を利用したフラット・パターンニング法による[001] L_{10} -FePtRh 強磁性 - 反強磁性パターンの作製”, J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 36, pp. 104-108 (2012)
24. Yu-ichi Hayashi, Yoshiki Kayano, Takaaki Mizuki, Hideaki Sone and Hiroshi Inoue, “On Contact Conditions in Connectors that Cause Common Mode Radiation”, IEICE Transactions on Electronics, vol.E94-C, no.9, pp.1369-1374, Sep. 2011.
25. Kazuaki Miyana, Yoshiki Kayano, Takashi Komakine, Hiroshi Inoue and Tasuku Takagi, “Effect of Heat Conductivity on Bridge Break at Different Material Contact Pairs”, IEICE Transactions on Electronics, vol.E94-C, no.9, pp.1431-1434, Sep. 2011.

26. **Yoshiki Kayano** and Hiroshi Inoue, “A Study on Characteristics of EM Radiation from Strip Line Structure” , Radio Science, 46, RS0F06, doi:10.1029/2011RS004735.
27. **Yoshiki Kayano**, Kota Mimura and Hiroshi Inoue, “Evaluation of Imbalance Component and EM Radiation Generated by an Asymmetrical Differential-Paired Lines Structure” , Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, vol.4, no.1, pp.6-16, Dec. 2011.
28. S. Yoshimura, S. Omiya, G. Egawa, and H. Saito, “Fabrication of (001) oriented TMR film with highly ordered L10-Fe(Pd,Pt) alloy films by using a very thin Fe underlayer” , IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 47, No. 10, pp. 4417-4420 (2011).
29. Z. Li, H. Xie, X. Liu, J. Bai, F. Wei, D. Wei, S. Yoshimura, H. Saito, and X. Liu, “The role of symmetry-breaking-induced interface anisotropy in [Fe/Pt]*n* multilayer films” , Journal of Applied Physics, Vol. 109, p. 07D343 (2011).
30. H. Saito, R. Ito, G. Egawa, Z. Li, and S. Yoshimura, “Direction detectable static magnetic field imaging by frequency-modulated magnetic force microscopy with an AC magnetic field driven soft magnetic tip” , Journal of Applied Physics, Vol. 109, p. 07E330 (2011).
31. S. Yoshimura, H. Kobayashi, G. Egawa, H. Saito, and S. Ishida, “Acceleration of ordering transformation of a new Fe₂(Mn,Cr)Si Heusler-alloy film by VHF plasma irradiation process during RF sputter deposition” , Journal of Applied Physics, Vol. 109, p. 07B751 (2011).
32. Z. Li, G. Egawa, S. Yoshimura, G. Li, H. Asano, and H. Saito, “Simultaneous magnetic force microscopy imaging of perpendicular and in-plane magnetic field gradient on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ granular film with in-plane magnetization” , Journal of Applied Physics, Vol. 109, p. 07D334 (2011).
33. Yamaoka, T., Tsujikawa, H., Hirose, R., Ito, A., Kawamura, H. and Sakon, T. (2011): In-situ Thermal Demagnetization Observation of Nd-Fe-B Magnets with High Coercivity MFM Probe, Journal of the Magnetics Society of Japan, Vol. 35 , No. 2, p. 60-66 (in Japanese with English Abstract).
34. Sakon, T., Nagashio, H., Sasaki, K., Susuga, S., Endo, K., Nojiri, H. and Kanomata, T. (2011): Thermal Expansion and Magnetization Studies of Novel Ferromagnetic Shape Memory Alloys Ni₅₂Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga₂₃ and Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga, Materials Transactions, Vol. 52, No. 6, p. 1142-1147.
35. Sakon, T., Nagashio, H., Sasaki, K., Susuga, S., Numakura, D., Abe, M., Endo, K., Nojiri, H. and Kanomata, T. (2011): Thermal expansion and magnetization studies of the novel ferromagnetic shape memory alloy Ni₂MnGa_{0.88}Cu_{0.12} in a magnetic field, Physica Scripta, Vol. 84, No. 4, p 045603 (6 pages).
36. Yan, Z. J., Takahashi, S., Kondo, Y., Ariake, J., Sakon, T., Xue, D. S., and Ishio, S. (2011): Fabrication and magnetic properties of small FePt dot arrays, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 44, No. 18, p. 185002-1-4.
37. Sakon, T., Sasaki, K., Kamiya, O. (2012) : Magnetic circuit for the magnetic actuator and electrical generator by means of magnetostriction alloy, to be published in Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour. Vol. 18, No. 2, (6 pages)
38. Sato, Y., Arai, M. and Ito, K. (2011): CdS Thin Film Growths on Sapphire Substrates Having Heteroepitaxial Transparent Conducting Underlayers, Materials Science Forum, in print.

39. Sato, Y. and Ito, K. (2011): Effect of In₂O₃ Underlayer on Crystallinity of Hexagonal InN and InGaN Thin Films Grown on c-Face Sapphire Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.50, 108004-1-2.
40. 佐藤洋, 泰良知, 菅原勝康: “液相法による積層セラミックコンデンサー用銅ならびにニッケル膜の調製”, 化学工学論文集, 印刷中, 2012
41. Yu, X., Kato, T., Inoue, K, Sugawara, K. : Synthesis of temperature-responsive anion exchanger via click reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, in press, 2012
42. Murakami, K., Sato, M., Kato, T., and Sugawara, K. : Influence of difference in chemical compositions of rice straw on hydrogen formation in nickel-catalyzed steam gasification, *Fuel Processing Technology*, Vol. 95, p.78-83, 2012
43. Murakami, K., Kasai, K., Kato, T., and Sugawara, K. : Conversion of rice straw into valuable products by hydrothermal treatment and steam gasification, *Fuel*, Vol.93, p.37-43, 2012
44. 佐藤洋, 菅原勝康: “厚膜無機 EL 素子用 CaTiO₃:Pr の蛍光特性に及ぼす熱処理条件とバリウムの拡散の影響”, 粉体工学会誌, 49 巻, 1 号, p.4-11, 2011
45. 佐藤洋, 菅原勝康: “同時焼成法による厚膜無機 EL 素子の作製”, 粉体工学会誌, 48 巻, 10 号, p.701-707, 2011
46. Mochizuki, Y. and Sugawara, K. : Selective adsorption of organic sulfur in coal extract by using metal-loaded carbon, *Fuel*, Vol.90, Issue 10, p.2974-2980, 2011
47. Wajima, T. and Sugawara, K. : Adsorption behavior of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent from coal, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 1322-1327, 2011
48. Nakamura, T., Okawa, H., Kawamura, Y., and Sugawara, K. : Solid-liquid separation by sonochemistry: A new approach for the separation of mineral suspensions, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.18, p.85-91, 2011
49. 望月友貴, 森広介, 菅原勝康: “塩化揮発による Nd-Fe-B 磁石からの希土類元素の分離”, 化学工学論文集, 37 巻, 1 号, pp.70 - 77, 2011
50. 望月友貴, 庄司剛章, 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康: “塩化揮発による光学ガラスからのレア金属の分離回収”, 化学工学論文集, 37 巻, 5 号, pp.454 - 459, 2011
51. Sugawara, K., Kato, T., Murakami, K., and Hatakeyama, T. : Carbon reduction of lead sulfate, *Journal of Science and Technology*, Vol. 49, No. 5A, p. 171-6, 2011
52. Murakami, K., Yu, X., Watanabe, S., Kato, T., Inoue, Y., and Sugawara, K. : Synthesis of thermosensitive polymer / mesoporous silica composite and its temperature dependence of anion exchange property, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 354, No. 2, p. 771-6, 2011
53. 菅原勝康, 望月友貴, 柴山敦: レア金属・希少金属リサイクル技術の最先端 - ナノ・有機・メタラジーが広がるリサイクル技術 - (第 4 章 溶融・揮発反応), フロンティア出版 (2011)
54. Hiroyuki Tsushima, Kazuya Matsumoto, Mitsutoshi Jikei, “Solid-phase synthesis of aromatic polyamide dendrons”, *Polym. Adv. Tech.*, 22, 1292-1296 (2011)
55. Mitsutoshi Jikei, Masa-aki Kakimoto, “Polycondensation of AB_x Monomers”, *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, C. Gao, D. Yan, H. Frey eds, John Wiley & Sons, Inc., 27-77 (2011)
56. “NO reduction property of apatite-type La₈A₂Si₆O₂₆ (A = Ca, Sr, Ba) supported Pt catalyst”, Ono, A.,

- Abe, M., Kato, S., Ogasawara, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Nakata, S., Appl. Catal. B, 103 (1-2), pp.149-153 (2011).
57. “Oxidation property of Pt/La₇.33BaYSi₆O₂₅.5 catalysts for hydrocarbon species” , Wakabayashi, T., Kato, S., Nakahara, Y., Ogasawara, M., Nakata, S., Catal. Today, 164, pp.575-579 (2011).
 58. “NO reduction by C₃H₆ over apatite-type Al₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (A = Ca and Sr) supported Pt catalysts” , Ono, A., Takahashi, Y., Kato, S., Ogasawara, M., Nakata, S., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Res. Chem. Intermed., 37(9), pp. 1225-1230 (2011).
 59. “Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO₂ (Ln= La, Y) and their stability under oxidative/reductive atmosphere” , Kato S., Sato H., Ogasawara, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Nakata, S., Solid State Sci., 14(1), 177-181 (2012)
 60. Manabu Yamada, Fumio Hamada, “Thiacalix[4]arene-potassium assemblies: a supramolecular architecture based on coordination polymers and a dimeric structure based on triangular pyramidal arrangements” , *CrystEngComm*, 13, 2494-2499 (2011). (DOI:C0CE00824A)
 61. Manabu Yamada, Yoshihumi Shimakawa, Fumio Hamada, “Thiacalix[4]arene-alkali metal assemblies: crystal structures and guest-binding capabilities of supramolecular architectures supported by metal coordination and cation- π interactions” , *Tetrahedron*, 67(38), 7392-7399 (2011).
 62. Fumio Hamada, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, Shinichi Itoh and Uichi Akiba, “Channel structure for guest inclusion based on hexameric assembly of thiacalix[4]arene analogue” , *CrystEngComm*, 13, 6920-6922 (2011). (DOI:c1ce05813d)
 63. 佐藤芳幸, 山下 光, 原 基 (2011) : NbAl₃金属間化合物のペスト酸化抑制に及ぼす雰囲気中の微量 NaCl 蒸気の効果, 材料と環境, Vol. 60, No. 2, p. 81-86.
 64. Fukumoto, M., Yokota, T., Hara, M., and Narita, T. (2011): Formation of Ni Aluminide Coating Containing Reactive Elements by Simultaneous Electrodeposition and Cyclic Oxidation Resistance, Materials Science Forum, Vol. 696, p. 372-7.
 65. Sato, N., Kaneta, T., Fukumoto, M., and Hara, M. (2011): High Temperature Corrosion Resistance of Siliconized Stainless Steel under Continuous Deposition of Salt, Materials Science Forum, Vol. 696, p. 266-71.
 66. Fukumoto, M., Tachikawame, C., Matsuzaka, and Hara, M. (2012): Formation of Si Diffusion Layer on Stainless Steels and Their High Temperature Corrosion Resistance in Molten Salt, Corrosion Science, Vol. 56, p. 105-113.
 67. 原 基, 福本倫久 (2011) : 溶融塩電析法による活性金属を含む Ni アルミナイドのコーティング, 高温学会誌, Vol. 37, No. 5, p. 229-234. (解説)
 68. Li, H., Kikuchi, R., Kumagai, M., Amano, T., Fujiwara, K., Lin, J.-M., & Ogawa, N. (2011). Producing area identification and medical component determination of schisandra chinensis and schisandra sphenanthera by near infrared spectroscopy. *Bunseki Kagaku*, 60(10), 813-817.

69. Takeyama, M., Takahashi, T., Kikuchi, R., Kumagai, M., Amano, T., Fujiwara, K., & Ogawa, N. (2011). Measurement of the water content and the moisture vaporization enthalpy in rice cracker with portable near infrared spectrometer. *Bunseki Kagaku*, 60(1), 33-38.
70. Zhou, Y., Chen, H., Ogawa, N., & Lin, J. -. (2011). Chemiluminescence from NaClO₂ and enhanced by l-cysteine capped mn-doped ZnS quantum-dots. *Journal of Luminescence*, 131(9), 1991-1997.
71. Zhou, Y., Ogawa, N., & Lin, J. -. (2011). Enhanced chemiluminescence of peroxomonosulfate-cobalt (II) system in the presence of dicarboxylic acids. *Luminescence*, 26(4), 280-288. R
72. “Mechanical properties of friction stir butt welds of high nitrogen containing austenitic stainless steel” Material Science and Engineering A, 528, 2011, pp.2917-2921. Yasuyuki Miyano, Hidetoshi Fujii, Yufeng Sun, Yasuyuki Katada, Shuji Kuroda, Osamu Kamiya.
73. “Soldering process and cutting performance of micro saw wire bonded with diamond grains” The International Journal of Modern Physics : Conference Series, (Accepted on 2011. 10. 24.). Osamu Kamiya, Yasuyuki Miyano, Mamoru Takahashi, Yuichi Oga, Zhan Wen Chen, Kenji Funaoka.
74. “抗菌性金属を利用したバイオフィルム抑制技術 “バイオマテリアル-生体材料-, 29-4, 2011, 259-265. 宮野 泰 征
75. Recovery of Bitumen from Oil Sand by Sonication in Aqueous Hydrogen Peroxide, Jpn. J. Appl. Phys. Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Shinobu Koda, 50 07HE12 (2011)
76. Effect of Ultrasound Irradiation on Arsenic Adsorption from Aqueous Solution into Iron Compound, Jpn. J. Appl. Phys. Ryota Hosokawa, Tomonao Saito, Hirokazu Okawa, 50 07HE11 (2011)
77. Sonication Enables Effective Iron Leaching from Green Tuff at Low Temperature, Jpn. J. Appl. Phys. Takashi Nakamura, Hirokazu Okawa, Youhei Kawamura, and Shinobu Koda, 50 07HE16 (2011)
78. Solid-liquid separation by sonochemistry: a new approach for the separation of mineral suspensions, Ultrasonics Sonochemistry , Takashi Nakamura, Hirokazu Okawa, Youhei Kawamura, and Katsuyasu Sugawara, Vol. 18 1 p.6-12 (2011)
79. 超音波照射を用いた懸濁液中微生物の殺菌, ケミカルエンジニアリング VOL.56, No.2 p.15-18 (2011)
80. Soldering Process and Cutting Performance of Micro Saw Wire Bonded with Diamond Grains, Osamu Kamiya, Yasuyuki Miyano, Mamoru Takahashi, Yuichi Oga, Zhan Wen Chen and Kenji Funaoka, Int. J. Modern Physic: Conference Series Vol1, No.1 (2011)
81. 閉塞型睡眠時無呼吸症候群の治療に用いる口腔内装置の咬合採得器具の使い方, 田中清志, 福田雅幸, 成田王彦, 高橋裕史, 中田憲, 古谷博子, 神谷修, 日本歯科技工学会雑誌, Vol.32, No.2, p109-115, (2012).
82. Magnetic Circuit for the Magnetic Actuator and Electrical Generator by Means of Mgnetostriiction Alloy, Takuo Sakon, Ryousuke Yagi, Mohamad Noor, Ahamad Muccakir, Tomohiro Hosokawa, Kenta Sasaki and Osamu Kamiya, Int J. Soc. Mater. Eng. Resour, Vol.18, No.2. p38-43, (2012)
83. 「アクティブラーニングでなぜ学生が成長するのか」、神谷修その他 12 名執筆、河合塾編、東信堂出版、(2011 年 6 月)

84. M. Takahashi, O. Kamiya and T. Ohyoshi (2011) : Step Synthesis Method for Diamond Films on Tungsten Carbide Substrate Surface by Combustion Flame, International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol. 18, No. 1, p. 18-23.
85. M. Takahashi, Y. Sasaki, G. Saito, O. Kamiya and T. Ohyoshi (2011) : Effect of Nitrogen Addition on Delamination of Synthesized Diamond Films by Flame Combustion Method Using High-Purity Acetylene, 高温学会誌, Vol. 37, No. 4, p. 212-219.
86. Yutaka Tsujiuchi, Yukinobu Makino, “An Observation of Diamond-Shaped Particle Structure in a Soya Phosphatidylcoline and Bacteriorhodopsin Composite Langmuir Blodgett Film Fabricated by Multilayer Molecular Thin Film Method” , Physics Procedia, Vol.14, 115-118, 2011.
87. Yutaka Tsujiuchi, “Increasing PV Efficiency with Ultraviolet-Visible Light Conversion Materials” , CONVERTECH & ePrint, Vol.1, No.4, 118-121, 2011.
88. Yutaka Tsujiuchi, “Una maggiore illuminazione e fotovoltaico impiegosito da materiali luminescenti” , ENERGY FORUM, Involucri Solari, 67-71, 2011.
89. Yutaka Tsujiuchi, “Enhanced lighting and enhanced photovoltaics by turquoise luminescent materials” , ENERGY FORUM, Solar Building Skin, 67-71, 2011.
90. Yutaka Tsujiuchi, “Creating a Photo-controlled Ion Conductive Rectification Element” , CONVERTECH & ePrint, Vol.2, No.2, 116-119, 2012.
91. Yutaka Tsujiuchi, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, “Study on hydrogenated amorphous silicon film for effective fabrication of composite thin film of bio molecule and fluorescent molecule” , Annual Report on Collaborative Researches Advanced Research Center of Metallic Glasses, Institute for Materials Research, Tohoku University, 26-27, 2011.
92. 辻内 裕, “太陽電池効率の向上と長寿命化に寄与する紫外可視光変換材料” , コンバーテック, No.456, 49-53, 2011.
93. 辻内 裕, “光制御イオン伝導整流素子の創製の試み” , コンバーテック, No.465, 82-85, 2011.
94. 辻内 裕, “太陽電池発電の設計向上に関する紫外可視光変換材料の最新動向” , コンバーテック, No.467, 110-112, 2012.
95. 徳重英信, 川上 洵, 細谷多慶, 松岡 智 : 秋田県八幡平における高炉スラグ混和セメント系固化体の高温酸性水浸漬試験, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.442-448(2012)
96. 徳重英信, 深谷繁貴, 川上 洵, 栗本康司 : 液化木粉樹脂を用いたウレタンポリマーモルタルの力学的性質と乾湿繰返し耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.1499-1504 (2011)
97. T. Wajima, K. Munakata: Synthesis of zeolitic material from paper sludge ash using diatomite, Materials Transactions, Accepted
98. T. Wajima, K. Oya, A. Shibayama, K. Munakata: Preparation of adsorbent with high removal ability for phosphate ion from blast furnace slag using alkali fusion, International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Accepted

99. T. Wajima, K. Munakata, T. Uda: Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent, Plasma and Fusion Research, Accepted
100. T. Wajima, K. Munakata: Material conversion from waste sandstone cake into cation exchanger using alkali fusion, Ceramics International, 38(2), 1741-1744 (2012)
101. 和嶋隆昌, 志水倫恵, 大和武彦, 池上康之: AgNO₃ および Pb(NO₃)₂ を用いた海水中的の陰イオン処理に関する基礎的研究, 素材物性学雑誌, 23(2), 33-37 (2011)
102. 和嶋隆昌: 砂岩砕石屑を原料とした機能性物質の生成とその利用, 骨材資源, 168, 167-173 (2011)
103. T. Wajima, K. Munakata: Removal of Ca from paper sludge ash by acid leaching and synthesis of high cation exchange capacity zeolite material, International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, 18(1), 7-10 (2011) • T. Wajima, K. Munakata, T. Takeishi, K. Hara, K. Wada, K. Katekari, K. Inoue, Y. Shinozaki, K. Mochizuki, M. Tanaka, T. Uda: Adsorption Characteristics of Water Vapor on Honeycomb Adsorbents, Journal of Nuclear Materials, 417(1-3), 1166-1169 (2011)
104. K. Munakata, K. Mochizuki, T. Wajima, K. Wada, K. Hara, T. Shinozaki, T. Takeishi, R. Knitter, N. Bekris, T. Fujii, H. Yamana, K. Okuno: Tritium release from ceramic breeder materials deposited with noble metals, Journal of Nuclear Materials, 417(1-3), 731-734 (2011)
105. K. Munakata, T. Wajima, K. Hara, K. Wada, Y. Shinozaki, K. Katekari, K. Mochizuki, M. Tanaka, T. Uda: Oxidation of hydrogen isotopes over honeycomb catalyst, Journal of Nuclear Materials, 417(1-3), 1170-1174 (2011)
106. M. Bessho, T. Wajima, T. Ida, T. Nishiyama: Experimental Study on Prevention of Acid Mine Drainage by Silica Coating of Pyrite Waste Rocks with Amorphous Silica Solution, Environmental Earth Sciences, 64(2), 311-318 (2011)
107. T. Wajima, K. Munakata: Material conversion from paper sludge ash in NaOH solution to synthesize adsorbent for removal of Pb²⁺, NH₄⁺ and PO₄³⁻ in aqueous solution, Journal of Environmental Sciences, 23(5), 718-724 (2011)
108. T. Wajima, K. Sugawara: Adsorption behavior of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent developed from coal, Fuel Processing Technology, 92, 1322-1327 (2011)
109. T. Wajima, K. Munakata, T. Takeishi, K. Hara, K. Wada, K. Katekari, K. Inoue, Y. Shinozaki, K. Mochizuki, M. Tanaka, T. Uda: Adsorption characteristics of water vapor on zeolitic materials for honeycomb-type adsorbent, Plasma and Fusion Research, 6, special issue 1, 2405031 (2011)
110. T. Wajima, K. Oya, A. Shibayama, K. Suagawara, K. Munakata: Synthesis of Hydrocalumite-like Adsorbent from Blast Furnace Slag using Alkali Fusion, ISIJ International, 51(7), 1179-1184 (2011)
111. K. Hara, K. Munakta, T. Wajima, K. Wada, T. Takeishi, M. Tanaka, T. Uda: Oxidation of hydrogen over honeycomb catalysts under the presence of water vapor, Fusion Science and Technology, 60(4), 1339-1342 (2011)
112. T. Uda, M. Tanaka, T. Wajima, K. Munakta: Characteristics of honeycomb oxidizing catalysts to recover tritiated hydrogen and methane, Fusion Science and Technology, 60(4), 1351-1354 (2011)

113. K. Munakata, K. Hara, T. Wajima, K. Wada, K. Katekari, M. Tanaka, T. Uda: Detritiation system of air with honeycomb catalyst and adsorbent", *Fusion Science and Technology*, 60(4), 1440-1443 (2011)
114. T. Wajima K. Munakata: Preparation of phosphate adsorbent from paper sludge, *Proceedings of EARTH2011*, p. 186-189 (2011) (Nov. 1-5: Kaohsiung, Taiwan)
115. R. Taguchi, T. Wajima, K. Munakata: Preparation of heavy metal adsorbent from paper sludge using sulfur treatment, *Proceedings of EARTH2011*, p. 540-543 (2011) (Nov. 1-5: Kaohsiung, Taiwan)
116. In vitro prominent bone regeneration by release zinc ion from Zn-modified implant. Yusa K, Yamamoto O, Fukuda M, Koyota S, Koizumi Y, Sugiyama T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 412, 273-278, 2011.
117. Sexual dimorphism in LEC rat liver: Suppression of carbonic anhydrase III by copper accumulation during hepatocarcinogenesis. Kuhara M, Wang JS, Flores MJ, Qiao Z, Koizumi Y, Koyota S, Taniguchi N, Sugiyama T. *Biomed. Res.*, 34, 111-117. 2011.
118. Generation of intracellular single-chain antibodies directed against polypeptide GalNAc-transferase using a yeast two-hybrid system. Ma L, Koyota S, Myoen Y, Yamashita T, Yatabe N, Koizumi Y, Aosasa M, Nishimichi N, Matsuda H, Sugiyama T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, in press 2012.
119. Inhibition of dendritic cell migration by transforming growth factor- β 1 increases tumor-draining lymph node metastasis. Imai K, Minamiya Y, Koyota S, Ito M, Saito H, Sato Y, Motoyama S, Sugiyama T, Ogawa J. *J. Exp. Clin. Cancer Res.*, in press 2012.
120. Fibrinolytic activation promoted by the cyclopentapeptide malformin: Involvement of cytoskeletal reorganization. Koizumi Y, Fukudome H, Hasumi K. *Biol. Pharm. Bull.*, 34, 1426-1431, 2011.
121. Novel internally quenched fluorogenic substrates for angiotensin I-converting enzyme and carboxypeptidase Y. Takahashi S, Ono H, Gotoh T, Yoshizawa-Kumagaya K, Sugiyama T. *Biochem. Res.*, 32, 407-411, 2011.
122. IGFBP3 and BAG1 enhance radiation-induced apoptosis in squamous esophageal cancer cells. Yoshino K, Motoyama S, Koyota S, Shibuya K, Usami S, Maruyama K, Saito H, Minamiya Y, Sugiyama T, Ogawa J. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 404, 1070-1075, 2011.
123. A novel monoclonal antibody identified hepatic stem-like cells in rats. Watanabe G, Nanjo H, Nagai H, Wang JS, Koyota S, Yamamoto Y, Sugiyama T. *Med. Mol. Morphol.*, 44, 103-110, 2011.
124. MEPE activated by furin promotes pulpal cell adhesion. Wang HG, Kawashima N, Iwata T, Xu J, Takahashi S, Sugiyama T, Suda H. *J. Dent. Res.*, 90, 529-534, 2011.
125. Ishiyama, D., Miyata, M., Shibata, S., Satoh, H., Mizuta, T. Fukuyama, M. and Ogasawara, M. (2011): Geochemical characteristics of Miocene Fe-Cu-Pb-Zn granitoids associated mineralization in the Chichibu skarn deposit (central Japan): evidence for magmatic fluids generation coexisting with granitic melt. *Geological Society, London, Special Publications*; v. 350, 69-88.
126. Hammond, N. Q., Robb, L. J., Foya, S. and Ishiyama D. (2011): Mineralogical, fluid inclusion and stable isotope characteristics of Birimian orogenic gold mineralization at the Morila Mine, Mali, West Africa. *Ore Geology Reviews*, v. 39, 218-229.

127. Mao, J., Xie, G., Duan, C., Pirajno, F., Ishiyama, D. and Chen, Y. (2011): A tectono-genetic model for porphyry-skarn-stratabound Cu-Au-Mo-Fe and magnetite-apatite deposits along the Middle-Lower Yangtze River Valley, East China, *Ore Geology Reviews*, v. 43, 294-314.
128. Mao, J., Zhang, J., Pirajno, F., Ishiyama, D., Su., H. Guo, C. and Chen, Y. (2011): Porphyry Cu-Au-Mo-epithermal Ag-Pb-Zn-distal hydrothermal Au deposits in the Dexing area, Jiangxi Province, East China - A linked ore system, *Ore Geology Reviews*, v. 43, 203-216.
129. Peng, S. L., Shao, Y. J., Zhang, J. D. (2011): Prospecting prediction theory and method about concealed ore-deposit in metal mine. *Geological Bulletin of China*, No. 30, 538-543.
130. 村上浩康・佐藤比奈子・石山大三・石原舜三 (2011) : 難溶性高品位希土類元素鉱石の分析方法の検討 : オーストラリア, ノーランズボア (Nolans Bore) REE-P-U 鉱床の場合. *資源地質*, v. 61, 129-137.
131. 藤岡信成・石山大三・水田敏夫・世良耕一郎・Maslennikov, V. V. (2011) : ロシア南部-中部ウラル地域、シルル-デボン系火山性塊状硫化物鉱床の鉱物組合せと鉱石化学組成の特徴, NMCC (仁科記念サイクロトロンセンター) 共同利用研究成果報文集 16, 54-61 (in Japanese with English Abstract).
132. Zhang, J. D., Ishiyama, D., Mizuta, T., Allen, R. L. and Sera, K. (2011): Geochemical characteristics of gold-bearing ores of Boliden deposit, Skellefte district, Sweden, NMCC Annual Report, No. 16, 62-68.
133. Tangwattananukul, L., Ishiyama, D., Matsubaya, O., Mizuta, T., Punya Charusiri, P. and Sera, K. (2011): Gold mineralization of Q prospect at Chatree deposit, central Thailand, NMCC Annual Report, No. 16, 69-75.
134. 川原谷 浩・石山大三・世良耕一郎 (2011) : 秋田平野主要河川の主化学成分と微量成分の特徴. NMCC (仁科記念サイクロトロンセンター) 共同利用研究成果報文集 16, 76-85
135. Ishiyama, D., Shibayama, A., Masuda, N., Takasaki, Y., Kawaraya, H., Sato, H., Stevanovic, Z., Obradovic, L., Blagojević, B., Petrovic, J., Gardic, V., Radojka, J., Avramović, L. and Marković, R. (2011): Management of mining waste-tailing dump in the Bor region-Report of study in 2011-, Report for Serbian Government, 1-22.

6. 2. 学会発表, 国際会議報告等

1. T. William, A. Shibayama, Kato. J, A. Hosoi, and Y. Takasaki, : Extraction of metals from electronic waste ash by autoclave oxidation using pyrite, The 9th Japan-Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Osaka, Japan), *in press*
2. A. Shibayama, A. Hosoi, K. Hiruta, Y. Takasaki, T. William, T. Kato, and K. Sugawara: Volatilization behavior of valuable metals in electronic substrate waste by chlorination-volatilization, Conference of Metallurgists (COM2011, Montreal QC, Canada) *in press*
3. K. Haga, T. William, Y. Takasaki, and A. Shibayama : Investigation of Process for Removal of Arsenic in Copper Resources for Environmental Protection, International Symposium on East Asia Resources Recycling (EARTH2011, Kaohsiung, Taiwan), *Proceedings of EARTH2011*, p. 362-5 (2011).
4. A. Hosoi, T. William, Y. Takasaki, and A. Shibayama : Extraction and Collection of Metals Included in the Printed Circuit Board Wastes Which took Advantage of a Pressurization Oxidation Extraction Process, International Symposium on East Asia Resources Recycling (EARTH2011, Kaohsiung, Taiwan), *Proceedings of EARTH2011*, p. 333-5 (2011).
5. 芳賀 一寿, 大矢 和子, William Tongamp, 高崎 康志, 柴山 敦: 浮遊選鉱法を利用した高砒素含有銅鉱石からの砒素除去プロセスの検討, 第45回秋田県化学技術協会研究技術発表会ならびに特別講演会 p. 10-1 (2011)
6. 芳賀 一寿, 大矢 和子, William Tongamp, 高崎 康志, 柴山 敦: 浮遊選鉱法を用いた高不純物含有銅鉱石の分離条件の検討, 第45回秋田県化学技術協会研究技術発表会ならびに特別講演会 p. 12-3 (2011)
7. 高崎 康志, 南 宏幸, 芳賀 一寿, 細井 明, 柴山 敦, 愛知 太郎, 佐藤 理恵: 亜鉛電解採取におけるPb合金アノード上の β -PbO₂形成に関する基礎的研究, 第45回秋田県化学技術協会研究技術発表会ならびに特別講演会 p. 14-5 (2011)
8. 芳賀 一寿, 大矢 和子, William Tongamp, 高崎 康志, 柴山 敦: 浮遊選鉱法における砒四面銅鉱と黄銅鉱の分離条件の検討, 資源・素材学会 東北支部 平成23年度春季大会 講演要旨集 p. 45 (2011)
9. 渡辺 勝央, 蛭田 賢一, 伊藤 康孝, 高崎 康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板中の有価金属の揮発挙動, 資源・素材学会 東北支部 平成23年度春季大会 講演要旨集 p. 67 (2011)
10. 小武 希, 加藤 準二, 張 立澤, 細井 明, 高崎 康志, 柴山 敦: 廃電子基板等からの金属回収を目的とした高温高压酸浸出プロセスの検討, 資源・素材学会 東北支部 平成23年度春季大会 講演要旨集 p. 77 (2011)
11. 芳賀 一寿, William Tongamp, 高崎 康志, 柴山 敦: 浮遊選鉱法による高砒素含有銅鉱石からの Enargite 除去プロセスの検討, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 講演要旨集 NO. 2 p. 145-146 (2011)
12. 柴山 敦, トンガム ウィリアム, 芳賀 一寿, 高崎 康志: Enargite などヒ素含有銅鉱石のアルカリ浸出とNa₃AsS₄の析出分離, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 講演要旨集 NO. 2 p. 151-152 (2011)
13. 細井 明, 柴山 敦, 高崎 康志, 加藤 準二: 廃基板等に含まれるメタル類の加圧酸化浸出における浸出挙動と浸出液中のメタル類の分離と回収について, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 講演要旨集 NO. 2 p. 215-216 (2011)
14. 小武 希, 細井 明, 高崎 康志, 柴山 敦: 廃電子基板等からの金属回収を目的とした高温高压酸浸出プロセ

- スの検討, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 大会プログラム p. 46 (2011)
15. 渡辺 勝央, 蛭田 賢一, 伊藤 康孝, 高崎 康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板からの有価金属の回収と揮発挙動の調査, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 大会プログラム p. 47 (2011)
 16. 鎌田 玲佳, 高崎 康志, 芳賀 一寿, 細井 明, 柴山 敦: 高不純物含有銅アノードを用いた電解精製に関する研究, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 大会プログラム p. 65 (2011)
 17. 芳賀 一寿, William Tongamp, 高崎 康志, 柴山 敦: 浮遊選鉱法における鉱不純物銅鉱石処理プロセスの検討, 資源・素材学会 東北支部 平成 23 年度秋季大会 研究発表講演会講演要旨集 p. 14 (2011)
 18. 渡辺 勝央, 高崎 康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法を用いた廃電子基板中の有価金属の揮発挙動と回収条件の検討, 資源・素材学会 東北支部 平成 23 年度秋季大会 研究発表講演会講演要旨集 p. 15 (2011)
 19. 金子 卓未, 加賀谷 史, 林 滋生: ゲルキャスティング法により作製したセラミックスの焼成収縮等方性, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2P18 2012. 10. 27-28 日本大学工学部 (郡山)
 20. 深川 駿, 加賀谷 史, 林 滋生: ジオポリマー反応によるゼオライト堆積膜の固定化とイオン交換特性, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 1P09 2012. 10. 27-28 日本大学工学部 (郡山)
 21. I. Tomeno, J. A. Fernandez-Baca, K. Marty, Y. Tsunoda, and K. Oka: Lattice dynamics of PbTiO₃, 5th European Conference on Neutron Scattering, Prague, Czech 2011 年 07 月
 22. I. Tomeno, J. A. Fernandez-Baca, K. Marty, Y. Tsunoda, and K. Oka: Lattice dynamics of cubic PbTiO₃, APS March Meeting, Boston 2012 年 02 月
 23. 留野泉 中性子で見るフォノン-強誘電体と強弾性体 北東北国立 3 大学連携推進研究プロジェクト研究会 弘前大 2011 年 06 月
 24. 留野泉, J. A. Fernandez-Baca, K. J. Marty, 角田頼彦, 岡邦彦 PbTiO₃ の格子ダイナミックス 日本物理学会 2011 年秋季大会 富山大 2011 年 09 月
 25. 留野泉 ペロプスカイト PbTiO₃ の格子ダイナミックス 北東北国立 3 大学連携推進研究プロジェクト研究会 岩手大 2011 年 11 月
 26. T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane and S. Ishio, "Fabrication of [001] L1₀-FePtRh ferro-antiferromagnetic pattern by flat-patterning method", The 56th Magnetism and Magnetic Materials Conference (MMM2011), Scottsdale, Arizona, USA, October 30- November 3, 2011.
 27. Y. Kobayashi and S. Ishio, "Magnetization Reversal Process in Antiferromagnetically Coupled [Co/Pd]_m/Ru/[Co/Pd]_n Dot Patterns", The Magnetism and Optics Research International Symposium 2011 (MORIS2011), Nijmegen, The Netherlands, June 21-24, 2011.
 28. 長谷川崇, 石尾俊二, "Fe_{1-x-y}MnxPty 薄膜の結晶構造と磁気相図", 第 21 回日本素材物性学会, 秋田, 2011 年 6 月 28 日.
 29. 石尾俊二, 高橋信吾, 長谷川崇, 佐々木博美, 荒川明, 有明順, 山根治起, 近藤祐治, "[001] 高配向 L1₀FePt ドットパターンの作製とその磁気特性", マグネティックス研究会, 高知, 2011 年 8 月 3 日~4 日.
 30. 富岡達也, 長谷川崇, 高橋信吾, 近藤祐治, 石尾俊二, "原子拡散を利用したフラット・パターニング法による [001] L1₀-FePtRh ドット間交換結合パターンの作製と磁化過程", 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟, 2011 年 9 月 27 日~30 日.

31. Z. Yan, 高橋信吾, 近藤祐治, 有明順, 石尾俊二, “垂直磁気異方性を有する FePt 微小ドット配列のマイクロマグネティック解析”, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟, 2011 年 9 月 27 日～30 日.
32. 川戸宏紀, 長谷川崇, 長町信治, 石尾俊二, “Fe イオン照射を利用したフラット・パターンニング法による L10-FePtRh 強磁性-常磁性パターンの作製”, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟, 2011 年 9 月 27 日～30 日.
33. 高橋信吾, 近藤祐治, 長谷川崇, 山根治起, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一郎, 有明順, 石尾俊二, “微細加工/熱処理プロセスによる L10-FePt ドットアレイ形成と磁気特性”, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟, 2011 年 9 月 27 日～30 日.
34. 長谷川崇, 富岡達也, 近藤祐治, 山根治起, 石尾俊二, “原子拡散を利用したフラット・パターンニング法による [001] L10-FePtRh 強磁性-反強磁性パターンの作製”, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟, 2011 年 9 月 27 日～30 日.
35. 中村勇希, 近藤祐治, 山川清志, 有明順, 石尾俊二, “反射型結像鏡を用いた顕微磁気光学カー効果計測”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日～18 日.
36. 長谷川崇, 富岡達也, 川戸宏紀, 高橋信吾, 近藤祐治, 山根治起, 荒川明, 石尾俊二, “ナノスケール磁性制御による表面平滑ビットパターンの作製”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日～18 日.
37. 高橋信吾, 近藤祐治, 小林真奈, 長谷川崇, 山根治起, 有明順, 石尾俊二, “微細加工/RTA プロセスによる高保磁力 L10-FePt ナノドットアレイの作製”, 日本金属学会 2012 年春期講演 (第 150 回) 大会, 横浜, 3 月 28 日～30 日.
38. Yoshiki Kayano, Kota Mimura and Hiroshi Inoue, “The Correlation between Imbalance Component and EM Radiation from a Differential-Paired Line with Different Length”, in Proc. International Conference on Electronics Packaging, pp.103-108, Nara, Japan, April, 2011.
39. Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “Prediction of EM Radiation at GHz Frequency from a PCB Driven by a Connected Feed Cable”, in Proc. 2011 Asia-Pacific International Symposium on EMC, S-Tu2-5, Jeju Island, Korea, May 2011.
40. Hiroshi Inoue, Yoshiki Kayano and Kazuaki Miyanaga, “EMC Problem Caused by Arc Discharge at Slowly Separating Silver-Based Contacts”, in Proc. 2011 Asia-Pacific International Symposium on EMC, S-We5-5, Jeju Island, Korea, May 2011.
41. Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “Electromagnetic Radiation Resulting from Strip Line Structure Driven by a Feed Cable”, in Proc. IEEE International Symposium on EMC, Long Beach, CA, USA, pp.161-166, Aug. 2011.
42. Kazuaki Miyanaga, Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “Arc Discharge affected by Pressure in Relay Housing”, 電子情報通信学会技術研究報告, 機構デバイス研究会(国際セッション), EMD2011-104, pp.201-205, Akita, Japan, Nov. 2011.
43. Kazuaki Miyanaga, Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “Voltage Fluctuation of Arc Discharge affected by Pressure in Relay Housing”, 電子情報通信学会技術研究報告, 機構デバイス研究会(国際セッション), EMD2011-105, pp.207-211, Akita, Japan, Nov. 2011.

44. 小林 吾生, 萱野 良樹, 井上 浩, “遮断周波数電圧可変型低域通過フィルタの開発研究”, 電子情報通信学会技術研究報告, 機構デバイス研究会, EMD2011-138, Mar. 2012.
45. 保原 秀康, 萱野 良樹, 井上 浩, “高周波・広帯域 PLL を目的とした位相雑音特性に関する一検討”, 計測自動制御学会東北支部第 266 回研究集会, 266-2, Jul. 2011.
46. 宮永 和明, 萱野 良樹, 井上 浩, 高木 相, “低速開離時の Ag および AgSnO₂ 異種接点のアーカ放電波形と消去距離”, 平成 23 年度電気関係学会東北支部連合大会講演論文集, 1H01, p. 251, Aug. 2011.
47. 小林 吾生, 萱野 良樹, 井上 浩, “電圧制御低域通過フィルタの特性に関する一検討”, 平成 23 年度電気関係学会東北支部連合大会講演論文集, 2H06, p. 270, Aug. 2011.
48. Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “A Study on Imbalance Component and EM Radiation from an Asymmetrical Differential-Paired Line driven by LVDS (Part II)”, 2011 年電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, B-4-28, p. 341, Sep. 2011.
49. 宮永 和明, 萱野 良樹, 井上 浩, 高木 相, “銀とパラジウムの異種材料接点対の低速開離時アーカに関する検討”, 2011 年電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, C-5-7, p. 7, Sep. 2011.
50. Yoshiki Kayano and Hiroshi Inoue, “Identifying Frequency Response of EM Radiation from an Asymmetrical Differential-Paired Line based on Physics-Based Equivalent Circuit Model”, 電子情報通信学会技術研究報告, 環境電磁工学研究会, EMCJ2011-87, Oct. 2011.
51. 楊 曉帆, 萱野 良樹, 井上 浩, “負の群遅延特性の広帯域化のための多段 F-SIR 構造の検討”, IEEE EMC Society Sendai Chapter・東北大学 EMC 仙台ゼミナール共催学生発表会, Dec. 2011.
52. 宮永 和明, 萱野 良樹, 井上 浩, “ホルダ温度が低速開離接点時のブリッジとアーカに与える影響”, 電子情報通信学会技術研究報告, 環境電磁工学研究会, Mar. 2012 (発表予定)
53. 保原 秀康, 萱野 良樹, 井上 浩, “低位相雑音 PLL のための位相比較器の検出感度に関する一検討”, 電子情報通信学会技術研究報告, 環境電磁工学研究会, Mar. 2012 (発表予定)
54. Yoshiki Kayano Yasunori Tsuda and Hiroshi Inoue, “A Study on Imbalance Component and EM Radiation from Asymmetrical Differential-Paired Lines with Equi-Distance Routing”, 2012 年電子情報通信学会総合大会講演論文集, Mar. 2012 (発表予定)
55. 宮永 和明, 萱野 良樹, 川島 琢也, 井上 浩, “外部磁界印加時の低速開離アーカ柱の観測”, 2012 年電子情報通信学会総合大会講演論文集, Mar. 2012 (発表予定)
56. 伊藤 亮一, 江川 元太, 李 正華, 吉村 哲, 斉藤 準: 「近接場・磁気力顕微鏡による試料表面近傍での直流磁場観察」, 秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 29 日～9 月 1 日
57. 芦 佳, 江川 元太, 吉村 哲, 浅野 秀文, 斉藤 準: 「Development of Near-field Electric Force Microscopy for DC Electric Field Measurement near Sample Surface」, 秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 29 日～9 月 1 日.
58. 畠山 広大, 江川 元太, 吉村 哲, 斉藤 準: 「パルス磁場を用いた磁気力顕微鏡探針の保磁力測定」, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟コンベンションセンター (朱鷺メッセ), 2011 年 9 月 27 日～30 日
59. 伊藤 亮一, 李 正華, 江川 元太, 吉村 哲, 斉藤 準: 「近接場磁気力顕微鏡による高感度高分解能直流磁場イメージング」, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟コンベンションセンター (朱鷺メッセ), 2011 年 9 月 27 日～

- 30 日.
60. 江川 元太, 畠山 広大, 吉村 哲, 斉藤 準:「円錐形状 FePt 探針を用いた磁気記録ヘッドの高分解能・交流磁場観察」, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟コンベンションセンター (朱鷺メッセ), 2011 年 9 月 27 日～30 日.
 61. 安居 慎也, 江川 元太, 吉村 哲, 伊藤 亮, 川村 博, 斉藤 準:「超高真空スパッタリング装置を用いて作製した極薄・高保磁力 FePt 探針による磁気記録媒体の高分解能・磁気力顕微鏡観察」, 第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟コンベンションセンター (朱鷺メッセ), 2011 年 9 月 27 日～30 日.
 62. 伊藤 亮一, 李 正華, 江川 元太, 吉村 哲, 斉藤 準:「近接場・磁気力顕微鏡によるベクトル磁場イメージング」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2011 年 3 月 15 日～18 日.
 63. 斉藤 準,「磁気力顕微鏡の開発とその応用～垂直・面内磁場同時計測 (希土類磁石応用に向けた垂直磁化試料および面内磁化試料の観察)」, 第 2 回磁石材料とナノ計測研究会, 2011 年 10 月 13 日.
 64. 斉藤 準,「交番磁気力顕微鏡の開発と磁場方向検出への応用」, 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト第 14 回金属/酸化物スピントロニクスセミナー, 東北大学, 2011 年 12 月 6 日.
 65. H. Saito, R. Ito, G. Egawa, Z. Li, and S. Yoshimura: “A new magnetic force microscopy for static magnetic field imaging near a sample surface by using a frequency modulation in cantilever oscillation with an alternating magnetic field driven soft magnetic tip(Near-field MFM)”, IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG2011), Taipei, Taiwan, April 25 - 29, 2011.
 66. S. Yoshimura, S. Omiya, G. Egawa, and H. Saito: “Fabrication of (001) oriented TMR film with highly ordered L10-Fe(Pd,Pt) alloy films by using a very thin Fe underlayer”, IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG2011), Taipei, Taiwan, April 25 - 29, 2011.
 67. H. Saito, Z. Li, R. Ito, G. Egawa, S. Yoshimura: “Vector analysis of static magnetic field by adjusting measuring axis for Near-field magnetic force microscopy”, 56th Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, Scottsdale, Arizona, USA, October 30 - November 3, 2011.
 68. The thermal expansion studies of novel ferromagnetic shape memory alloys: Ni₅₀+X Mn_{12.5} Fe_{12.5} Ga₂₅-X and Ni₂Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga in magnetic fields. 左近拓男、佐々木謙太、野尻浩之、鹿又武 International Conference on Martensitic transitions 2011 (ICOMAT 2011) 2011 年 9 月 豊中市千里阪急ホテル
 69. 日本磁気科学会 無機金属分科会研究会- パルス磁場研究の新たな展開と磁気科学への応用-「パルス磁場を用いた新規磁性形状記憶合金の物性研究」左近拓男、野尻浩之、鹿又武 2011 年 9 月 東京大学本郷キャンパス
 70. 日本金属学会 2011 年秋期大会「強磁場中の Ni₂MnGa_{0.88}Cu_{0.12} の磁性と物性の研究」左近拓男、長塩仁志、佐々木謙太、野尻浩之、鹿又武 2011 年 11 月 沖縄県宜野湾市沖縄カルチャーセンター
 71. 北東北国立 3 大学連携推進研究プロジェクト-省エネルギーを目指したエネルギー変換材料・超伝導材料の探求-「新規ホイスラー合金のマルテンサイト変態と磁性の相関」左近 拓男 2011 年 11 月 岩手大学
 72. Sato, Y. (2011): Thin Film Growths of Compound Semiconductors on Heteroepitaxial Underlayers and Their Properties (Invited), International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (Quebec City, Canada), p.209.
 73. Ito, K., Funaki, K., Takemoto, H., Iwaki, M. and Sato, Y. (2011): Investigation of In₂O₃ Underlayer for

- Nitride Semiconductor Thin Film Growth on Sapphire Substrate, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Fukuoka, Japan), 2D-4P-15.
74. Ito, K., Harada, K., Funaki, K., Takemoto, H., Iwaki, M. and Sato, Y. (2011): An Improvement of Crystal Quality of Group III-Nitride Thin Films on Sapphire by Using In₂O₃ Under Layer, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (Nagoya, Japan), p.6.
 75. 加藤貴宏, 菅原勝康: “塩化揮発による使用済み研磨剤からのセリウムの分離回収”, 化学工学会第 77 年会 (東京), p.645, 2012
 76. 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康: “電子基板中貴金属及びレアメタルの塩化揮発に及ぼす前処理の影響”, 化学工学会札幌大会 (札幌), A120, 2011
 77. 加藤貴宏, 梅田雄大, 村上賢治, 菅原勝康: “鉄鋼ダストの炭素還元による亜鉛の揮発分離”, 第 48 回石炭科学会議 (新潟), p.8-9, 2011
 78. 佐藤仁彦, 村上賢治, 菅原勝康, 坪内直人, 大塚康夫: “炭酸カルシウムを触媒原料とする低炭化度炭の水蒸気ガス化”, 第 48 回石炭科学会議 (新潟), p.28-29, 2011
 79. 村上賢治, 佐藤仁彦, 菅原勝康, 大塚康夫: “鉄系触媒を用いるチャーのガス化とタールモデル化合物の分解”, 第 48 回石炭科学会議 (新潟), p.94-95, 2011
 80. 村上賢治, 渡邊真一, 加藤貴宏, 菅原勝康: “感温性高分子被覆メソポーラスシリカのイオン交換特性に及ぼす架橋剤添加の影響”, 日本化学会東北大会 (仙台), 2011
 81. 村上賢治, 渡邊真一, 加藤貴宏, 菅原勝康: “感温性高分子/メソポーラスシリカ複合体のイオン交換特性に及ぼす温度の影響”, 化学工学会秋季大会 (名古屋), 2011
 82. 村上賢治, 國木翔太, 加藤貴宏, 菅原勝康, 川口尊三: “種々の炭材の燃焼速度解析”, 鉄鋼協会秋季大会 (大阪), 2011
 83. Kato, T., Murakami, K., and Sugawara, K. : Dynamic behavior of mercury during coal pyrolysis, 4th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2011, Bangkok, Thai), D-306, 2012
 84. Murakami, K., Kato, T., and Sugawara, K. : Effect of Catalysts on Gas Evolution and Product Distribution in Steam Gasification of Woody Biomass, (SEE2011, Bangkok, Thai), A-303, 2012
 85. Kato, T., Murakami, K., and Sugawara, K. : Release behavior of fluorine during heat treatment of steel dusts, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2012, Singapore), p.834-835, 2012
 86. Kato, T., Sato, H., Murakami, K., and Sugawara, K. : Effect of Preparation Condition on Photoluminescence Characteristics of Zn₂SiO₄: Mn²⁺, Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2012, Singapore), p.111-112, 2012
 87. Kato, T., Murakami, K., and Sugawara, K. : Rare metal recovery from ground powder of optical glass by chlorination, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2012, Singapore), p.830-831, 2012
 88. Sugawara, K., Kato, T., and Hatakeyama, T.: Carbon reduction of lead sulfate, 18th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2011, Ho Chi Minh city, Vietnam), p.66, 2011

89. Murakami, K., Sato, M., Kato, T., and Sugawara, K. : Effect of iron and calcium catalysts on pyrolysis and gasification of wood, International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T 2011, Oviedo, Spain), B66, 2011
90. Kato, T., Kimpara, T., Mochizuki, Y., Murakami, K., and Sugawara, K. : Recycling and cleaning of FGD gypsum by carbon reduction, 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE' 11, Beijing, China), A-38, 2011
91. Kato, T., Niregi, Y., Murakami, K., and Sugawara, K. : Recovery of precious and rare metals from printed circuit boards by chlorination, 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE' 11, Beijing, China), A-25, 2011
92. Kato, T., Murakami, K., and Sugawara, K. : Release behavior of hazardous elements during coal pyrolysis, 11th Japan-China Symposium on Coal and C1 chemistry (Yinchuan, China), P-17, 2011
93. Murakami, K., Sukegawa, K., Kato, T., and Sugawara, K. : Influence of calcium catalyst on product distribution during pyrolysis of wood, 11th Japan-China Symposium on Coal and C1 chemistry (Yinchuan, China), P-57, 2011
94. 鈴木真希, 伊藤邦敏, 松本和也, 寺境光俊「AB2 型分岐オリゴマーの自己重縮合による長鎖分岐ポリ乳酸の合成と特性」第 60 回高分子年次大会 (大阪) 2011 年 5 月
95. 内田大介, 松本和也, 寺境光俊「長鎖分岐ポリエーテルスルホンの合成と物性評価」第 60 回高分子年次大会 (大阪) 2011 年 5 月
96. 松本和也, 寺境光俊, 中嶋直敏「物理的相互作用を利用したポリエーテルスルホン・カーボンナノチューブ複合体の作製」第 21 回日本素材物性学会年会 (秋田) 2011 年 6 月
97. 鈴木真希, 松本和也, 寺境光俊「分岐点間距離を制御した分岐ポリ乳酸の合成と特性」第 60 回高分子討論会 (岡山) 2011 年 9 月
98. 春田悠貴, 内田大介, 高橋佑季, 松本和也, 寺境光俊「ハイパーブランチポリエーテルスルホンの合成と特性解析」第 60 回高分子討論会 (岡山) 2011 年 9 月
99. 竹山佑樹, 寺境光俊, 石橋和幸「ポリ乳酸共重合体を用いた癒着防止膜の開発」第 60 回高分子討論会 (岡山) 2011 年 9 月
100. 松本和也, 石井誠一, 寺境光俊, 中嶋直敏「ポリエーテルスルホンによる多層カーボンナノチューブの可溶化と複合体の作製」平成 23 年度化学系学協会東北大会 (仙台) 2011 年 9 月
101. 竹山佑樹, 寺境光俊, 石橋和幸「ポリ乳酸共重合体を用いた癒着防止膜の開発」2011 年成形加工シンポジウム (秋田) 2011 年 10 月
102. 松本和也, 安藤木美子, 寺境光俊「かご型シルセスキオキサンをコアとした末端アミノ基デンドリマーの合成」2011 年高分子学会東北支部研究発表会 (米沢) 2011 年 11 月
103. “K2NbO3F と TEOS を用いたメソ多孔体の合成における温度の影響についての評価”, 新井裕輝, 小笠原正剛, 小原晃一, 加藤純雄, 中田真一, 第 21 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, B-1, pp. 39-40, 秋田, 2011 年 6 月 28 日.
104. “アルカリ土類金属含有アパタイト型リン酸塩担持 Pd 触媒の調製と窒素酸化物浄化特性”, 小野富雅, 加藤純

- 雄, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 第 21 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, B-2, pp. 41-2, 秋田, 2011 年 6 月 28 日.
105. “固体 NMR による触媒の解析 (入門編)”, 中田真一, 第 32 回触媒学会若手会夏の研修会, 浜松, 2011 年 8 月 10 日.
 106. “石油をとりまく話題”, 中田真一, 秋田県自然エネルギー開発協会特別講演会, 秋田, 2011 年 9 月 3 日.
 107. “NO_x 浄化用アパタイト型リン酸塩担持貴金属触媒の調製”, 加藤純雄, 小野富雅, 高橋陽平, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 日本セラミックス第 24 回秋季シンポジウム, 2H26, 札幌, 2011 年 9 月 7~9 日.
 108. “デラフォサイト型 CuCr_{1-x}Fe_xO₂ の合成と酸素吸蔵特性”, 川島龍之介, 加藤純雄, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 講演予稿集, 2P143, p. 195, 仙台, 2011 年 9 月 17 日~18 日.
 109. “アパタイト型リン酸塩担持 Pt 触媒の NO 還元特性に対する担体組成の影響”, 高橋陽平, 小野富雅, 加藤純雄, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 講演予稿集, 2P146, p. 196, 仙台, 2011 年 9 月 17 日~18 日.
 110. “メソ構造を有する Si-Nb 系有機-無機複合体の固体塩基特性”, 菅原健大, 小笠原正剛, 佐々木一樹, 加藤純雄, 中田真一, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 講演予稿集, 2P155, p. 199, 仙台, 2011 年 9 月 17 日~18 日.
 111. “層状ペロブスカイト型化合物 K₂NbO₃F および TEOS を出発原料としたメソ多孔体の合成”, 小笠原正剛, 新井裕輝, 小原晃一, 加藤純雄, 中田真一, 第 109 回触媒討論会, 3H12, 北見, 2011 年 9 月 20 日~22 日.
 112. “アパタイト型アルカリ土類リン酸塩担持 Pt 触媒の調製と NO 還元特性”, 加藤純雄, 高橋陽平, 小野富雅, 小笠原正剛, 中田真一, 中原祐之輔, 若林誉, 石油学会第 41 回石油・石油化学討論会, 講演要旨, 1F02, p. 278, 山口, 2011 年 11 月 10~11 日.
 113. “Nb 含有コロイド溶液を用いた Si-Nb 系メソ多孔体の合成”, 小笠原正剛, 小田知美, 堀内宏佑, 加藤純雄, 中田真一, 第 27 回ゼオライト研究発表会, B26, 吹田, 2011 年 12 月 1~2 日.
 114. “デラフォサイト型 CuCr_{1-x}Fe_xO₂ の酸素吸蔵挙動”, 加藤純雄, 鈴木聖, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2C05, 京都, 2012 年 3 月 16~18 日.
 115. “アルカリ金属含有アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の調製と NO 還元および C₃H₆ 酸化特性”, 加藤純雄, 小野富雅, 足立夕時, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, 第 109 回触媒討論会, 1P33, 東京, 2012 年 3 月 29, 30 日.
 116. “層状ペロブスカイト型化合物 HLaNb₂O₇ を用いた有機無機複合体の合成およびその酸塩基特性”, 齋藤和也, 小笠原正剛, 菅原健大, 加藤純雄, 中田真一, 第 109 回触媒討論会, 2P32, 東京, 2012 年 3 月 29, 30 日.
 117. “アミノ化米ぬか活性炭の調製とクネベナーゲル縮合”, 細田哲也, 佐藤寛次, 野村正幸, 中田真一, 第 109 回触媒討論会, 2P33, 東京, 2012 年 3 月 29, 30 日.
 118. “NO reduction property of hydroxyapatite supported precious metal catalysts”, Ono, A., Takahashi, Y., Kato, S., Ogasawara, M., Nakata, S., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, PP-084, Abst. p. 182, Jeju, Korea, May. 23-25, 2011.
 119. “Basic Catalytic Properties of Surfactant-containing Nb-mesoporous Materials Derived from Layered

- Perovskite K₂NbO₃F” , Ogasawara, M., Sugawara, T., Sasaki, K., Kato, S., Nakata, S., The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, PP-154, Abst. p. 252, Jeju, Korea, May. 23-25, 2011.
120. “Preparation and NO reduction property of apatite-type La₉Asi₆O₂₆ (A=Li, Na, K) supported Pt catalysts” , Kato, S., Ono, A., Narumi, T., Ogasawara, M., Nakata, S., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, PP-165, Abst. p. 263, Jeju, Korea, May. 23-25, 2011.
121. Fumio Hamada, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, “Supramolecular Assembly Based on Thiocalixarenes” , 6th Taiwan-Japan and 1st International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT) (Hsinchu, Taiwan, 9.7-9.7, 2011) p-11.
122. Fumio Hamada, “Supramolecular Architecture Formation Stimulated by Intermolecular Interaction Involving Aromatic Rings Based on Thiocalixarenes System” , BIT’ s 2nd Annual World Congress of NanoMedicine-2011, (Shenzen, China, 11.3-11.5, 2011) p-74.
123. 宮田知隼, 川崎拓美, 佐藤菜花, 福本倫久, 星野明紀, 原 基 : 溶融塩を媒体とした Ir 膜の電析挙動, 第 21 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, B-7, p. 51-52.
124. 藤井永人, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : Y 含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性, 第 21 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, B-8, p. 53-54.
125. 阿部拓平, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : TiAl 上への Ni アルミナイド/Ni および TiAl₃ 2 層コーティングと耐サイクル酸化性, 第 21 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, B-9, p. 55-56.
126. 福本倫久, 岡本竜太, 原 基 : 溶融 Na₂SO₄ の電気分解による W-Co 複酸化物の溶解と金属 Co の回収, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 講演概要集, p. 147.
127. 富谷和正, 原 基, 佐藤菜花, 福本倫久 : Y, Ce を含む Ni アルミナイド膜の作製とその耐サイクル酸化性, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 講演概要集, p. 160.
128. 阿部拓平, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : TiAl 上への Ni アルミナイド膜のコーティングと耐サイクル酸化性, 第 10 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 講演予稿集, p. 9.
129. 金田年矢, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : Fe-Cr 合金のシリコナイジングと溶融塩埋没下での耐高温腐食性, 第 10 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 講演予稿集, p. 19.
130. 和田 歩, 柴田綾乃, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : Fe-Zn-Al 化合物/Fe-Zn 化合物 2 層コーティングの作製と耐食性, 第 10 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 講演予稿集, p. 20
131. 藤井永人, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : Y の含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性, 第 10 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 講演予稿集, p. 21.
132. 宮田知隼, 川崎拓美, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 : 溶融塩を媒体とした Ir 膜の電析挙動, 第 10 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 講演予稿集, p. 22.
133. チオール基を有する 5 残基ペプチドで修飾した金ナノ粒子の細胞内導入と共焦点顕微観察 ○日登 圭宣・藤原一彦・伊藤 英晃・小川 信明 (日本分析化学会第 60 年会 名古屋大学)
134. 東アジア広域共同調査による降水試料の化学分析を通して見た韓国・日本への大気汚染物質の越境汚染の現状と朝鮮半島の地形が与える影響)) ○大林 巖・尾関 徹・小川 信明・菊地 良栄・藤原 一彦・中田 隆二・藤永 薫・Kim Dong-Uk・Lim Hee-Jun・Kim Sung-Hoon・Park Ji-Ho (日本分析化学会第 60 年会 名古屋大

- 学)
135. 韓国と日本における大気浮遊成分の飛来過程における化学成分の変質に関する東アジア広域共同調査結果))
○坂上 知里・大林 厳・尾関 徹・小川 信明・菊地 良栄・藤原 一彦・中田 隆二・Kim Dong-Uk (日本分析化学会第 60 年会 名古屋大学)
 136. プラズモンカップリングと単一ナノ粒子計測を組合せたタンパク質相互作用観測 ○兒玉 高遠・藤原 一彦・伊藤 英晃・小川 信明 (日本分析化学会第 60 年会 名古屋大学)
 137. Measurement of pH of Low Ionic Strength Solutions Using a Combination-type Glass pH Electrode Equipped with Ionic Liquid Salt Bridge Nobuaki Ogawa, Yota Kudo, Ryoei Kikuchi, Kazuhiko Fujiwara, Manabu Shibata, Satoshi Nomura, Hideaki Kakiuchi (IUPAC International Congress on Analytical Sciences2011, Kyoto)
 138. Confocal Imaging of a Cellular Protein by Resonance Light Scattering of an Antibody-Tagged Gold Nanoparticle Kazuhiko Fujiwara, Kentaro Sato, Soh Yamamoto, Hideaki Itoh, Nobuaki Ogawa (IUPAC International Congress on Analytical Sciences2011, Kyoto)
 139. 細胞内へ導入した金ナノ粒子の共焦点光散乱顕微観察 ○藤原一彦 (平成 23 年度 化学系学協会東北大会 東北大学 依頼講演)
 140. “Development of new bioassay for the antibacterial mechanism of metallic copper using Cu thin coating plates” The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2012), Nara, Japan. Yasuyuki Miyano, Kuniaki Honjo, Takashi Chiba, Osamu Kamiya, Masato Kiuchi. (Aural presentation, Proceedings/CD-ROM publication)
 141. “Cutting Performance of New Micro Saw Wire Bonded with Diamond Grains Using Metal Solder” International Conference on Advanced Materials Development and Performance, AMDP2011, Tokushima, Japan. Osamu Kamiya, Yasuyuki Miyano, Mamoru Takahashi, Yuichi Oga, Zhan Wen Chen, Kenji Funaoka. (Aural presentation, Abstract/CD-ROM publication)
 142. “銅薄膜材を使用した銅の抗菌機能に関する基礎的研究” 日本銅学会 (銅及び銅合金技術研究会) 第 51 回全国大会 宮野 泰征, 本城 国明, 神谷 修, 木内 正人
 143. 膜厚制御型金属表面を適用した新規バイオアッセイによる銅の抗菌機構の解明 日本防菌防黴学会 第38回年次大会 宮野泰征, 本城国明, 古川壮一, 森永 康, 荻原博和, 神谷 修, 千葉 隆, 木内正人
 144. “各種金属の抗菌性評価” 日本鉄鋼協会 第 162 回 秋季全国大会 宮野 泰征, 川上 洋司
 145. “膜厚制御型抗菌性金属表面を適用した新規バイオアッセイの開発” 材料と環境 2011 春季全国大会 宮野 泰征, 本城 国明, 古川 壮一, 平井 健之, 神谷 修, 木内 正人
 146. Hirokazu Okawa, Synthesis of LiFePO_4 cathode material for lithium ion battery using sonochemical oxidation method, The International Workshop on Advanced Sonochemistry November 4, 2011 (Nagoya)
 147. Ryota Hosokawa, Tomohiro Yoshikawa, Hirokazu Okawa, Arsenic removal from acid mine drainage using jarosite synthesis by ultrasound irradiation, The International Workshop on Advanced Sonochemistry November 4, 2011 (Nagoya)
 148. Tomohiro Yoshikawa, Ryota Hosokawa, Hirokazu Okawa, Removal of arsenic from acid aqueous solution, The International Workshop on Advanced Sonochemistry November 4, 2011 (Nagoya)

149. Kentaro Nishi, Dai Shindo, Hirokazu Okawa, Dust control using ultrasonic atomization, The International Workshop on Advanced Sonochemistry November 4, 2011 (Nagoya)
150. Hirokazu Okawa, Kentaro Nishi, Dai Shindo, Youhei Kawamura, Influence of air humidity on dust control using ultrasound atomization, USE2011 Nov. 8-10 2011 (Kyoto)
151. Ryota Hosokawa, Hirokazu Okawa, The removal of arsenic from acidic solution using jarosite and sonication, USE2011 Nov. 8-10 2011 (Kyoto)
152. 大川浩一、斉藤知直、細川亮太、川村洋平：資源・素材学会秋季大会 2011「超音波を用いたオイルサンドからのピチューメンの分離効果」
153. 斉藤知直、細川亮太、川村洋平、大川浩一：資源・素材学会秋季大会 2011「超音波を用いたオイルサンドからのピチューメン分離における照射条件の影響」
154. 細川亮太、斉藤知直、川村洋平、大川浩一：資源・素材学会秋季大会 2011「鉄沈殿物と超音波を利用したヒ素の除去」
155. 渡邊裕樹、上松和義、石垣雅、戸田健司、佐藤峰夫、大川浩一：2011 年電気化学会秋季大会「超音波照射による LiFePO_4 の粒径制御と電気化学特性調査」
156. 宇佐美遼、上松和義、石垣雅、戸田健司、佐藤峰夫、大川浩一：2011 年電気化学会秋季大会「 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 正極材料の充放電メカニズムの解明」
157. M. Takahashi, M. Sugawara, O. Kamiya and T. Ohyoshi (2011) : Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Molybdenum Substrate by Flame Combustion Method, 6th International Conference on Advanced Materials Development and Performance 2011 (AMDP2011), (2011, July, Tokushima, Japan)
158. 高橋護、菅原将高、渡辺功輔、神谷修 (2011) : 高純度アセチレン燃焼炎による WC 基板表面へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成, 日本機械学会東北支部第 47 期秋期講演会講演論文集, pp. 422-423, (2011 年 9 月 山形大学)
159. Yutaka Tsujiuchi, Takuya Takahashi, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, “Electric Field Effect on First Organic Layer of Fatty Acid for Preparation of Composite Thin Film of Bacteriorhodopsin and Phospholipid Fabricated on An Amorphous Silicon Film”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Sendai, March 16-18, 2011.
160. Yutaka Tsujiuchi, Yuki Hiramitsu, Yuta Ando, “A Conversion System of Ultra Violet Light to Visual Light Using 4-hydroxycoumarin and 7-hydroxy-4-methylcoumarin”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Sendai, March 16-18, 2011.
161. Yutaka Tsujiuchi, Takaaki Ichikawa, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, “Current Analysis of Interfacial Ion Conductivity of Amino Acid Dispersed in Two Agarose Gels Joined on An Amorphous Silicon Film by Cottrell Equation”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Sendai, March 16-18, 2011.
162. Yutaka Tsujiuchi, Yuta Ando, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, “An Two Dimensional Ammonia Sensing by Measurement of Mass and Fluorescence of Phospholipid and 7-hydroxy-4-methylcoumarin Using Hydrogenated Amorphous Silicon Film on QCM Sensor”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and

- Bioelectronics, Sendai, March 16-18, 2011.
163. Takaaki Ichikawa, Takuya Takahashi, Yuki Hiramitsu, Yoshiyuki Nomoto, Hiroshi, Masumoto, Takashi Goto, Yutaka Tsujiuchi, "Light induced ion conductive change in gel films which contain amino acids joined on a hydrogenated amorphous silicon film", The 49th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Sep.16-18, 2011.
 164. Yuta Ando, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, Yutaka Tsujiuchi, "Ammonia sensing by measurement of mass and fluorescence of phospholipid and 7-hydroxy-4-methylcoumarin on artificial unit", The 49th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Sep.16-18, 2011.
 165. 辻内 裕, "紫外可視光変換材料の開発～その不思議な特性と応用の可能性～", 情報機構セミナー「紫外可視光変換材料」, 2011年4月22日, 東京.
 166. 辻内 裕, "有機無機複合材料からの紫外可視光変換材料の探索と応用", 技術情報協会セミナー「太陽電池 波長変換技術」, 2011年4月26日, 東京.
 167. Thomas A. Bier, Birgit Stolte, Hidenobu Tokushige and Makoto Kawakami: Early Shrinkage as Influenced by Water Movement in Mortars Containing Zeolite, Proc. of the 9th International Symposium on High Performance Concrete, Session B10 Paper 3, pp.1-9 CD-ROM (2011.8, Rotorua, New Zealand)
 168. 田口利規、和嶋隆昌、宗像健三：硫黄処理による製紙スラッジからの重金属吸着剤の作成、日本素材物性学会平成23年度年会（2011）（June 28, Akita）
 169. 和嶋隆昌：砕石屑からの水質浄化材の開発、平成23年度資源・素材学会秋季大会（2011）（Sep. 26-29, Sakai）
 170. 和嶋隆昌：焼却製紙スラッジのリンイオン除去能、資源・素材学会春季大会（2012）（March 26-28, Tokyo）
 171. T. Wajima, K. Munakata: Preparation of phosphate adsorbent from paper sludge, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, EARTH 2011 (2011) (Nov. 1-5: Kaohsiung, Taiwan)
 172. R. Taguchi, T. Wajima, K. Munakata: Preparation of heavy metal adsorbent from paper sludge using sulfur treatment, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, EARTH 2011 (2011) (Nov. 1-5: Kaohsiung, Taiwan)
 173. T. Wajima, K. Munakata, T. Uda: Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent, 21th International Toki Conference, ITC-21 (2011) (Nov. 28 - Dec. 1, Toki, Japan)
 174. T. Wajima, John F. Rakovan: Removal of aqueous fluoride ions by calcined paper sludge, International Symposium on Surface Science, ISSS-6 (Dec. 11-15, Tokyo, Japan)
 175. 和嶋隆昌：砕石業において発生する砕石ケーキを原料とした高機能材料の開発、平成23年度秋田わか杉科学技術奨励賞受賞記念講演（2012）（Jan. 18, 秋田）
 176. 和嶋隆昌：134.（2012年）鉄鋼スラグを用いた休廃止鉱山からの酸性鉱廃水抑制技術の開発、鉄鋼環境基金助成研究研究討論会（2012）（March 16, 東京）
 177. 小泉 幸央, 長井賢一郎, 蓮見恵司, 小代田宗一, 杉山 俊博（2011）血栓溶解を促進するマルホルミンの構造活性相関
 178. 佐伯俊彦, 杉山俊博, 小島 至（2011）ラット肝臓幹様細胞の肥大化 第24回 日本動物細胞工学会2011年度大会(JAACT2011), 7月, 東京

179. Saheki T, Sayama M, Ozaki T, Sugiyama T, Kojima I. (2011) Acquisition of multiple nuclei by sodium butyrate treatment of rat hepatic stem-like cells:第34回日本分子生物学会年会, 11月, 横浜
180. Ma L, Koyota S, Yatabe N, Koizumi Y, Sugiyama T. (2011) GALNT14 by scFv antibody enhanced TRAIL-induced apoptosis through upregulated death-receptor O-glycosylation:第34回日本分子生物学会年会, 11月, 横浜
181. 小泉幸央, 姜 琛, 新道 道人, 供田 洋, 杉山俊博 (2011) カバノアナタケ抽出液によるマクロファージ脂肪滴形成阻害作用:日本農芸化学会東北支部 第146回大会, 10月, 山形
182. 遊佐和之, 山本 修, 高野裕史, 福田雅幸, 杉山俊博 (2011) 亜鉛溶出液の骨芽細胞誘導に関する検討:第31回日本口腔インプラント学会東北・北海道支部総会・学術大会, 11月, 秋田
183. 小泉幸央, 長井賢一郎, 蓮見恵司, 小代田宗一, 杉山俊博 (2011) フィブリン分解を促進する糸状菌由来マルホルミンの構造活性相関:第18回秋田応用生命科学研究会, 5月, 秋田
184. 遊佐和之, 山本 修, 高野裕史, 福田雅幸, 杉山俊博 (2011) 生体内微量元素である亜鉛は骨形成を促進する-亜鉛修飾型新規生体材料の骨接着性および骨芽細胞誘導に関する検討-:第14回北東北インプラント研究会交流会 5月, 弘前
185. 遊佐和之, 山本 修, 福田雅幸, 小泉幸央, 小代田宗一, 杉山俊博 (2011) 亜鉛修飾型インプラントの骨接着性および骨芽細胞誘導に関する検討:第19回秋田応用生命科学研究会, 11月, 秋田
186. 小代田宗一, 馬 莉, 谷田部直樹, 小泉幸央, 杉山俊博 (2011) 細胞内発現 scFv 抗体によるポリペプチド GalNAc 転移酵素の細胞内局在の制御:第5回東北糖鎖研究会, 12月, 仙台
187. Tangwattananukul, L., Ishiyama, D., Matsubaya, O., Mizuta, T., Punya Charusiri, P. and Sera, K. (2011): Gold mineralization of Q, A and B prospect at the Chatree deposit, central Thailand, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, 0-10.
188. 小川泰正・梶原雅博・土屋範芳・石山大三・岩根健太・鹿園直建 (2011) :酸性温泉由来の有害元素, レアメタルの河川流下過程における地球化学的挙動と元素濃集に及ぼすダムの影響について, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, 0-22.
189. 石山大三・森一也・福山満子・佐藤比奈子・水田敏夫・中野孝教 (2011) :岩手県釜石地域六黒見金スカルン鉱床の鉱化作用の特徴, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, 0-26.
190. 藤岡信成・石山大三・水田敏夫・V. V. Maslennikov・浦辺徹郎 (2011) :ロシアウラル地域火山性塊状硫化物鉱床の生成環境の解明, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, 0-29.
191. Zhang, J., Ishiyama, D., Mizuta, T. and Allen, R. (2011): Geochemistry, stable isotope and fluid inclusion characteristics of Precambrian Boliden massive sulfide deposit, Shellefte district, Sweden, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, P-17.
192. 川原谷浩・石山大三・世良耕一郎・遠田幸生 (2011) :秋田県八郎潟干拓地の高濃度リン含有湧水の地球化学的特徴, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, P-31.
193. 佐藤祐美・石山大三・水田敏夫・佐藤比奈子・伊藤雅和 (2011) :山形県月布ベントナイト鉱床地域のベントナイト層の岩相と化学組成の特徴, 資源地質学会第61回年会講演会講演要旨集, P-32.
194. Zhang, H., Mitobe, K., Suzuki, M., Mitobe, Y., Habuchi T. and Yoshimura, N. (2011): Single Frequency Continuous Wave Terahertz Imaging of DNA Marker and Protein Marker on Membrane, International Conference

- on Advanced Electro materials (ICAE 2011), ICAE 2011 CD, (Jeju, Korea)
195. Mitobe, K., Suzuki, M. and Yoshimura, N. (2011): Analysis of the dendrite on printed wiring board by soft X-ray microscope and THz imaging, International Conference on Power and Energy Systems (ICPS- 2011) (Chennai, India)

8. 秋田大学 VBL の平成 23 年度活動実績

8. 1. 地域コンソーシアムや研究会等への参加状況

- (1) 以下のフォーラムや研究会等に参加し、研究成果の紹介および技術移転に努めた。
- ・ 日本学術会議連携会員（材料工学委員会委員）（総合工学委員会「総合工学委員会 持可能なグローバル資源利活用に係る検討分科会」委員）
 - ・ （独）石油天然ガス・金属鉱物資源機構「発生源対策調査研究委員会」委員
 - ・ 秋田市「秋田市廃棄物減量等推進審議会」会長
 - ・ 特定非営利活動法人 秋田土壌浄化コンソーシアム理事
 - ・ （財）石炭エネルギーセンター「国際資源開発人材育成事業」プロジェクト推進委員会
 - ・ 環境資源工学会 評議員
 - ・ （社）自動車技術会正会員リサイクル技術部門委員会 幹事
 - ・ 廃棄物資源循環学会東北支部 幹事
 - ・ 東京大学生産技術研究所附属サステイナブル材料国際研究センター 客員教授
 - ・ （財）国際資源大学校 製錬・リサイクル研修 講師
 - ・ 独立行政法人科学技術振興機構 研究成果最適展開支援事業 評価者
 - ・ （財）国際資源大学校 平成 23 年度資源開発研修（第 3 期）講師
 - ・ （財）国際資源大学校「環境に配慮した効率的資源開発・利用に関する研修」講師
 - ・ （財）海外技術者研修協会横浜研修センター「ベトナム鉱山開発研修コース：選鉱学」講師
 - ・ 秋田大学新技術説明会，2011 年 3 月，東京
 - ・ 第 18 回秋田応用生命科学研究会講演会・食品酵素化学研究会第 9 回学術講演会，2011 年 5 月，秋田市
 - ・ 平成 23 年度秋田県機能性食品研究会総会および第 1 回研修会，2011 年 6 月，秋田市
 - ・ JST イノベーションジャパン 2011-大学見本市，2011 年 9 月，東京
 - ・ あきた産学官連携フォーラム 2011 北東北地域資源フォーラム in 秋田，2011 年 11 月，秋田市
 - ・ 第 19 回秋田応用生命科学研究会講演会，2011 年 11 月，秋田市
 - ・ 平成 23 年度食品科学工学会 in Akita，平成 23 年度秋田県機能性食品研究会第 2 回研修会，2011 年 11 月，秋田市
 - ・ 第 2 回北東北ものづくり医療機器産業交流会・技術展示会，2011 年 11 月，

秋田市

- ・ 平成23年度秋田大学知的財産セミナー ～最新の知財情報を知ろう～ , 2011年12月, 秋田市
- ・ 秋田科学技術協議会「第1回科学技術フォーラム～環境調和型エネルギーによる産業界の技術向上を考える～」, 2012年2月、秋田市
- ・ H23年度秋田県産学・医工連携関連研究開発事業等研究成果報告会, 2012年3月, 秋田市
- ・ 秋田大学新技術説明会, 2012年3月, 東京
- ・ 日本学術振興会 石炭・炭素資源利用技術第148委員会, 第132回研究会 (日本化学会 化学会館ホール, 東京), 2012
- ・ 日本鉄鋼協会 低炭素焼結研究会 (福岡), 2012
- ・ 秋田化学技術協会 第46回研究技術発表会 (秋田大学, 秋田), 2012
- ・ 石膏ボード廃材のリサイクルに関する研究会 (静岡県工業技術研究所, 静岡), 2011
- ・ 石油学会エネルギー研修会 (仙台, 2011年6月30日)
- ・ 高磁場 NMR セミナー (仙台, 2011年10月17日)
- ・ 触媒学会若手会夏の研修会 (浜松, 2011年8月8～10日)
- ・ 横浜国立大学 PED セミナー (横浜, 2011年9月27日)
- ・ アジレント NMR ユーザーズミーティング (東京, 2011年10月18日)
- ・ 触媒学会第9回バイオマス変換触媒セミナー (京都, 2011年11月18日)
- ・ 第4回ゼオライト研究会(秋田大学, 秋田高専, 日揮触媒化成(株))(川崎, 2011年11月25日)
- ・ 第14回固体 NMR 技術交流会 (横浜, 2011年11月29日)
- ・ 日本電子分析機器ユーザーズミーティング (東京, 2011年11月9日)
- ・ 日本電子分析機器ユーザーズミーティング (大阪, 2011年12月7日)
- ・ 高分子学会 NMR 研究会 (東京, 2011年12月8日)
- ・ NPO 法人秋田土壌浄化コンソーシアム 子供科学教室「土の化学」(秋田, 2011年12月26日)
- ・ 第5回ゼオライト研究会(秋田大学, 秋田高専, 日揮触媒化成(株))(秋田, 2012年2月23日)
- ・ イノベーション・ジャパン 2011-大学見本市 新技術説明会 (装置デバイス), 東京国際フォーラム, 2011年09月21-22日.
- ・ 31th Technical review meeting, Media Category, The Storage Research Consortium (SRC), Tokyo, Japan, May 31 – June 1, 2011.
- ・ 32th Technical review meeting, Media Category, The Storage Research

Consortium (SRC), Atami, Shizuoka, Japan, November 15 - 16, 2011.

- ・ 「自然環境中の鉄鋼材料の劣化と微生物の役割」フォーラム
平成 23 年 6 月 24 日（金）大阪市立大学
- ・ 「高炭素・窒素オーステナイトの物性評価と力学特性制御」フォーラム
平成 23 年 10 月 24 日（月）日本鉄鋼協会
- ・ 「自然環境中の鉄鋼材料の劣化と微生物の役割」フォーラム
平成 23 年 12 月 12 日（月）東京工業大学
- ・ 秋田大学産学連携推進機構産学官連携セミナー ①
平成 24 年 2 月 17 日（金）秋田大学
- ・ 産学活性化テクノセミナー
平成 24 年 2 月 23 日（木）北秋倶楽部
- ・ 「自然環境中の鉄鋼材料の劣化と微生物の役割」フォーラム
平成 24 年 2 月 27 日（月）神戸製鋼所神戸研究所
- ・ 秋田県 21 世紀エレクトロニクス応用研究会
- ・ 秋田土壌浄化コンソーシアム
- ・ 北東北ナノメディカルクラスター研究会
- ・ 真空成膜研究会
- ・ 北東北国立 3 大学連携推進研究プロジェクト

秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー平成 23 年度年報

平成 25 年 1 月 15 日発行

発行：秋田大学 VBL 事務室

〒010-8502 秋田市手形学園町 1 番 1 号

TEL 018-889-3040

FAX 018-889-2928

<http://www.akita-u.ac.jp/vbl/>

印刷：有限会社 三浦印刷

秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

〒010-8502 秋田市手形学園町1番1号

TEL 018-889-3040

FAX 018-889-2928

<http://www.akita-u.ac.jp/vbl/>