VBL
Akita University
Venture Business Laboratory

Akita University

秋田大学
ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成24年度年報

Akita University Venture Business Laboratory
Annual Report 2012.4 – 2013.3

秋田大学ＶＢＬ平成２４年度年報

目　　次

巻頭言　1

１．平成２４年度のベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの活動内容　2

２．秋田大学ＶＢＬ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　12

２．２．１．学内教員研究員　12

２．２．２．博士研究員　14

２．２．３．大学院学生研究員　15

２．２．４．外国人研究員による研究活動，講演，学会発表　17

３．秋田大学ＶＢＬの主要研究機器　18

３．１．機器一覧　18

３．２．機器使用実績　20

４．秋田大学ＶＢＬ主催の発表会　22

４．１．平成２４年度ＶＢＬ研究成果発表会プログラム　22

５．平成２４年度秋田大学ＶＢＬ研究成果集　23

６．平成２４年度秋田大学ＶＢＬの研究業績　107

６．１．学術論文・書籍関係　107

６．２．学会発表，国際会議報告等　115

７．秋田大学ＶＢＬの平成２４年度の活動実績報告　132

７．１．平成２４年度の地域貢献活動および地域コンソーシアムへの参加状況　132

７．２．ＶＢＬ研究員が係る特許登録　134

７．３．平成２４年度の受賞等　135

８．新聞や雑誌で報道された成果・記事等　137

【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。何卒ご了承願います。

巻　頭　言

時代と共と発展するVBLに期待する

理事・副学長　玉本　英夫

複雑多様な社会の進むべき方向を決めるには，複数の核となる技術や社会のあり方の指針となるべき理念が必要です。10数年前、Sustainableという理念が注目されました。ちょっと立ち止まって、今の社会を次世代にどう伝えて行けばいいか考えてみようというメッセージが込められています。限りある資源を私たちの世代で使い切ってはいけないし、使い捨てにしてはいけない。私はこの言葉が好きです。社会に優しく、人に優しい言葉です。

丁度この頃の平成13年５月にベンチャービジネスラボラトリー VBL（当時は、サテライトベンチャービジネスラボラトリー）が設置されたことをよく覚えております。秋田大学は資源に伝統のある大学であり、長年蓄積してきた知恵や知識、技術を活かして、Sustainableに呼応すべく、資源・リサイクルのための研究を行うセンターが設立されたことを非常に誇らしく思いました。

この十数年、VBLの存在感は高まってきています。資源は経済活動、社会活動になくてはならないものです。我が国は資源が余り豊かではない国なので、資源をいかに確保するかは、国にとって重要な課題です。例えば、産業のビタミンとも呼ばれているレアメタルは、産出する地域が偏在していて確保が難しくなって来ています。レアメタルをハイテク機器から回収する技術の開発、レアメタルに変わる物質を探す研究、レアメタルがなくても同じ性能の材料を製造する技術の開発などに、VBLが貢献していることを知っております。

平成21年に国際資源学教育研究センターが設立されました。平成26年には国際資源学部か設置されます。「国際」という言葉はよく使われますが、センターや学部の名称の冠に「国際」を付けるということは相当に覚悟のいることです。日本には採掘をしている鉱山は殆どありませんが、世界的には鉱業は重要な産業であり、資源国から日本の知恵や知識、技術に対して熱い眼差しが注がれています。これに応えようという意思表示を秋田大学は社会に対して行ったということだと思います。秋田大学が長年蓄積してきた知恵や知識、革新的な技術を世界のために役立てることは、国の資源安全保障に大きく貢献することになります。

今、社会のあり方の指針となるべき理念は、グローバルとイノベーションです。世界的に社会のあり方としてSustainableは普遍的であり、今でも大切なキーワードです。VBLが、国際資源学教育研究センター、国際資源学部とともに、革新的な技術の開発を進めながら資源・リサイクルの世界の拠点としてSustainableな社会を実現するためにグローバルに活動されることを期待します。

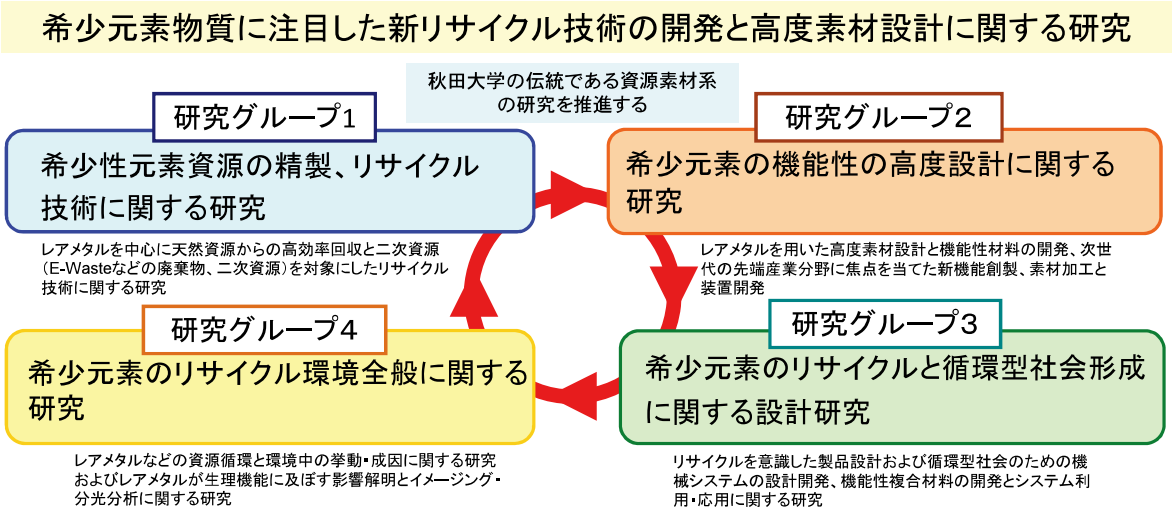
平成２４年度のベンチャー・ビジネス・ラボラトリー活動内容

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）

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、新たな産業創出や起業活動に貢献し，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 では以下の 4 つの項目をサブテーマに掲げ、学内教員が各グループに所属することで研究活動を推進しています。

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２４年度は 42 名の学内教員（VBL 教員研究員）を中心に、8 名の博士研究員、28 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 名を招聘しました。学内教員によって提案された研究テーマは２４件にのぼるなど、VBL を通じて積極的な研究活動が行われています。

例えば外部資金の獲得は VBL の活動と連動した実績の一つと言えます。VBL 研究員によって比較的規模の大きな外部資金・競争的資金を平成２４年度も獲得することができました（次表）。これらの実績は、VBL のアクティビティを上げるためにも重要な活動、成果となっています。

秋田大学 VBL 研究員が獲得・推進した平成24年度の大型外部資金研究プロジェクト

代表者氏名	支援機関	題目
齊藤　準	JST	ベクトル磁場検出・高分解能・近接場磁気力顕微鏡の開発
柴山　敦	東北大学（文部科学省）	乾式−湿式プロセスをハイブリッド活用したレアメタル等高度分離・リサイクル技術の開発
菅原　勝康	石炭エネルギーセンター	酸素燃焼国際共同実証事業　貯留サイト調査研究
齊藤　準	JSPS 科学研究費補助金	マイクロ波照射・交番磁気力顕微鏡による磁性ナノ粒子集合体の微視的磁化反転観察
柴山　敦	JSPS 科学研究費補助金	浮選と浸出を組み合わせた不純物含有鉱石へのアドバンストミネラルプロセシングの開発

さて平成２４年度の大きな活動として外部評価を受審したことが挙げられます。

VBL はこれまで平成１５年４月に外部識者による懇談会を開催し、平成１８年３月と平成２１年３月に外部評価を受審しました。今回、３回目の外部評価を受けることになりましたが、主に平成２２～２４年度の研究教育活動を評価いただくとともに、これまでの活動に対する助言を受け、今後の活動や運営に向けた提言、方針を取りまとめることにしました。

関係資料の整理など思いの外時間を要した準備作業が続きましたが、産官学を代表して次の３名の方に外部評価委員にご就任いただき、平成２５年２月２８日、外部評価委員会を開催することができました。

秋田県産業技術センター所長　斎藤昭則 氏（外部評価委員長）
東北大学 未来科学技術共同研究センター 副センター長・教授　長谷川史彦 氏
昭和電工エレクトロニクス（株）研究開発センター　神邊 哲也 氏

外部評価委員の皆さまからは、事前に評価コメントを提出していただき、評価委員会当日には、VBL の活動を踏まえた助言、改善案、他機関での事例紹介など、示唆に富む意見や忌憚のない助言を賜り、施設見学を含め、長時間にわたる議論、評価を行っていただきました。

全体的には良好な評価、コメントをいただいたと感じていますが、指摘された点のうち、専任教員を含め VBL の運営体制・管理・事務機能の組織化など、将来に渡って整備すべき課題があることも感じました。その他にも起業活動や技術移転に資する人材の育成やその実績づくりが重要です。現時点では、一部の研究員が献身的に協力しているのが実状であり、体制面を含め改善が必要な点も感じています。例えば、VBL 設備機器の利用など、研究員のメリットは幾つかありますが，研究活動や大学発ベンチャーに専念できる環境づくり、支援体制が必要ですし、関連部局との連携強化、社会的責任の明確化などを将来的には議論する必要があります。

詳しくは、別途作成した「平成 24 年度秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー外部評価報告書」で述べていますが、VBL 長として気になった点を挙げると、（１）VBL の活動に参加する研究者には，何かしらの支援策があってよい、さらに研究に専念できる時間と環境を与えることも検討すべきである、（２）地域産業への具体的な貢献から、高度な専門性と起業精神を持つ人材の育成・輩出に向け積極的に活動を行う、ということでした。

今回、産学官を代表する外部評価委員の方々から、現状の評価に加え、将来の発展、活動に

関する様々な助言、提言をいただきました。これらを思い返すと、研究教育と技術開発、社会貢献、産学官連携の確実な成果獲得に向けて、たゆまぬ努力、改善が必要なことを改めて感じています。

繰り返しになりますが、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、環境評価などを戦略的なテーマに位置付け、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、技術移転を担うことも大きな役割になっています。

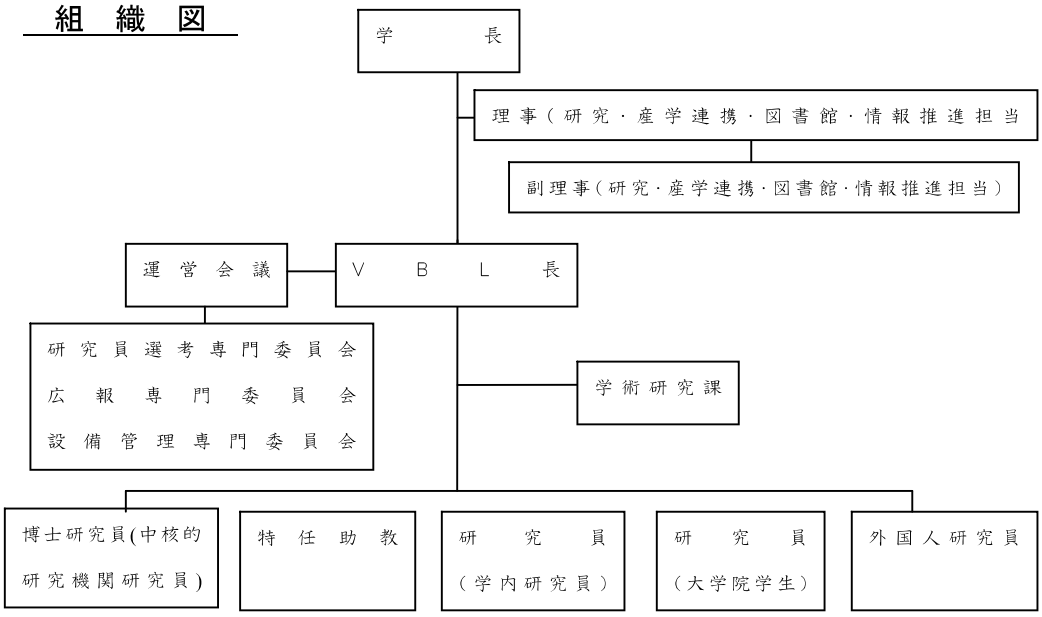
そのためにも VBL 設置の理念・目的を改めて認識し、ラボラトリー長のみならず研究員が一致協力し、研究教育活動に励みたいと考えています。VBL 長として更なる発展と責務の遂行を決意する次第です。今後ともご指導、ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。

以上

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 24 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 42 名，大学院学生による研究員が 25 名，博士研究員が 8 名，海外より招聘した外国人研究員が 1 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，組織図および平成 24 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
林　　正　彦	教育文化学部　　准教授
池　本　　敦	教育文化学部　　准教授
島　田　洋　一	医学系研究科　　教授
杉　山　俊　博	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
池　本　　敦	ラボラトリー運営委員
杉　山　俊　博	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
池　本　　敦	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	ラボラトリー研究員
木　下　幸　則	ラボラトリー研究員・特任助教
芳　賀　一　寿	ラボラトリー研究員・特任助教
齊　藤　　準	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
宮　野　泰　征	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
宮　野　泰　征	ラボラトリー運営委員
林　　正　彦	ラボラトリー運営委員
杉　山　俊　博	ラボラトリー運営委員
林　　滋　生	ラボラトリー運営委員
木　下　幸　則	ラボラトリー研究員・特任助教
芳　賀　一　寿	ラボラトリー研究員・特任助教
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
○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 24 年度、広報専門委員会が行った主な活動は、「研究成果発表会（秋田大学大学院工学資源学研究科産学官交流合同フォーラムでの共催）」の準備・企画、「リーフレットの作成」、「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 9 回全国 VBL フォーラム（九州大学）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、「研究成果発表会」の準備・企画を行った。研究成果発表会は平成 25 年 2 月 27 日（水）、「秋田大学大学院工学資源学研究科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 成果発表として昭和電工 HD 山形株式会社・水戸部善弘氏ならびに本学大学院工学資源学研究科・辻内裕講師による口頭発表 2 件、ならびにポスター発表 23 件が行われた。

２．リーフレット作成、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

訪問者への配布資料として、見開き 4 ページのリーフレット作成を行った。また昨年度に引き続き、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 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。また、同じ内容の資料が VBL ホームページで閲覧できるようになっている。

３．「第 9 回全国 VBL フォーラム」への参加について

平成 24 年 9 月 28 日（金）～29 日（土）、九州大学西新プラザで開催された同フォーラムに参加した。「VBL の今後の展開について－アントレプレナーシップ教育への取組みの在り方－」というメインテーマのもと、全国 31 の大学から 1 日目 65 名、2 日目 44 名の参加者が見られた。

今回のフォーラムは、九州大学ロバート・ファン／アントレプレナーシップセンター（QREC）が中心となって行われた。前回と同様、いくつかの講演や報告の他に、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討議を行った。テーマには「アントレプレナーシップ教育の対象・内容について」「教育リソースと教育品質の確保について」「連携（産学連携、地域連携、部局間連携、大学間連携）について」「アントレプレナーシップ教育の位置付けと評価のあり方について」があった。

現在「VBL」の名を持つ組織は非常に少なくなっており、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）」

の育成の様に教育向けにシフトしたところが多く見られ、「全国 VBL アントレプレナーシップ教育ワーキンググループ」が立ち上げられている。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考えられる。

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・協力の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改めて感じられた。

なお、平成 25 年度は 9 月 28 日（金）～29 日（土）に、福井大学で開催予定である。

最後に平成 25 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 9 回全国 VBL フォーラム」
（平成 24 年 9 月 28 日（金）～29 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動し，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 年以上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発生した．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，そのオーバーホールや消耗品の交換等のサポートに係る業務を中心に活動を行ってきた．また，教育研究活動の活発化・産学連携の促進を図るため，VBL 内に設置されていた共有・共通性の高い他部局の機器（蛍光 X 線分析装置，UV-VIS-NIR 分析装置，振動試料型磁束計）の VBL 機器への移管，昨年度拡張したクリーンエリアへのファンフィルタユニットの増設，スペースの貸出およびそのスペース確保のための工事，を行った．また，施設管理体制の充実化を図るため，エリア・ドラフトの担当者およびその役割の明確化，を行った．

【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　環境応用化学専攻）
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　環境応用化学専攻）

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　環境応用化学専攻）
藤原一彦（工学資源学研究科　生命化学専攻）
小笠原正剛（工学資源学研究科　環境応用化学専攻）
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　医学専攻）
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．また，VBL に移管した前述の機器についても，過去数年の使用実績から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．更に，VBL 機器の使用料に関し，使用した年度内に使用者が支払うことができるよう，規定を整備することを検討している．

【おわりに】

VBL では，新規および移管を含め，特徴ある機器の導入，特徴的な研究を更に推進するための施設の充実，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．

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	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
	高崎康志	国際資源学教育研究センター		
	細井明	工学資源学研究科		
	芳賀一寿	工学資源学研究科		
2	林滋生	工学資源学研究科	天然ゼオライト微粒子の電気泳動堆積・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	①
	村上賢治	工学資源学研究科		
	加藤貴宏	工学資源学研究科		
4	別所昌彦	国際資源学教育研究センター	太陽光発電の導入拡大に伴う太陽電池原料用高純度シリカ精製技術の開発と供給リスク評価	①
	安達　毅	国際資源学教育研究センター		
5	石尾俊二	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
	長谷川崇	工学資源学研究科		
6	齊藤準	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
	吉村哲	工学資源学研究科		
7	寺境光俊	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
	松本和也	工学資源学研究科		
8	濱田文男	工学資源学研究科	環状化合物レアメタル錯体の合成とその構造及び機能性に関する研究	②
	秋葉宇一	工学資源学研究科		
	近藤良彦	工学資源学研究科		
	山田　学	工学資源学研究科		
9	原基	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
	福本倫久	工学資源学研究科		
10	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
	小川信明	工学資源学研究科		
11	木下幸則	ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー	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
12	高橋弘樹	工学資源学研究科	Pt 系合金アノード触媒のアルカリ雰囲気におけるエタノール酸化特性	②

13	中田真一	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
	加藤純雄	工学資源学研究科		
	小笠原正剛	工学資源学研究科		
14	宮野泰征	教育学研究科	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
	神谷修	工学資源学研究科		
15	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
16	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
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	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	③
19	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分離	③
20	杉山俊博	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
	小泉幸央	医学系研究科		
21	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
22	齋藤嘉一	工学資源学研究科	Nd-Fe-B 基合金の組織と熱処理変化	④
23	今井由美子	医学系研究科	ナノ粒子状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響	④
	久場敬司	医学系研究科		

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	ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ課題等
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
Yan Zhongjie	磁気力顕微鏡およびパルス磁場印加型カー効果による、FePt ナノドット配列の磁化反転特性の解析	②
Liu Xi	エピタキシャル $L2_0$FeCo 系薄膜の合成と永久磁石特性	②
Zheng Fu	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
Qi Hongzhang	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
Zhang Luran	酸化物添加によるグラニュラーFePt テラビット媒体の合成	②
Zhang Jiandong	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
鈴木享	ナノ粒子状レアメタルの呼吸・循環器系に及ぼす影響	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

２．２．３．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
井上博人	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	銅電解精製における高不純物銅アノードの不動態化	①
猪俣和規	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	塩化揮発法を用いた廃電子基板中金属の回収と揮発条件の検討	①
上野　聡	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	天然高分子ハイドロゲルによる水溶液中からのレアアースの濃縮回収	①
佐々木裕	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	亜鉛電解採取用 Pb-Ag 合金アノードの酸化物被膜の形成に関する基礎的研究	①
西岡昂祐	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	銅鉱物の回収を目的とした浮選プロセスにおける海水成分の影響	①
吉岡恭佑	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	水溶性タンパク質を用いた地熱水からのシリカ沈殿	①
胡　野天	工学資源学研究科	環境応用化学専攻	柴山 敦	チアカリックスアレーン誘導体の合成	①
竹内　悟	工学資源学研究科	材料工学専攻	林 滋生	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	①
黒沢基成	工学資源学研究科	材料工学専攻	林 滋生	機能性セラミックス微粒子の成形・固定化手法の検討	①
井木隼人	工学資源学研究科	材料工学専攻	齊藤 準 吉村 哲 木下幸則	交流磁場アシスト・交番磁気力顕微鏡を用いた磁性ナノ粒子の磁区観察	②
岡安慎介	工学資源学研究科	材料工学専攻	齊藤 準 吉村 哲 木下幸則	高飽和磁束密度・先鋭・ソフト磁性探針を用いた近接場磁気力顕微鏡の高分解能化	②
福士雄祐	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	[Pd/Co]/Ru/[Co/Pd]二重多層膜の反強磁性相互作用と磁化反転過程	②
山崎隆史	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	L10-FeMnPt 薄膜への Mn イオン照射によるドットパターンの作製	②
大宮裕之	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	FePt/FeCo 原子レベル積層構造による高結晶磁気異方性薄膜の合成	②

八重樫歩美	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	[Co/Pd]/Ru/[Co/Pd]二重多層膜の反強磁性結合の磁区構造	②
三角彰太	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	L10FePt-bcc FeCo 交換結合型薄膜磁石の作製と磁気特性	②
山田紘己	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	L10-FePt 薄膜における第三元素置換(3d, 4d, 5d)による相転移メカニズムの解明	②
王博羽中	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	Investigation of magnetic anisotropy of the FeCo/Ir multilayer films	②
手塚正太	工学資源学研究科	材料工学専攻	齋藤嘉一	Nd-Fe-B 系磁石における Dy の粒界拡散	②
高橋聖人	工学資源学研究科	機械工学専攻	神谷 修	循環型社会を形成するための材料利用、ならびに生産プロセスの開発	③
松枝遼平	工学資源学研究科	材料工学専攻	辻内　裕	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	③
鈴木博己	工学資源学研究科	材料工学専攻	辻内　裕	Applications of Bio-molecules for Functional Organic / Inorganic Composite Materials and Systems	③
佐藤　駿	工学資源学研究科	材料工学専攻	石尾俊二	FePd の磁気特性	②
岩崎史始	工学資源学研究科	生命科学専攻	小川信明	化学的機能化を施した金ナノ粒子の調製および精製方法の開発	②
小田島拓哉	工学資源学研究科	生命科学専攻	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観察	②

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

外国人研究員－中国・同済大学　Biao Yan 教授の招聘

工学資源学研究科　齊藤 準、吉村 哲

同濟大学・西南大学・秋田大学・合同シンポジウム の様子

VBL では平成 24 年度の外国人招聘教授として秋田大学の VBL および工学資源学研究科の国際交流校である中国・同済大学の材料科学与工程学院(School of Materials Science and Engineering, Tongji University)から、Biao Yan (严 彪) 教授を平成 24 年 7 月 12 日～平成 24 年 8 月 10 日の期間でお迎えしました。同済大学は上海市にある中国で最も歴史ある大学で、工学分野等で優れた業績をあげています。Yan 教授は、平成 23 年 9 月の VBL との協定締結に続いての秋田大学へのご訪問です。Yan 教授の研究グループでは、様々な金属もしくは酸化物の微粒子合成技術ならびにその工業材料への応用に向けたコーティングプロセスに関する研究を行っています。Yan 教授は滞在中、これらの微粒子試料の、機能性と微細構造の相関に関する研究を VBL の機器等を用いて行いました。研究を効率的に進めるため、Yan 教授の研究グループの、Wei Lu (陸 偉) 講師も同時に滞在しました（平成 24 年度・環境資源学研究センター外国人招聘教授として招聘)。滞在中は特に、微粒子試料の内、酸化物磁性微粒子に関して、VBL で開発を進めている磁気力顕微鏡の新手法を用いて、微細磁化状態の解析を行いました。本件は、平成 25 年 1 月に米国シカゴ市で行われた“12th Joint MMM/Intermag Conference”にて、共同研究の成果として発表しました（H. Saito, X. Li, Y. Kinoshita, G. Egawa, S. Yoshimura, G. Li, W. Lu, and B. Yan, “AC magnetic field assisted alternating magnetic force microscopy: Imaging of magnetic field response of soft magnetic Fe_3O_4 nano particles”)。更なる発展に向け、研究を継続しています。

滞在中には、「同濟大学・西南大学・秋田大学・合同シンポジウム」を、VBL 及び工学資源学研究科附属環境資源学研究センターの共催で 7 月 30 日に開催し、Yan 教授には、題目“Preparation and Characterization of High Conductivity Hypereutectic Aluminum-silicon Alloy”の講演をして頂き、スプレー法を用いて作製された Al-Si 合金微粒子に関する研究結果を紹介して頂きました。本合金は、軽く、熱膨張が小さく、高抵抗であるため、自動車部品への応用が見込まれています。スプレー法を用いて本合金微粒子を作製することにより、Si の固溶限界が広がり、その結果、機械特性を向上させることに成功したことが報告されました。発表後、活発な質疑応答がなされました。尚、本シンポジウムでは、Lu 講師による、金属 Mg の Ca-P コーティングに関する、“Calcium phosphate coatings on biodegradable magnesium alloys for medical applications”、中国・西南大学の Guoqing Li (李 国慶) 教授による、“Accelerating the ordering transition of FePt(001) nanograins using composite buffer layers”、秋田大学の吉村哲准教授による、“Development of FePt-based MFM tips for evaluation of functional magnetic materials and advanced magnetic devices”、の各講演も有りました。

滞在期間を通して、お互いの研究分野に関する理解を深め、今後の共同研究の計画について議論しました。同研究グループからは、平成 25 年 1 月より、博士研究員を VBL に迎えており、更に、平成 25 年度は、本稿の著者（齊藤、吉村）が外国人客員教授として同済大学に２週間招聘されています。今後、継続的な国際交流を通じて、さらに共同研究を発展させる予定です。

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スコープ	㈱キーエンス　VK-X200	一式
②EXAFS 装置	㈱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㈱ SPI3800N	一式
④大気型走査型プローブ顕微鏡	NanoNaviII/S-image	一式
⑤表面粗さ形状測定器	㈱東京精密 SURFCOM1400D	一式
⑥実体顕微鏡	㈱ニコン SMZ1500	１台
⑦偏光顕微鏡	㈱ニコン 600POL	１台
⑧プラスチック種類判別計	オプト技研㈱ 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㈱ NEV-AD03	一式
②高周波誘導加熱装置	㈱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㈱ 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㈱ ECS1222	１台
⑤試料精密切断機	平和テクニカ㈱　HS-25	１台
⑥堅型粉砕機	㈱オリエント VM-20	一式
⑦ロール型磁選機	日本エリーズマグネチック㈱ RE-05	１台
⑧空気テーブル	ジュイテック㈱ 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		
①ＩＣＰ発光分光分析装置	セイコーインスツル㈱　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	㈱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㈱ GP0500-30R	１台
②高圧高温用リアクター	㈱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㈱ ELS-8000	一式
５．燃焼解析システム		
①示差熱天秤	㈱リガク THERMO PLUS2	一式
６．リサイクル用有機物分析システム		
①ＧＣマス装置	日本電子㈱ 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㈱ SPM-506	一式
２．多元合金膜作製装置	トッキ㈱ SPM-406	一式
３．磁気記憶装置材料分析・評価システム	㈱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㈱	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㈱ JSM-5900LV	一式
②電界放射型走査電子顕微鏡	日本電子㈱ JSM-7601	一式
②カーボンコーティング装置	日本電子㈱ JEC-520	一式
③イオンコーティング装置	日本電子㈱ JFC1600	一式
６．X 線回折装置		
①薄膜 X 線回折装置	リガク㈱ RINT IN-PLANE	一式
②粉末 XRD 測定装置	リガク㈱ 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㈱ D8ADVANCE	一式
７．磁気特性評価装置		
①高感度磁化測定装置	㈱オプティマ 2900-04	一式
②振動試料型磁力計	東英工業㈱ VSM	
８．高真空熱処理装置	㈱真空理工 VHC-P45C-S	一式
９．高温熱処理装置	トキコナガノ㈱ 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	㈱東陽テクニカ SuperDMM2002	一式
１２．二位相型ロックインアンプ	㈱NF 設計回路ブロック 5610B	１台
１３．スペクトラム・アナライザ	㈱アドバンテスト R3132	１台
１４． PCR サーマルサイクラー	タカラバイオ㈱ TP600	１台
１５．純水製造装置	㈱東洋製作所 RFD210PA	１台
１６．Ａ０カラージェットプロッタ	日本ヒューレット・パッカード㈱ 1055CN	１台

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	高崎	1 時間	
②高真空型走査型プローブ顕微鏡	齊藤準	1363.9 時間	
③大気型走査型プローブ顕微鏡	寺境・藤原	182.6 時間	
④表面粗さ形状測定器	吉村	304 時間	
⑤プラスチック種類判別計	小川	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	高崎	12 個	
②高周波誘導加熱装置	高崎	10 回	
③ディスク型手動粉砕機	柴山	30 時間	
④非鉄金属選別機	柴山	12 時間	
⑤堅型粉砕機	柴山	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			
ＩＣＰ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高圧高温用リアクター	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			
①ＧＣ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 ℓ	
５．走査電子顕微鏡システム			
①走査電子顕微鏡	齋藤嘉一	614.4 時間	
②カーボンコーティング装置	齋藤嘉一	1 回	
③イオンコーティング装置	齋藤嘉一	86.3 回	

６．X 線回折装置 ①薄膜 X 線回折装置 ②粉末 XRD 測定装置 RINT2000	 齋藤嘉一 大川・吉村	 162.7 時間 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．A0 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．研究成果発表会プログラム

平成 24 年度 VBL 研究成果発表会

(1) 日時：平成２５年２月２７日（水）

(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　（１３：１５～１５：２０）

講演１　13:15～13:55
「石油・天然ガス資源についての最近の話題」
独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）
理事　辻　喜弘　氏

講演２　13:55～14:35
「秋田県における女川層タイトオイルの可能性」
石油資源開発株式会社　国内事業本部副本部長　横井　悟　氏

講演３　14:40～15:20
「自動車に使用される希少資源の現状と将来」
トヨタ自動車株式会社 材料技術統括部 企画総括室
主査　野田　克敏　氏

―――――――― 休　憩 ――――――――　（１５：２０～１５：４０）

第Ⅱ部　ＶＢＬ研究成果発表会　（１５：４０～１６：４０）

講演１　15:40～16:10
「超高密度ハードディスク媒体について」
昭和電工ＨＤ山形株式会社 開発部長　水戸部 善弘　氏

講演２　16:10～16:40
「TURQUOISE BLUEの観察が転換点となりSTARTに至った
紫外可視光変換の物質と方法の研究とポートフォリオ」
秋田大学大学院工学資源学研究科　辻内　裕　講師

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
あきたアーバンマイン開発アカデミー
共　催　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
公益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　（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）

芳賀　一寿　（秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー）‥‥ 26

2．天然ゼオライト微粒子の電気泳動堆積・固定化手法

林　滋生　（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 29

3．使用済み研磨材からの希土類元素の分離回収技術

菅原勝康，村上賢治，加藤貴宏　（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 31

4．磁性ナノドット配列や磁気微粒子の合成と磁気応用

石尾俊二，長谷川崇　（秋田大学大学院工学資源学研究科）

張　璐然　（秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー）‥‥ 34

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）

木下幸則，郑　富，祁　紅璋　（秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー）‥‥ 39

6．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）‥‥ 45

7．環状化合物ーレアメタル錯体の合成とその構造及び機能性に関する研究

濱田文男，秋葉宇一，近藤良彦，山田　学

（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 47

8．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）‥‥ 51

9．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）‥‥ 56

10．フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼を対象とした摩擦攪拌接合

宮野泰征　（秋田大学大学院教育学研究科）

神谷　修　（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 58

11．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）‥‥ 64

12．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）‥‥ 70

13．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）‥‥ 76
14．チアカリックス[8]アレーンオクタスルホン酸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　（秋田大学大学院医学系研究科）‥‥ 81
15．Mineralogical and geochemical characteristics of Precambrian Au-bearing Boliden massive sulfide deposit, Skellefte district, Sweden
石山大三　（秋田大学大学院工学資源学研究科）
張　建東　（秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー）‥‥ 85
16．Nd-Fe-B基合金の組織と熱処理変化
齋藤嘉一　（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 91
17．太陽光発電の導入拡大に伴う太陽電池原料用高純度シリカ精製技術の開発と供給リスク評価
安達　毅，別所昌彦　（国際資源学教育研究センター）‥‥ 95
18．電気化学還元されたPt 酸化物電極触媒のメタノール酸化特性
高橋弘樹　（秋田大学大学院工学資源学研究科）‥‥ 98
19．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）‥‥ 101
20．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）‥‥ 103
21．インフルエンザのリピドミクス解析
今井由美子，久場敬司　（秋田大学大学院医学系研究科）
鈴木　享　（秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー）‥‥ 106

資源分離と製錬技術を利用した金属回収とﾘｻｲｸﾙﾌﾟﾛｾｽの開発

工学資源学研究科　柴山　敦，細井　明
国際資源学教育研究センター　高崎康志
ﾍﾞﾝﾁｬｰ･ﾋﾞｼﾞﾈｽ･ﾗﾎﾞﾗﾄﾘｰ　芳賀　一寿
（代表連絡先）e-mail: sibayama@gipc.akita-u.ac.jp

概要：レアメタルなど各種金属を含む天然資源への分離技術の適用・高度化を図るため、不純物を多く含む鉱石や低品位鉱石を対象に資源回収技術の開発を行った。処理条件による影響を調べたほか、各金属の分離挙動をモデル化し、技術的に高度利用するための分離メカニズムを調査した。さらに、都市型資源である基板類などを対象に、乾式ー湿式分離・製錬技術を活用し、レアメタルを中心とする主要金属の回収方法を検討した。また、玉川温泉水からの REE(Rare Earth Elements)分離・濃縮プロセスの構築についても調査研究をを行った。

キーワード：資源リサイクル、製錬プロセス、金属回収、資源分離

実用性：
資源リサイクルに関する研究テーマとして、乾式ー湿式プロセスを活用したレアメタル等高度分離・リサイクル技術について調査研究を行った。乾式法では、レアメタルの塩化揮発回収に関する熱力学的な解析と高効率な揮発条件を検討した。また湿式法では，高温高圧酸化浸出を利用した電子基板からの各種金属の浸出技術と回収方法について検討するとともに、実用化に向けたプロセス設計を行った。その他、鉱物資源の有効利用に関する研究でも、実際の生産プロセスに活用できるか資源分離プロセスの可能性を検証した。

全　体　概　要

当グループでは、有用鉱石中の不純物除去に関して、プロセス提案を含めた分離回収技術の可能性を調査研究した。さらに、資源分離と乾式ー湿式製錬プロセスを利用した資源処理・リサイクル技術の開発を目的に、電子基板等の都市型廃棄物に含まれるベースメタルやレアメタル等の回収方法や温泉水中に含まれるレアアースの分離・濃縮プロセスについて調査研究を進めた。

なお、本年度実施した主要な研究課題として以下のテーマを報告する。

１．低品位鉱石や REE 含有温泉水など未利用資源への資源分離技術の応用とプロセス開発
　（１）不純物を含む未利用鉱物資源からの不純物除去プロセスの開発
　（２）玉川温泉水からのレアアースの分離・濃縮
２．電子基板等リサイクル原料に対する分離回収技術の開発
　（１）塩化揮発法を利用した電子基板からの金属回収と揮発挙動の解明
　（２）各種吸着材を利用した貴金属を含む廃液からの貴金属回収プロセスの検討

１．低品位鉱石や温泉水など未利用資源への資源分離技術の応用とプロセス開発

（１）不純物を含む未利用鉱物資源からの不純物除去プロセスの開発

Removal of impurities 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

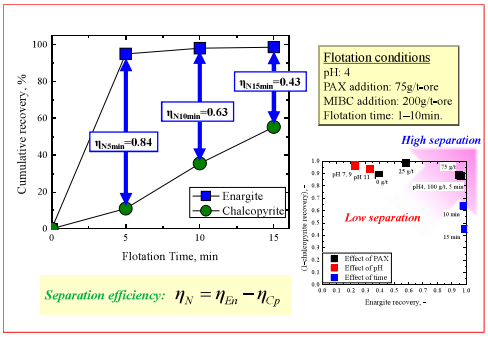
Cu–resources that contain As

Mineral	*Formula*
Enargite	Cu_3AsS_4
Tennantite	$Cu_{12}As_4S_{13}$
Luzonite	Cu_3AsS_4
Sinnerite	$Cu_6As_4S_9$
Tetrahedrite	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$

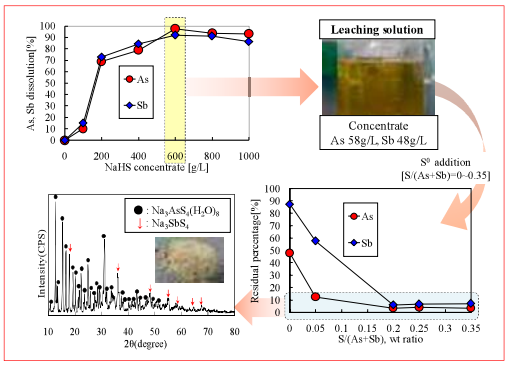
Minerals that associate with enargite

Mineral	*Formula*
Pyrite	FeS_2
Covellite	CuS
Chalcocite	Cu_2S
Chalcopyrite	$CuFeS_2$
Bornite	Cu_5FeS_4

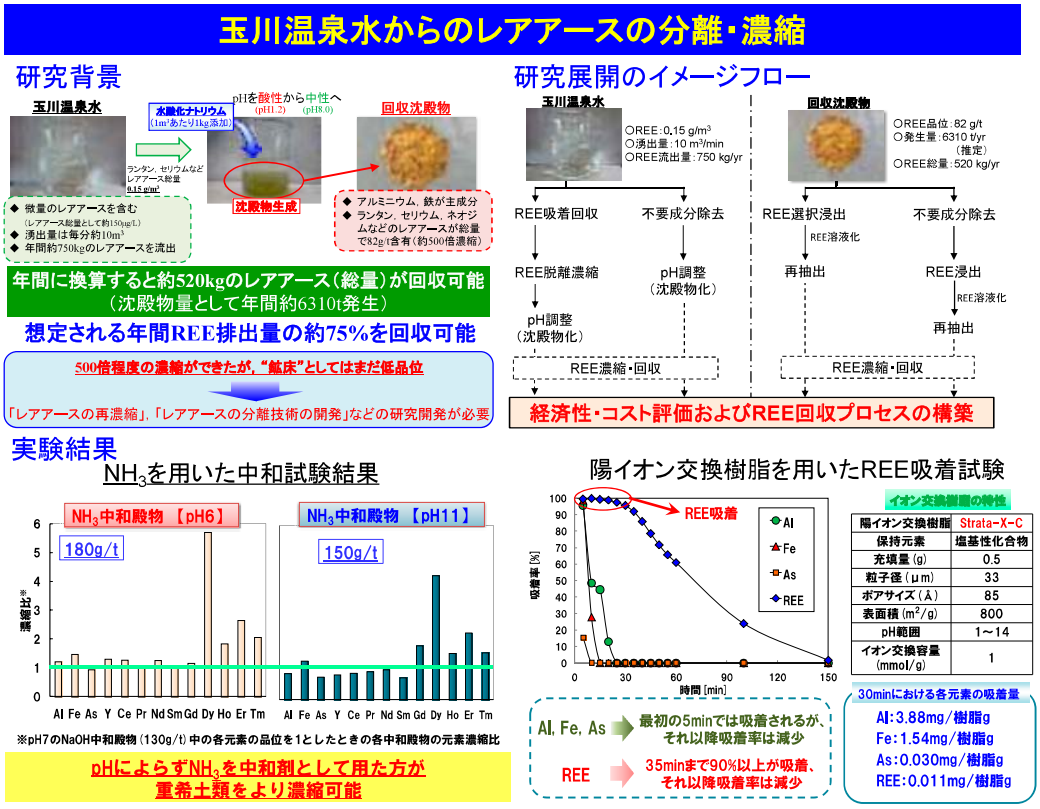
Result 1: Separation of enargite and chalcopyrite by selective flotation



Result 2: Selective leaching of arsenic and antimony



（２）玉川温泉水からのレアアースの分離・濃縮

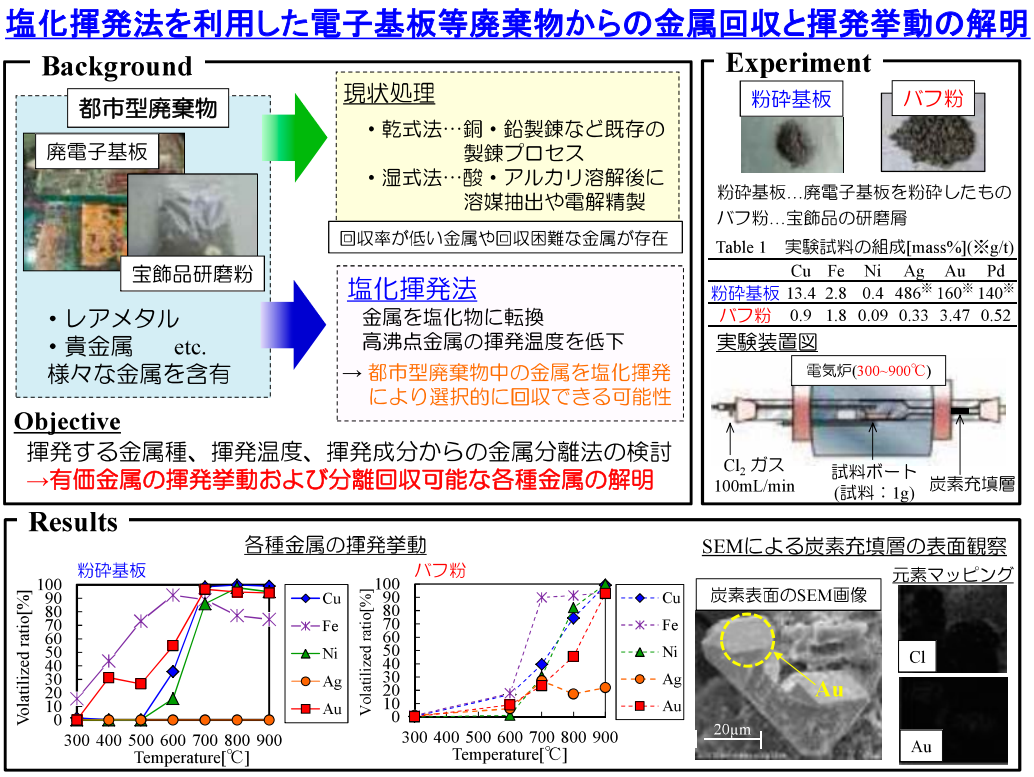


実験結果

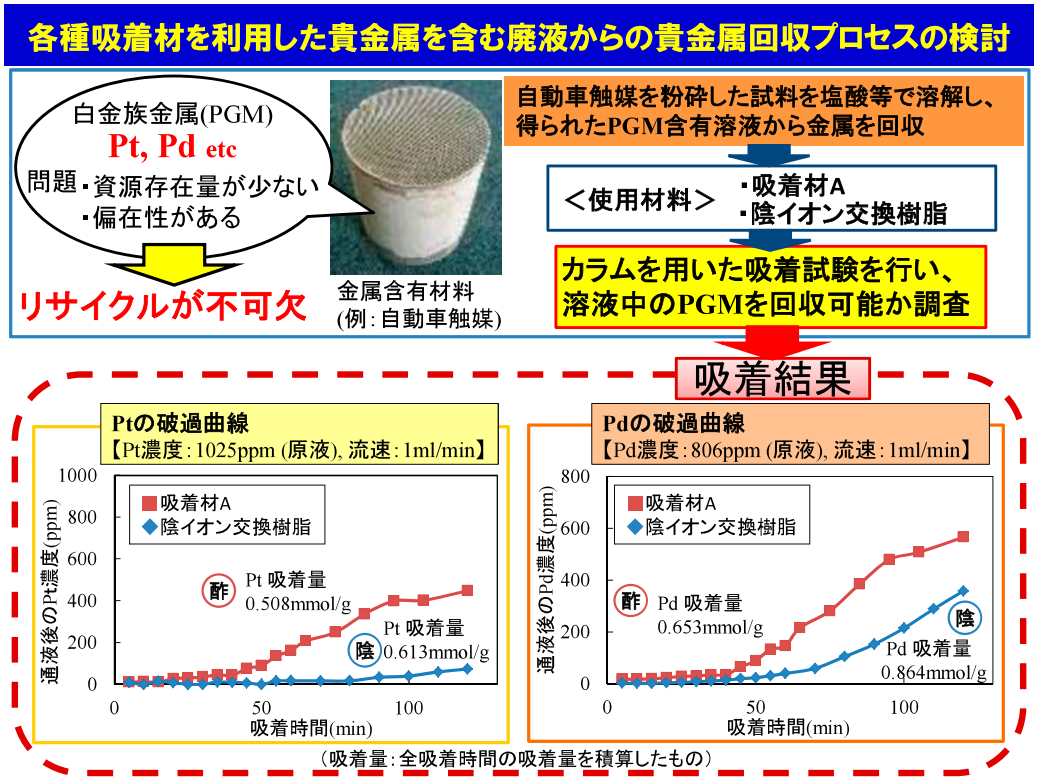
陽イオン交換樹脂	Strata-X-C
保持元素	塩基性化合物
充填量(g)	0.5
粒子径(μm)	33
ポアサイズ(Å)	85
表面積(m^2/g)	800
pH範囲	1～14
イオン交換容量(mmol/g)	1

２．基板等リサイクル原料に対するアドバンストプロセス技術の開発

（１）塩化揮発法を利用した電子基板等廃棄物からの金属回収と揮発挙動の解明



（２）各種吸着材を利用した貴金属を含む廃液からの貴金属回収プロセスの検討



天然ゼオライト微粒子の電気泳動堆積・固定化手法

林　滋生，伊藤悠介，
黒沢基成，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，天然ゼオライト粉末微粒子を対象として，シリカゾル微粒子を用いた基材表面への電気泳動堆積ならびに固定化手法の開発について検討を行った。

キーワード：吸着剤，微粒子，電気泳動堆積，固定化

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。

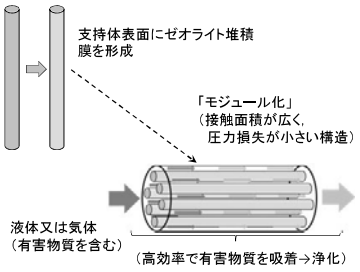
無機系微粉末への形状付与の方法として，セラミックス微粉末の成形工程のひとつとして着目されている「電気泳動堆積（Electrophoretic Deposition: EPD）法」の利用を考える。EPD 法は　液体中に分散した微粉末に直流電界を印加し，微粉末を電極基板に膜状に堆積させる手法で，微粉末をベースとした様々な構造・組織の構築に利用できる。堆積した微粉末は粉末成形体にすぎず，実用における耐久性に乏しいため，何らかの固定化処理が必要となるが，微粉末が加熱に弱い物質の場合には，比較的低温で可能な化学的手法による固定化など，処理に対して工夫を施すことが必要である。

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 EPD 挙動と固定化について，シリカゾル粒子の効果について検討を行った。その結果，Stöber 法によって作製した球形シリカゾル粒子が，EPD によってゼオライト堆積膜に導入できること，ならびに得られた堆積膜の耐剥離性向上に対して，効果を与えること等が明らかとなった。

ゼオライトを用いたイオン吸着モジュールの概念

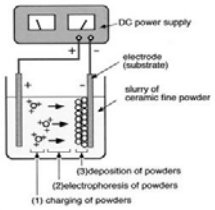
ゼオライトを用いた有害物質の吸着回収

・粉末を散布すると，高効率だが回収が困難。
・塊状にして利用すると，表面のみが機能し，低効率。



電気泳動堆積（EPD）法

液体中に分散した粉末微粒子が電気泳動によって基板（電極）に移動し，堆積する現象



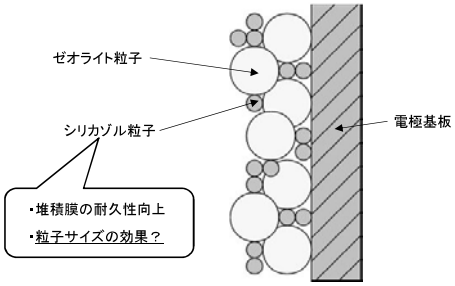
（1）粒子が帯電
（2）粒子の泳動
（3）粒子の堆積

粉末状吸着剤のモジュール化技術として有効と考えられる。

・電気泳動堆積法により作製したゼオライト膜は，耐久性が乏しい。
・ゼオライトは焼結による固定化ができない。（<1000℃でも構造の破壊が起こる。）

焼結以外の方法で固定化する必要がある。

ゼオライト，シリカゾルの電気泳動共堆積



・堆積膜の耐久性向上
・粒子サイズの効果？

Stöber法によるシリカゾル調製

・オルトケイ酸エチル（TEOS）
・アンモニア水
・エタノール

↓

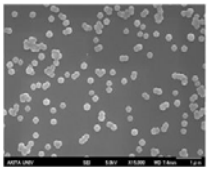
混合・熟成

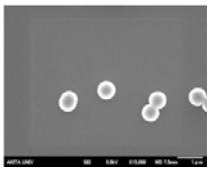
↓

遠心分離・洗浄

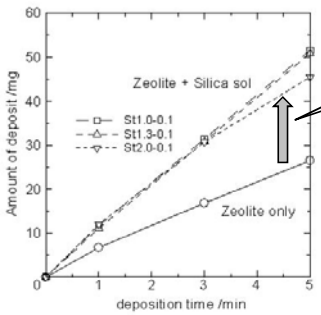
↓

球形・単分散シリカゾル





ゼオライトのEPDに対するシリカゾル添加の影響



シリカゾル添加により，堆積量増加

研究の総括

天然ゼオライト（クリノプチロライト）微粒子の電気泳動堆積において，単分散球形シリカゾル粒子をバインダー（結合剤）として添加し，粒径が堆積挙動や，バインダー効果に及ぼす影響について検討した。

- 合成時のパラメータを操作することにより，約0.1μm～0.6μm径のシリカゾル粒子を作製することができた。
- シリカゾル粒子添加により，天然ゼオライトの電気泳動堆積量が増加した。
- シリカゾル粒子が大きい方が，バインダー効果が大きいことが示唆された。

使用済み研磨材からの希土類元素の分離回収技術

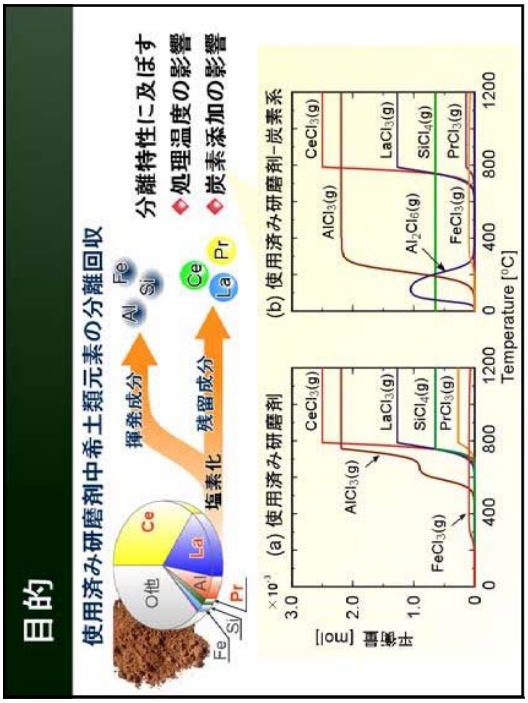
第　1　研究グループ
工学資源学研究科
教授菅原勝康・准教授村上賢治・
助教加藤貴宏・
tkato@ipc.akita-u.ac.jp

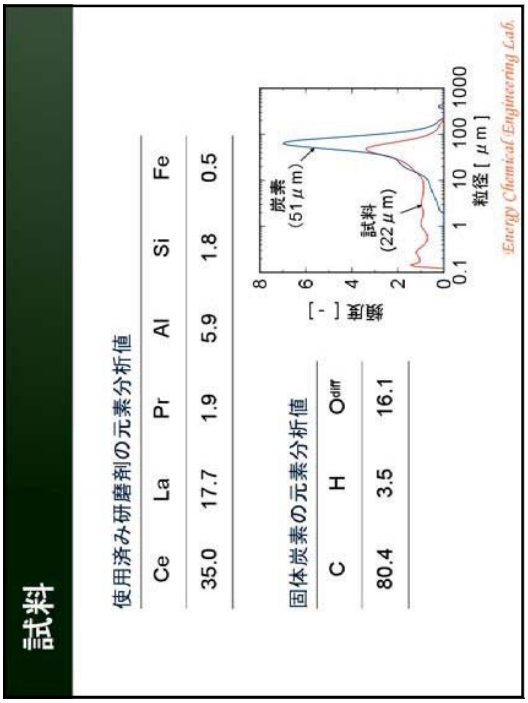
概要：希土類元素の一種であるCeは，光学ガラス用研磨剤として広く用いられており，我が国では供給の全てを輸入に頼っている．使用済みの研磨剤はCeを高濃度で含んでいるが，現状では回収されることなく埋め立て処分されている．Ceの安定供給のためには，国内における使用済み研磨剤からのCeの回収技術の開発が望まれる．本研究では，塩化揮発によって使用済み研磨剤からセリウムを分離回収するプロセスの開発に関する研究の一環として，光学ガラス製造工程で排出される使用済み研磨剤からの希土類元素（Ce，La，Pr）及び共存元素（Al，Si，Fe）の揮発特性を調べるとともに還元剤としての固体炭素添加の影響を調べた．

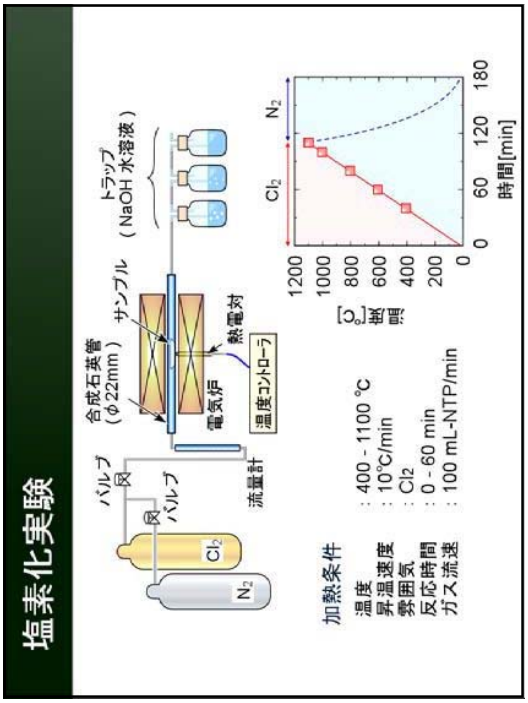
実用性：
本研究では，乾式による貴金属及びレアメタルの分離回収プロセスを開発することを目的とした．塩化還元揮発は，目的元素を塩化物にすることで低い温度で揮発分離することが出来、かつ沸点差や揮発速度差による元素の分離が可能で、反応装置やプロセスも比較的簡単である。回収対象元素の高純度化も可能で、とくに本研究では、希土類元素（Ce，La，Pr）から不純物を分離出来ることを示した．

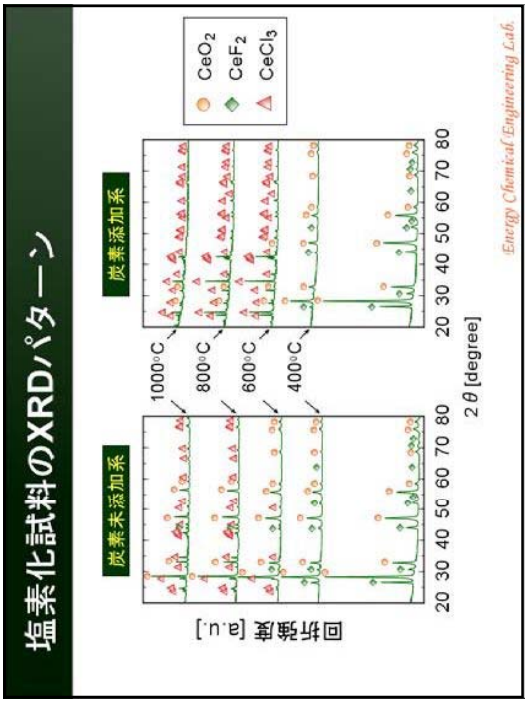
実験試料として、使用済みのCe系研磨剤を用いた．還元剤の添加効果を調べるための試料は，試料に炭素含有量80.4 wt.%の固体炭素を重量比1 : 1で混合して調製した．反応管として透明石英管を用い，塩素気流中，最高加熱温度600～1100℃，昇温速度10 ℃/minの条件下にて，試料を加熱した．試料は，硫酸及び塩酸を用いて加熱溶解し，得られた溶液中の希土類及び不純物であるAl及びFe濃度をICP発光分析装置にて測定した．Siの量は，試料をアルカリ溶融した後水に溶かし，塩酸を加えて生成した沈殿の重量から決定した．試料の分析結果をもとに，全ての元素が酸化物（CeO_2，La_2O_5，Pr_6O_{11}，Al_2O_3，SiO_2，Fe_2O_3）で存在すると仮定して　HSC Chemistry（Outokumpu社製，ver. 5.0）を用いて熱力学平衡計算を行った．希土類元素は$CeCl_3$，$LaCl_3$，$PrCl_3$の形態で800 ℃を超える温度から揮発する可能性が示され，ガス状成分の生成温度は炭素の影響を受けないことが推測された．一方，共存元素は，炭素を添加することによって，希土類元素の揮発温度よりも低い温度域において揮発し，希土類元素から共存元素を分離可能なことが示された．

炭素添加試料を塩素気流中で熱処理した時の希土類及び共存元素の揮発率に及ぼす温度の影響を調べた結果，希土類元素は800 ℃までの熱処理後にほぼ固相に残留することが確認された．一方，共存元素は400～600 ℃の温度で揮発し，希土類元素と分離可能であることがわかった．炭素非添加系ではAlやFeは希土類元素と同じ温度域で揮発することから，炭素の添加により希土類元素と共存元素を分離出来ることが明らかになった．

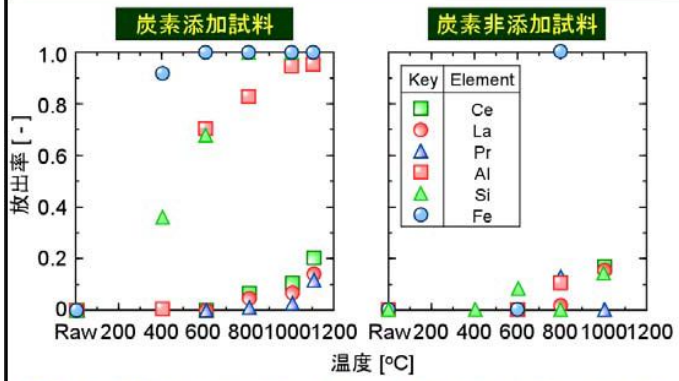

目的
使用済み研磨剤中希土類元素の分離回収
揮発成分
残留成分
塩素化
分離特性に及ぼす
◆処理温度の影響
◆炭素添加の影響
(a) 使用済み研磨剤
(b) 使用済み研磨剤−炭素系
Temperature [°C]
Energy Chemical Engineering Lab.


試料
使用済み研磨剤の元素分析値
Ce La Pr Al Si Fe
35.0 17.7 1.9 5.9 1.8 0.5
固体炭素の元素分析値
C H O diff
80.4 3.5 16.1
炭素 (51μm)
試料 (22μm)
粒径 [μm]
Energy Chemical Engineering Lab.


塩素実験
合成石英管 (φ22mm)
サンプル
トラップ (NaOH 水溶液)
バルブ
電気炉
熱電対
温度コントローラ
流量計
加熱条件
温度 : 400 - 1100 °C
昇温速度 : 10°C/min
雰囲気 : Cl2
反応時間 : 0 - 60 min
ガス流速 : 100 mL-NTP/min
時間[min]


塩素化試料のXRDパターン
炭素未添加系
炭素添加系
1000°C
800°C
600°C
400°C
2θ [degree]
CeO2
CeF2
CeCl3
Energy Chemical Engineering Lab.

希土類及び共存元素の放出挙動



- 炭素を添加することにより共存元素の塩化揮発が低温で進行
- 希土類元素と共存元素の揮発速度に差が生じる

結言

使用済み研磨剤から希土類元素を分離回収することを目的として，塩素中における希土類元素及び共存元素の放出挙動を調べた．

還元剤として炭素を添加することにより，希土類元素の塩素化及び共存元素の塩化揮発が低温で進行することが確認された．

炭素を添加し，600℃で 60 min の加熱処理を行うことによって，Al，Fe，Si を揮発分離し，Ce，La，Pr を固相に残留させて回収することが出来た．

Energy Chemical Engineering Lab.

磁性ナノドット配列や磁気微粒子の合成と磁気応用

石尾俊二，長谷川崇，張　璐然

(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：$L1_0$型 FePt 規則合金は、c 軸方向に 7×10^7 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、高性能な永久磁石やビット・パターンド・メディア（BPM）に非常に適している。しかし永久磁石の場合には FeCo 等の高飽和磁化材料との複合化を要し、また BPM の場合にはミリングの際に生じる結晶ダメージが問題となっている。そこで本研究では、例えば BPM の場合では、膜をミリングせずに磁性相のみを制御する BPM 作製法の開発を行っている。FePt における Pt 原子を Rh 原子で置換することで強磁性（FM）－反強磁性（AF）相変化が生じることを明らかにし、その相変化を利用した新規な BPM 作製法を提案した。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となる。

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

実用性：

本研究は、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、ナノ加工を目指す産業界にとって、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. $L2_0$ FeCo 及び $L1_0$ FePt-bcc FeCo に着目した革新的磁石創成に関する基礎研究
（JST 産学共創プロジェクト；革新的次世代高性能磁石創製）
・$L2_0$FeCo 薄膜の作製　・$L1_0$-FePt-bccFeCo 複合材料の合成（物理手法，化学手法）

2. 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
（NEDO 若手グラント；先導的産業技術創出事業）
・$L1_0$ FePt-M (M = Rh, Ir, Ru, Mn) 合金薄膜の作製　・ナノドット配列の作製（リソグラフィー，イオン照射）

3. 磁気測定技術の開発
・MFM 観察技術（高分解能化，垂直磁場 MFM，FePt 高 Hc 探針）　・パルス磁場印可型カー効果計測装置　・レーザー加熱型局所カー効果計測技術（秋田県産業技術センターとの共同研究）

本稿では主に「2. 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。

1

Fabrication of ferromagnetic-antiferromagnetic $L1_0$ FePtRh pattern for bit patterned media

Takashi Hasegawa, Zhang Lu Ran, Shunji Ishio

Department of Materials Science and Engineering, Akita University, 1-1 Gakuen-machi, Tegata Akita, Japan

Introduction

2

Previous researches on FePt patterning

(i) Bottom-up

*A. Kikitsu, J. Magn.Magn. Mater. **321** (2009) 526.*

Etc.
*1) S. Sun et al., Science **287** (2000) 1989.*
*2) T. Thomson et al., J. Appl. Phys., **96** (2004) 1197.*
3) Toshiba; Y. Kamata et al., Intermag2012, CS-10.

(ii) Top-down

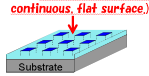
*B. D. Terris and T. Thomson, J. Phys. D: Appl. Phys. **38** (2005) R199.*

*Z.J. Yan et al., J. Magn. Magn. Mater. **324** (2012) 3737.*

Etc.
*T. Bublat et al., Nanotechnology, **22** (2011) 315301.*

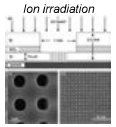
(iii) Flat-patterning

(Modifies physical properties of a magnetic film while maintaining a continuous, flat surface.)



(a) Structure control

Ion irradiation



*B. D. Terris et al. J. Appl. Phys. **87** (2000) 7004.*

Etc.
*1) C. Chappert, Science, **280** (1998) 1919.*
*2) G. J. Kusinski, Scripta. Mater., **48** (2003) 949.*
*3) M. Abes, Mater. Sci. Eng. B, **126** (2006) 207.*
*4) T.Hasegawa et al., Acta Materialia **56** (2008) 1564.*
*5) T. Kato et al., J. Appl. Phys., **105**, (2009) 07C117.*

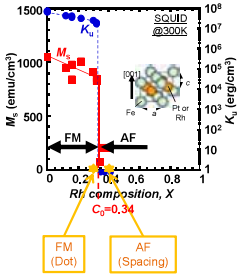
Introduction

3

Patterning using composition control

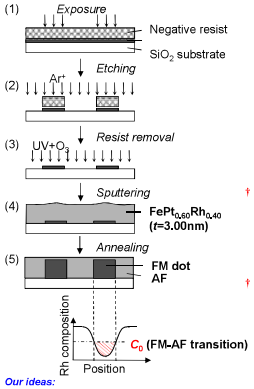
(b) Composition control

$L1_0$ $FePt_{1-x}Rh_x$ (-SiO_2:10 vol%) film
(RTA: 973K, 1nim, 100K/s)



*T.Hasegawa et al., J Appl. Phys. **106** (2009) 103928-1.*

Process



† Only the magnetic phase of the area whose composition has crossed the threshold (C_0) will change abruptly to the FM phase.

† Uniform $L1_0$ structure, continuous film, will be obtained.

Our ideas:
1) Patent; US7927725B2, S. Ishio, T. Hasegawa et al.
*2) T. Hasegawa et al., J. Appl. Phys., **111** (2012) 07B903-1.*

Introduction

4

Purpose

(1) Study on crystalline structure and magnetic properties of [001]-oriented $L1_0$ $FePt_{1-x}Rh_x$ film

- Composition (x) dependence
- Composition control using atomic diffusion

(2) Fabrication of a bit patterned film using ferromagnetic (FM)-antiferromagnetic (AF) transition

- Patterning using FM-AF transition
- Evaluation of the patterned film

Experiment

Sample and analysis

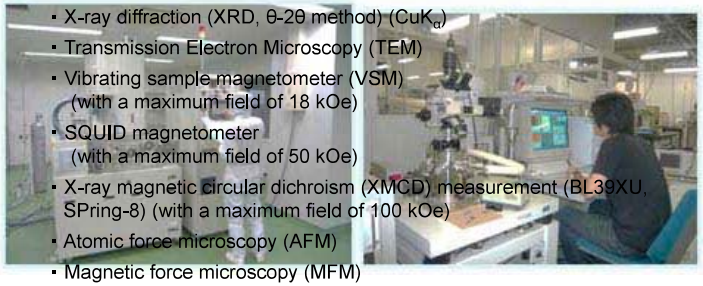
5

○ Sample

- SiO_2 substrate / $FePt_{1-x}Rh_x$ (6.12 nm thick) -SiO_2(10 vol.%).
- Magnetron sputtering (Ar: 0.5 Pa, R.T.)
- Rapid thermal annealing (RTA) (550-700℃, 1-10 min, 100 K/s, ~10^{-4} Pa)

○ Analysis

- X-ray diffraction (XRD, θ-2θ method) (CuK_α)
- Transmission Electron Microscopy (TEM)
- Vibrating sample magnetometer (VSM) (with a maximum field of 18 kOe)
- SQUID magnetometer (with a maximum field of 50 kOe)
- X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurement (BL39XU, SPring-8) (with a maximum field of 100 kOe)
- Atomic force microscopy (AFM)
- Magnetic force microscopy (MFM)

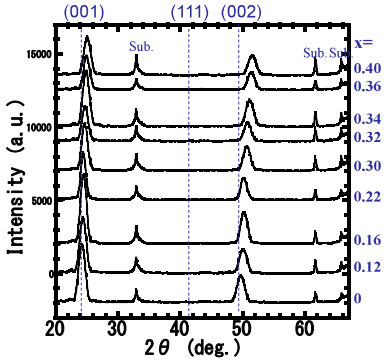


Results and discussion

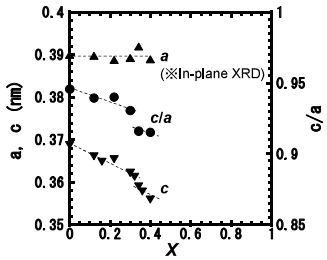
Crystalline structure of $FePt_{1-x}Rh_x$ film

6

XRD（θ-2θ method）



Lattice parameters



(RTA：700 ℃, 1 min, 100 ℃/s)

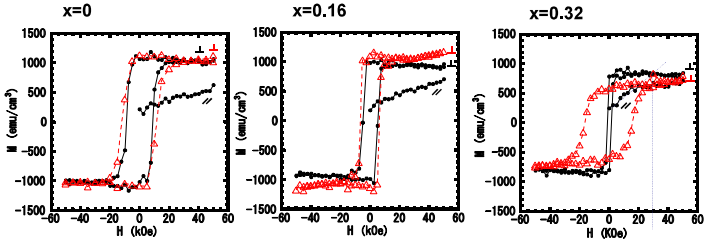
[001]-oriented $L1_0$ $FePt_{1-x}Rh_x$ films ($0 \le x \le 0.40$) with a degree of order parameter of S~0.98 are prepared.

Results and discussion

Magnetization curves of $FePt_{1-x}Rh_x$ film

7

SQUID (maximum field of 50 kOe)



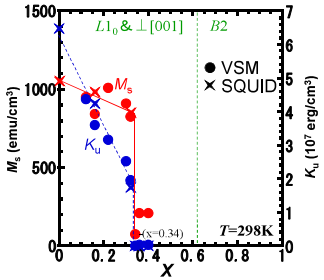
Easy magnetization axes are perpendicular to the film plane. H_K was determined from the intersection point of the extrapolated magnetization curves.

Results and discussion

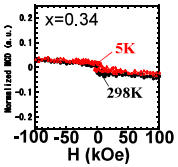
Magnetic properties of $FePt_{1-x}Rh_x$ film

8

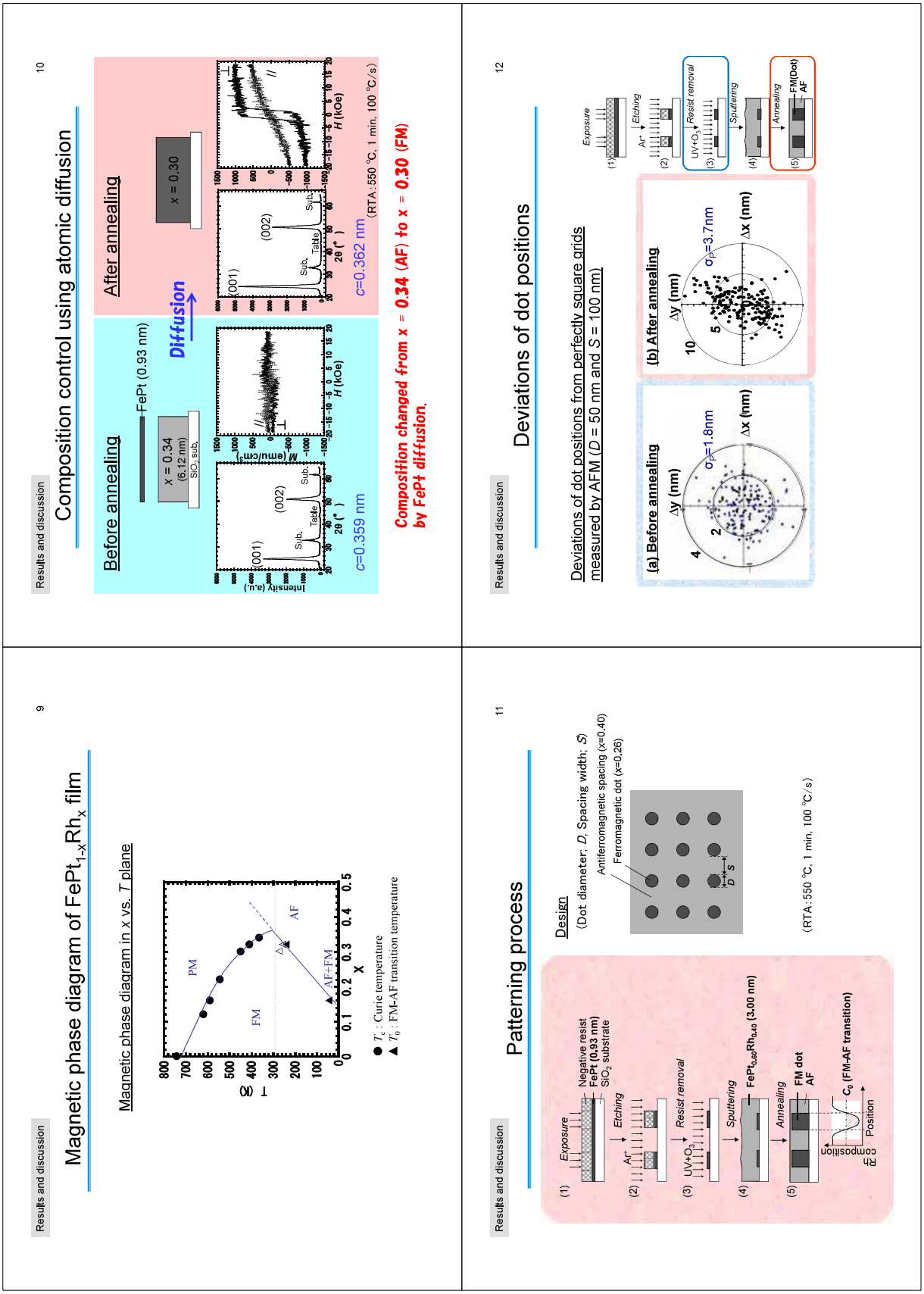
VSM, SQUID measurements



Pt L_3-edge XMCD hysteresis curves



・At x=0.34, abrupt decreases of M_s and K_u are observed.
・A slight increase of XMCD appeared in the high field area.

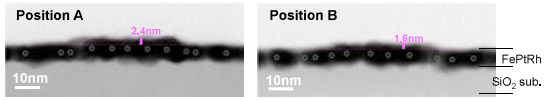

Results and discussion
9
Magnetic phase diagram of FePt1-xRhx film
Magnetic phase diagram in x vs. T plane
T (K)
PM
FM
AF
AF+FM
x
● Tc : Curie temperature
▲ T0 : FM-AF transition temperature
Results and discussion
10
Composition control using atomic diffusion
Before annealing
FePt (0.93 nm)
x = 0.34
(6.12 nm)
SiO2 sub.
Diffusion
After annealing
x = 0.30
Intensity (a.u.)
(001)
(002)
Sub.
Table
2θ (°)
c=0.359 nm
M (emu/cm3)
H (kOe)
c=0.362 nm
(RTA: 550 °C, 1 min, 100 °C/s)
Composition changed from x = 0.34 (AF) to x = 0.30 (FM)
by FePt diffusion.
Results and discussion
11
Patterning process
Design
(Dot diameter; D, Spacing width; S)
Antiferromagnetic spacing (x=0.40)
Ferromagnetic dot (x=0.26)
D
S
(1) Exposure
Negative resist
FePt (0.93 nm)
SiO2 substrate
(2) Ar+ Etching
(3) UV+O3 Resist removal
(4) Sputtering
FePt0.60Rh0.40 (3.00 nm)
(5) Annealing
FM dot
AF
Composition
Position
C0 (FM-AF transition)
(RTA: 550 °C, 1 min, 100 °C/s)
Results and discussion
12
Deviations of dot positions
Deviations of dot positions from perfectly square grids
measured by AFM (D = 50 nm and S = 100 nm)
(a) Before annealing
Δy (nm)
Δx (nm)
σP=1.8nm
(b) After annealing
σP=3.7nm
(1) Exposure
(2) Ar+ Etching
(3) UV+O3 Resist removal
(4) Sputtering
(5) Annealing
FM(Dot)
AF

Results and discussion

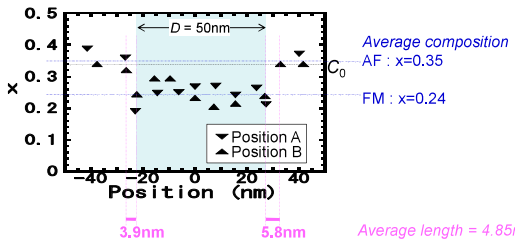
13

TEM-EDX analysis

D = 50 nm and *S* = 100 nm



Composition analysis at Position A and Position B

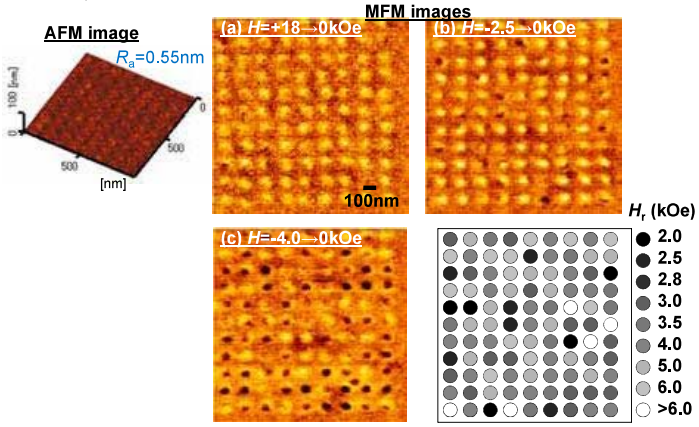


Results and discussion

14

AFM and MFM images of the FM-AF pattern

FM-AF pattern with *D* = 50 nm and *S* = 100 nm

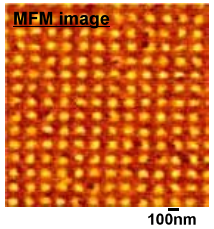


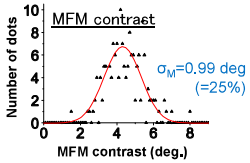
Results and discussion

15

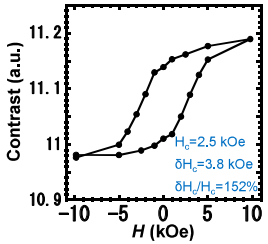
Dispersion of magnetic properties

MFM image and kerr loop of the FM-AF pattern with *D* = 50 nm and *S* = 100 nm





Polar kerr loop



Summary

16

Summary

(1) At room temperature, 0≤x≤0.32 shows FM ($800 \le M_s \le 1100$ emu/cm^3, $1.7 \times 10^7 \le K_u \le 7.0 \times 10^7$ erg/cm^3), and 0.34≤x≤0.40 shows AF.

(2) By diffusing pre-patterned FePt films (t_{FePt}=0.93 nm) into $FePt_{0.66}Rh_{0.34}$ film (t_{FePtRh}=6.12 nm) via annealing, FM dots with size (*D*) of 50 nm was realized.

(3) FM-AF pattern with *D* = 50 nm and *S* = 100nm:

† Surface roughness: R_a = 0.55 nm.

† Deviation of dot position: σ_P = 1.8-3.7 nm.

† Coersivity: H_c = 2.5 kOe ($\delta H_c/H_c$=152%).

† MFM contrast: σ = 25%.

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、木下幸則、郑　富、祁　紅璋

(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高機能磁性薄膜・磁気素子を作製し，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となる高い空間分解能を有する高機能な磁気力顕微鏡（Magnetic Force Microscopy; MFM）を開発する．

キーワード： 磁気ｽﾄﾚｰｼﾞﾃﾞﾊﾞｲｽ，強磁性規則合金薄膜，ﾅﾉｽｹｰﾙ磁気ｲﾒｰｼﾞﾝｸﾞ手法，磁気力顕微鏡

実用性：

（A）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）磁場が空間的に収束しかつ強磁場も発生させることが可能な３方シールド型磁気記録ヘッドの交流磁場観察用に，円錐形状高保磁力 FePt 系を開発した．ａ）従来型のピラミッド形状探針母材を用いた場合に問題であった磁場の空間歪みを，形状対称性に優れる円錐形状探針母材を用いることで抑制することが可能になり［詳細は本稿 2 ページ目を参照］，ｂ）16 kOe 以上の高い保磁力を有する膜厚 20 nm の FePt-MgO グラニュラー薄膜（FePt 結晶粒の磁気的孤立化のために MgO を 16 vol%添加）を成膜した探針を用いることで，探針磁化方向の揺らぎが抑制され，8 nm 程度の高い空間分解能での観察に成功した［詳細は本稿 3 ページ目を参照］．２）磁気記録媒体の直流磁場観察用に，高飽和磁化ソフト磁性探針を開発した．膜厚 20 nm の Fe-Co 薄膜を成膜した探針を用いることで， 6 nm 程度の高い空間分解能での観察に成功した．［詳細は本稿４ページ目を参照］．

（B）我々が先に開発した，交流磁場検出 MFM の磁場解析に有用となる，１）試料磁化の時間変化に伴う発生磁場の画像化を可能にする，ストロボ磁場解析手法を開発した．磁気記録ヘッドにおいて，主磁極部の磁化の回転に伴う，発生磁場の時間変化の画像化に成功した．［詳細は本稿 5 ページ目を参照］．２）異なる２つの周波数成分を含む交流磁場において，各周波数の交流磁場を個々に検出することを可能にする，周波数分光計測法を開発した．異なる２つの周波数成分を含む電流で励磁した磁気記録ヘッドにおいて，個々の周波数成分の交流磁場の画像化に成功した．［詳細は本稿６ページ目を参照］．

これらの技術は，磁気記録素子をはじめとする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，これまで開発した高空間分解能・磁気イメージング手法に係わる実用化および応用研究を，日東光器㈱，㈱日立ハイテクサイエンス，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．

■新技術の特徴

（A） １－ａ）円錐形状 FePt 探針は，発生磁場が空間的に収束する現行型磁気記録ヘッドの，発生磁場の空間歪みのない観察に有効となる．１－ｂ）大気暴露無しの超清浄雰囲気下での連続プロセスに形成された，極薄(20 nm)・高保磁力(16 kOe)の FePt-MgO 薄膜を有する探針は，発生磁場が極めて強い現行型磁気記録ヘッドの，高分解能観察に有効となる．２）高飽和磁化 Fe-Co 探針は，高密度磁気記録媒体の高分解能観察に有効となる．

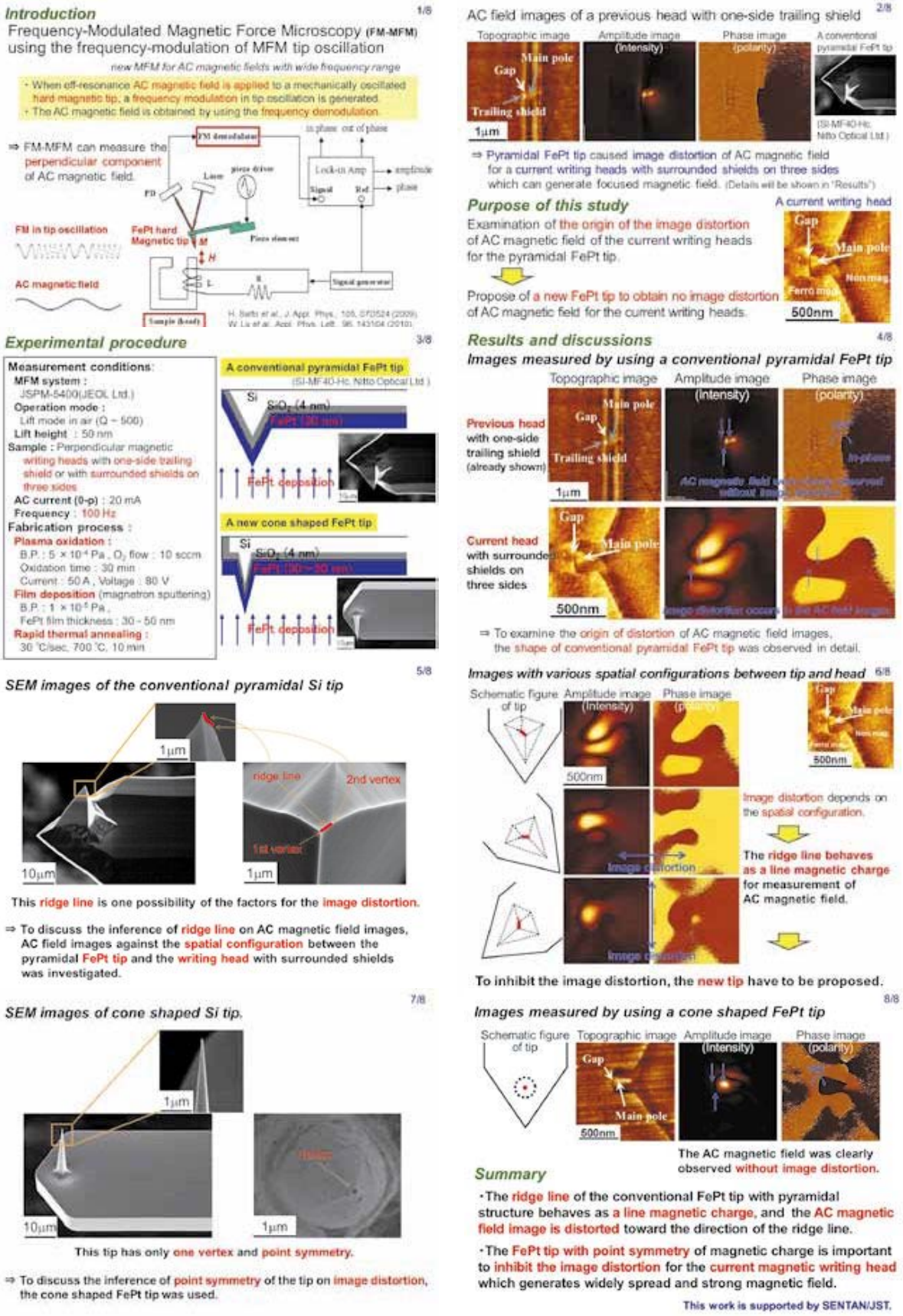
（B） １）磁気記録ヘッドの発生磁場の時間変化をストロボ的（時分割的）に観察することができる．これより主磁極部の磁化回転挙動を解析できる．（ストロボ計測は，ソフトウェアにより，ロックイン検出した２次元ベクトル磁場情報（cos(ωt)成分および sin(ωt)成分）を演算処理して行う．）２）複数の周波数成分を含む交流磁場を個別に観察できる．

■想定される用途

（A）強磁場収束型記録ヘッドや高密度記録媒体における，高空間分解能観察および磁場分布解析.

（B）磁気記録ヘッド等の交流磁場発生デバイスにおける，発生磁場の時間変化観察（ストロボ観察）.

【2012年5月7-11日「IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG 2012), Vancouver, USA」での口頭発表“AC magnetic field imaging without image distortion for current perpendicular magnetic writing head by using frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM) with cone shaped FePt tip”図面(抜粋)】



【2012年10月2-5日「International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS), Nara, Japan」でのポスター発表図面】

High AC magnetic field imaging for a perpendicular magnetic writing head: Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip for frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM)

S. Yasui[1], K. Kamachi[1], G. Egawa[1], S. Yoshimura[1], and H. Saito[1]

[1] Center for Geo-environmental Science, Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

【Introduction】

Alternating Magnetic Force Microscopy (A-MFM) uses a frequency modulation (FM) of cantilever oscillation induced by alternating magnetic force with off-resonance.

$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2}+m\gamma\frac{dz(t)}{dt}+\left(k_0-\Delta k_m\cos(\omega_m t)\right)z(t)=F_0\cos(\omega_0 t)\quad\left(\Delta k_m=\frac{\partial F_m}{\partial z}<<k_0\right)$$

$$z(t)\cong\frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\sin\left(\omega_0 t+\frac{\Delta k_m}{m\gamma\omega_0}\cos(\omega_m t)\right)$$

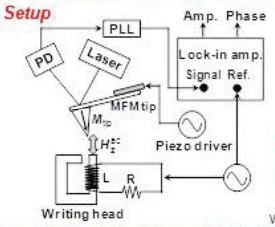
$$\cong\frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\left(\sin(\omega_0 t)+\frac{\Delta k_m}{2m\gamma\omega_0}\left(\cos((\omega_0+\omega_m)t)+\cos((\omega_0-\omega_m)t)\right)\right)$$

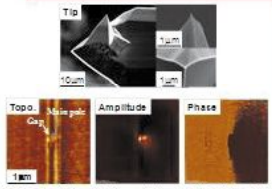
For AC magnetic field measurement (Frequency Modulated-MFM)

A-MFM using a hard magnetic tip

$$\Delta k_m(t)=\frac{\partial F_m}{\partial z}=q_{tip}^{dc}\frac{\partial H_z^{ac}\cos(\omega_m t)}{\partial z}$$

Setup





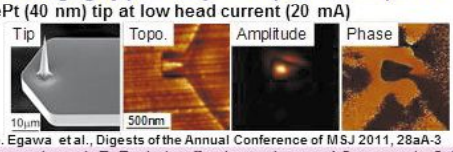
W. Lu et al, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 143104 (2010)

Table 1 Characteristics of Frequency Modulated MFM

Character	FM-MFM	Conventional MFM
Measuring Object	AC magnetic field, H	DC magnetic field, H
Available Information	Intensity & phase of pure magnetic force (imaginary number)	Intensity of magnetic force (usually biased by other forces) (real number)
Magnetic measurement near sample surface	○ (by using lock-in detection technique)	× (masked by strong short-range surface forces)
Spatial Resolution	Less than 10 nm (Air atmosphere is OK)	More than 10 nm (necessary for vacuum atmosphere)
Zero detection of H	○ (No signal at H=0)	×

AC field imaging by previously developed cone-shaped FePt tip

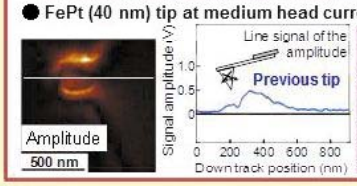
● FePt (40 nm) tip at low head current (20 mA)



G. Egawa et al., Digests of the Annual Conference of MSJ 2011, 28aA-3

Cone-shaped FePt tip is effective to image AC magnetic field distribution for current magnetic writing heads without image distortion from tip-shape asymmetry.

● FePt (40 nm) tip at medium head current (40 mA)



With increasing head field, FM-MFM signal decreases at the position under large head field. The reason seems that the tip magnetization rotates by head field due to the low H_c.

【Present study for high resolution head imaging】

Coating film for MFM tip :

Try to increase the coercivity of the FePt films by formation of granular structure by MgO addition and acceleration of $L1_0$ ordering by VHF plasma irradiation.

Head observation :

Development of cone shaped FePt-MgO tip with high coercivity for suppression of the rotation of tip magnetization.

【Experimental conditions】

Coating film for cone-shaped MFM tip :

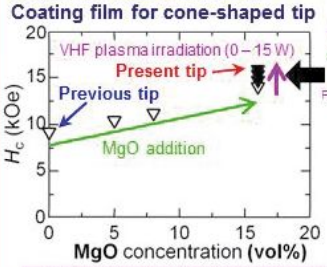
MgO concentration : 0 - 16 vol%
VHF plasma irradiation : 0 - 15 %
Film thickness : 20 - 40 nm , Heat treatment : 750 ℃

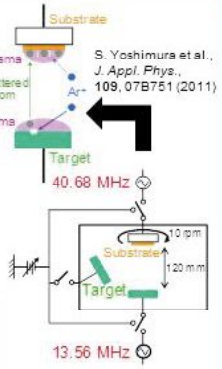
Head observation by cone-shaped MFM tip :

Head current : 20 - 80 mA (maximum)
Frequency : 100 Hz , Lift height : 1 nm

【Results and discussions】

Coating film for cone-shaped tip



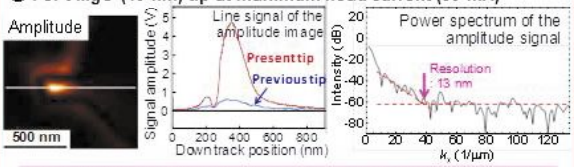


S. Yoshimura et al., *J. Appl. Phys.*, 109, 07B751 (2011)

- MgO addition is effective for magnetic isolation of FePt grains.
- VHF plasma irradiation is effective for acceleration of $L1_0$ ordering.

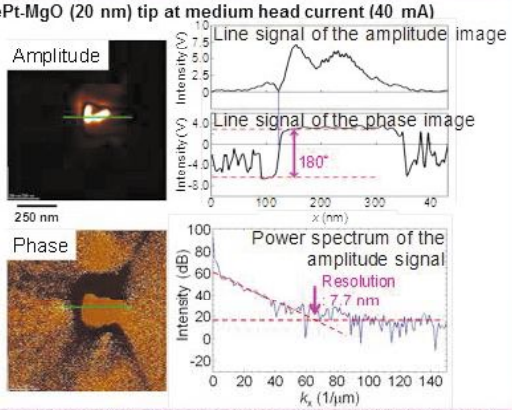
Head observation by cone-shaped MFM tip

● FePt-MgO (40 nm) tip at maximum head current (80 mA)



Cone-shaped FePt-MgO tip is effective to image AC magnetic field without signal decay due to the rotation of tip magnetization.

● FePt-MgO (20 nm) tip at medium head current (40 mA)



High spatial resolution of less than 8 nm is obtained in the head current range up to 80 mA (maximum) by using the high H_c thin FePt-MgO tip.

【Conclusion】

For current perpendicular magnetic writing head generating focused magnetic field, newly developed cone-shaped FePt-MgO tip with high coercivity of more than 15 kOe can clearly image AC magnetic field distribution with high spatial resolution of less than 8 nm.

(This work is supported by SENTAN/JST.)

【2012年10月2-5日「International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS), Nara, Japan」でのポスター発表図面】

Improvement of spatial resolution by Fe-Co tip with high saturation magnetization for Near-field magnetic force microscopy (NF-MFM)

S. Okayasu[1], R. Ito[1], G. Egawa[1], Y. Kinoshita[2], S. Yoshimura[1], and H. Saito[1]

[1] Center for Geo-environmental Science, Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, JAPAN

[2] Venture Business Laboratory, Akita University, Akita 010-8502, JAPAN

【Introduction】

Alternating Magnetic Force Microscopy uses a frequency modulation (FM) of cantilever oscillation induced by alternating magnetic force with off-resonance.

$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2} + my\frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \Delta k_m \cos(\omega_m t))z(t) = F_0\cos(\omega_0 t) \quad \left(\Delta k_m = \frac{\partial F_m}{\partial z} \ll k_0\right)$$

$$z(t) \cong \frac{F_0}{my\omega_0}\sin\left(\omega_0 t + \frac{\Delta k_m}{my\omega_0}\cos(\omega_m t)\right)$$

$$\cong \frac{F_0}{my\omega_0}\left(\sin(\omega_0 t) + \frac{\Delta k_m}{2my\omega_0}\left(\cos((\omega_0+\omega_m)t) + \cos((\omega_0-\omega_m)t)\right)\right)$$

For DC magnetic field measurement (Near-Field MFM)

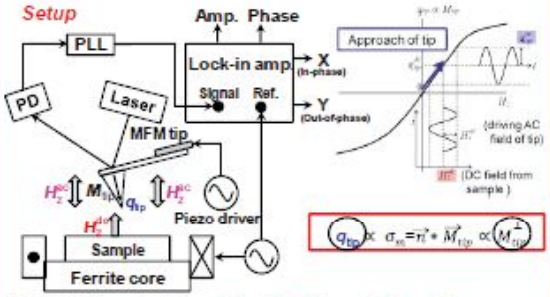
NF-MFM using a soft magnetic tip which is driven by AC magnetic field

$$\Delta k_m(t) = q_{tip}\frac{\partial H_z}{\partial z} = \left(q_{tip}^{dc} + q_{tip}^{ac}\cos(\omega_m t)\right)\left(\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z} + \frac{\partial H_z^{ac}}{\partial z}\cos(\omega_m t)\right)$$

$$= \left(q_{tip}^{dc}\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z} + \frac{q_{tip}^{ac}}{2}\frac{\partial H_z^{ac}}{\partial z}\right) + \left(q_{tip}^{dc}\frac{\partial H_z^{ac}}{\partial z} + q_{tip}^{ac}\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z}\right)\cos(\omega_m t) + \frac{q_{tip}^{ac}}{2}\frac{\partial H_z^{ac}}{\partial z}\cos(2\omega_m t)$$

$$\left|\frac{\partial H_z^{ac}}{\partial z}\right| \ll \left|\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z}\right| \Rightarrow \Delta k_m(t) \cong q_{tip}^{ac}\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z}\cos(\omega_m t) \propto \left|\frac{\partial H_z^{dc}}{\partial z}\right|$$

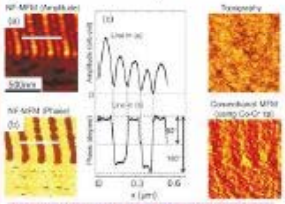
Setup



$$q_{tip} \propto \sigma_m = \vec{n}^* \cdot \vec{M}_{tip} \propto M_{tip}^{-1}$$

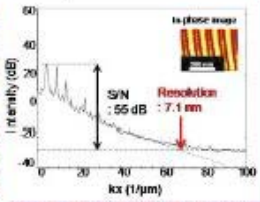
Table 1 Characteristics of Near-Field Magnetic Force Microscopy

Character	Near-Field MFM	Conventional MFM
Available information	Intensity & phase of pure magnetic force (imaginary number)	Intensity of magnetic force (usually biased by other forces) (real number)
Magnetic measurement near sample surface	○ (by using lock-in detection technique)	× (masked by strong short-range surface forces)
Spatial Resolution	Less than 10 nm (Air atmosphere is OK)	More than 10 nm (necessary for vacuum atmosphere)
Zero detection of H	○ (No signal at H=0)	×



NF-MFM can image the intensity and polarity of DC magnetic field near a sample surface.

H. Saito et al., Intermag2011, CD-08

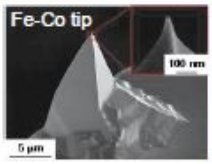


High spatial resolution of 7 nm was obtained by using a 10 nm Ni-Fe tip at a tip-sample distance of 2-3 nm.

R. Ito et al, MSJ2011, 27pD-2

【Experimental conditions】

MFM system / Operation mode :
JSPM-5400(JEOL Ltd.) / Lift mode in air
MFM tip :
Home-made Fe-Co tip
(coated by 20 - 30 nm thick FeCo film)
Sample :
CoCr-SiO_2 perpendicular magnetic recording media (200 - 1400 kfci)
Magnetic field (0-p) : 300 Oe
Magnetic field Frequency : 30 - 100 Hz
Lift height : -68 ~ 20 nm
(Tip-sample distance (T-S) : 2 - 90 nm)

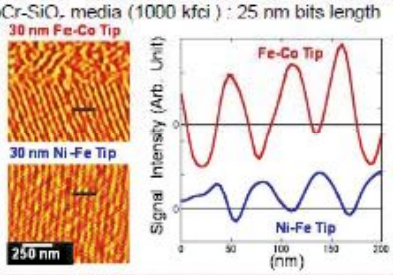


Fe-Co film: M_s=1600 emu/cm³, H_c=50 Oe
(Ni-Fe film: M_s=700 emu/cm³, H_c=5 Oe)

【Results】

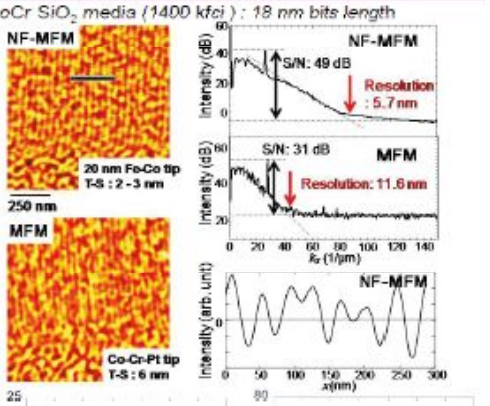
In-phase NF-MFM images with zero level of magnetic field

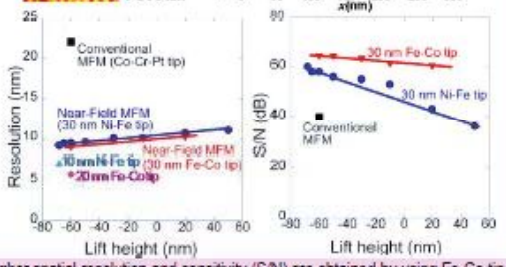
CoCr-SiO_2 media (1000 kfci) : 25 nm bits length



High-ivs Fe-Co tip is effective to have clear DC magnetic field image and high signal intensity compared with the case of Ni-Fe tip.

CoCr SiO_2 media (1400 kfci) : 18 nm bits length





Higher spatial resolution and sensitivity (S/N) are obtained by using Fe-Co tip compared with the case of Ni-Fe tip in NF-MFM.

【Conclusion】

High spatial resolution of about 6 nm and high sensitivity were obtained by using a high-M_s tip with 20 nm thick Fe-Co coating.

【In the present study】

For further improvement of NF-MFM spatial resolution, the effect of the tip with high saturation magnetization was examined.

【Future plan】

Development of NF-MFM system with higher AC magnetic field source up to 3 kOe .

This work is supported by SENTAN/JST.

【2012年10月2-5日「International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS), Nara, Japan」でのポスター発表図面】

Stroboscopic imaging of AC magnetic field for a perpendicular magnetic writing head by using frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM)

Z. Li[1], K. Hatakeyama[2], G. Egawa[2], S. Yoshimura[2], and H. Saito[2]

[1] Venture Business Laboratory, Akita University, Akita 010-8502, Japan

[2] Center for Geo-environmental Science, Graduate School of Engineering & Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

【Introduction】

Alternating Magnetic Force Microscopy (A-MFM) uses a frequency modulation (FM) of cantilever oscillation induced by alternating magnetic force with off-resonance.

$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2}+m\gamma\frac{dz(t)}{dt}+\left(k_0+\Delta k_m\cos(\omega_m t)\right)z(t)=F_0\cos(\omega_0 t)\quad\left(\Delta k_m=\frac{\partial F_m}{\partial z}<<k_0\right)$$

$$z(t)\cong\frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\sin\left(\omega_0 t+\frac{\Delta k_m}{m\gamma\omega_0}\cos(\omega_m t)\right)$$

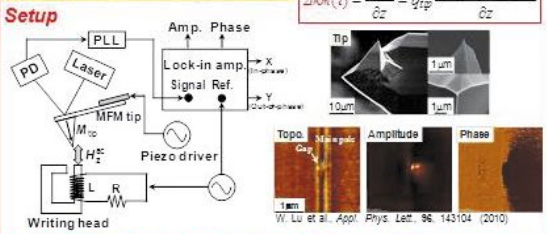
$$\cong\frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\left(\sin(\omega_0 t)+\frac{\Delta k_m}{2m\gamma\omega_0}\left(\cos((\omega_0+\omega_m)t)+\cos((\omega_0-\omega_m)t)\right)\right)$$

For AC magnetic field measurement (FM-MFM)

A-MFM uses a hard magnetic tip.

$$\Delta k_m(t)=\frac{\partial F_m}{\partial z}=q_{tip}^{ac}\frac{\partial H_z^{ac}\cos(\omega_m t)}{\partial z}$$

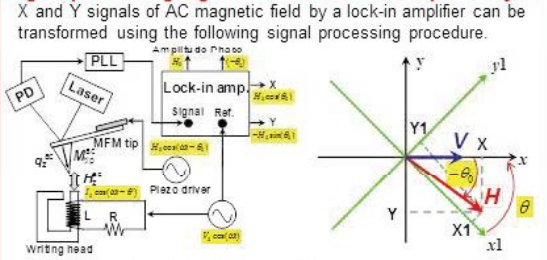
Setup



W. Lu et al., Appl. Phys. Lett., 96, 143104 (2010)

Signal processing algorithm of the stroboscopic analysis

X and Y signals of AC magnetic field by a lock-in amplifier can be transformed using the following signal processing procedure.



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

$X=H_0\cos(-\theta_0)$, $Y=H_0\sin(-\theta_0)$ → Adding an extra phase, θ → $X_1=H_0\cos(-\theta_0-\theta)$, $Y_1=H_0\sin(-\theta_0-\theta)$ → Transformed images

θ changes from 0° to 360°

Stroboscopic analysis is possible by adding the extra phase to original measured signals of an AC magnetic field image.

【In the present study】

We proposed stroboscopic imaging of AC magnetic field by using frequency-modulated magnetic force microscopy for a perpendicular magnetic writing head.

【Measuring conditions】

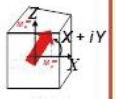
- MFM system: JSPM-5400 (JEOL. Ltd.), Lift height: 10 nm
- MFM tip: FePt coated tip with a coercivity of over 10 kOe (Nitto Optical Ltd.)
- Sample: trailing-edge shielded SPT writing head
  Head current: 5 – 40 mA, AC magnetic field frequency: 100 Hz

【Signal processing】

$$X+iY=\frac{F_0\,q_{tip}^{ac}}{(m\gamma\omega_0)^2}\left(\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac})}{\partial z}\cos(\omega_m t)+i\,\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac})}{\partial z}\sin(\omega_m t)\right)$$

$$\propto\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac}\cos(\omega_m t))}{\partial z}+i\,\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac}\sin(\omega_m t))}{\partial z}$$

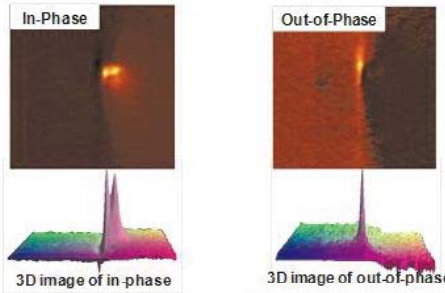
$$(X+iY)e^{i\omega_m\Delta t}\propto\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac}\cos(\omega_m(t+\Delta t)))}{\partial z}+i\,\frac{\partial H_z^{ac}(M_z^{ac}\sin(\omega_m(t+\Delta t)))}{\partial z}$$



【Results】

Z. Li et al., Appl. Phys. Lett., 100, 222405 (2012)

Raw images before the signal processing

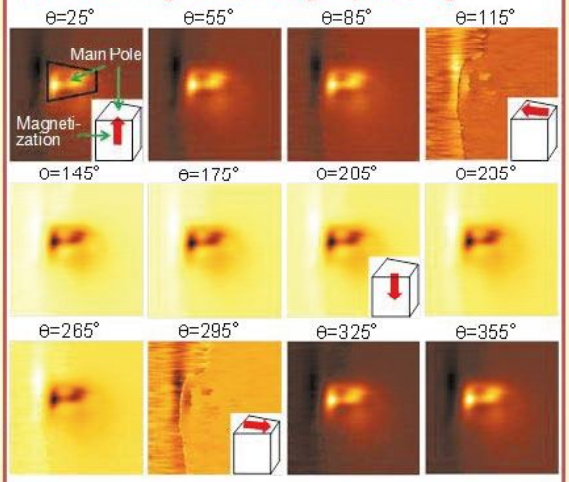


AC magnetic field direction at the main pole is opposite to the direction at the return pole and the trailing shields.

The maximum positive signal is observed around the edge of the trailing shield and the maximum negative signal is observed at the edge of the main pole near the head gap.

Adding an extra phase to the original in-phase image

Calculated images after the signal processing



At the center area of main pole, the maximum intensity is obtained at θ=25° and θ=205°, and the minimum intensity is obtained at θ=115° and 295°.

The rotation of the magnetization at the main pole from perpendicular direction to in-plane direction is detected by the stroboscopic imaging of the magnetic writing head.

【Conclusions】

- We demonstrated the stroboscopic imaging of AC magnetic field for a perpendicular magnetic writing head by a signal processing.
- The present stroboscopic imaging of AC magnetic field is thought to be effective to analyze the magnetic rotation and its rotating axis at the main pole of a magnetic writing head.

This work is supported by SENTAN/JST.

【2012年10月2-5日「International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS), Nara, Japan」でのポスター発表図面】

Alternating Magnetic Field Spectroscopy : Fourier Imaging of AC Magnetic Field for a Magnetic Writing Head .

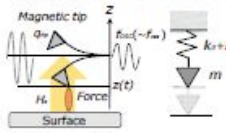
AKITA UNIVERSITY

Yukinori Kinoshita[1], Kodai Hatakeyama[2], Genta Egawa[2], Satoru Yoshimura[2], and Hitoshi Saito[2]

[1]Venture Business Laboratory, Akita University

[2]Center for Geo-Environment Science, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

Alternating magnetic force microscopy (A-MFM)



Alternating magnetic force microscopy (A-MFM) is effective teqnique for simultaneously investigating the intensity, zero level, and direction of the alternating magnetic field on magnetic domain structures[1] .

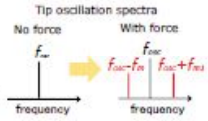
$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2} + m\gamma\frac{dz(t)}{dt} + k_0 z(t) = F_0\cos(\omega_{osc}t)$$

$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2} + m\gamma\frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \Delta k_m)z(t) = F_0\cos(\omega_{osc}t)$$

$$\Delta k_m = \frac{\partial F_m}{dz} = q_{tip}\frac{\partial H_z\cos(\omega_m t)}{dz}$$ (hard magnetic tip [2])

$$z(t) \cong \frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\sin(\omega_{osc}t + \frac{1}{m\gamma\omega_0}\Delta k_m\cos(\omega_m t)) \quad (k_0 \gg \Delta k)$$

$$\cong \frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\sin(\omega_{osc}t + \frac{\Delta k_m}{2m\gamma\omega_0}\{\cos((\omega_{osc}+\omega_m)t) + \cos((\omega_{osc}-\omega_m)t)\})$$



Advantages of A-MFM

Character	Conventional MFM	Alternating MFM
Measurement Object	DC magnetic field, H_{dc}	AC magnetic field, H_{ac}
Tip height	Mainly >10 nm (Masked by short-range force)	<1nm (by lock-in detection)
Spatial Resolution	~10 nm	<10nm [3]
Zero level detection	×	○ [4]
Vector detection	×	○
Frequency spectroscopy	×	○

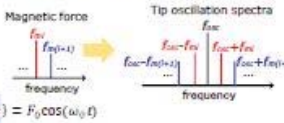
For AC magnetic force consisting of multi frequency components,

$$\Delta k = \Sigma\Delta k_{mi}\cos(\omega_{mi}t)$$

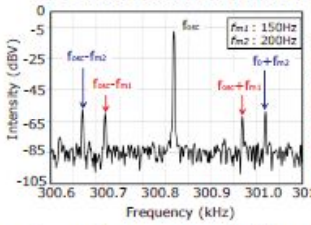
$$\Delta k_{mi} = \frac{\partial F_{mi}}{dz} = q_{tip}\frac{\partial H_z\cos(\omega_{mi}t)}{dz}$$

$$m\frac{d^2z(t)}{dt^2} + m\gamma\frac{dz(t)}{dt} + (k_0 + \sum\Delta k_{mi}\cos(\omega_{mi}t)) = F_0\cos(\omega_0 t)$$

$$z(t) \cong \frac{F_0}{m\gamma\omega_0}\sin(\omega_0 t + \frac{1}{2m\gamma\omega_0}\sum\Delta k_m\{\cos((\omega_{osc}+\omega_{mi})t) + \cos((\omega_{osc}-\omega_{mi})t)\})$$



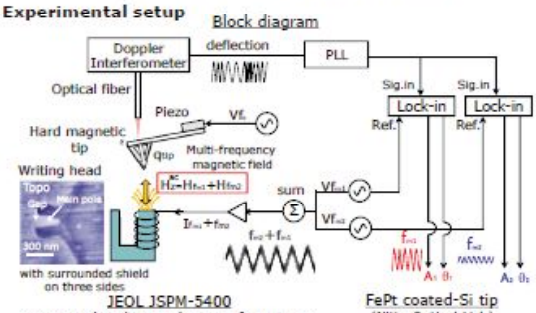
Tip osculation spectra for dual-frequency modulation

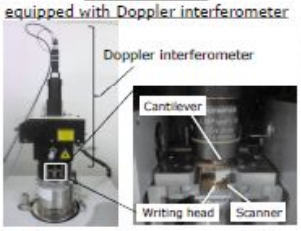


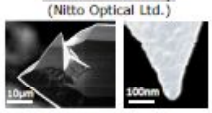
The side-band peaks at $f_{osc}\pm f_{m1}$ and $f_{osc}\pm f_{m2}$ across the peak at f_{osc} indicate the functionality of extracting/mapping the individual frequency components of AC magnetic field, simillar to well-known Fourier spectroscopy in optics.

In this study, AC magnetic field spectroscopy was demonstrated on a writing head by using A-MFM.

Experimental setup

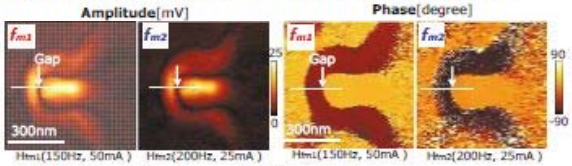


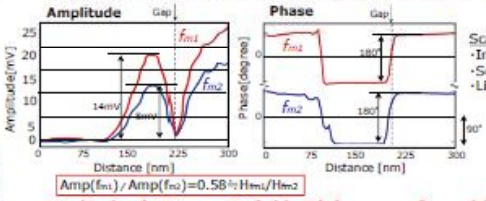




- Pyramidal Si-tip
- Film thickness : 30-40nm
- Tip radius : ~50nm
- Coesivity : >12 kOe
- f_{res} : ~300 kHz
- k : ~40 N/m
- Q : ~400

Dual-frequency AC magnetic field imaging on a writing head





$Amp(f_{m1})/Amp(f_{m2}) = 0.58 \approx H_{m1}/H_{m2}$

Amplitude of AC magnetic field with frequency f_{m1} and f_{m2} was reconstructed.

Conclusion

- Individual frequency components of AC magnetic field generated on a magnetic writing head were successfully extracted and mapped by using A-MFM.
- Spectroscopic analysis in >MHz frequency region can be expected by oscillating the tip at its higher resonance frequency.

Reference

[1] H. Saito, et al., J. Appl. Phys. 105, 07D524 (2009)
[2] W. Lu, et al., Appl. Phys. Lett. 96, 143104 (2010)
[3] R. Ito et al., MSJ Annual Conference, 27pD-2(2011)
[4] H. Saito, et al., J. Appl. Phys. 109, 07E330 (2011)

(This work is supported by SENTAN/JST.)

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

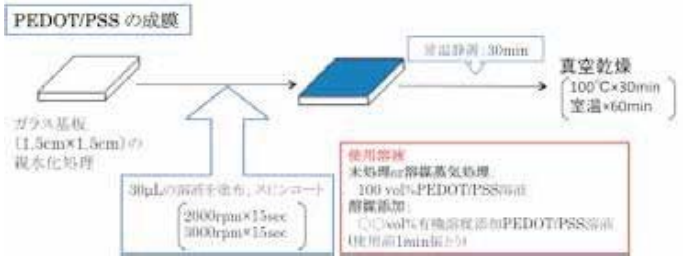
概要：チオフェン系導電性高分子はバンドギャップが小さいために可視光透過率が高く，酸化インジウム- 酸化スズ透明膜（以下 ITO 膜）にかわる透明導電膜として期待されている。我々はチオフェン系導電性高分子膜(PEDOT/PSS 膜)をメタノール蒸気で処理することにより，電導度が大きく向上することを見いだした。処理条件最適化とともに表面状態変化について報告する。

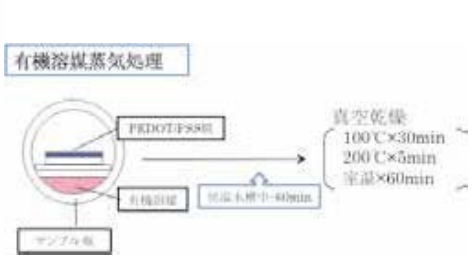
キーワード： 報告書の様式、研究概要、結果紹介、４つのキーワード

実用性：
PEDOT/PSS 膜は安定性と透明性に優れた導電性高分子として知られており，透明導電材料のほか、高性能コンデンサ、有機 EL 素子，有機薄膜太陽電池などの先端電子材料分野への応用も将来期待できる。我々は高圧二酸化炭素・有機溶媒混合系処理により導電性高分子薄膜の電導度が向上することを見いだした（PCT/JP2008/001384）。本研究はこの技術を更に発展させ，溶媒蒸気（メタノール）のみを用いて簡便に電導度向上をはかるものである。高価なシステム，高沸点溶剤を使用せずに電導度の向上が達成できる。

導電性高分子は基礎・応用両面から近年注目を集めいている新素材であるが，化学的安定性や電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(PEDOT)は化学的に安定であり，かつ，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。水への分散性と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，得られる薄膜の電導度は市販 ITO 膜より大幅に低い。これを改善するため，PEDOT/PSS 分散液に高沸点極性有機化合物を添加する方法が報告されている。我々は超臨界二酸化炭素- 有機溶媒混合系で PEDOT/PSS 膜を処理すると電導度が２桁以上向上することを見いだした。さらに最近，汎用有機溶剤であるメタノールの蒸気のみで同様の電導度向上が起こることを見いだした。本研究ではメタノール蒸気処理の条件最適化を行うとともに，溶媒添加系との比較，処理前後でのモルホロジー変化について検討したので報告する。

実験





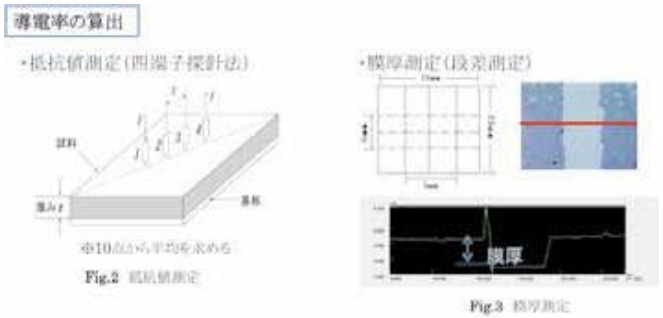


Fig.1 溶媒蒸気処理法

・導電率算出

測定した膜厚と抵抗値から導電率を算出する。

導電率を求める式

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

※RCF=4.532

結果と考察

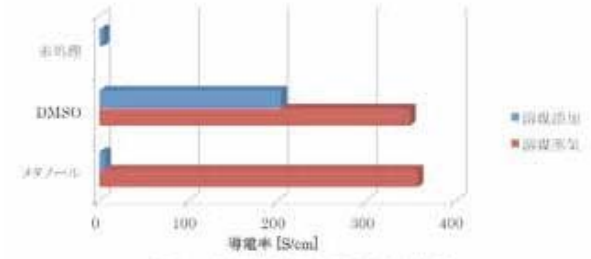


Fig.4 溶媒蒸気処理の導電率向上結果

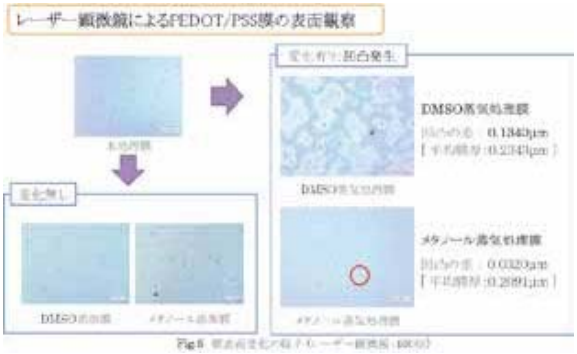


Fig.5 表面変化の様子（レーザー顕微鏡：100倍）

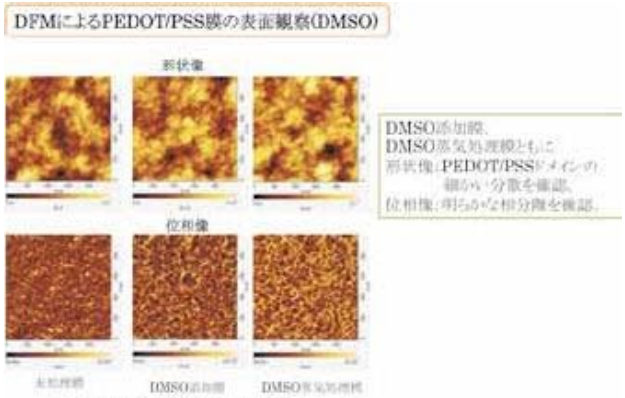


Fig.6 DFMによるDMSO膜の表面の様子
測定範囲1000×1000 nm²

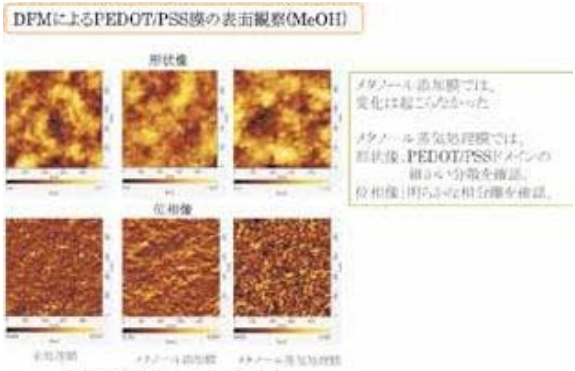
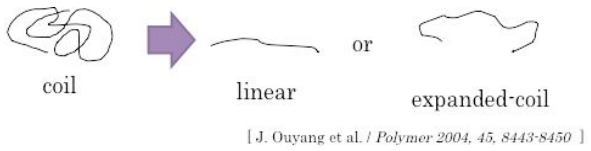


Fig.7 DFMによるメタノール膜の表面の様子
測定範囲1000×1000 nm²



[J. Ouyang et al. / *Polymer 2004, 45, 8443-8450*]

まとめ

PEDOT/PSS 薄膜をメタノール蒸気処理すると電導度が向上するが，メタノール添加では変化が見られない。DMSO 蒸気処理では表面に大きな凹凸構造が形成される。

電導度が向上した薄膜は特徴的な凹凸構造が見られ，PEDOT 鎖の凝集が促進されたと考えられる。

環状化合物ーレアメタル錯体の合成とその構造及び機能性に関する研究

濱田文男、秋葉宇一、近藤良彦、山田学
(第２研究グループ)
hamada@ipc.akita-u.ac.jp

概要：環状オリゴ糖であるシクロデキストリンはその空孔内に他の有機分子を包接する特徴があり、食品や医薬品など様々な分野で利用されている。本研究ではシクロデキストリンと珪藻土を混合しポリマー化した、新たな有機ー無機複合ポリマーを合成し、その構造と金属抽出能について検討した。

キーワード：シクロデキストリン、珪藻土、レアメタル、複合ポリマー

実用性：
本研究で用いられるシクロデキストリンは疎水相互作用により有機分子を包接、安定化する特徴を有する環状化合物である。現在は食料品、医薬品、化粧品などの分野に多く利用されている。以前の研究より、籾殻灰とシクロデキストリンを複合ポリマー化し、その環境ホルモン吸着能について特許出願している。本研究では籾殻灰の代わりに、珪藻土と複合ポリマー化した化合物が金属イオンを効率よく吸着することを明らかにした。

＜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めており、その中でもクラウンエーテル、シクロデキストリン、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、分子認識化学においてその大環状化合物の分子骨格を高度に化学修飾することにより、分子の動的挙動の制御や刺激応答性、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。シクロデキストリンは（CyD）D-グルコースがα-1,4 グリコシド結合した環状オリゴ糖であり、グルコース単位が６個のものをα-CyD、７個のものをβ-CyD、８個のものをγ-CyD と呼び、空孔サイズや水溶性がそれぞれ異なる。（図１、表）

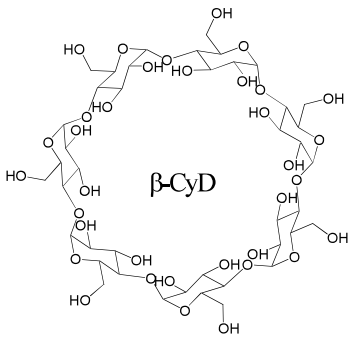


図１　β-CyD の構造

表　各種 CyD の性質

Cyclodextrins	D-glucose number	Cavity depth (nm)	Inside diameter (nm)	Water solubility (g / 100 mL at 25ºC)	Digestibility
α-CyD	6	0.78	0.45	14.5	nondigestibility
β-CyD	7	0.78	0.70	1.85	nondigestibility
γ-CyD	8	0.78	0.85	23.2	digestibility

本研究ではβ-CyD と珪藻土の混合試料のポリマー化を行い、金属親和性について検討を行った。

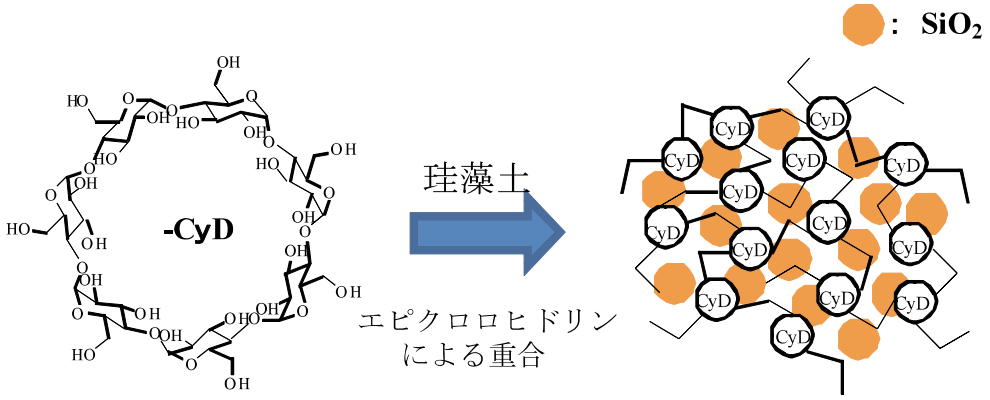
＜複合ポリマーの合成法＞

用いた珪藻土は

昭和化学工業（株）製「**ラジオライト　＃100(略称 R-＃100)**」

製造区分：焼成品、性状：粉末(淡赤褐色)、真比重：2.2、化学分析：g.loss：0.4、SiO_2：90.3、Al_2O_3：4.8、Fe_2O_3：2.2、CaO：0.1、MgO：0.4、Na_2O：0.1、その他：1.7

300 mL の三口フラスコを用いて β-CyD を NaOH 水溶液で溶解させ、珪藻土を添加した。珪藻土はシクロデキストリンの重量比１：１～１：５、２：１で加えた。その後、テフロン羽根付きの攪拌棒を用いて攪拌しながら Epichlorohydrin を 2 回に分けて加え、80℃で 6 h 反応させた。反応溶液に水不溶性の生成物を確認し、不溶性成分が目視によりそれ以上生成されないと判断した後、室温まで冷却した後、反応液に 2N-塩酸水溶液を加え、pH 試験紙にて中性になったことを確認した後、ブフナー漏斗を用いて吸引濾過を行い、得られた粒状個体を水とメタノールで洗浄した。その後、一晩、風乾した後、減圧下、80 度にて一晩、乾燥した。



比較対象として、同様の手法で非晶質ケイ酸を用いて重量比は１：１で重合を行った（β-CDP）。

＜金属抽出実験＞

<u>Cs 吸着実験</u>

Cs 標準溶液は原液をイオン交換水でそれぞれ 20 倍希釈したものを用いた（50 ppm）。Cs 標準溶液（KANTOU CHEMICAL CO. LTD）を 30 mL にポリマーそれぞれ 1 g 入れ、300 strokes/min で 1 h 振盪した。静置後、上澄み液を分取し ICP を用いて金属元素濃度を測定した。更に比較対象として珪藻土を用いないでβ-CyD をポリマー化させたβ-CDP、珪藻土を用いて同様の手法で測定した。

<u>レアメタル抽出実験</u>

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（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）。この水溶液を蒸留水にて 500 倍に希釈した。

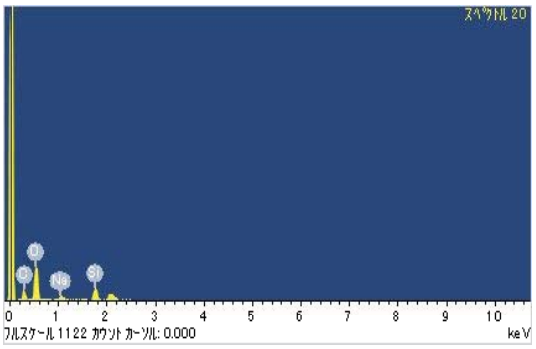
PGM 溶液を 30 mL に複合ポリマー、β-CDP、珪藻土を 1g 入れ、300 strokes/min で 1 h 振盪した。静置後、上澄み液を分取し ICP を用いて金属元素濃度を測定した。

＜結果＞

SEM 像

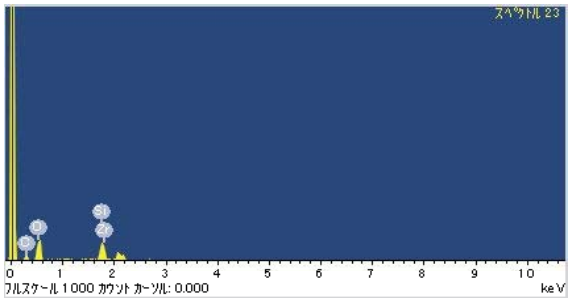
代表的な複合ポリマーの SEM 像を下に示す。

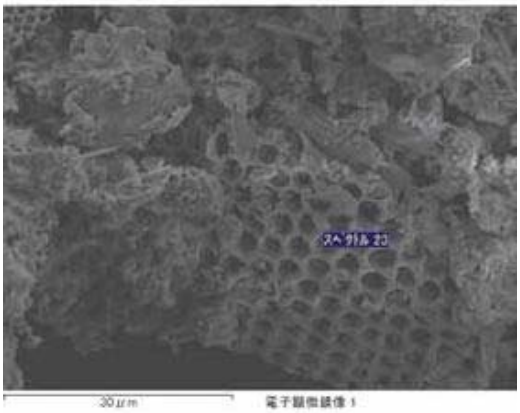
β-CyD : 珪藻土＝1 : 1



このスペクトル解析（8000 倍）により表面に SiO_2 の存在が確認出来る。

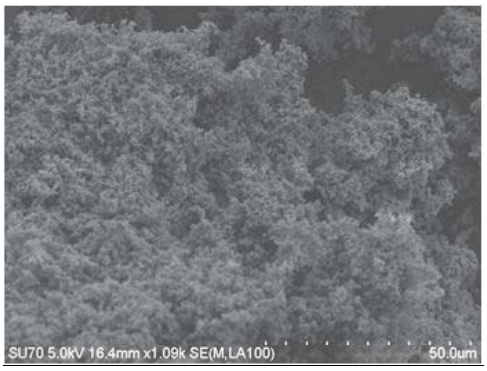
β-CyD : 珪藻土＝1 : 3

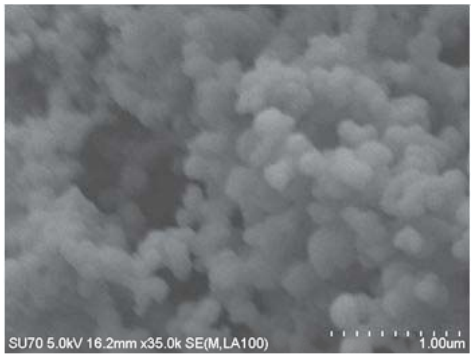




珪藻土の形状がはっきり確認出来る。

β-CyD : 珪藻土＝2 : 1

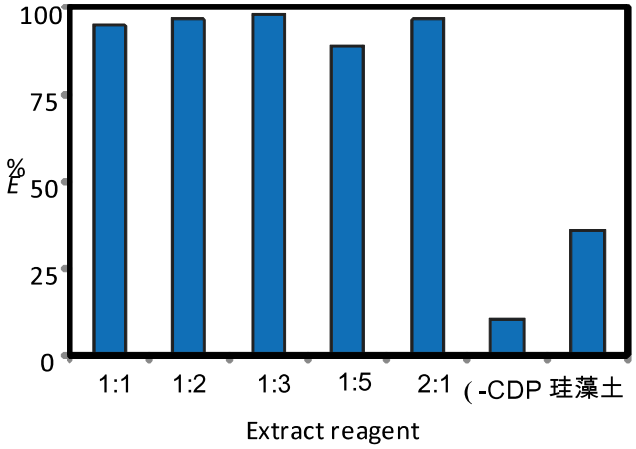




珪藻土表面が確認出来ない。珪藻土の表面をシクロデキストリンポリマーが覆っていると推測される。

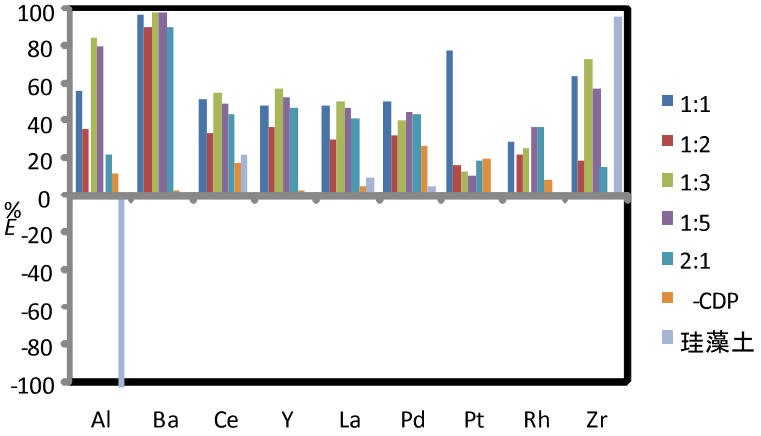
金属抽出実験（Cs吸着）

複合ポリマーでは全て 90 %以上の高い吸着率を示した。特に 1：3 では 98 %以上の吸着率である。一方、β-CyD は約 9 %、珪藻土では 36 %であった。
以上のことより、複合ポリマーはセシウム吸着に関してβ-CyD の約 11 倍、珪藻土の約 2.5 倍の吸着能力を示した。これは複合ポリマーの比表面積の増大、表面の電荷などが原因として吸着量が増加したと推測される。



（レアメタル抽出）

複合ポリマー全てでバリウムに高い抽出能を示した。また、β-CyD：珪藻土＝1：1 ポリマーは Pt に対して約 80%の高い抽出能力を示した。Rh に対しては約 30%、La、Pd に対しては約 50%の抽出能力である。一方、β-CyD：珪藻土＝1：3 ポリマーでは La、Pd、Rh に対しては 1：1 ポリマーの抽出能力と大きな変化は無いが、Pt に対しては約 10%と大きく下がった。
これも比表面積や表面形状の違いが大きく抽出能に関与すると考えられる。



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，佐藤菜花，福本倫久，原　基
(第２研究グループ)
hara@ipc.akita-u.ac.jp

概要：Ni膜上への溶融塩を媒体としたYあるいはCeの電析，さらに溶融塩を媒体としたAlの電析によりYあるいはCeを含むNiアルミナイドから成るコーティング膜の作製を試み，1150℃，大気下，熱サイクルを受ける環境での耐酸化性を調査した。その結果，Yを内部に含有させたNiアルミナイド膜が高い耐酸化性を有することが明かになった。

キーワード：高耐酸化性，コーティング，Niアルミナイド，溶融塩電析

実用性：
現在，耐酸化コーティングはNi-Co-Cr-Al-Y合金粉末を原料とし，真空プラズマ溶射法で作製されている。しかし，この方法は工程数が多いばかりではなく，ランニングコスト，設備コストとも非常に高い。一方，本研究で採用する溶融塩電析法では，低コストで希土類元素，Alから成るコーティング膜を作製できる。したがって，本方法で耐酸化性の高いコーティングが作製されるならば，実用化されることが大いに期待される。
本課題は，平成23年度，JSTのFSステージ探索タイプに採用され，現在，この手法を特許申請中である。

１．はじめに

ガスタービンなど高温エネルギー変換機器では熱効率を上昇させるため，燃焼ガスの高温化が図られている。燃焼ガスの高温化に伴い，機器を構成する耐熱合金に耐酸化性を付与するコーティングが必要になっている。

耐酸化コーティング材料としては，融点が高く，Al_2O_3皮膜を生成することによって高い耐酸化性を維持することができる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Al_2O_3皮膜が剥離し，耐酸化性が低下する[1]という問題がある。この問題の解決には，Ni アルミナイドへの少量の活性金属の添加が有効である[2]。したがって，少量の活性金属を含むNi アルミナイドは熱サイクル下で高耐酸化性を有するコーティングとして期待される。

Ni アルミナイドのコーティングには，これまでPVD法，溶射法，拡散浸透法が利用されている。しかし，いずれの方法も装置が複雑で設備コスト，ランニングコストが高いという問題がある。一方，著者らはこれまで安価なコーティングプロセスである電析法によりNiアルミナイドのコーティングを試みてきた。電析法は水溶液を媒体とすることが一般的であるが，活性金属やAlは水溶液から電析されない。したがって，著者らは溶融塩を媒体にして活性金属およびAl を電析し，活性金属を少量含むNi アルミナイド膜を形成してきた[3]。

本研究では，活性金属として酸素の親和力が非常に高い Y，Ce といった希土類元素に着目し，溶融塩を媒体とした段階的電析法によりYあるいはCeを含むNi アルミナイド表面層の作製を試みた。とくに，Niアルミナイド中におけるYあるいはCeの含有深さを制御することを試み，耐サイクル酸化性に及ぼすYあるいはCeの含有深さの影響を調べた。

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あるいはCeの含有深さを変えたNiアルミナイド膜の成膜プロセスを示す。(a)は希土類元素の含有層を最も深くするプロセスで，合金上にYあるいはCe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)は含有層を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あるいはCe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)は含有層を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あるいはCe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)は含有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あるいはCe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および希土類元素の電析は電解浴に当モル組成のNaCl-KCl中にAlF_3，YF_3およびCeF_3を3.5 mol%添加した溶融塩を使用した。浴温度は750℃とした。Al，YおよびCeの電析は，分極電位をそれぞれ−1.4 V，−2.2 Vおよび−2.0 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50〜62μmの位置にあり，(d)プロセス試料ではY含有層が表面から5〜45μmの位置にあることがライン分析結果から確認できる。

図３に，Ce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Ce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)および(d)プロセス試料では，Ce含有層が表面からそれぞれ40〜75 μmおよび20〜60 μmの位置にあることがわかった。

図４に，Y含有およびCe含有コーティング試料のコーティング表面からYおよびCe含有層までの深さを，各プロセスごとに示す。両試料とも，(a)〜(d)にプロセスが変わることにより，コーティング表面からYおよびCe含有層までの深さが浅くなることがわかる。

以上から，成膜プロセスを変えることによって希土類元素の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

図５に，(a)〜(d)のプロセスで作製したY含有試料のサイクル酸化試験の結果を示す．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。

図６に，(a)〜(d)のプロセスで作製したCe含有試料のサイクル酸化試験の結果を示す．(a)プロセスの試料で最も高い耐サイクル酸化性が認められた。(b)，(c)および(d)プロセスの試料では，酸化の初期に質量増加が認められ，少ないサイクル数で皮膜剥離による質量減少が認められた。Y含有試料と比較すると，耐サイクル酸化性に対する効果が小さいことがわかった。

３．３　サイクル酸化試験後のスケール形態

図７は，(a)および(d)プロセスで作製したY含有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とライン分析結果である。耐サイクル酸化性の著しい向上がみられた(a)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，楔状に形成されたことがわかる。一方，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。

図８に，(a)および(d)プロセスで作製したCe含有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とライン分析結果を示す。Y含有試料では(a)プロセス試料で楔状のスケール形態が認められたのに

対し，Ce 含有試料では楔状のスケール形態は認められなかった。(d)プロセス試料では Al_2O_3 スケールの剥離，生成の繰り返しによりコーティングが消失し，スケール直下で Al の含有が認められなかった。

４．結果のまとめ

(1) Y および Ce 電析，Ni 電析，Al 電析を行なうことにより基板合金上に Y および Ce 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) １回目の Ni 電析時間と２回目の Ni 電析時間を変えることにより，Y および Ce 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 15μm 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。この試料では酸化試験後に楔型の下地金属中に入り込んだ Al_2O_3 スケールが確認された

(4) Y 含有試料に比べ Ce 含有試料では耐サイクル酸化性の向上が認められなかった。

５．参考文献

(1) J. L. Smialek: Metall.Trams A,9A(1978) 309-320.
(2) F. H. Stott, G. C. Wood and J.Stinger: Oxid. Met., 44(1995) 133-145.
(3) M. Hara, Y. Matsuda, M. Fykumoto and T. Narita: Oxid. Met., 70(2008) 295-306.

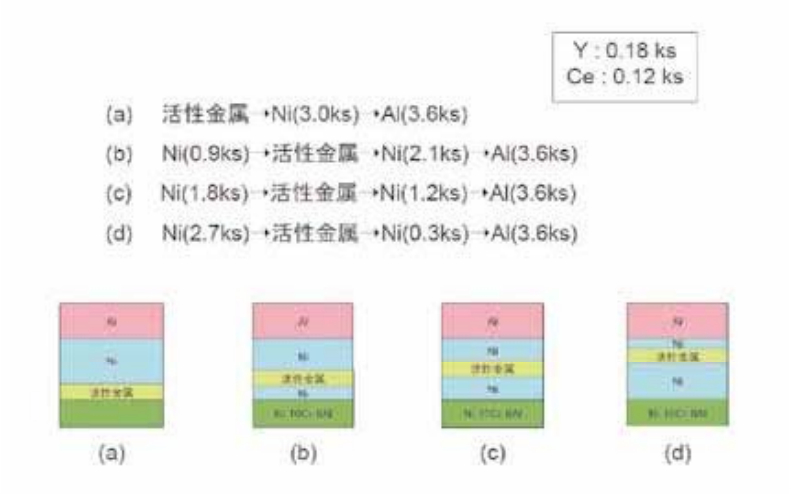
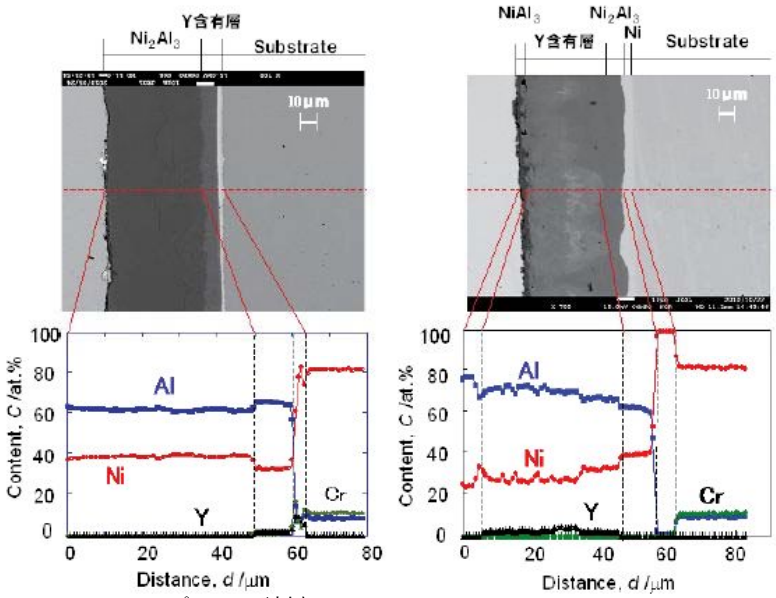


図１　活性金属含有層の深さを変えるための Ni アルミナイド膜の作製プロセス



(a)プロセス試料　　(d)プロセス試料

図２　(a)，(d)プロセス試料（Y 含有）の表面近傍の断面写真とライン分析結果

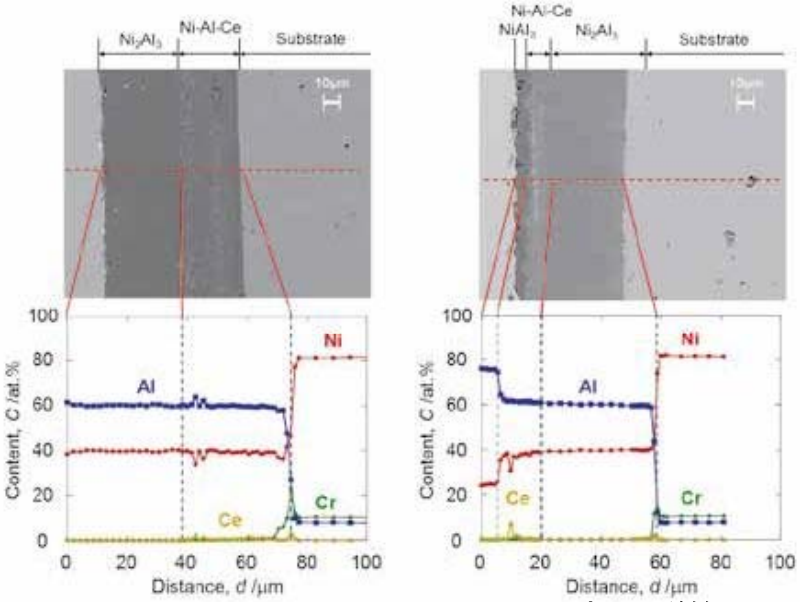


図３　(a)，(d)プロセス試料（Ce 含有）の表面近傍の断面写真とライン分析結果

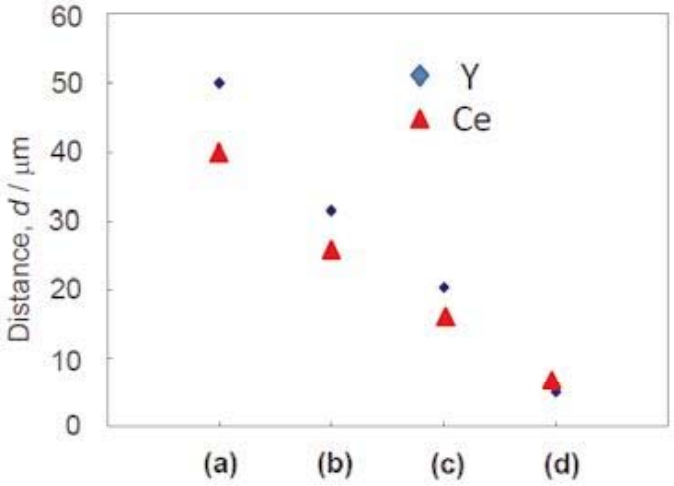


図４　Ｙおよび Ce 含有層の深さの作製プロセスによる変化

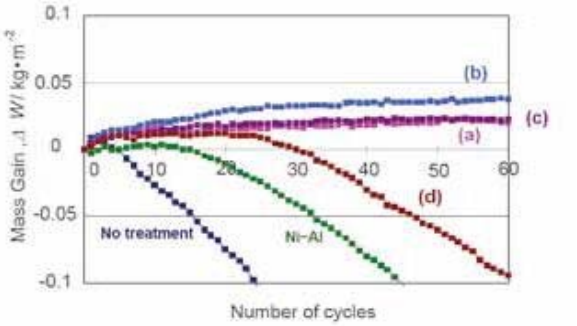


図５ 各プロセス試料（Ｙ含有）の 1150℃の大気中でのサイクル酸化試験における質量増加とサイクル数との関係

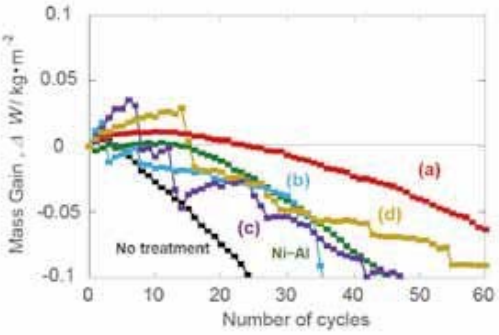


図６ 各プロセス試料（Ce 含有）の 1150℃の大気中でのサイクル酸化試験における質量増加とサイクル数との関係

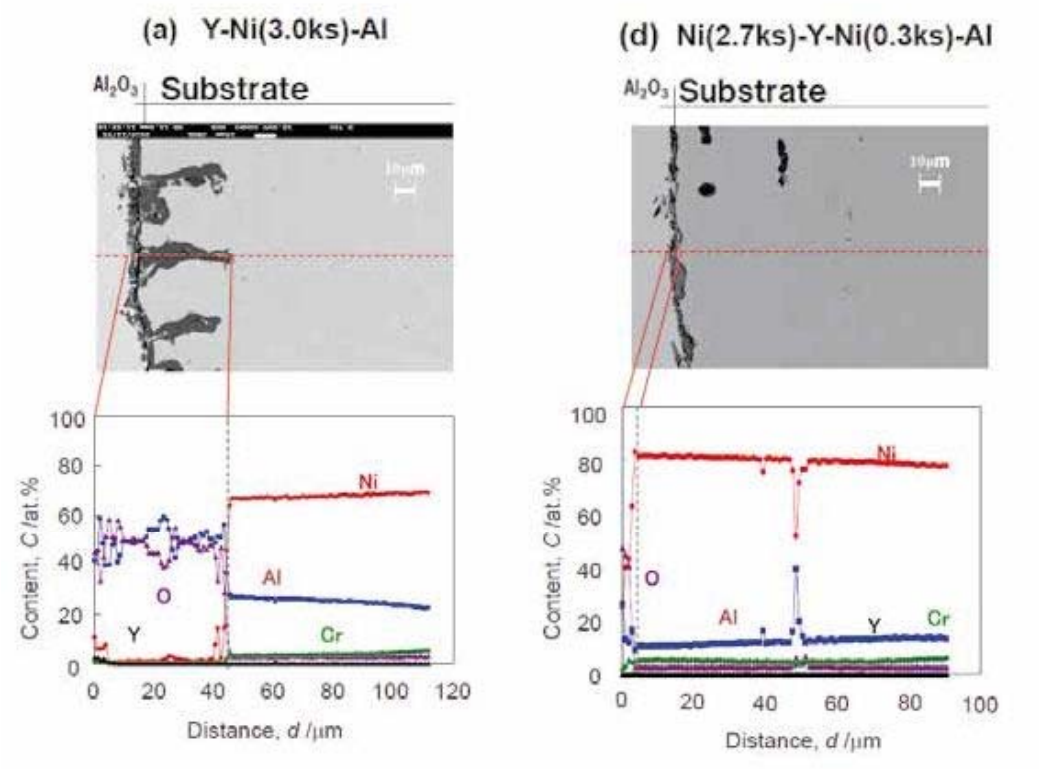


図 7 (a), (d)プロセス試料（Y 含有）のサイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果

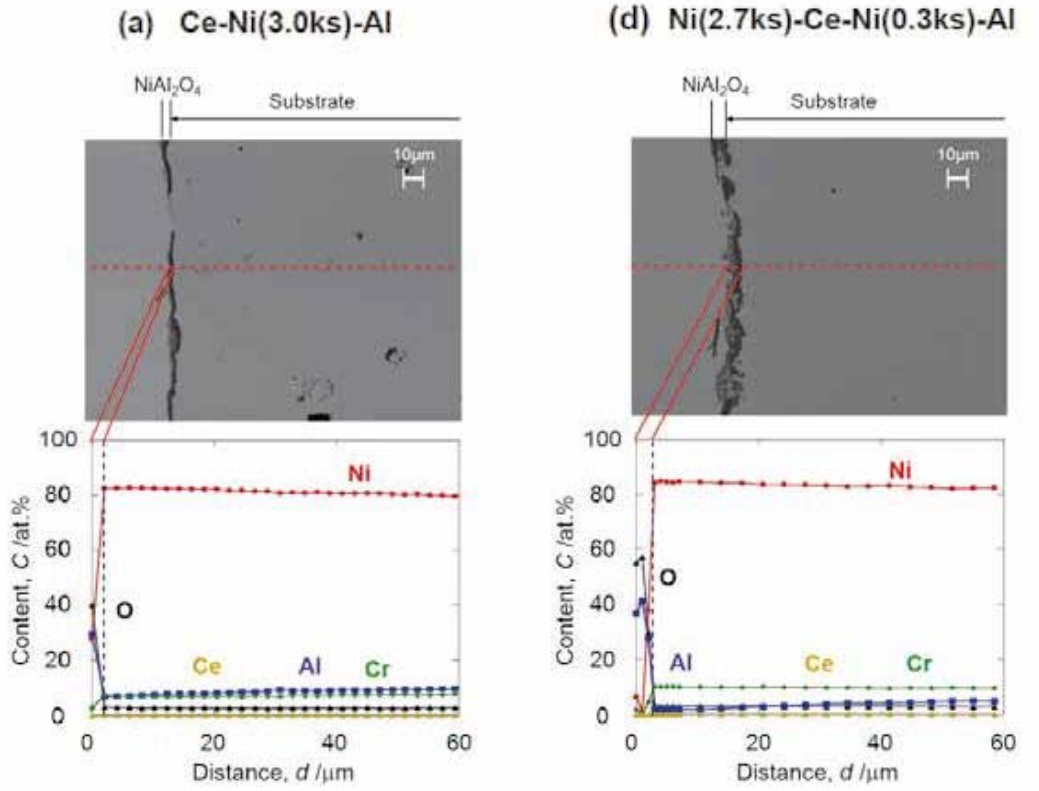


図 8 (a), (d)プロセス試料（Ce 含有）のサイクル酸化試験後の断面写真とライン分析結果

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．

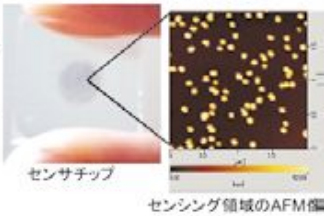
「センサチップ及びセンサチップ製造方法」特願 2006-132860

「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．

局在表面プラズモン共鳴センサチップ

金ナノ粒子を
ガラス基板上に固定化

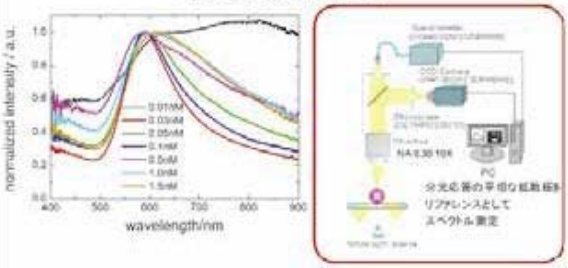


○固定化密度上昇
○粒子径増大 ➡ 光散乱強度増大

大きな粒子(d>50nm)は合成が困難

➡ 小さなナノ粒子を基板上に固定化し粒径を増大

分光特性評価

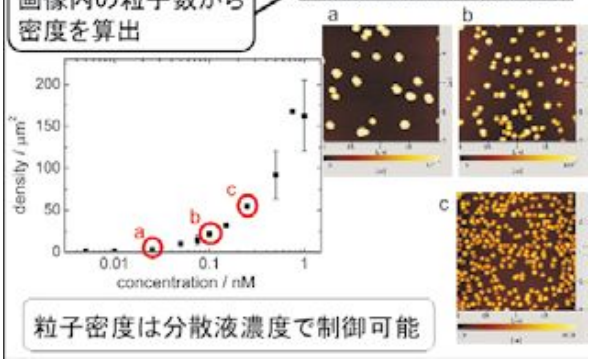


低密度（低濃度）でのスペクトル⇒粒子径>200nm
高密度（高濃度）でのスペクトル⇒粒子が島状に繋がった状態

密度が高すぎても低すぎてもスペクトル幅増大

原子間力顕微鏡(AFM)によるセンサチップ表面観察

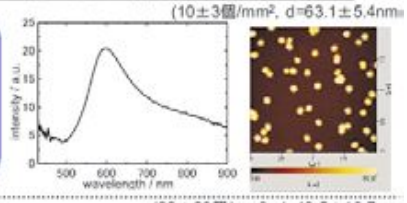
画像内の粒子数から
密度を算出 ➡ 分散液濃度が高いほど高密度



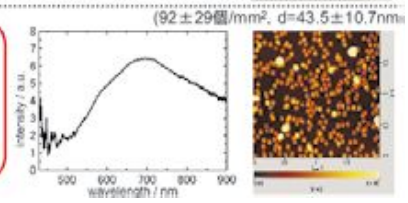
粒子密度は分散液濃度で制御可能

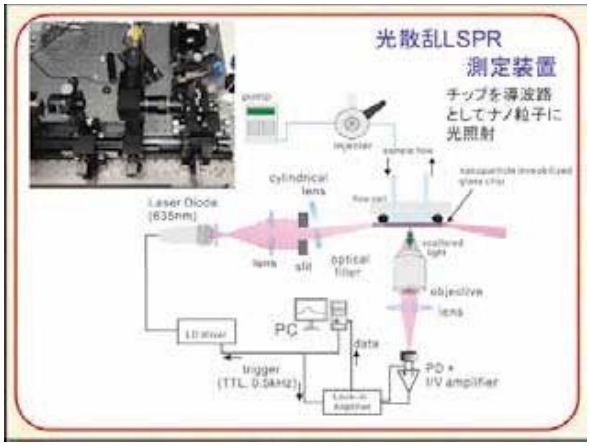
ガラス表面の状態と散乱スペクトル

スペクトルの幅
が狭い
↓
粒子間隔が広い

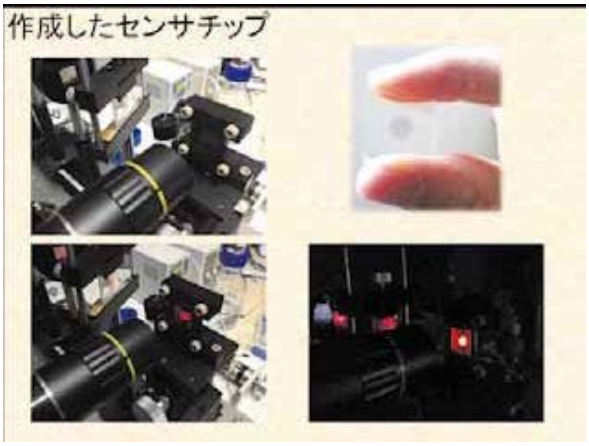


スペクトルの幅
が広い
↓
粒子間隔が狭い





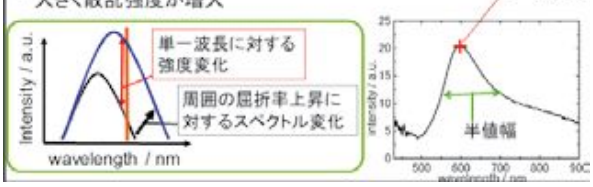
作成したセンサチップ



分光応答に基づいたセンサチップの作成条件の設定

1.半値幅＜200nm
粒子間距離が大きい ＝ 良好な応答が得られる
➡ 基板表面の粒子間距離が大きいときの
散乱スペクトルの形状より半値幅200nm未満に設定

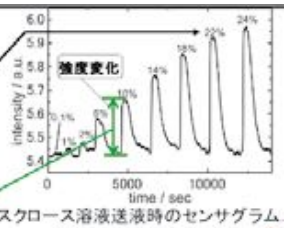
2.ピーク波長＜620nm
LSPRセンシングに用いるレーザーの波長が635nm
➡ 屈折率上昇に対してピーク位置よりも長波長側で
大きく散乱強度が増大



屈折率変化に対する LSPR感度

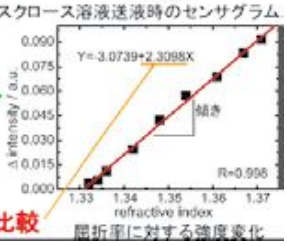
スクロースで溶液の
屈折率を調整
濃度 高 → 屈折率 大

屈折率上昇 ➡ 強度増大



スクロース溶液送液時のセンサグラム

強度変化を
屈折率に対してプロット
➡ 良好な直線関係



屈折率に対する強度変化

傾きが大きいほど
屈折率変化に鋭敏

傾きを感度の指標として比較

フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼を対象とした摩擦攪拌接合

宮 野 泰 征 ， 神 谷 修 ， 工 藤 学 也 ， 高 橋 聖 人

(秋田大学工学資源学研究科機械工学専攻)

代表者のメールアドレス： y.miyano@gipc.akita-u.ac.jp

概要：摩擦攪拌接合は，電力の使用の抑制，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.さらに，固相接合の一種である摩擦攪拌接合は，入熱量の制御幅が大きいため，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，溶融溶接での接合が困難であるフェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼に対して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，複合組織，固相接合，高強度材料

Friction stir welding，Complex structure，Solid state joining，High strength material

実用性：

摩擦攪拌接合は，接合ツールと呼ばれる回転工具と，材料の間に発生する摩擦熱により材料を軟化させ，接合を行う新しい固相接合技術である．巨大電力の使用，温暖化ガスの発生，有害ガス，有害光線の発生に配慮できるクリーンな技術として注目されており，多方面で実用化されている.

また，摩擦攪拌接合は材料を融点以下で接合する固相接合の一種であり，また入熱量の制御も従来の固相接合よりもはるかに大きいという特性を有する．それ故に，溶融溶接では合金元素の析出，相変態などの発生などが危惧される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　諸言

研究対象とした，フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼は，硬質なマルテンサイト基地中に約 25%の軟質なフェライト相を含んでいるため加工性が良く，微細混合組織により高強度材料となっている．現在，ステンレスフレームや，機械部品などで実用化されており，将来的な用途拡大も期待されている．しかし，溶融溶接を行うと，溶接金属，HAZ 部での軟化による機械的特性の低下が報告されている.

本研究では，溶融溶接による機械的特性の低下の原因を究明し，得られた知見をもとに固相接合である摩擦攪拌接合の適応により，機械的特性の低下の改善を考えた．フェライト・マルテンサイト複合組織ステンレス鋼に対して回転速度により入熱量，接合速度により冷却速度を制御した摩擦攪拌接合を実施した.これにより，摩擦攪拌接合継手と，溶融溶接継手の比較を行い，摩擦攪拌接合による継手の機械的特性の改善の可能性を検討した.

2 実験方法

2.1 供試材

供試材の組成を表１に示す．炭素含有量が，一般的な鉄鋼材料より低めで，オーステナイト安定化元素である Ni 含有量も少ない．

表１ フェライト･マルテンサイト複合組織ステンレス鋼の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Fe
0.070	0.60	0.30	2.00	16.30	0.010	Bal

2.2 接合試験

2.2.1 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 15 mm，プローブ径 6 mm)を使用し突合せ条件下で実施した．接合条件は，回転速度を 300~1000 rpm，接合速度を 25~300 mm/min と任意に変化させ，入熱量，冷却速度の異なる条件で継手を作製した．本報告では，入熱量の影響を検討した接合条件系列(接合速度：100 mm/min 一定，回転速度：300~1000 rpm)，冷却速度の影響を検討した接合条件系列(回転速度：400 rpm 一定、接合速度：25～200 mm/min)について報告する．

2.2.2 溶融溶接

溶融溶接は，一般的な TIG 溶接を実施した．予備実験で，過剰な表面酸化がないこと，裏面までの溶接金属の貫通が確認された条件，すなわちアーク電圧：D.C 17 V，溶接電流：140 A，溶接速度：100 mm/min の条件で継手を作製した．

2.3 継手特性評価

2.3.1 断面観察

断面観察は，耐水研磨紙を用いて＃1500 まで湿式研磨後，バフ研磨で鏡面仕上げを行い，フッ酸：硝酸：グリセリン混合液を用いてエッチング処理を行った．

2.3.1 ビッカース硬度測定

ビッカース硬度測定は，荷重：4.9 N，荷重保持時間：15 sec とした．測定範囲は接合界面を中心とし前進側に 15 mm，後退側に 15 mm とし，厚さ方向 0.3 mm，長手方向 0.6 mm 間隔で全 250 ヶ所測定した．

2.3.3 引張試験

引張試験片は，標点間距離 13 mm の試験片を作製し，引張速度 1 mm/min で常温にて実施した．

2.3.4 EBSD

EBSD 解析は FE-SEM を使用し，攪拌部中央から 25 L×2 W×1^{t}の試験片を作製して行った．

3 実験結果および考察

3.1 接合部断面観察

図１に接合速度 100 mm/min 一定とした場合の，各回転速度の接合部断面の様子を示す．摩擦攪拌接合継手(図 1 (a)~(c))で回転数の増加に伴う入熱量の影響で，攪拌部と，HAZ 部のサイズが増加している様子が確認できる．また，バリの発生も顕著になっている様子が確認され，大きい条件では入熱過剰であったと考えられる．一方，TIG 溶接(図 1(d))では溶接金属部で再結晶により結晶粒が粗大化している様子が確認された．

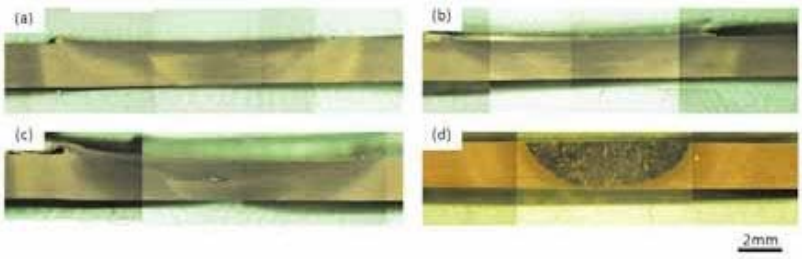


図１ 接合速度 100 mm/min の場合の各回転速度の断面マクロ観察結果：
(a) 300 rpm，(b) 400 rpm，(c) 1000 rpm，(d) TIG welding

図 2 に回転速度 400 rpm 一定とした場合の，各接合条件の接合断面の様子を示す．接合速度の増加に伴う，冷却速度が増加により攪拌部と HAZ 部のサイズが減少している様子が確認できる．

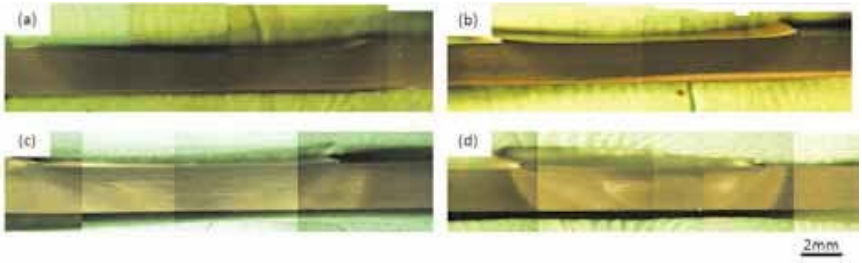


図 2 回転速度 400 rpm の場合の各接合速度の断面マクロ観察結果:
(a) 25 mm/min, (b) 50 mm/min, (c) 100 mm/min, (d) 200 mm/min

3.2 ビッカース硬度測定

図 3 に接合速度 100 mm/min 一定とし，入熱量を変化させた継手と TIG 溶接継手に対して行ったビッカース硬度分布を 2D マッピングで示す．摩擦攪拌接合継手(図 3(a)-(c))では，入熱量の減少に伴い攪拌部，HAZ 部で硬度上昇している様子が確認できる．一方，TIG 溶接継手(図 3(d))では溶接時の入熱により溶接金属，HAZ 部での硬度低下が確認された．また，外観観察の接合部よりも軟化域が大きいことが確認された．

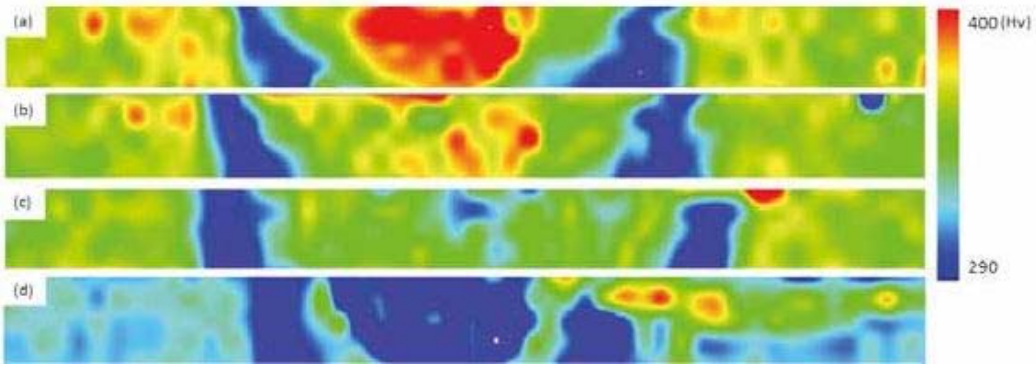


図 3 接合速度 100 mm/min の場合の各回転速度継手断面ビッカース硬度分布:
(a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 1000 rpm, (d) TIG welding

図 4 に回転速度 400 rpm 一定とし，冷却速度を変化させた条件における継手のビッカース硬度分布を示す．接合速度の増加に伴い，軟化域が減少している様子が確認できる．特に，冷却速度が速い 200 mm/min の条件(図 4(d))では攪拌部で硬度上昇し，最も軟化域が減少している様子が確認された．

これらの結果から，回転速度(入熱量)を減少させることにより攪拌部の硬度を上昇させ，接合速度(冷却速度)を増加させることにより，軟化域の減少が可能であることが示唆された．

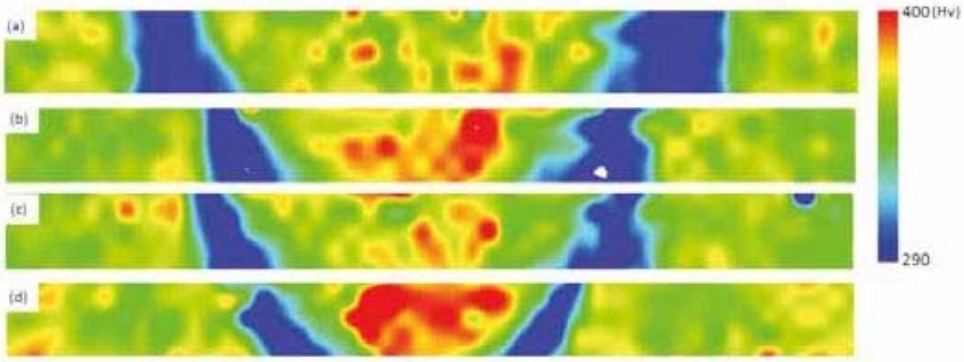


図 4 回転速度 400 rpm の場合の各接合速度継手断面ビッカース硬度分布:
(a) 25 mm/min, (b) 50 mm/min, (c) 100 mm/min, (d) 200 mm/min

3.4 引張試験

図 5 は接合速度 100 mm/min 一定の条件に対して実施した引張試験の結果である．縦軸が引張強度，横軸に各接合条件を配置した．母材の引張強度を青の実線，TIG の引張強度を赤の実線で図中に示した．

摩擦攪拌接合の条件では，TIG 溶接より引張強度が上昇している様子が確認できる．特に，入熱量が低く，硬度上昇が確認された 400 rpm の条件が最も優れている結果となった．しかし、試験片は HAZ 部の軟化域で破断が確認されたため、母材の引張強度よりは劣る結果となった．

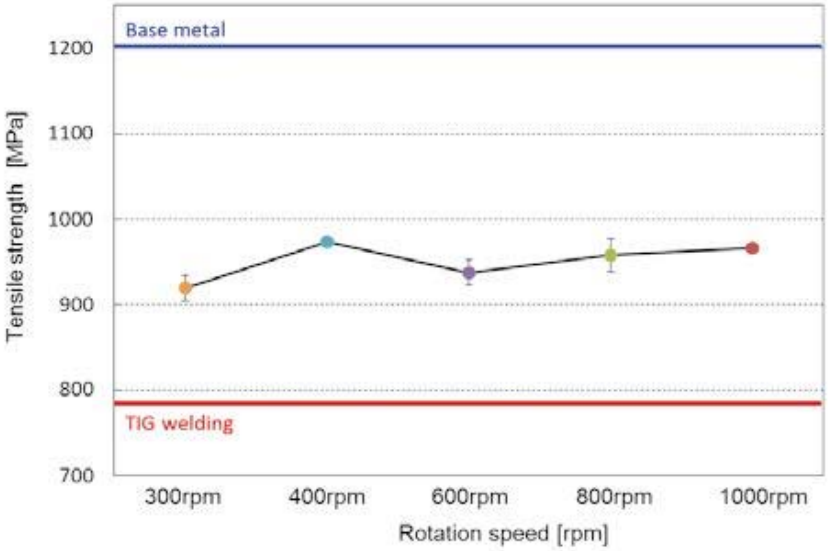


図 5 接合速度 100 mm/min 一定時の引張強度に及ぼす回転速度の影響と TIG 溶接継手強度との比較

図 6 は，引張強度と接合速度の相関を示す．図 5 で引張強度が最も優れていた 400 rpm- 100 mm/min のプロットの周囲に同一回転速度で異なる接合速度で作成した継手の強度を配置した．冷却速度が大きい 200 mm/min の条件では，強度が最も優れる結果となった．これは、HAZ の軟化領域が最小となっていた結果に起因すると考えられる．一方，冷却速度が小さい 25，50 mm/min の条件では 100 mm/min の条件よりも強度が劣る結果となった．これは，冷却速度の低下に伴い HAZ の軟化領域が大きくなっていた結果に起因するものと考えられる．このことから，冷却速度の向上により HAZ 部の軟化域を減少させ，機械的特性を向上させることができるものと示唆された．

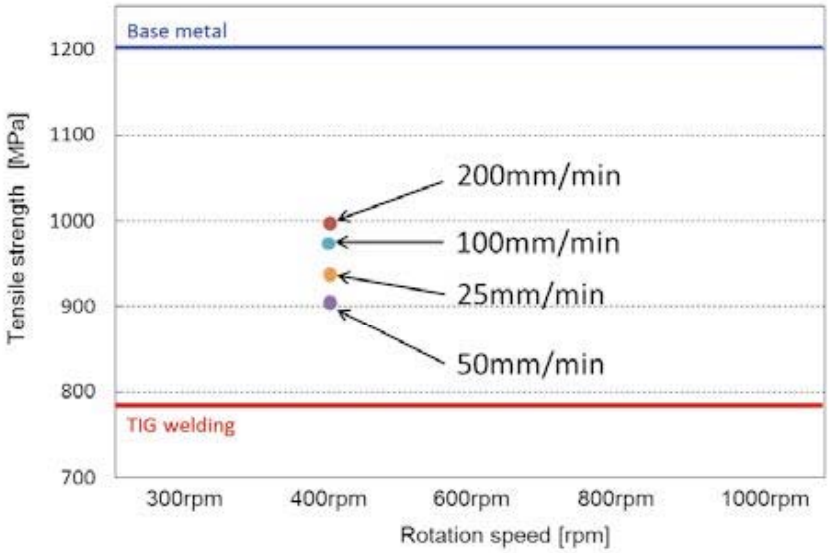


図 6 引張強度に及ぼす接合速度の影響 (回転速度 400 rpm 一定)

3.5 EBSD 解析

EBSD 解析の IPF：(Inverce Pole Figure)像により、接合部中央の結晶粒径の同定を行った．図 7 は接合速度 100 mm/min 一定とした場合の各接合継手と TIG 溶接継手の接合部結晶構造を示している．受入材の結晶粒径は 3.67 μm であった．回転速度の遅い条件では，入熱が抑制され受入材よりも結晶粒が微細化している様子が確認された．回転速度の速い条件では，母材よりも結晶粒がやや粗大化している傾向が確認された。一方，TIG 溶接では再結晶により結晶粒径が 100 μm 以上すなわち 30 倍以上に粗大化していた．これにより，EBSD 解析により結晶粒の粗大化と機械的特性の低下の相関を確認できた．

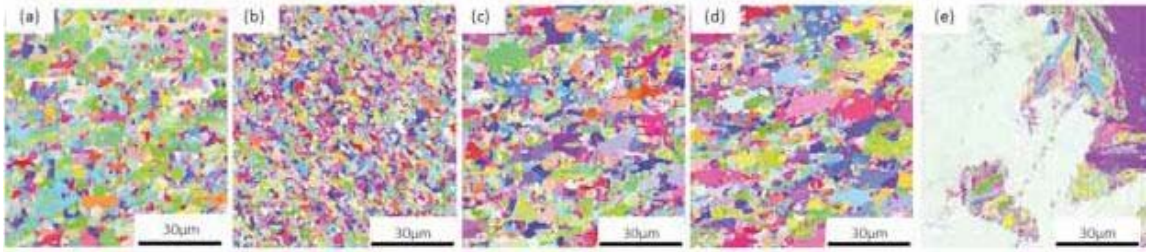


図 7 接合速度 100 mm/min 一定継手攪拌部中央 IPF 画像
(a) Base metal, (b) 300rpm, (c) 400rpm, (d) 1000rpm, (e) TIG welding

EBSD 解析の IQ(Image Quality)像により、接合継手作成後における相同定を行った。図 8 は図 7 と同一視野の接合組織を示している．ここでは、黒い結晶粒がマルテンサイト，白い結晶粒がフェライトに対応している．入熱量の少ない摩擦攪拌接合継手では，フェライト，マルテンサイトの相比が維持されている様子が確認された．一方，入熱量の多い摩擦攪拌接合継手ではフェライト相の割合が増加していた．継手の機械的特性の低下はフェライト相の増加が影響したものと考えられる．

TIG 溶接では，フェライト相が大幅に増加し，マルテンサイト相が極端に減少している様子が確認できる．TIG 溶接では粒成長以外に，硬質なマルテンサイト相の減少により機械的特性が低下したものと考えられる．

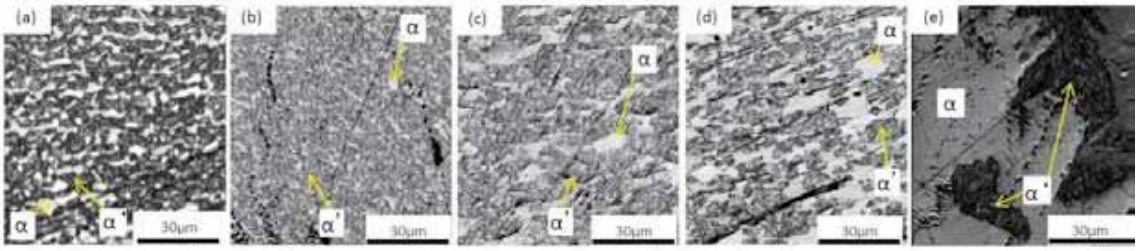


図 8 接合速度 100 mm/min 一定継手攪拌部中央 IQ 画像:
(a) Base metal, (b) 300rpm, (c) 400rpm, (d) 1000rpm, (e) TIG welding

図 9 は，攪拌部中央の結晶粒径と接合速度(冷却速度)の相関を示した IPF 像である．接合速度 100 mm/min の条件を中央(図 9(b))に配置し，左側(図 9(a))には接合速度 25 mm/min，右側(図 9(c))には 200 mm/min の各条件を配置した．接合速度すなわち冷却速度の向上した図 9(c)の条件では，結晶粒が図 9(b)の条件よりもさらに微細化している様子が確認できる．一方，接合速度が遅いものでは，回転速度が同一の条件であっても結晶粒が成長している様子が確認された．

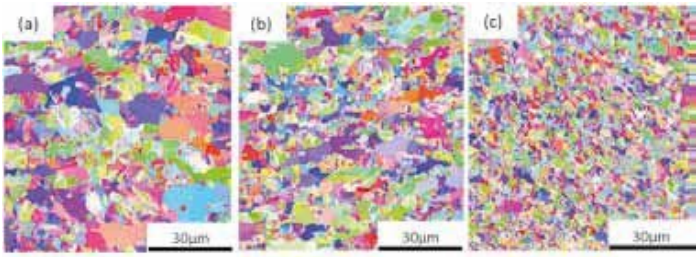


図 9 回転速度 400 rpm 一定継手攪拌部中央 IPF 画像
(a)　25 mm/min, (b) 100 mm/min, (c) 200 mm/min

図 10 は，図 9 と同一視野の組織に対し、EBSD 解析の IQ 像により相同定を行った結果である． 機械的特性が比較的すぐれていた 100 mm/min(図 10(b))，200 mm/min (図 10(c))の条件では，フェライト，マルテンサイトの相比が維持されていることが確認された．このことから，適正な回転数(入熱量)と接合速度(冷却速度)により，継手組織の結晶粒の微細化，継手組織中のフェライトとマルテンサイトの相比の維持、HAZ 軟化領域の減少を実現させることにより、機械的特性に優れる摩擦攪拌接合継手の作製が可能であると考えられる。

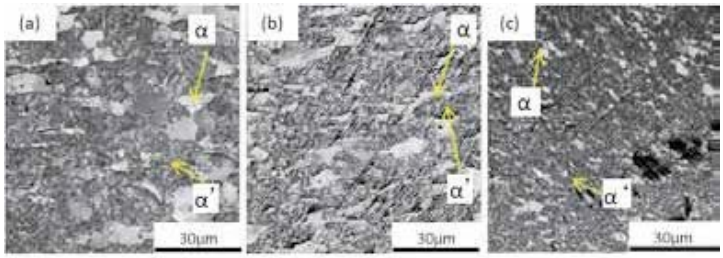


図 9 回転速度 400 rpm 一定継手攪拌部中央 IQ 画像
(a)　25 mm/min, (b) 100 mm/min, (c) 200 mm/min

4 結言

1. ビッカース硬度測定を行った結果，FSW 継手で TIG 溶接継手で起こる硬度低下の改善を確認した．また，入熱量を減らし，冷却速度を向上させることで軟化域が減少することを確認した．
2. 引張試験の結果，FSW 継手で，TIG 溶接継手より引張特性が改善されることが確認された．なかでも，冷却速度が速い 400 rpm-200 mm/min の条件で最も優れていた．
3. EBSD 解析の結果，FSW 継手の中で特性が優れる条件では攪拌部で，微細組織，フェライト・マルテンサイトの相比が維持されていることを確認した．TIG 溶接では，結晶粒の粗大化，相変態により継手特性の低下を起こした．
4. 以上の結果より，入熱量を減らし，冷却速度を速めることでさらなる継手特性の改善が可能であると示唆された．

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　氏に謝意を表す　.

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

髙 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，ダイヤモンドの核密度がとても低く皮膜と基材の接着強度が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 法の一種であり，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。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った。この際，前処理時間ならびに白心距離を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 100×100×55mm^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。

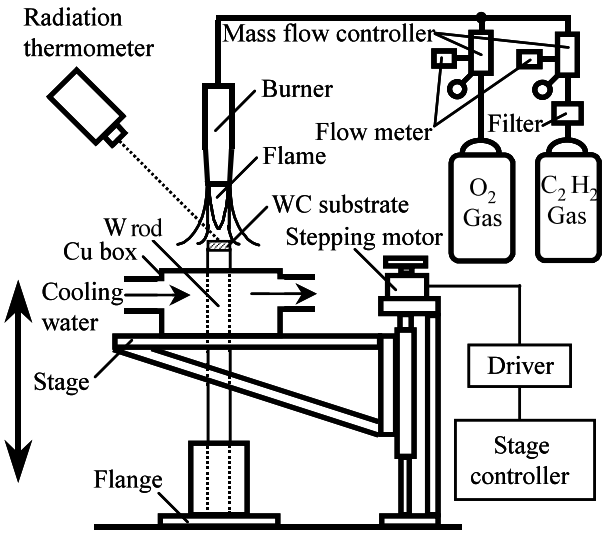


Fig. 1 Experimental set up for synthesizing diamond on the WC substrate by acetylene-oxygen combustion flame.

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 diamond syntheses 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 10sec としたものを Case C 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 0.25μm 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 of pretreatments for 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]
Case C	20[min]	10[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が変化し，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)]。

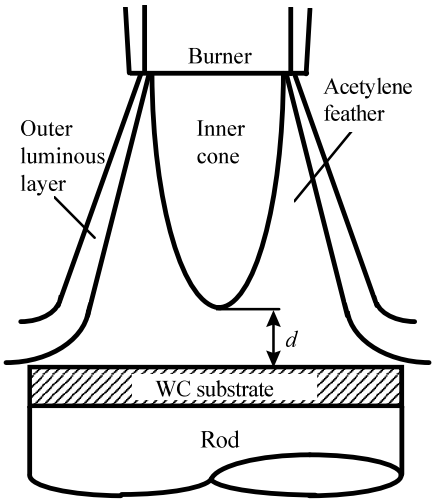


Fig. 2　Distances of the flame inner cone from WC substrate.

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，Case B および Case C）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，C 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４，５，６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。さらに，Case C 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 C-1，Case C-2，Case C-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５，６から Case B-1，B-2， B-3 ならびに Case C-1，Case C-2，Case C-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，C-1 で合成された皮膜の XRD 結果を図３，４，５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)，(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 および Case C-1 で合成された皮膜よりダイヤモンド(111)面のピークが鈍くなっていることがわかる。このことより，Case A-1 および Case C-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。

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%

Table 6 Results of delamination of the synthesized films in Case C.

	Case C-1	Case C-2	Case C-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%

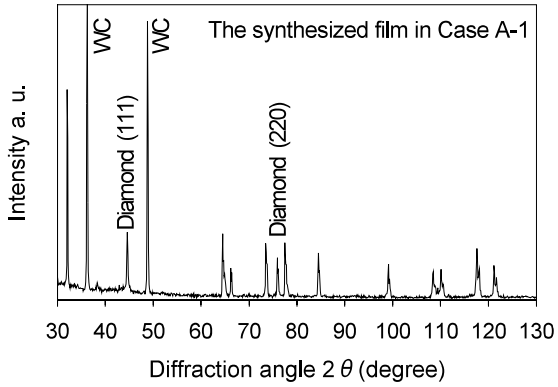


Fig. 3 XRD patterns of the synthesized film in Case A-1.

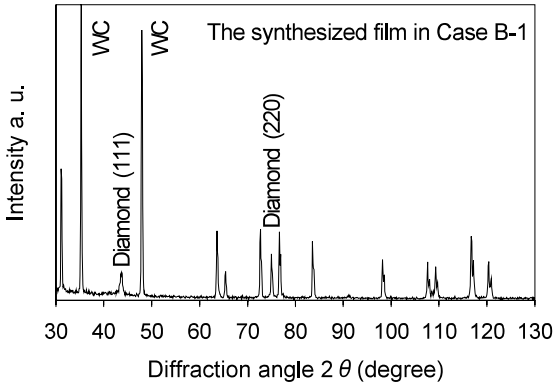


Fig. 4 XRD patterns of the synthesized film in Case B-1.

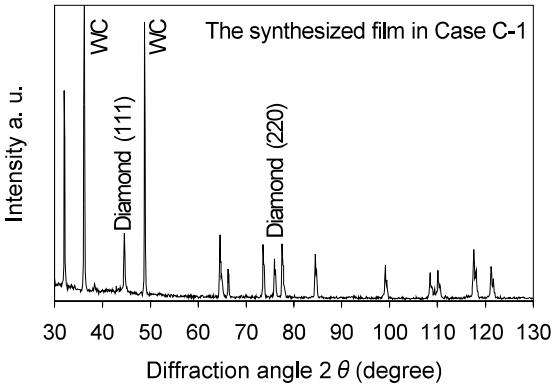


Fig. 5 XRD patterns of the synthesized film in Case C-1.

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。

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，Case B および Case C）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.

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 * ・ Ｔｈｏｍａｓ Ａ． Ｂｉｅｒ ***
(第３研究グループ*・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っていくこととなる。

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

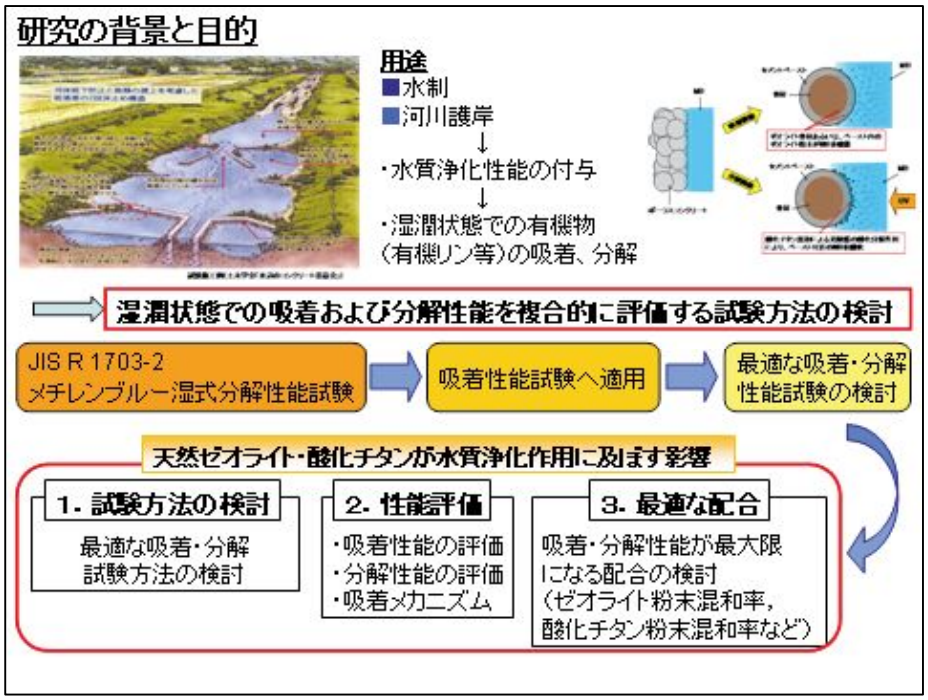
実用性：

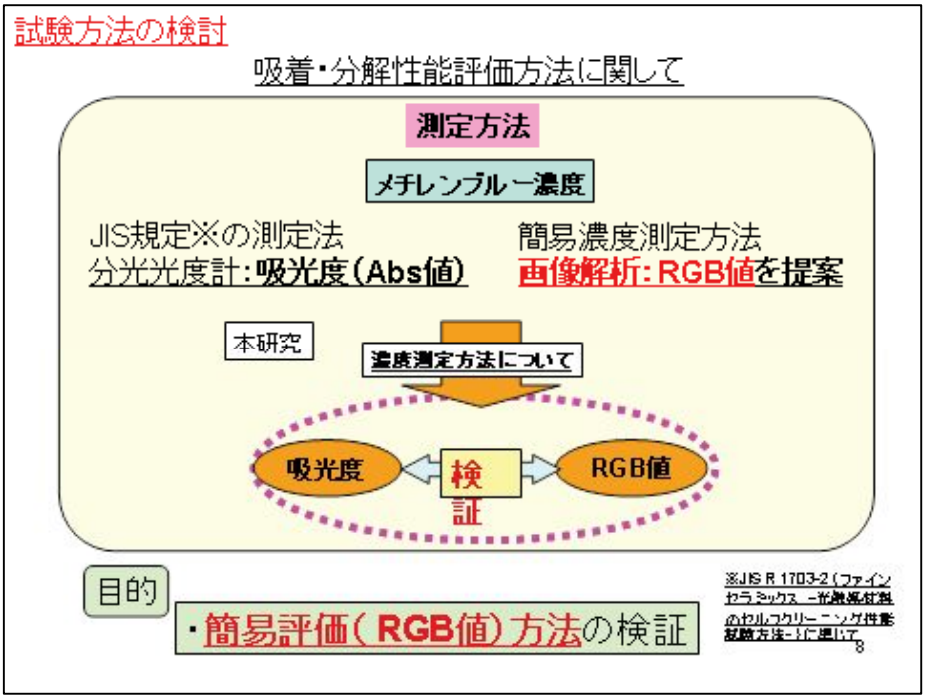
天然ゼオライトは秋田県内にて多く産出されており、天然ゼオライトを骨材あるいは混和材として多孔質コンクリートに用いた場合の，コンクリート供試体および製品としての配合および製造方法についてはほぼ確立し，県内企業との協力によって特許出願も行っている。

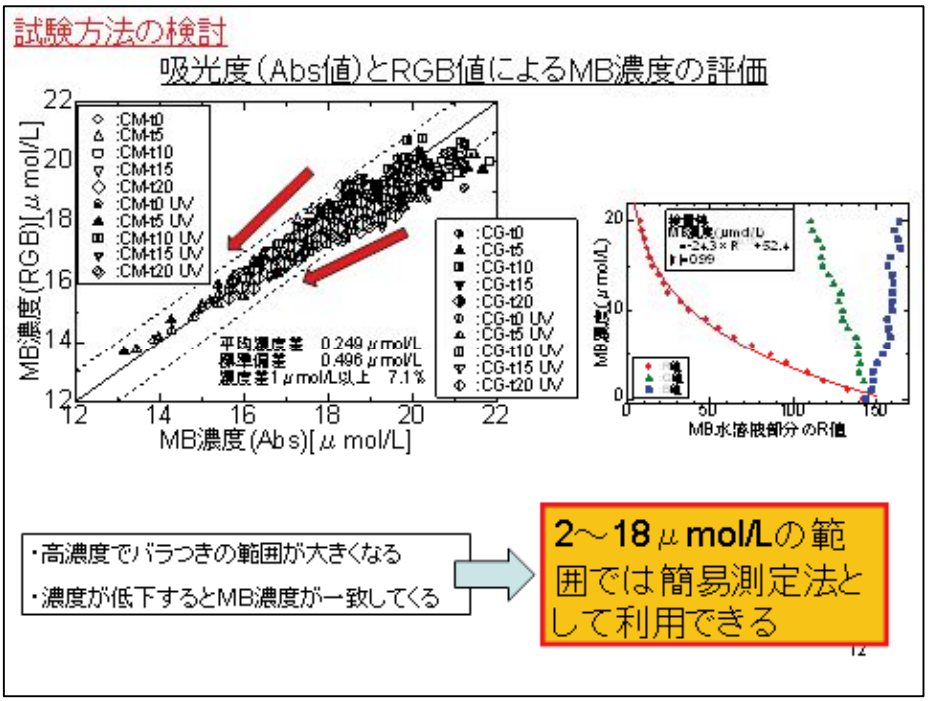
また，フライベルグ大学の Bier 教授との共同研究も開始しており，特に水分移動メカニズムについて検討を行っているところである。

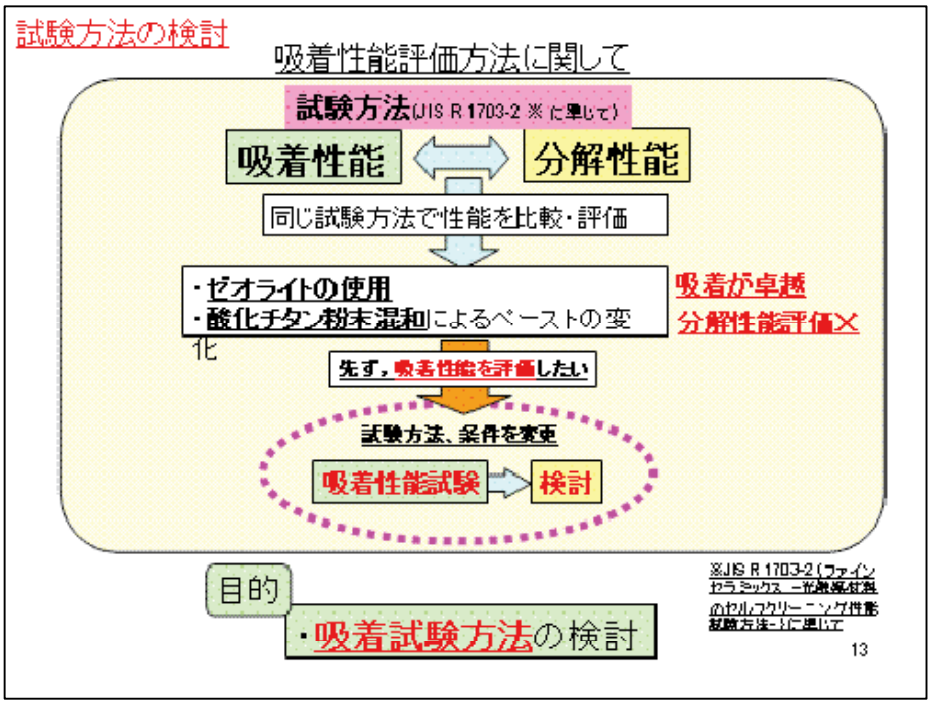
これらの成果を基に，積雪寒冷地で水分供給が顕著な多孔質材料の実用化をはかる。

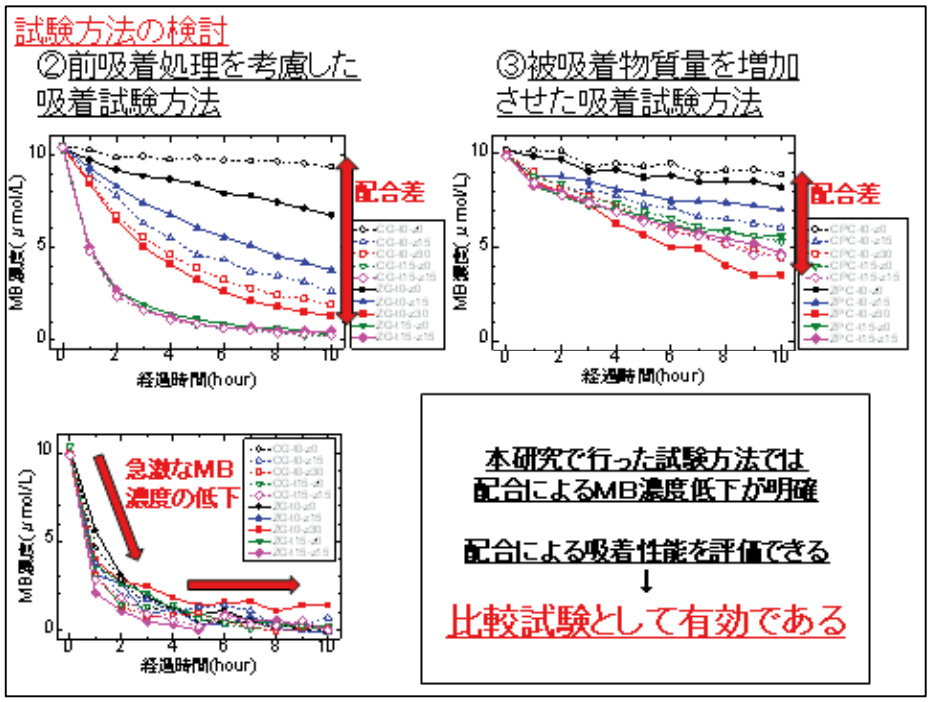
研究の背景と目的
コンクリート工学分野
ポーラスコンクリート
環境調和型材料として用いられている
表面積が大きい、多孔質
透水、吸音、植栽
秋田県
天然ゼオライト
多量に産出（埋蔵量は2600万トン）
保水・吸水機能、イオン交換機能、
吸着機能など
水質浄化材料
さらなる天然資源の有効利用
＋
酸化チタン
光触媒⇒分解機能、親水機能
NOx除去作用、水質浄化
複合
環境負荷低減型コンクリートの開発
↓
水制や護岸ブロックへの適用

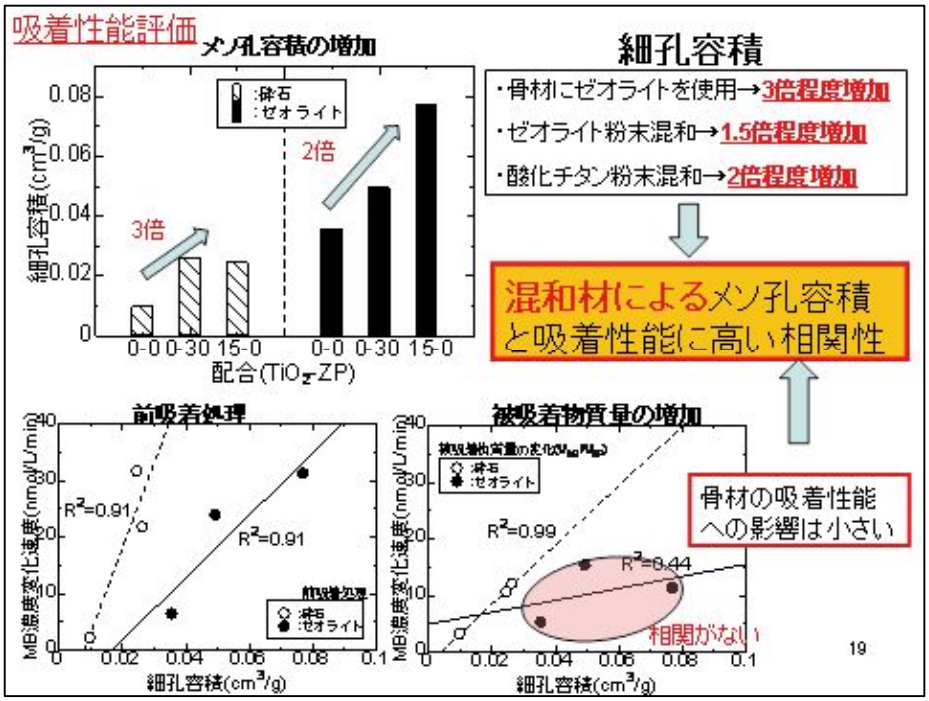

研究の背景と目的
用途
■水制
■河川護岸
↓
・水質浄化性能の付与
↓
・湿潤状態での有機物
（有機リン等）の吸着、分解
湿潤状態での吸着および分解性能を複合的に評価する試験方法の検討
JIS R 1703-2
メチレンブルー湿式分解性能試験
吸着性能試験へ適用
最適な吸着・分解
性能試験の検討
天然ゼオライト・酸化チタンが水質浄化作用に及ぼす影響
1. 試験方法の検討
最適な吸着・分解
試験方法の検討
2. 性能評価
・吸着性能の評価
・分解性能の評価
・吸着メカニズム
3. 最適な配合
吸着・分解性能が最大限
になる配合の検討
（ゼオライト粉末混和率，
酸化チタン粉末混和率など）

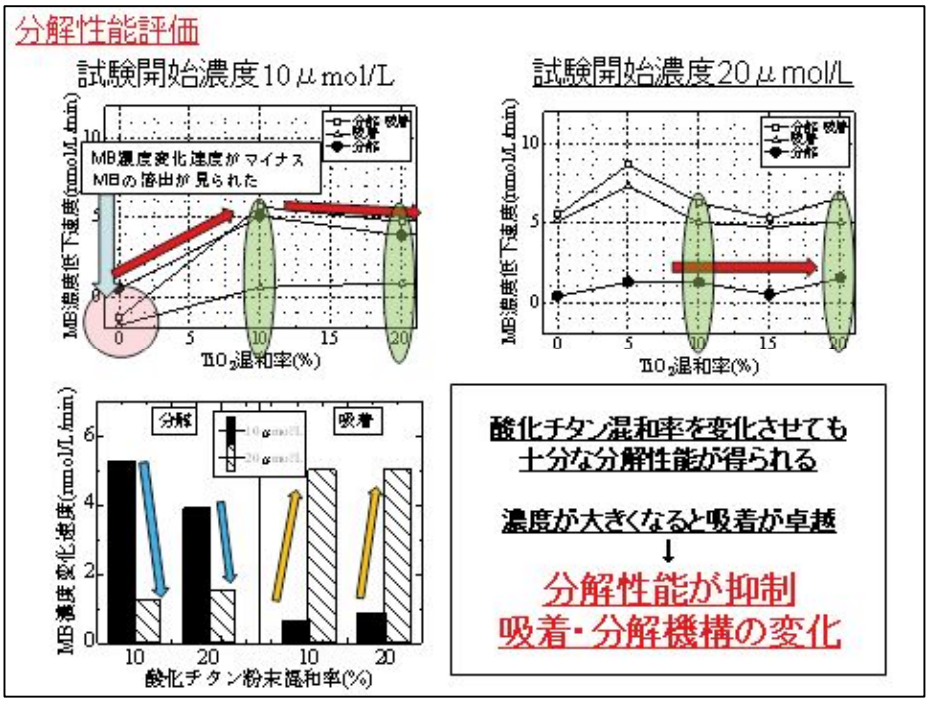

試験方法の検討
吸着・分解性能評価方法に関して
測定方法
メチレンブルー濃度
JIS規定※の測定法
分光光度計：吸光度（Abs値）
簡易濃度測定方法
画像解析：RGB値を提案
本研究
濃度測定方法について
吸光度
検証
RGB値
目的
・簡易評価（RGB値）方法の検証
※JIS R 1703-2（ファインセラミックス －光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法－）に準じて
8


試験方法の検討
吸光度（Abs値）とRGB値によるMB濃度の評価
MB濃度(RGB)[μ mol/L]
MB濃度(Abs)[μ mol/L]
:CM-t0
:CM-t5
:CM-t10
:CM-t15
:CM-t20
:CM-t0 UV
:CM-t5 UV
:CM-t10 UV
:CM-t15 UV
:CM-t20 UV
:CG-t0
:CG-t5
:CG-t10
:CG-t15
:CG-t20
:CG-t0 UV
:CG-t5 UV
:CG-t10 UV
:CG-t15 UV
:CG-t20 UV
平均濃度差 0.249 μ mol/L
標準偏差 0.496 μ mol/L
濃度差1μ mol/L以上 7.1%
MB濃度(μ mol/L)
MB水溶液部分のR値
・高濃度でバラつきの範囲が大きくなる
・濃度が低下するとMB濃度が一致してくる
2～18μ mol/Lの範囲では簡易測定法として利用できる
12


試験方法の検討
吸着性能評価方法に関して
試験方法(JIS R 1703-2 ※に準じて)
吸着性能
分解性能
同じ試験方法で性能を比較・評価
・ゼオライトの使用
・酸化チタン粉末混和によるペーストの変化
吸着が卓越
分解性能評価×
先ず，吸着性能を評価したい
試験方法、条件を変更
吸着性能試験
検討
目的
・吸着試験方法の検討
※JIS R 1703-2（ファインセラミックス－光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法－）に準じて
13


試験方法の検討
②前吸着処理を考慮した吸着試験方法
③被吸着物質量を増加させた吸着試験方法
配合差
配合差
MB濃度(μmol/L)
経過時間(hour)
急激なMB濃度の低下
本研究で行った試験方法では配合によるMB濃度低下が明確
配合による吸着性能を評価できる
↓
比較試験として有効である


吸着性能評価
メソ孔容積の増加
細孔容積
・骨材にゼオライトを使用→3倍程度増加
・ゼオライト粉末混和→1.5倍程度増加
・酸化チタン粉末混和→2倍程度増加
混和材によるメソ孔容積と吸着性能に高い相関性
骨材の吸着性能への影響は小さい
3倍
2倍
細孔容積(cm³/g)
配合(TiO₂-ZP)
前吸着処理
被吸着物質量の増加
MB濃度変化速度(nmol/L/min)
細孔容積(cm³/g)
R²=0.91
R²=0.99
R²=0.44
相関がない
19


分解性能評価
試験開始濃度10μmol/L
試験開始濃度20μmol/L
MB濃度変化速度がマイナス
MBの溶出が見られた
MB濃度低下速度(nmol/L/min)
TiO₂混和率(%)
MB濃度変化速度(nmol/L/min)
分解
吸着
酸化チタン粉末混和率(%)
酸化チタン混和率を変化させても
十分な分解性能が得られる
濃度が大きくなると吸着が卓越
↓
分解性能が抑制
吸着・分解機構の変化

本研究のまとめ

MB濃度測定方法	RGB値を用いたMB濃度測定 →2～18μ mol/Lの範囲で濃度測定可能 簡易的な濃度測定方法として利用可能
MB吸着試験方法	前吸着処理: 配合差が明確に 被吸着物質量増加: 配合差が明確に →吸着試験方法として応用可能
MB吸着試験結果	ゼオライト粉末:混和率に比例して吸着力が向上 酸化チタン粉末:ゼオライト粉末以上に吸着が卓越
ペースト細孔構造	ゼオライト粉末:細孔容積が1.5倍 酸化チタン粉末:細孔容積が2倍 →メソ孔容積と吸着に相関性が認められる
分解性能	酸化チタン混和率→5%でも十分な分解性能 吸着が卓越→分解性能が抑制

本研究のまとめ

試験温度の影響	0-20℃で吸着性能が2倍違う →温度低下の影響が大きい

(1)天然ゼオライトおよび酸化チタンを混和したポーラスコンクリートは、優れた吸着・分解性能を有する。

(2)この性能には、骨材および結合材の細孔構造が大きく影響する。

(3)RGB値を用いたメチレンブルー濃度測定法は吸光度を用いた測定法と同等の精度を有し、簡易的である。

(4)JIS セルフクリーニング評価法(分解が対象)は、天然ゼオライトおよび酸化チタンを用いたセメント系材料の吸着性能評価方法として適当である。

(5)被吸着物質量の調整を適切に行わないと吸着性能の評価が不適当となる

(6)吸着性能には温度環境が大きく影響する。

硫黄処理による重金属吸着材の調製と評価

和 嶋 隆 昌

(第 14 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。今年度は火力発電所で発生する産業廃棄物である重油灰を原料として重金属吸着材の調製を試みた。

キーワード： 重油灰、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用いためっ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

資源の乏しい我が国において、有価金属を様々な廃水から分離・濃縮・回収し再利用する技術の開発は重要な課題である。廃水からの重金属の回収方法としては、水酸化物沈殿法、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、低コストで連続処理が行える効率的な方法が望まれている。

低コストの連続廃水処理法として、活性炭を用いた吸着法が挙げられる。活性炭はヤシガラ、石炭など種々の炭素原料から安価に大量に生産することが可能であり、その製造方法や利用に関する様々な研究・開発が行われている。しかしながら、一般的な活性炭は主に有機化合物の吸着を得意としており、重金属の吸着に不向きである場合が多い。そのため、従来の活性炭製造プロセスとは異なった方法により、重金属吸着を目的とした活性炭を安価かつ簡易に製造する新たなプロセスが検討されている。そのような中で、著者は重金属と反応性の高い硫黄に着目し、ヤシガラ、石炭を原料として、H_2S ガスや K_2S 粉末を用いた賦活処理により重金属吸着能の高い活性炭の作成に成功している。

本研究では、これまでの研究成果をさらに一歩進めて、重油灰を原料とした重金属吸着用活性炭の製造を試みる。重油火力発電所では、重油を燃焼することで熱回収し発電を行っているが、その際、重油燃焼飛灰が発生している。重油燃焼飛灰の一部は、現在、セメントキルンの燃料などとして有効利用されているが、その需要は十分ではなく大部分は埋め立て処分されている。重油灰からの重金属の溶出や埋め立て処分場の不足などが問題となっており、新たな用途開発が望まれている。重油灰は未燃炭素（60－90％）を多く含み多孔質形状をしていることが知られており、その特性を生かし重油飛灰を原料として多孔質・高比表面積をもつ高性能な活性炭の製造に関する研究が行われている。このことより、著者の方法により硫黄を用いて重油灰から高性能な重金属吸着用活性炭の製造が可能であると考えられる。一方で、メッキ廃液などからの金属回収に硫化物沈殿法が用いられている。硫化物沈殿法では金属元素の種類により沈殿の生成する溶液の pH は異なることが知られており、その性質を用いた分離回収が検討されている。本研究で製造する硫黄添加活性炭も、廃液の pH 調整により各種金属を分離吸着できる可能性が高い。

これらのことより、本研究では、廃棄物である重油灰を用いた廃水中の有価金属連続分離回収プロセスの構築を目指し、重油灰を原料とした重金属吸着剤の製造、製造した吸着剤の重金属吸着特性の評価を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

秋田火力発電所２号機から排出された重油灰を利用した。Fig. 1 に試料の鉱物組成を、Table 1, 2 に化学組成を示す。鉱物組成は粉末 X 線回折装置(XRD, Ultima IV, Rigaku)、炭素・水素・窒素・硫黄含有量は、有機微量元素分析装置(CHNS/O, 2400II, Perkin Elmer)、灰分の化学組成は、蛍光 X 線分析装置(XRF, Primini, Rigaku)を用いて測定した。重油灰は炭素成分が 79.5 wt.%とほぼ炭素成分から構成されており、鉱物組成として $(NH_4)_2SO_4$ と $MgCl_2$ を含んでいるため水素、窒素、硫黄も 1.2 wt.%、4.4 wt.%、4.0 wt.%、と比較的に高い値を示している。また、灰分が 7.7 wt.%含まれているが、無機成分の化学組成としては、Ni、Fe、V、Zn などの重金属を高く含んでいる。

Fig. 2 に、試料の電子顕微鏡写真(SEM, S-2400, HITACHI) を示す。試料は、数 μm 程度の穴をもつ 10 - 100 μm 程度の多孔質な粒子であることが確認され、多孔質吸着材の原料として有効であると思われる。

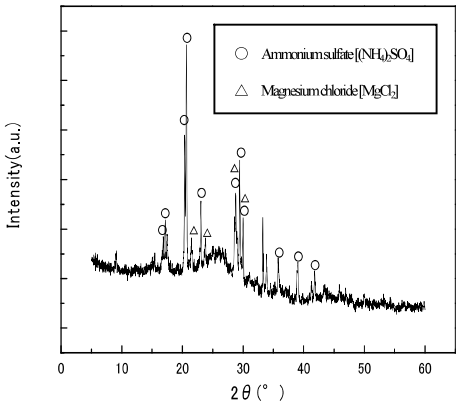


Fig. 1 Mineralogical composition of heavy oil ash.

Table 1 Ultimate and proximate analyses of heavy oil ash.

	Ultimate [wt. %, d.a.f.]					Proximate [wt. %, d. b.]	
	C	H	N	S	diff.	V. M.	Ash
Heavy oil ash	79.5	1.2	4.4	4.0	10.9	19.0	7.7

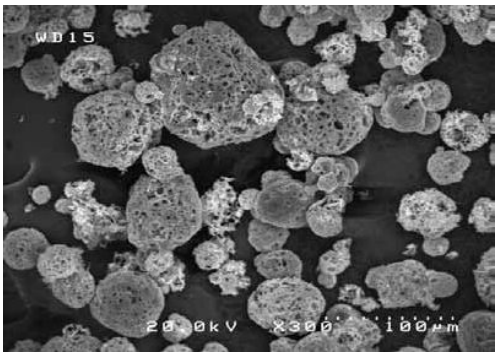


Fig. 2 SEM photo of heavy oil ash.

Table 2 Inorganic chemical composition of heavy oil ash.

	Oxide (wt. %)
NiO	29.9
Fe_2O_3	18.8
SO_3	14.1
SiO_2	7.7
CaO	6.2
V_2O_5	5.6
Na_2O	5.0
Al_2O_3	3.8
ZnO	3.2
Co_2O_3	1.5
MgO	1.1
K_2O	0.9
P_2O_5	0.7
SrO	0.3
BaO	0.3
CuO	0.3
MnO	0.3
MoO_3	0.2
Y_2O_3	0.1

2.2 吸着材の調製

本研究のフローチャートを Fig. 3 に示す。本研究では、重油灰に硫黄処理を施し熱分解処理を行い吸着材の作成を行った。比較としてアルカリ処理を施し熱分解処理を行った吸着材を作成し物性を比較した。

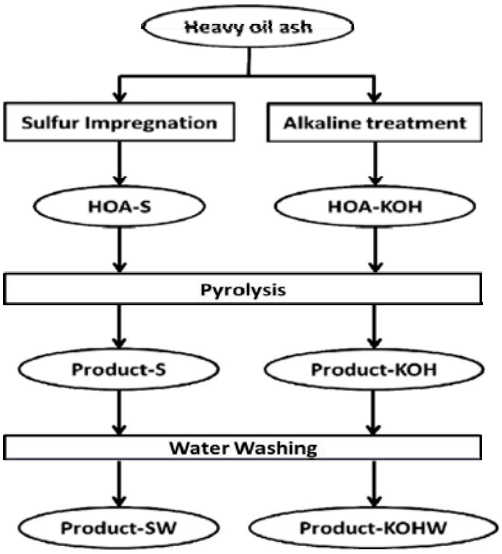


Fig. 3 Flow chart of our experiment.

2.2.1 硫黄処理 (Sulfur impregnation)

硫黄成分を添加するため、重油灰に対して K_2S 溶液の処理を行った。10 g の Oil ash を 1 mol/L に調整した K_2S 溶液 100 mL にいれ、マグネチックスターラーで 24 h 攪拌した。その後、吸引濾過し、80 ℃ の乾燥器

中で 24 h 乾燥することで硫黄添加した試料 OA-S を調製した。

2.2.2 アルカリ処理　(Alkaline treatment)

アルカリ処理を KOH 溶液を用いて行った。10 g の Oil ash を 2 mol/L に調整した KOH 溶液 100 mL にいれ、マグネチックスターラーで 24 h 攪拌した。その後、吸引濾過し、80 ℃ の乾燥器中で 24 h 乾燥することでアルカリ添加した試料 OA-KOH を調製した。

2.2.3 熱分解処理　(Pyrolysis)

熱分解処理は以下のように行った。硫黄処理後の OA-S とアルカリ処理後の OA-KOH に対して熱分解処理を行った。試料 1 g 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に置換した。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 ℃、保持時間を 1 h に設定した管状炉で熱分解処理を行った。熱分解処理後、室温まで自然放冷し、熱分解処理した試料 Product-S と Product-KOH を調製した。

2.2.4 水洗処理　(Water washing)

1 g の Product-S と Product-KOH を 350 mL の蒸留水に入れ、その後、攪拌し、吸引ろ過を行い、80 ℃ の乾燥器中で乾燥させ、最終試料の Product-SW と Product-KOHW を調製した。

2.3　重金属吸着能

2.3.1　Pb^{2+}に対する吸着実験

$Pb(NO_3)_2$ を用いて 10 mmol/L に調整した鉛水溶液を吸着実験用の重金属水溶液として作成した。試料 0.1 g と重金属水溶液 10 mL を 50 mL の遠沈管に加え、振盪器にて 24 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液中の重金属濃度を測定し、求めた重金属濃度から重金属除去率を算出した。除去率の計算式は以下に示す。

$R = (Mo - Me) / Mo \times 100$

R：重金属除去率（%）

Mo：重金属初期濃度（mg/L）

Me：吸着実験後の重金属濃度（mg/L）

また、実験前後の pH を pH メーターにて測定した。

2.3.2　Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}混合液に対する吸着の pH 依存性

$Zn(NO_3)_2$、 $Cu(NO_3)_2$、 $Pb(NO_3)_2$を用いて各金属イオン濃度を 1 mmol/L に調整した混合水溶液を吸着実験用の重金属混合水溶液として作成した。試料 0.1 g を pH を NaOH で調整した重金属混合水溶液 10 mL とともに 50 mL の遠沈管に加え、振盪器にて 24 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液中の重金属濃度を測定し、求めた重金属濃度から重金属除去率を算出した。また、実験前後の pH を pH メーターにて測定した。

3.　実験結果

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料(HOA-S)とアルカリ溶液で処理した試料(HOA-KOH)の XRD パターンを Fig. 4 に示す。両方の試料において重油灰に含まれていた$(NH_4)_2SO_4$ と $MgCl_2$ のピークは消失しており、HOA-S においては硫黄(S)のピークが HOA-KOH においては K_2SO_4のピークが確認された。このことから、K_2S 溶液による硫黄処理で重油灰に硫黄を含有できることがわかった。

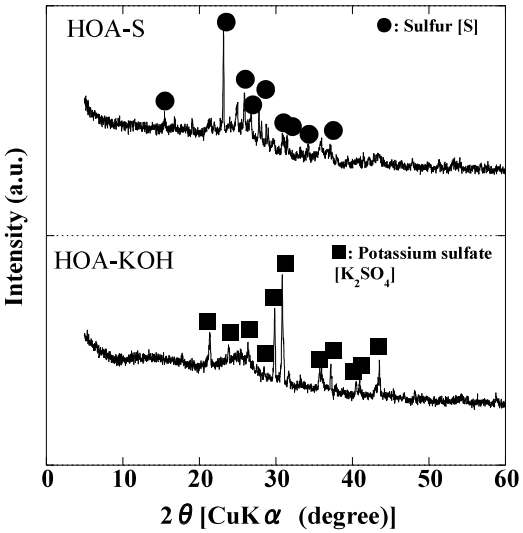


Fig. 5 XRD patterns of HOA-S and HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料(HOA-S)とアルカリ溶液で処理した試料(HOA-KOH)を 100 – 1000 ℃ で熱分解処理し得られた生成物の XRD パターンを Fig. 5 に示す。Fig. 4 で確認された硫黄や硫酸カリウムのピークは確認されず、目立ったピークは確認されなかった。このことより生成物は、主に非晶質の炭化物から構成されると考えられる。また、硫黄処理した重油灰を 1000 ℃ で熱分解した場合とアルカリ溶液で処理した重油灰を 700 ℃ 以上で熱分解処理した場合には、重油灰に多く含まれる重金属であるニッケルと鉄(Table 2)が還元され、金属ニッケル、金属鉄として確認されることがわかった。

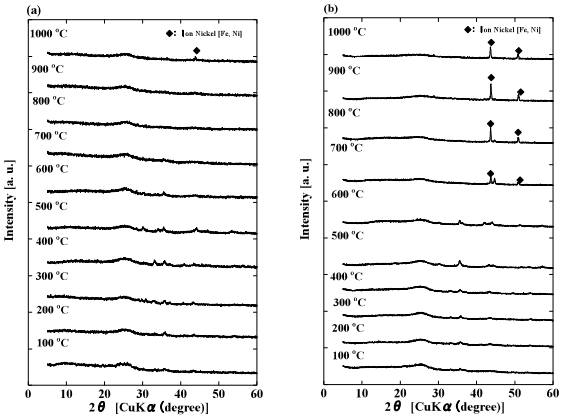


Fig. 5 XRD patterns of the final products from (a) HOA-S and (b) HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 – 1000 ℃ で熱分解処理し

得られた生成物の炭素・硫黄含有量を Fig. 6 に示す。炭素含有量は両試料とも同様の傾向を示し、熱分解前の 45－50 %に比べて 60－70 %と高い値を示した。このことから、硫黄処理やアルカリ処理を施した重油灰を熱分解することで良好な炭化物が得らることがわかった。硫黄含有量は硫黄処理した重油灰では熱分解前に約 10 %含まれ、100 ℃ の熱分解ではほぼ同様であるが、200 ℃で 5 %程に減少し 200 ℃以上の温度でも 4 – 7 %でほぼ同様であった。一方で、アルカリ処理した重油灰では熱分解前で 2 %程度と低く熱分解後も 1 - 4 %と硫黄処理した重油灰に比べて低かった。このことより、硫黄処理した重油灰を熱分解処理することで硫黄を多く含有する生成物が得られることがわかった。

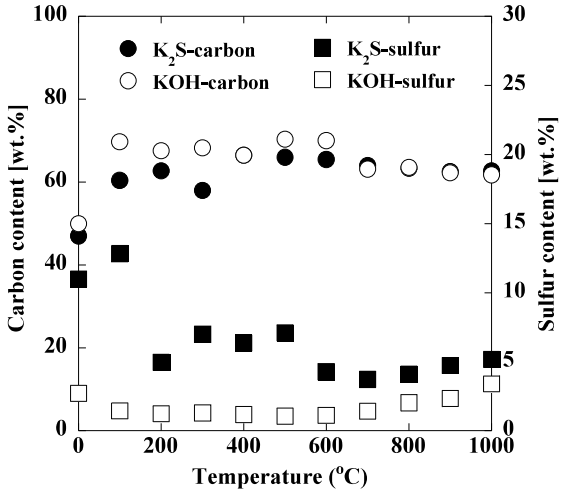


Fig. 6 Carbon and sulfur contents of the final products from HOA-S and HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 – 1000 ℃で熱分解処理し得られた生成物の鉛除去能を Fig. 7 に示す。硫黄処理した重油灰を熱分解処理した生成物の鉛除去能は、熱分解処理温度が 300 ℃まで上昇し(除去率: 100 %)、その後、600 ℃まで減少した。600 ℃以上の熱分解温度の生成物の鉛除去率は 30 - 40 %程度の除去率になった。一方で、アルカリ処理した重油灰からの生成物は、100 ℃の熱分解生成物の鉛除去率が 20 %程度と低く、さらに、熱分解温度が 600 ℃まで上昇するにつれて生成物の鉛除去率は減少した。また、600 ℃以上の熱分解温度の生成物の鉛除去率は 20 %程度の除去率になった。このことより、硫黄処理を施すことでアルカリ処理に比べて高い鉛除去能を持つ生成物が得られ、300 ℃の熱分解で最も高い除去能を持つ生成物が得られることがわかった。

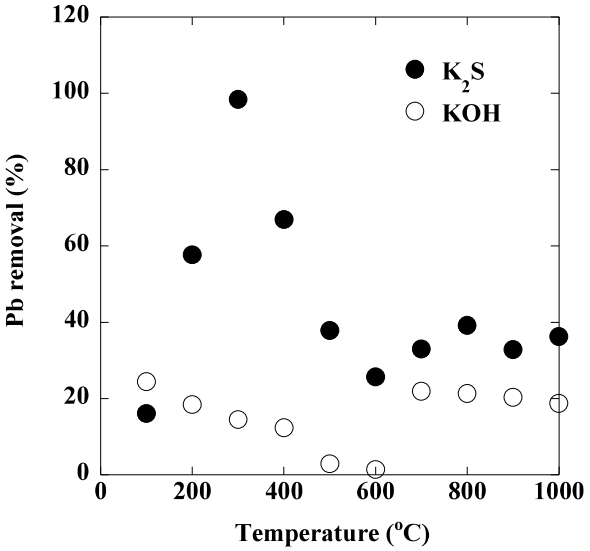


Fig. 7 Lead removal of the final products from HOA-S and HOA-KOH.

硫黄処理を行った重油灰に 300 ℃で熱分解を施した生成物を用いて Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}混合溶液における重金属除去能とその pH 依存性を調べた。結果を Fig. 9 に示す。混合溶液は pH 4 程度であるが生成物の添加により酸性になる傾向が見られた。生成物は、pH 3 – 6 の範囲では Pb^{2+}と Cu^{2+}に対して吸着能を示し、Zn^{2+}に対しては吸着能を示さなかった。3 種類の金属イオンの中では Pb^{2+}に対して最も吸着能を示しており、pH 3 – 4 では Pb^{2+}のみが除去され、pH の上昇とともに除去率も上昇した。一方で、Cu^{2+}では pH 3 – 4.5 付近では吸着能を示さないが、pH 4.5 以上で吸着能を示し除去率が増加する傾向が確認された。今回の pH 範囲では $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$であり、各種重金属イオンの吸着には pH 依存性が確認された。これにより、各種金属を分離吸着できる可能性が期待される。

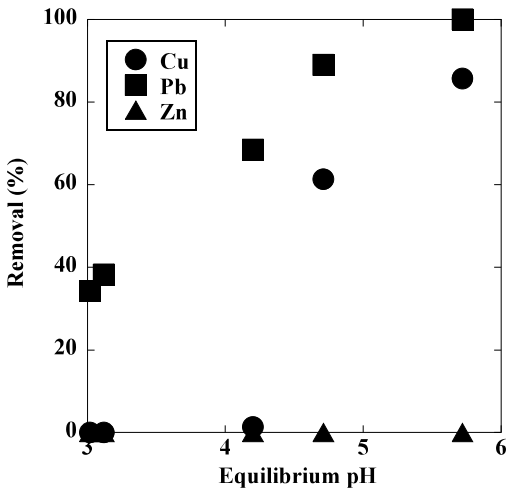


Fig. 8 Removal of the product prepared from HOA-S at 300 ℃ heating for Pb^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} in the mixed solution..

4. 結言

本研究では、廃棄物である重油灰を用いた廃水中の有価金属連続分離回収プロセスの構築を目指し、重油灰を原料とした高性能な重金属吸着剤の製造、製造した吸着剤の重金属吸着特性の評価を行った。その結果、硫化カリウム溶液に浸漬することで重油灰中に硫黄を含有させることができ、熱分解処理することで従来のアルカリ処理により得られた吸着材よりも鉛に対して高い重金属吸着能を持つ吸着材を作成することができた。300℃で熱分解処理した生成物が最も高い吸着能を示し、鉛に対して高い選択性を示した。Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}に対してはpH 3－6の範囲で$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$の順に吸着能を示し、各種金属イオンに対する吸着能のpH依存性が確認された。

チアカリックス[8]アレーンオクタスルホン酸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
・近藤良彦・濱田文男
(第４研究グループ)
sugiyama@med.akita-u.ac.jp

概要：チアカリックスアレーン誘導体がもつ生物活性の探索過程において、これまでにチアカリックス[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てきた。構造活性相関研究の展開から今回新たに、チアカリックス[8]アレーンオクタスルホン酸も細胞周期を G2/M 期に停止し、増殖を抑制することを見出した。

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。特定の重合度のチアカリックス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。

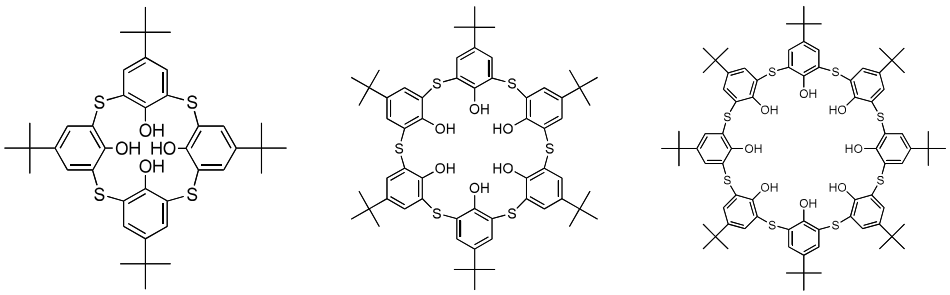


図１　*tert*-ブチルチアカリックス[n]アレーン
左から、n=4、6、8

我々はチアカリックスアレーン誘導体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（TC4ATS、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、さら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（TC6AHS、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。構造活性相関の展開を行なったところ、TC6AHS のスルホ基の存在が活性発現に必須であること、また重合度が低い TC4ATS では活性が確認されないことがわかった。今回、重合度が高いチアカリックス[8]アレーンオクタスルホン酸（TC8AOS、図 2）を合成し、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。

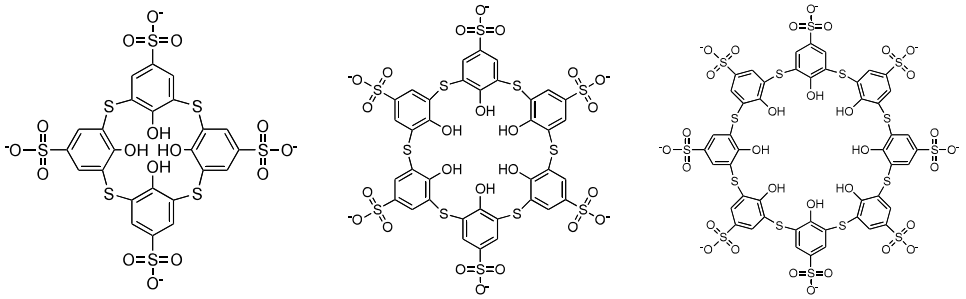


図２　チアカリックスアレーンスルホン酸
左から、TC4ATS、TC6AHS、TC8AOS

2.　方法と結果

TC8AOS の合成

図 3 に示す方法で TC8AOS を合成した。

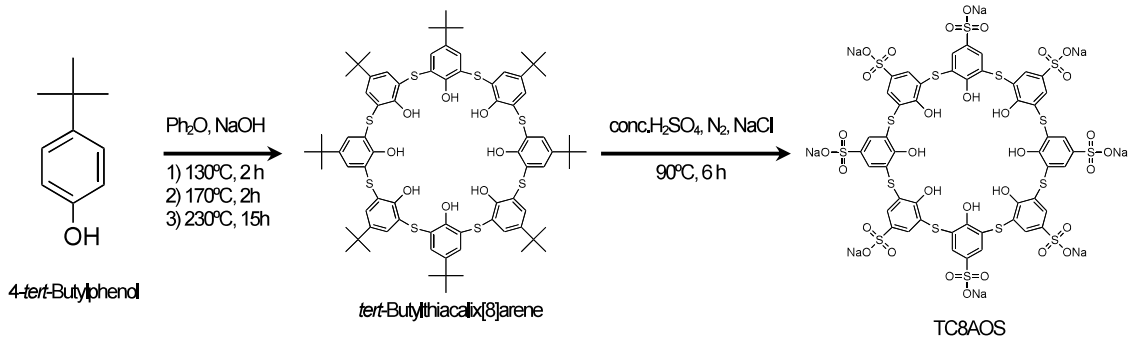


図 3　TC8AOS の合成

細胞周期の進行に対する TC8AOS の影響

［方 法］

96 穴プレートに 1 x 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（TC6AHS または TC8AOS）を添加し、37℃、CO_2 インキュベーター内で培養した。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 1 時間反応した。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った。

［結 果］

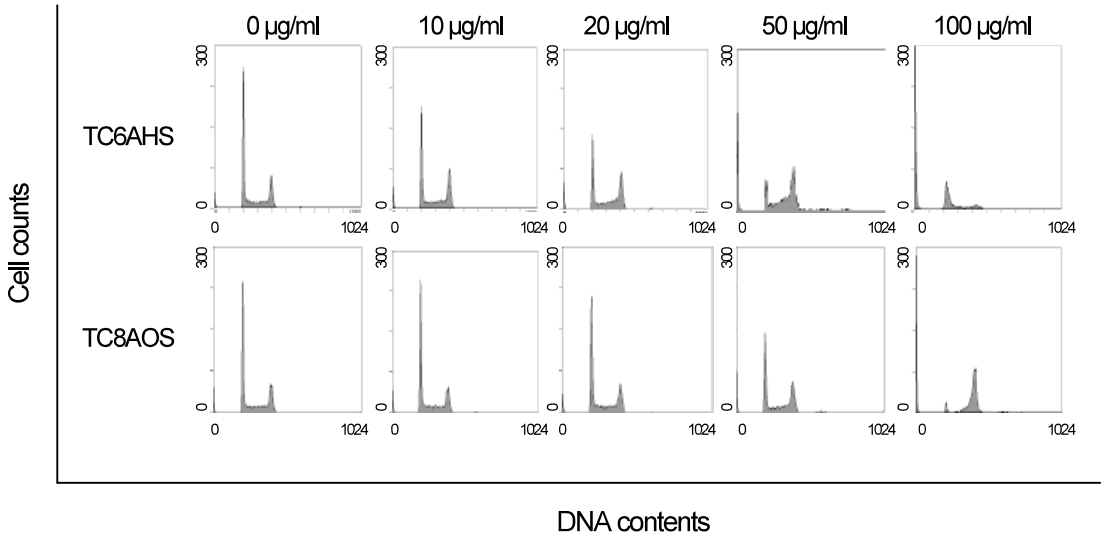


図４　Jurkat 細胞の細胞周期の進行に対する TC6AHS および TC8AOS の影響

TC6AHS は Jurkat 細胞の細胞周期の進行を 50 μg/ml（37 μM）の濃度で G2/M 期に停止したのに対し、TC8AOS は 100 μg/ml（55 μM）の濃度で G2/M 期停止を誘導した。以上の結果と以前の TC4ATS の活性が確認されなかった結果から、チアカリックスアレーン誘導体の細胞周期停止作用には至適重合度が存在することが考えられる。

<u>TC8AOS による細胞増殖抑制効果</u>

［方 法］

96 穴プレートに 2 x 10^4 cells の Jurkat 細胞および被検試料（TC4ATS、TC6AHS または TC8AOS）を添加し、37℃、CO_2インキュベーター内で培養した。48 時間後、終濃度が 500 μg/ml となるよう MTT を添加し、4 時間さらに反応した。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、室温で一晩撹拌した。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した。

［結 果］

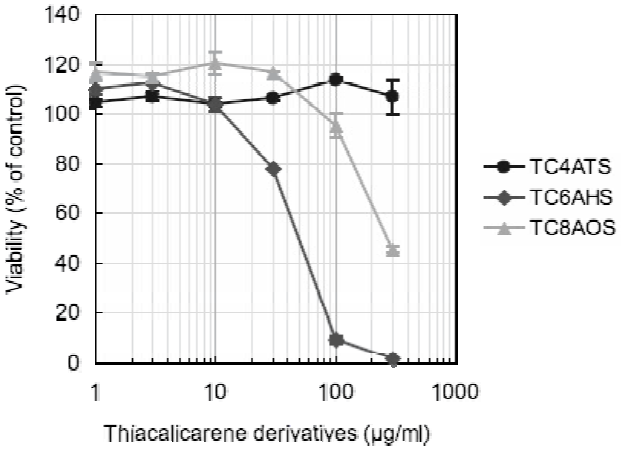


図４　Jurkat 細胞の増殖に対する TC4ATS、TC6AHS および TC8AOS の影響

TC4ATS および TC6AHS の 50%阻害濃度（IC_{50}）はそれぞれ >300 μg/ml（>331 μM）と 49 μg/ml（36 μM）だったのに対し、TC8AOS は 270 μg/ml（149 μM）の IC_{50} 値を示した。この細胞増殖抑制活性の強度（TC6AHS > TC8AOS > TC4ATS）は細胞周期停止誘導活性と相関を示した。

3. 今後の展開

- チアカリックスアレーンスルホン酸の細胞周期誘導活性における至適重合度を調べる。
- TC6AHS の官能基である-OH 基、$-SO_3-$基、または架橋部-S-の置換による効果を調べる。
- マウス異種移植モデルを用いて TC6AHS の抗腫瘍効果を *in vivo* で調べる。
- TC6AHS による細胞周期停止誘導の作用機序を調べる。

Mineralogical and geochemical characteristics of Precambrian Au-bearing Boliden massive sulfide deposit, Skellefte district, Sweden

Zhang Jiandong*, Daizo Ishiyama*

(*The fourth research group of VBL)

csuzjd@sina.com

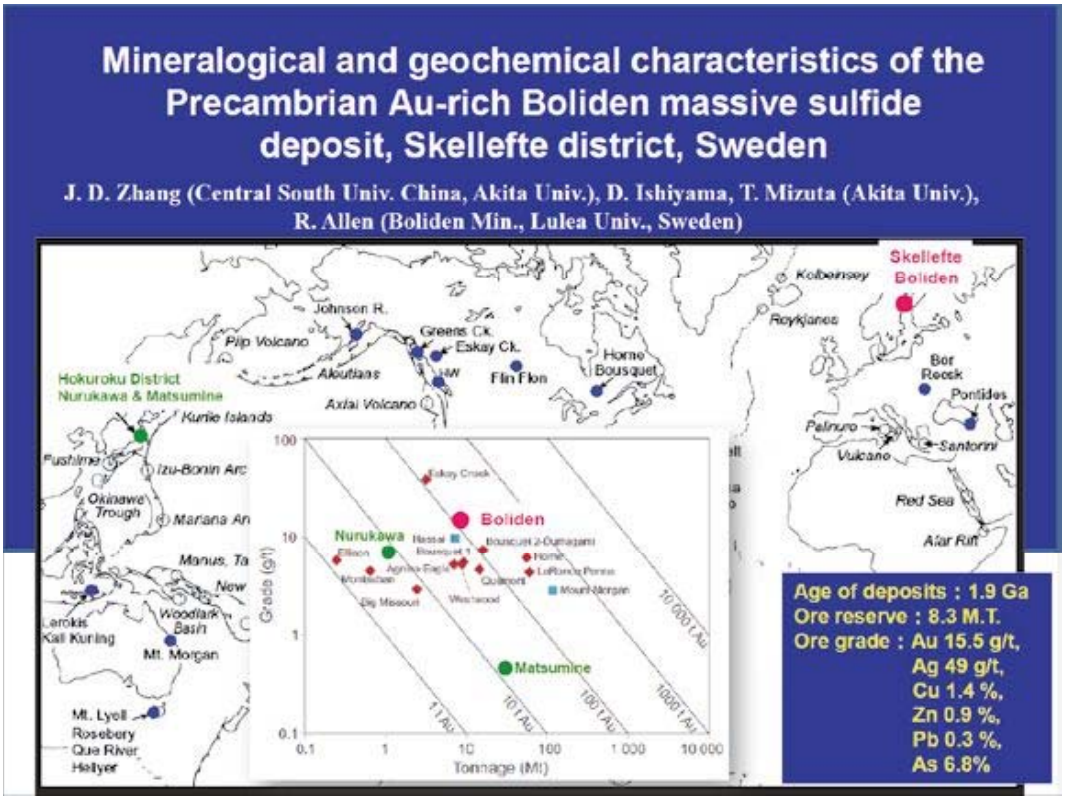
Ishiyama@galena.mine.akita-u.ac.jp

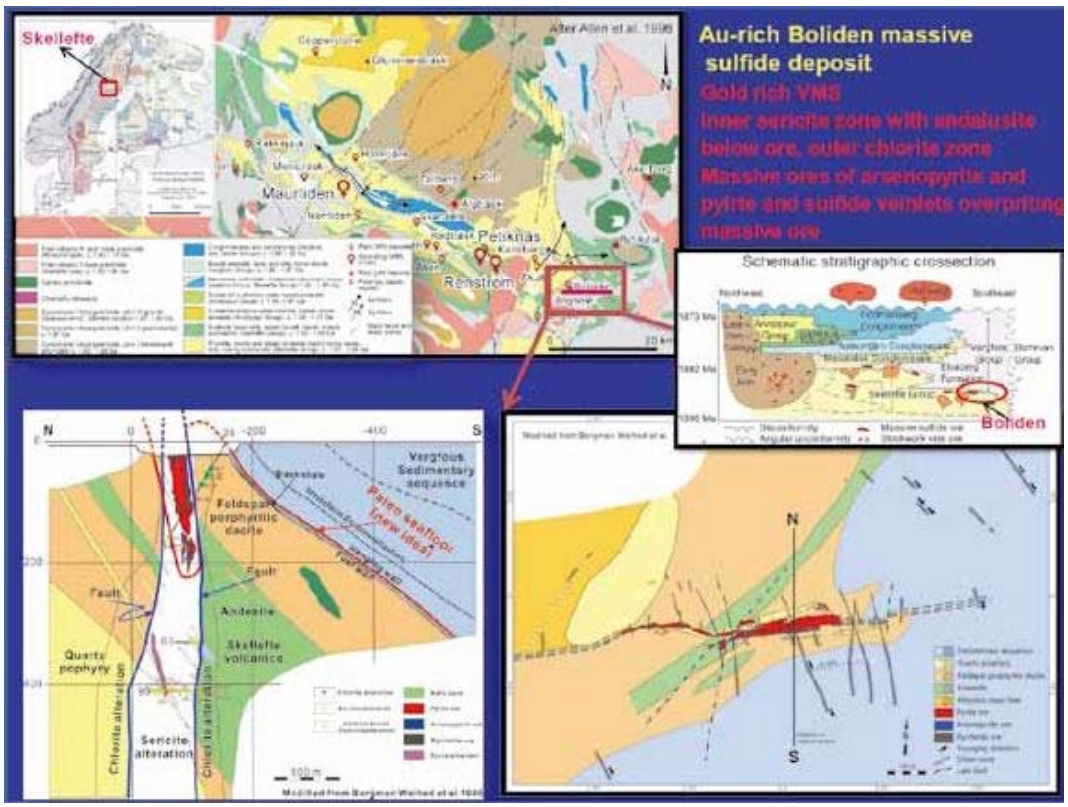
Abstract: The Au-bearing Boliden massive sulfide deposit occurring in the Skellefte district of northern Sweden is formed in a volcanic arc setting at 1.89-1.85 Ga. The deposit is well known for high gold grades (average 15 ppm) with 128 t of Au, 411 t of Ag, 566,000 t of As and 118,000 t of Cu. The sequence of mineralization can be divided into two stages: early Au-bearing massive ores consisting of a larger amount of pyrite with lesser arsenopyrite and minor pyrrhotite and late Pb-Sb-Bi-Cu-Zn vein-type ores with a complex assemblage (chalcopyrite, pyrrhotite, sphalerite, kobellite, tetrahedrite, bournonite, gudmundite laitakarite and quartz). The gold can be separated into visible gold and invisible gold in arsenopyrite. The gold content in strongly brecciated and fine grained arsenopyrite ranges from 2300 to 9400 ppm with an average of 4700 ppm. The $\delta^{18}O$ values of the wall rock of chlorite and sericite zones range from 7.9 ‰ to 10.2 ‰ and 6.4 ‰ to 9.8 ‰, respectively. The $\delta^{18}O$ value of quartz in andalusite-kaolinite zone is 6.4 ‰. The $\delta^{18}O$ value of quartz in chalcopyrite-bearing quartz vein cutting the massive pyrite ores is 9.5 ‰. Given that the formation temperature of quartz in andalusite-kaolinite zone and chalcopyrite-bearing vein is 300°C, the $\delta^{18}O$ of fluid of forming quartz of andalusite-kaolinite zone and chalcopyrite-bearing quartz vein is estimated to be -0.5 and 2.6 ‰, respectively. Those facts indicate that the hydrothermal fluid forming initial alteration zone of andalusite-kaolinite zone as precursor and chalcopyrite-bearing vein is thought to be seawater origin.

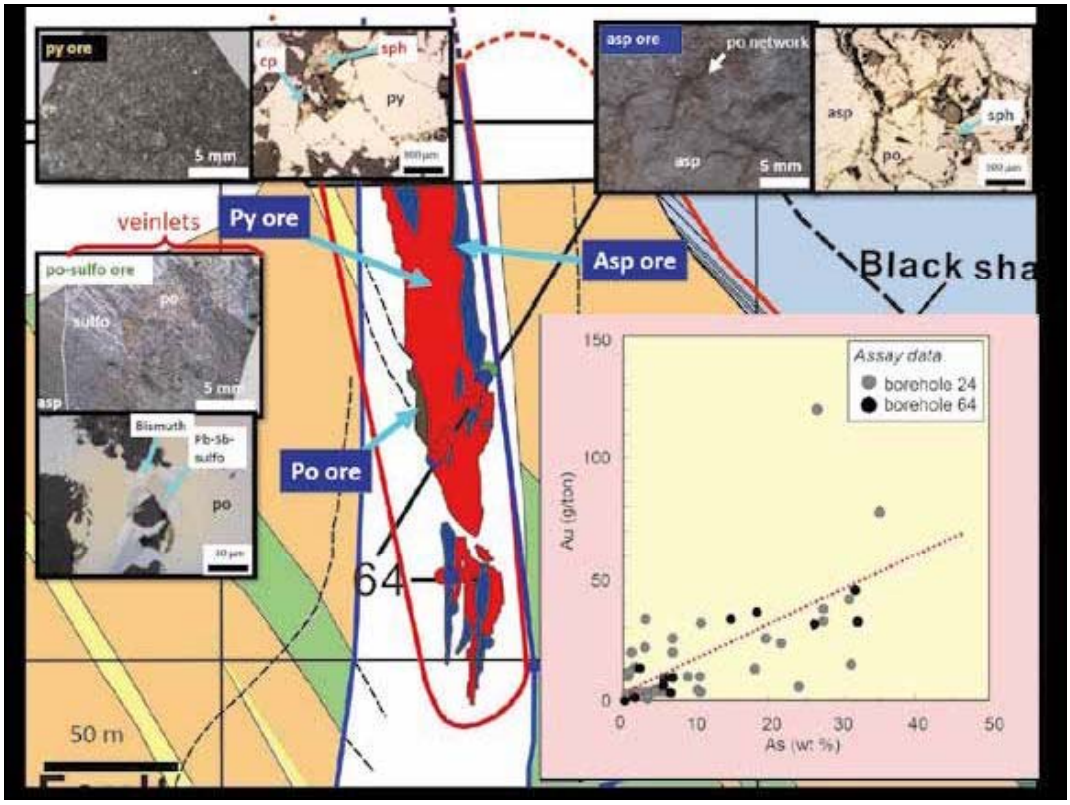
Key words: Au-bearing arsenopyrite, Mineralization, Seawater, Boliden deposit

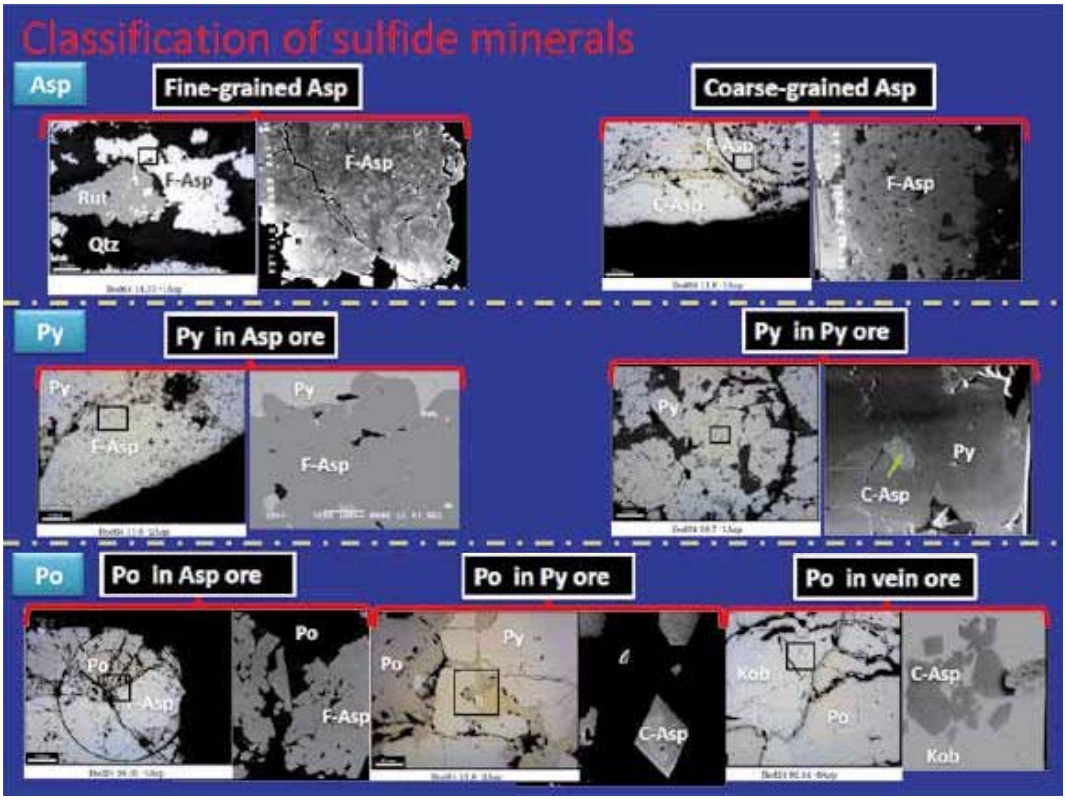
Practicability:

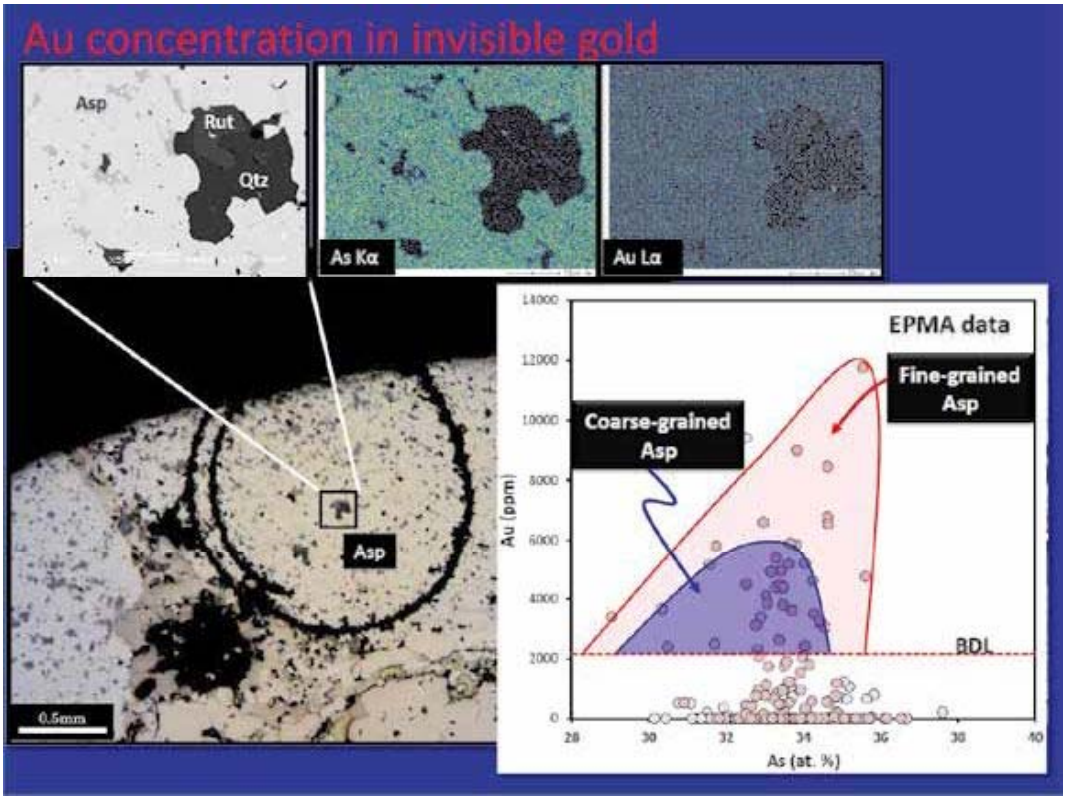
The practicability of this research are (1) to provide some new ideas for the principal geologic characteristics that could be key in understanding how and why this deposit formed and (2) new policies for mineral exploration on precious and rare-bearing ore deposits.

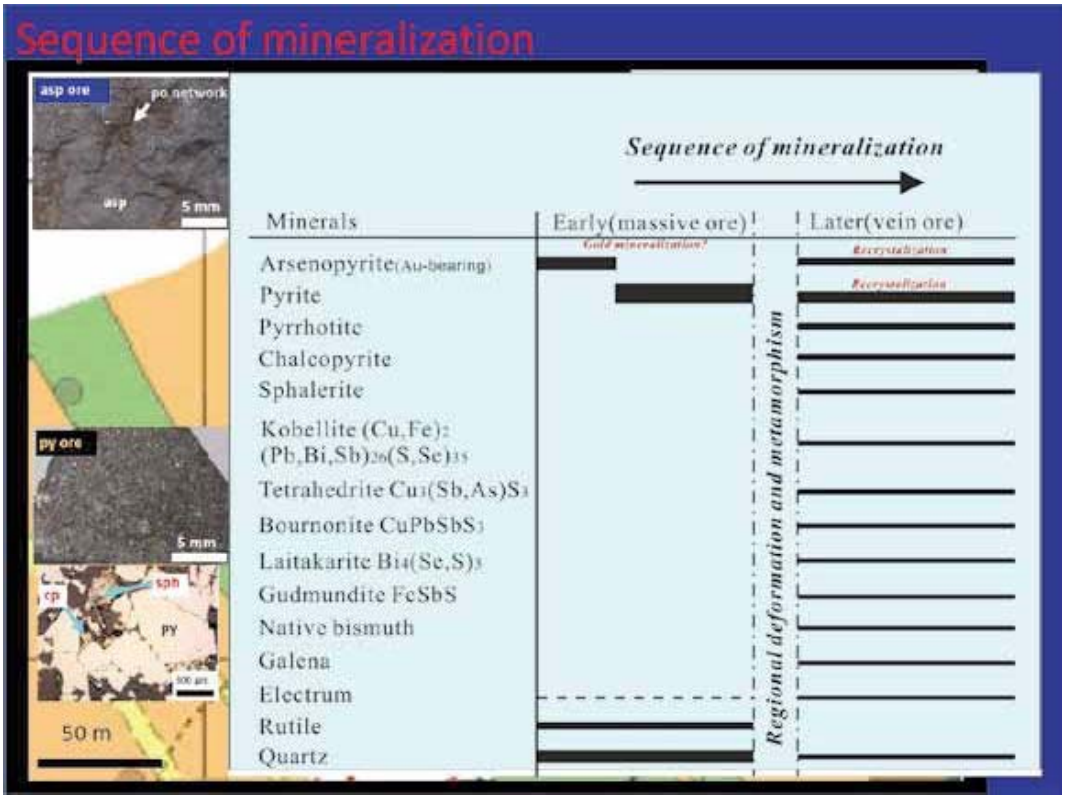

Mineralogical and geochemical characteristics of the Precambrian Au-rich Boliden massive sulfide deposit, Skellefte district, Sweden
J. D. Zhang (Central South Univ. China, Akita Univ.), D. Ishiyama, T. Mizuta (Akita Univ.), R. Allen (Boliden Min., Lulea Univ., Sweden)
Skellefte
Boliden
Kolbeinsey
Reykjanes
Johnson R.
Pilip Volcano
Greens Ck.
Eskay Ck.
Aleutians
Flin Flon
Horne
Bousquet
Bor
Rocek
Pontides
Hokuroku District
Nurukawa & Matsumine
Kurile Islands
Axial Volcano
Pelinuro
Santorini
Vulcano
Izu-Bonin Arc
Okinawa Trough
Mariana Arc
Red Sea
Afar Rift
Manus. Ta
New
Woodlark Basin
Larokis
Kali Kuning
Mt. Morgan
Mt. Lyell
Rosebery
Que River
Hellyer
Grade (g/t)
Tonnage (Mt)
Nurukawa
Boliden
Matsumine
Age of deposits : 1.9 Ga
Ore reserve : 8.3 M.T.
Ore grade : Au 15.5 g/t,
Ag 49 g/t,
Cu 1.4 %,
Zn 0.9 %,
Pb 0.3 %,
As 6.8%

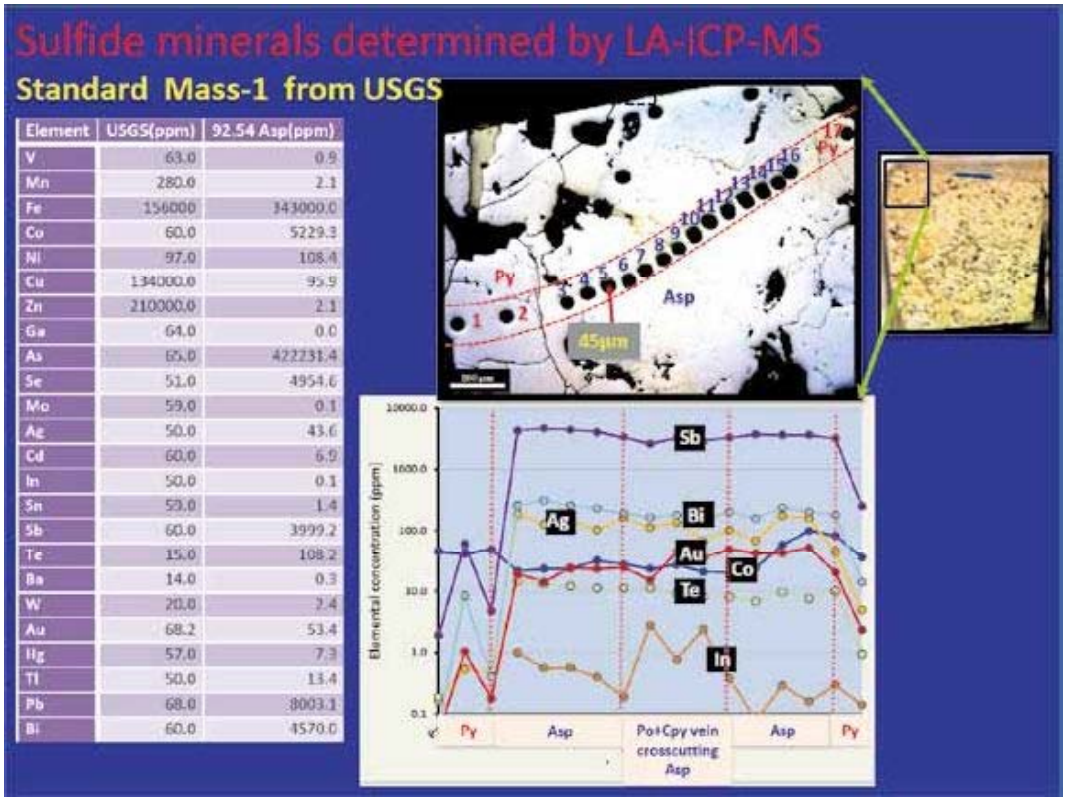

Skellefte
After Allen et al. 1996
Maurliden
Petikträsk
Renström
Au-rich Boliden massive sulfide deposit
Gold rich VMS
Inner sericite zone with andalusite below ore, outer chlorite zone
Massive ores of arsenopyrite and pyrite and sulfide veinlets overprinting massive ore
Schematic stratigraphic crossection
Boliden
Vergtous Sedimentary sequence
Feldspar porphyritic dacite
Paleo seafloor (new idea)
Fault
Andesite
Skellefte volcanics
Quartz porphyry
Chlorite alteration
Sericite alteration
Chlorite alteration
Modified from Bergman Weihed et al. 1996


py ore
cp
sph
py
5 mm
asp ore
po network
asp
5 mm
asp
sph
po
veinlets
Py ore
Asp ore
Black sha
po-sulfo ore
po
sulfo
5 mm
asp
Bismuth
Pb-Sb-sulfo
po
Po ore
64
50 m
Assay data
borehole 24
borehole 64
Au (g/ton)
As (wt %)
0
50
100
150
0
10
20
30
40
50

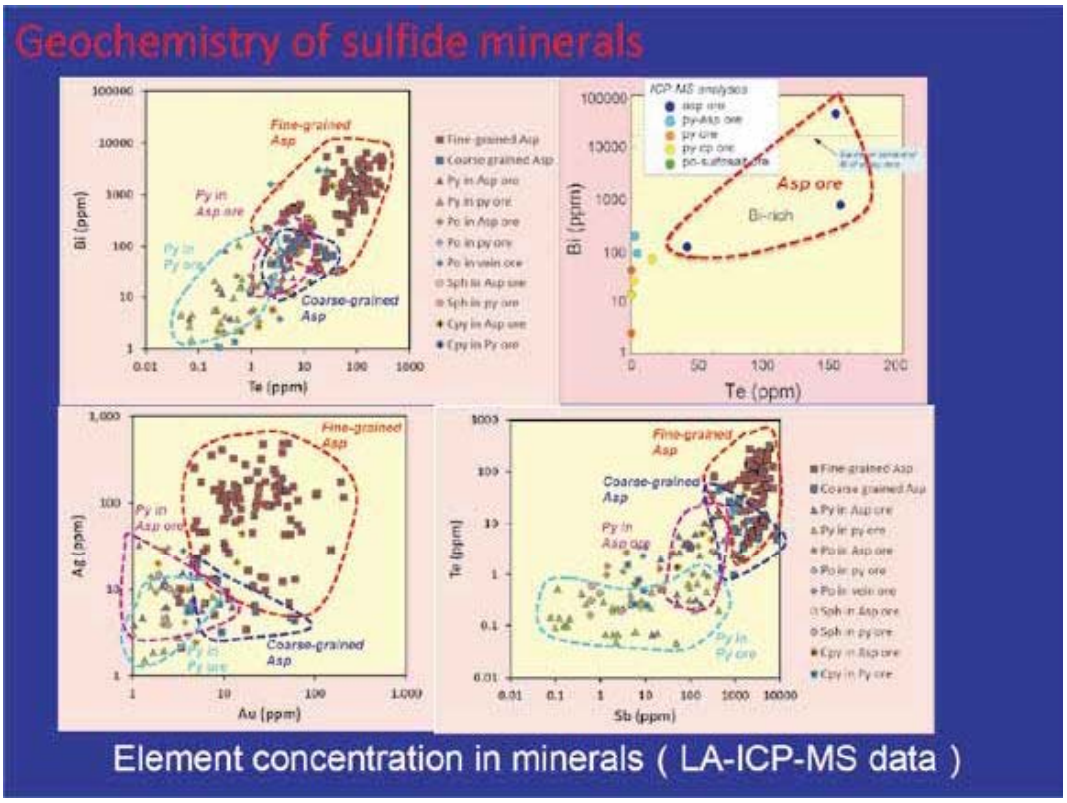

Classification of sulfide minerals
Asp
Fine-grained Asp
Coarse-grained Asp
F-Asp
Rut
Qtz
F-Asp
F-Asp
C-Asp
F-Asp
Py
Py in Asp ore
Py in Py ore
Py
F-Asp
Py
F-Asp
Py
Py
C-Asp
Po
Po in Asp ore
Po in Py ore
Po in vein ore
Po
F-Asp
Po
F-Asp
Py
Po
C-Asp
Kob
Po
C-Asp
Kob

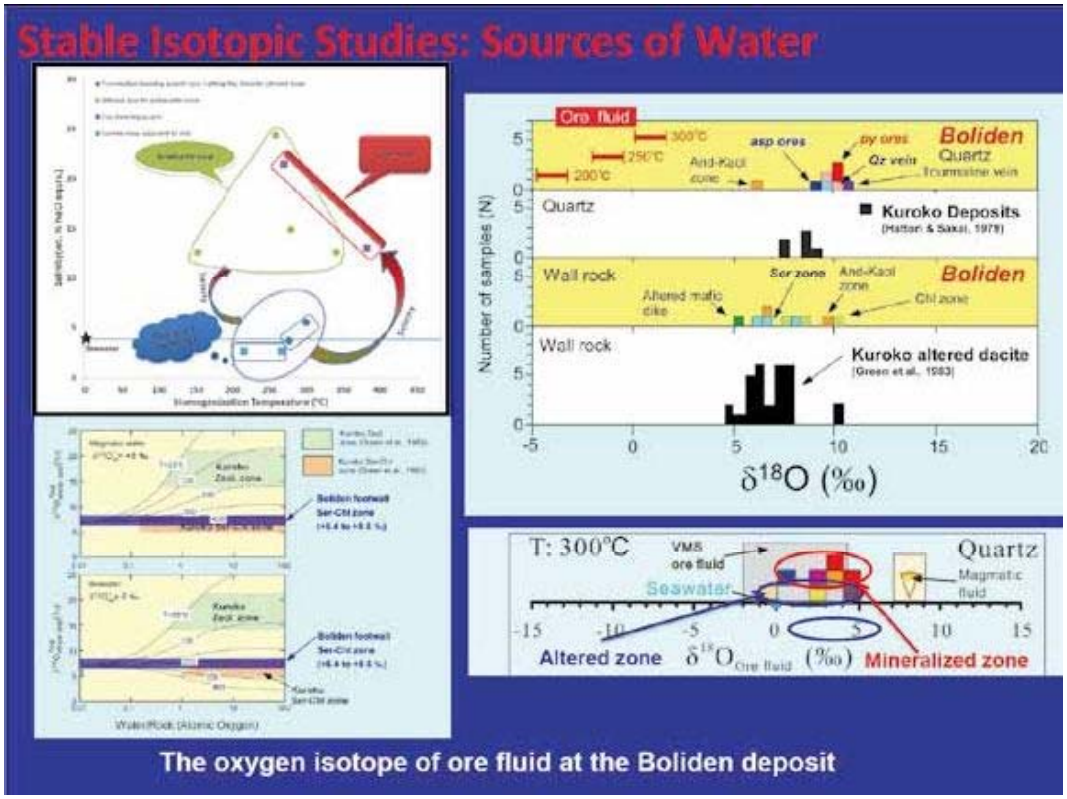

Au concentration in invisible gold
Asp
Rut
Qtz
As Kα
Au Lα
Asp
0.5mm
EPMA data
Fine-grained Asp
Coarse-grained Asp
BDL
Au (ppm)
As (at. %)


Sequence of mineralization
asp ore
po network
asp
5 mm
py ore
5 mm
cp
sph
py
50 m
Sequence of mineralization
Minerals
Early(massive ore)
Later(vein ore)
Arsenopyrite(Au-bearing)
Pyrite
Pyrrhotite
Chalcopyrite
Sphalerite
Kobellite (Cu,Fe)2(Pb,Bi,Sb)26(S,Se)35
Tetrahedrite Cu3(Sb,As)S3
Bournonite CuPbSbS3
Laitakarite Bi4(Se,S)3
Gudmundite FeSbS
Native bismuth
Galena
Electrum
Rutile
Quartz
Regional deformation and metamorphism



Element	USGS(ppm)	92.54 Asp(ppm)
V	63.0	0.9
Mn	280.0	2.1
Fe	156000	343000.0
Co	60.0	5229.3
Ni	97.0	108.4
Cu	134000.0	95.9
Zn	210000.0	2.1
Ga	64.0	0.0
As	65.0	422231.4
Se	51.0	4954.6
Mo	59.0	0.1
Ag	50.0	43.6
Cd	60.0	6.9
In	50.0	0.1
Sn	53.0	1.4
Sb	60.0	3999.2
Te	15.0	108.2
Ba	14.0	0.3
W	20.0	2.4
Au	68.2	53.4
Hg	57.0	7.3
Tl	50.0	13.4
Pb	68.0	8003.1
Bi	60.0	4570.0





Conclusions

1. Mineralization of Boliden deposit

   Early stage: Au-As mineralization

   Late stage: Bi, Sb, Te, Se, In and base metal mineralization

2. Occurrence of gold

   Invisible gold occurred in fine-grained Asp

   Visible gold occurred along late veins

3. Origin of hydrothermal fluids

   Seawater estimated by fluid inclusions and oxygen isotopes

Nd-Fe-B 基合金の組織と熱処理変化

手 塚 正 太 ， 佐 藤 勝 彦 ， 齋 藤 嘉 一

(大学院工学資源学研究科材料工学専攻
博士前期課程 1 年)

Email: ksaito@ipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究の目的は、実用 Nd-Fe-B 焼結磁石の粒界領域で生じている共晶組織の実態を解明し、高い保持力を持ち Dy 使用量を抑えた革新的 Nd-Fe-B 磁石を開発することである。一般の同系合金は、冷却過程で三元共晶組成の液相を経て $Nd_2Fe_{14}B$ 磁性結晶相と Nd リッチ相、B リッチ相に相分離する。しかし、実用焼結磁石では、性能を上げるために極限までに粒界領域の割合が減らされているため、三元共晶組織の実態は明らかとなっておらず、更なる保持力増強を図るうえでの課題とされてきた。そこで、粒界層の体積率が極限にまで低減化された実用材そのものを扱う代わりに、同系三元共晶合金もしくはその周辺合金に注目し、その組織と熱処理変化を走査型電子顕微鏡を駆使して調査した。

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：

本研究は、Nd-Fe-B 焼結磁石に関連して、三元共晶組織（$Nd_2Fe_{14}B$ 磁性結晶相と Nd リッチ相、B リッチ相）の形成が見込まれる組成合金を試作し調査することによって、実際の焼結磁石材におけるナノスケールの粒界領域で生じている組織の本質を推測し、この情報を基に保持力強化および Dy の使用量低減に必要な合金組成や熱処理過程の最適化を図ろうとするものである。Nd-Fe-B 磁石はその高い性能から、HEV、EV の駆動／発電用モータのほか、各種の高効率モータとして広く利用されている。特にハイブリッド自動車や電気自動車など東北の企業が強みとしている次世代自動車産業技術には欠かせない材料として活用されている。近年脱レアメタルや省資源化の波に合わせ、Nd-Fe-B 磁石の小型化および保持力の強化が問題となっている。本技術を確立することで、同材料の保持力増強と、Dy の低減化が可能となり、自動車産業に力を入れている被災地一円の企業から新しい Nd-Fe-B 磁石の性能向上が提言できる技術を確保することができる。

１．緒　言

Nd-Fe-B 系焼結磁石では、その製造過程において最終的に最も低い温度で凝固する三元共晶組織 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁性結晶粒子を取り巻く粒界領域に存在し、それが磁気特性の性能を決定していることは間違いないものと考えられる。ところが、実用焼結材の組成は三元共晶組成とは大きく異なり、性能を上げるためにあえて極限までに粒界層の割合が低減化された結果、共晶組織の実態を調べることは困難を極めてきた。こうして、保磁力特性を左右するとされる粒界層、特に Nd リッチ相の組織および熱処理変化の詳細については、長年にわたる調査にも関わらず、不明な点が多い。従来の解釈によれば、$Nd_2Fe_{14}B$ 磁性主相を取り巻く粒界層とは Nd リッチから成る単相組織と考えられてきた。ところが、最近の申請者等の研究成果によれば、実際には Fe を多量に含むもの（(Nd,Fe)リッチ相）とほとんど含まないもの（Nd リッチ相）の 2 相が存在すること、さらにこの事実を受けて当該領域の組織が従来の予想よりもはるかに複雑で，熱処理の違いによって多様な変化を示すことが明らかになり，このことが保持力特性に対して大きな影響因子になっ

ていることが示唆された（図２参照）。そこで、本研究では、電子顕微鏡法を駆使して実用Nd-Fe-B系焼結磁石の粒界層に生じている微細組織の実態の検証を試みた。

２．実験方法

⑴ 試料の製造と熱処理

表１に、本実験で使用する試験合金の例を示す。共晶組成に近い三元合金もしくはCuを加えた四元合金として佐川氏、杉本氏らが指摘した$Nd_{72}Fe_{26.1}B_{1.9}$（Alloy-A），$Nd_{72}Fe_{22.4}Cu_{3.7}B_{1.9}$（Alloy-B）をアーク溶解炉を用いて試作するとともに、磁性相の体積率を増やす目的でそれらに$Nd_2Fe_{14}B$磁性結晶を重量比１：1、２：１などで混合溶解して得た合金（例えばAlloy-C，D）を準備する。そのほか、三元共晶合金のNd組成の一部をDyで置き換えた合金（例えば$Nd_{62}Dy_{10}Fe_{26.1}B_{1.9}$合金）も調査対象に含めた。なお、CuやDyは保持力特性の改善のための'ビタミン剤'として知られる添加元素である。一方，熱処理方法としては、共晶温度が700℃前後にある事実を考慮し、その上下の温度領域において以下の４種類の熱処理を設定した。

①800℃から急冷
②急冷後に600℃で１時間の熱処理
③800℃から炉冷
④炉冷後に600℃で１時間の熱処理

表１本実験で使用する試験合金A～D（例）

Alloy symbol	組　成(at%)	付　記
A	$Nd_{72}Fe_{26.1}B_{1.9}$	三元共晶合金
B	$Nd_{72}Fe_{22.4}Cu_{3.7}B_{1.9}$	Cu添加共晶合金
C	$Nd_{32.8}Fe_{62.7}B_{4.5}$	合金Aと磁性結晶$Nd_2Fe_{14}B$を重量比1:1で混合溶解して得た合金
D	$Nd_{32.8}Fe_{61.4}Cu_{1.3}B_{4.5}$	合金Bと磁性結晶$Nd_2Fe_{14}B$を重量比1:1で混合溶解して得た合金

⑵ 走査型電子顕微鏡による組織評価

(1)で得られた合金～7種×熱処理4種から成る合計～28種類の試料に対して、走査型電子顕微鏡とEPMA分析システム（秋田大現有設備）を利用して評価した。

３．実験結果と考察

従来の解釈によれば、$Nd_2Fe_{14}B$磁性主相を取り巻く粒界層とはNdリッチから成る単相組織と考えられてきた。ところが、今回の研究成果によれば、実際にはFeを多量に含むもの（(Nd,Fe)リッチ相）とほとんど含まないもの（Ndリッチ相）の２相が存在すること、さらにこの事実を受けて当該領域の組織が従来の予想よりもはるかに複雑で，熱処理の違いによって多様な変化を示すことが明らかになり，このことが保持力特性に対して大きな影響因子になっていることが示唆された（図２，４参照）。

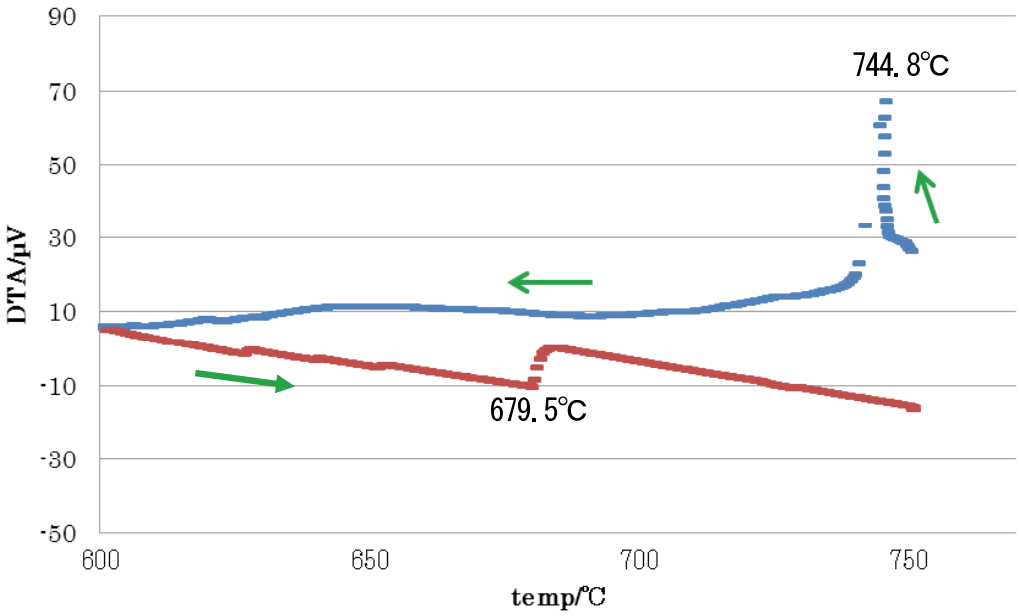


図１. $Nd_{72}Fe_{26.1}B_{1.9}$合金の示差熱分析(DTA)結果

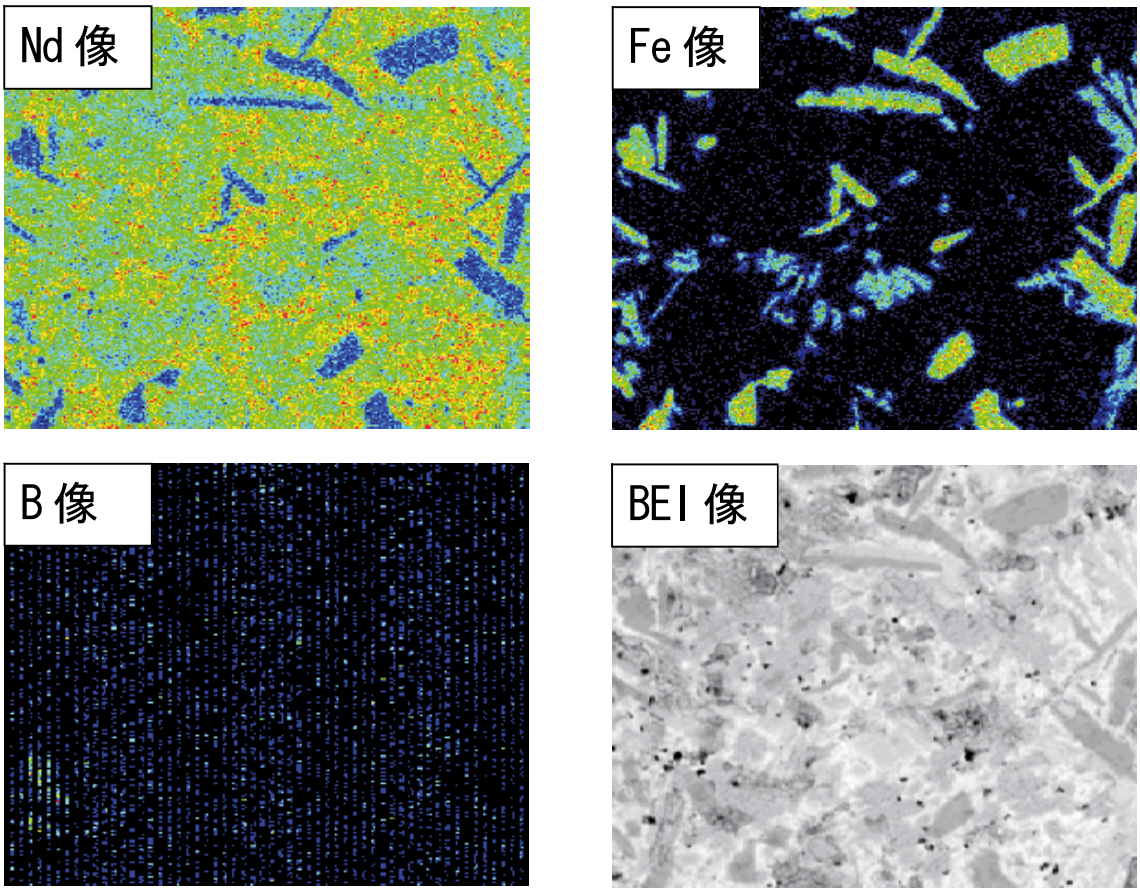


図２. $Nd_{72}Fe_{26.1}B_{1.9}$合金（750℃/1h→炉冷→600℃/1week）の元素マッピング分析

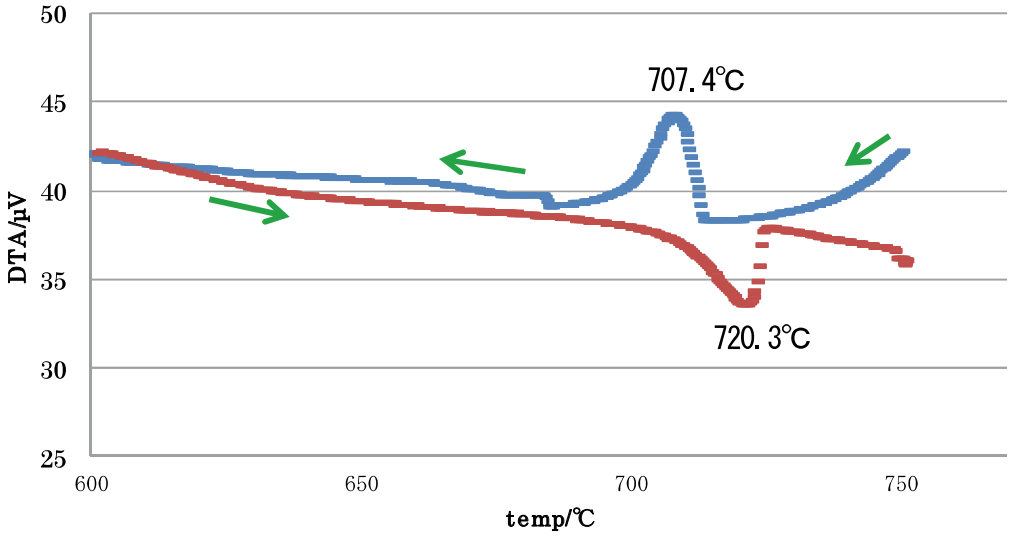


図３．$Nd_{72}Fe_{22.4}Cu_{3.7}B_{1.9}$合金の示差熱分析(DTA)結果

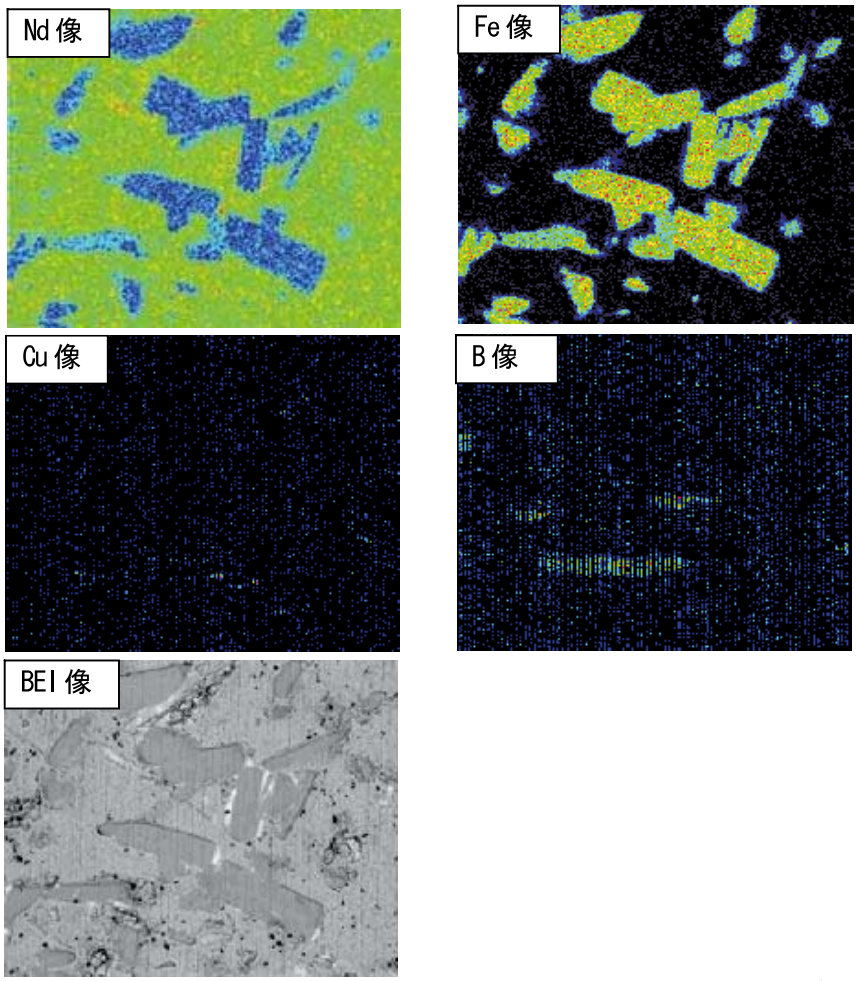


図４．$Nd_{72}Fe_{22.4}Cu_{3.7}B_{1.9}$合金（750℃/1h→炉冷→600℃/1week）の元素マッピング分析

太陽光発電の導入拡大に伴う太陽電池原料用 高純度シリカ精製技術の開発と供給リスク評価

別 所 昌 彦 ・ 安 達 毅

(第１研究グループ)

bessho@gipc.akita-u.ac.jp

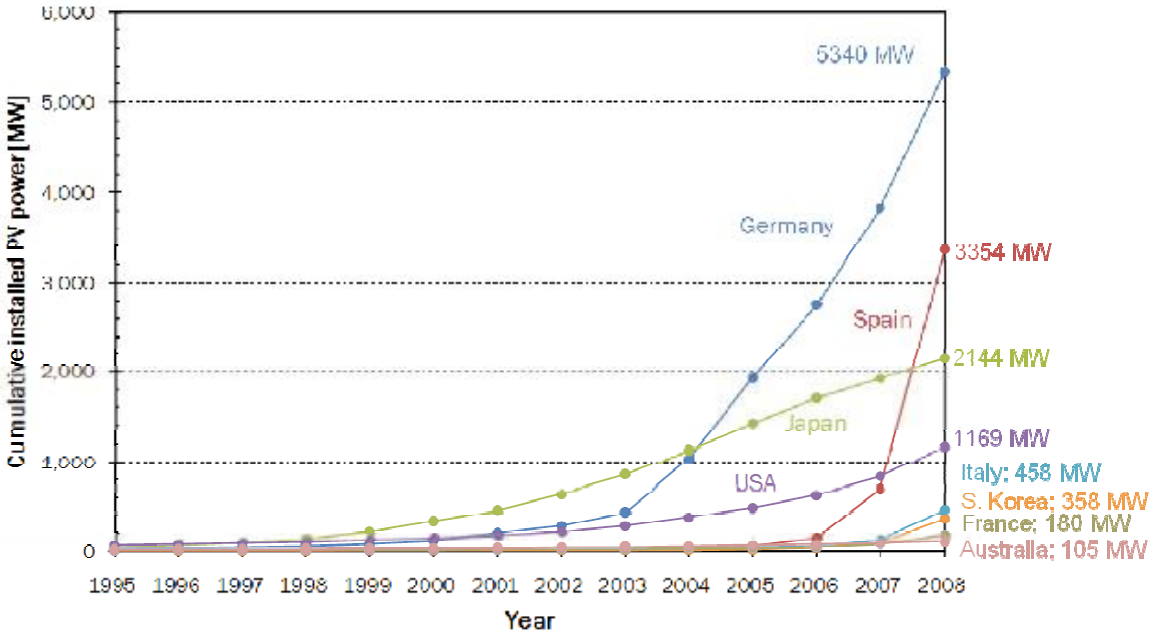
概要：今後導入が加速すると考えられている太陽光発電の主流デバイスであるシリコン系太陽電池について、原料となる金属シリコン及び高純度シリカ資源についての現状と、原料の安定供給に関して自然界に多量に存在する低品位シリカ資源を対象とした太陽電池用シリコン原料に適する高純度シリカ精製技術開発の可能性について検討した。近年、金属シリコンの生産量の割合の 70%近くを中国が占め、ここ 15 年で 3 倍近くに増加した。この金属シリコンの原料となり得る高純度シリカ原料として、地熱水中に溶存するシリカに着目し、天然有機高分子を凝集剤として用いる事によりシリカ沈殿を発生させ、分離回収できる可能性が示唆された。

キーワード：太陽光発電，シリカ，シリコン，安定供給

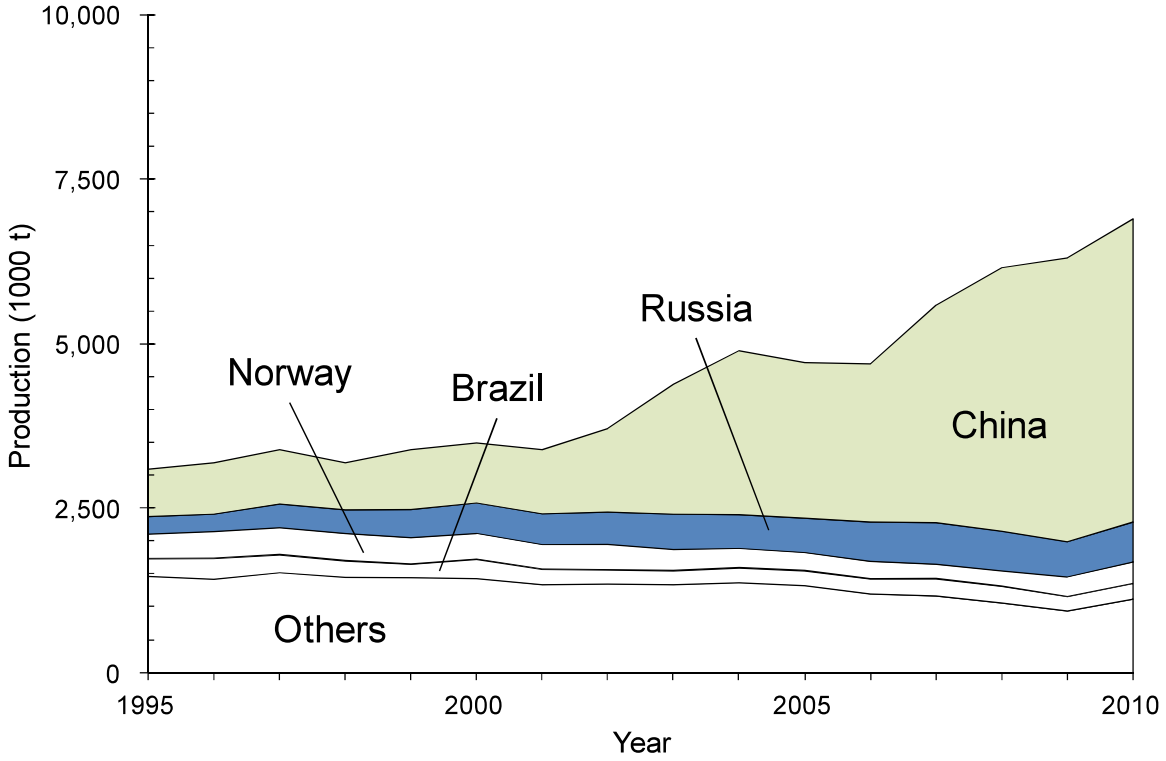
専門分野：

資源経済学・資源精製工学・リサイクル

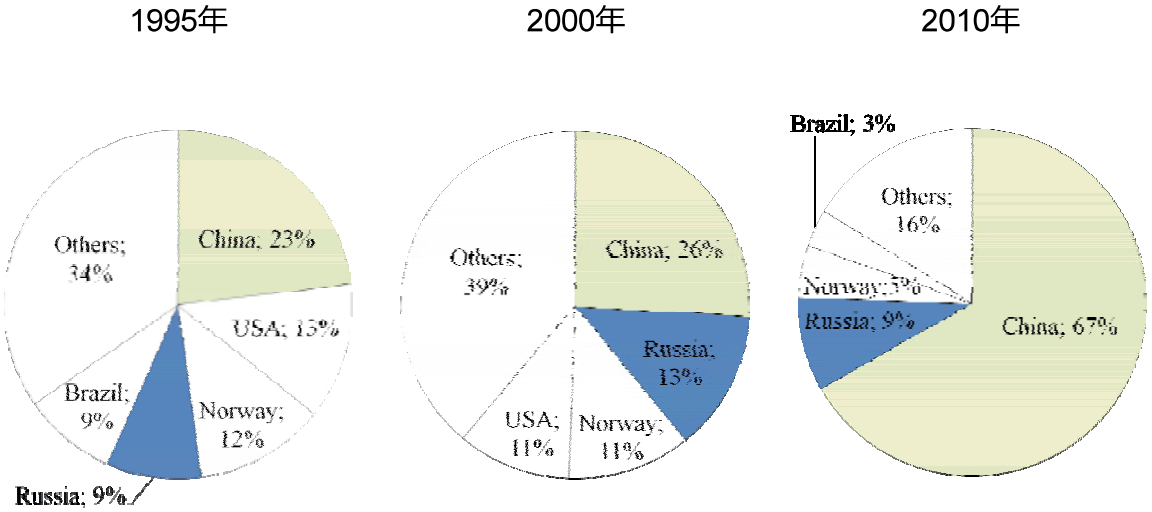
太陽光発電設備容量の推移



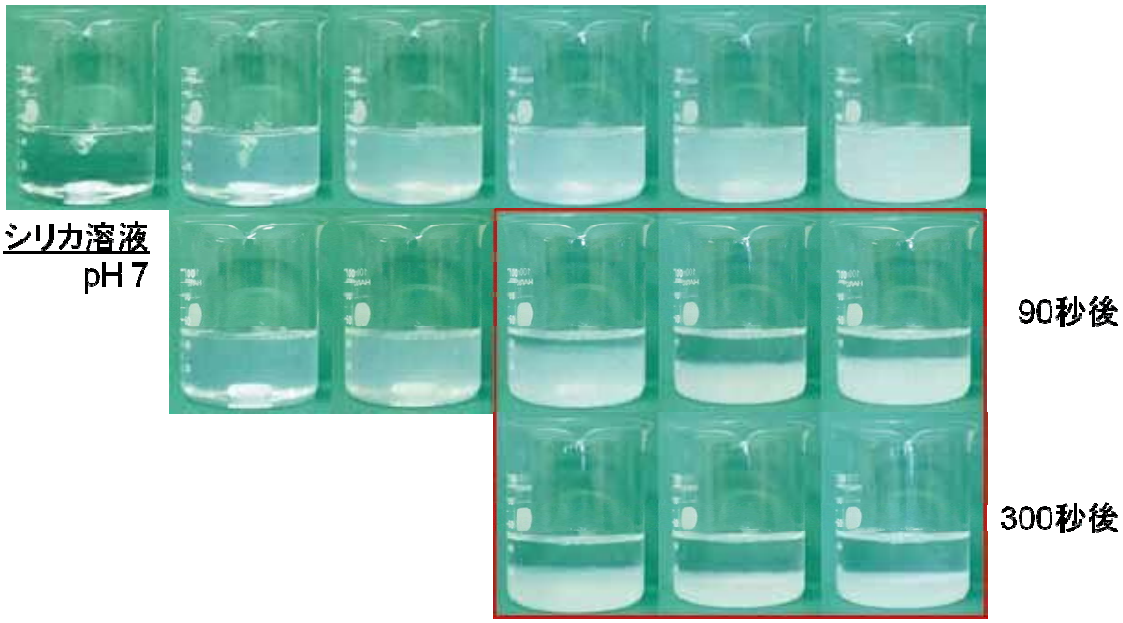
金属シリコン生産量の推移



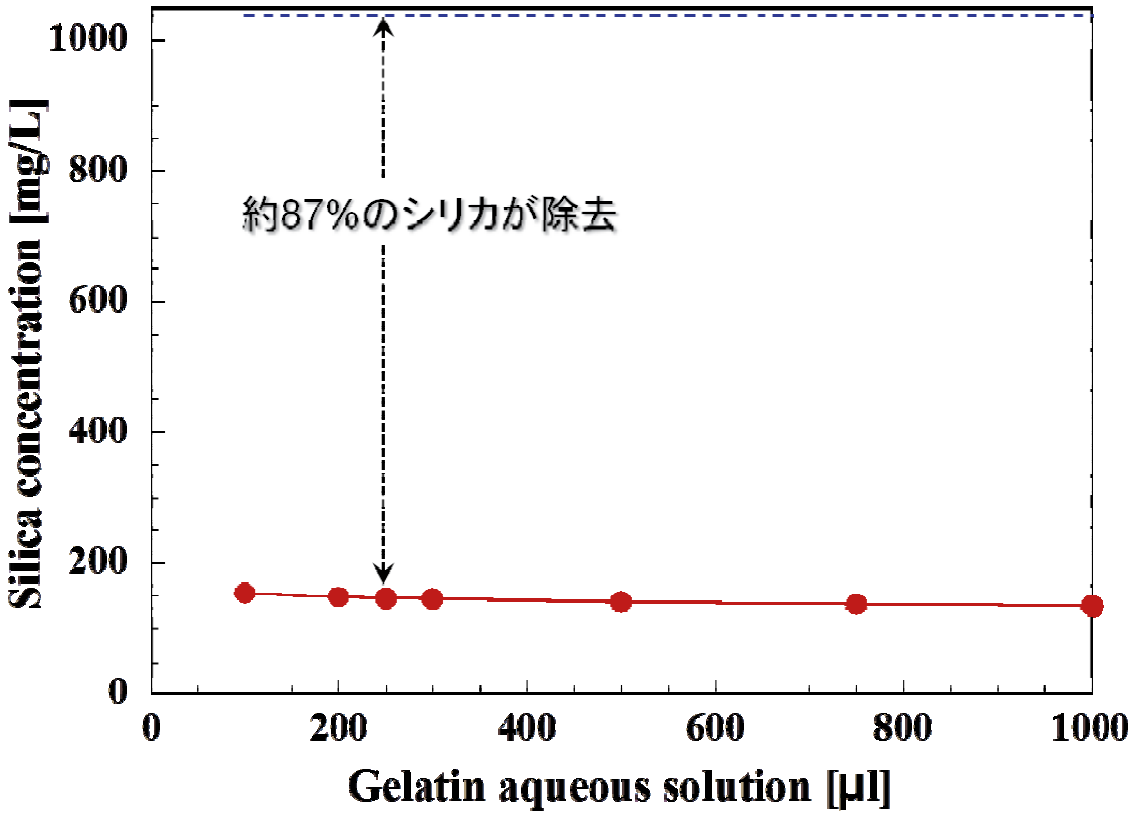
シリコン生産量割合の推移



シリカの凝集沈殿挙動



凝集剤添加後の溶存シリカ濃度変化



電気化学還元されたPt酸化物電極触媒のメタノール酸化特性

高橋　弘樹、中島　春介、田口　正美
(第２グループ)
tkhshrk@gipc.akita-u.ac.jp

概要：本研究では、直接メタノール型燃料電池（DMFC）における高活性なアノード触媒の探索を目的としている。本研究グループでは、電気化学還元を施したPt酸化物が酸溶液中におけるメタノール酸化反応に対して非常に高い活性を示すことを見出している。本年度は、電気化学還元を施したPt酸化物における高いメタノール酸化活性の発現機構について調査するべく、各種キャラクタリゼーションを実施した。

キーワード：Pt酸化物、メタノール酸化、電気化学還元、DMFC

実用性：
現在、燃料電池の燃料にはメタンの水蒸気改質から製造される水素が主に用いられている。しかしながら、水素は貯蔵や運搬が困難であるという問題点がある。そこで本研究では、燃料としてメタノールを直接供給する燃料電池であるDMFCに着目し、電気化学還元を施したPt酸化物が高いメタノール酸化活性を有することを見出した。この高いメタノール酸化活性発現機構を解明することで、触媒設計の指針が見出され、ひいてはさらなる高活性触媒開発へとつながり、燃料電池の普及の一助となると期待される。

1. 諸言

化石燃料の枯渇や地球環境問題が深刻化している昨今において、クリーンかつ高効率な発電手法として、燃料電池の研究が精力的に進められている。燃料電池の燃料には水素が用いられているが、貯蔵や運搬が困難であることが指摘されている。そこで、メタノールを直接燃料として用いる燃料電池であるDMFCが注目されている。本研究グループでは、メタノール酸化触媒としてPt酸化物に着目し、電気化学還元を施したPt酸化物が高いメタノール酸化活性を有することを見出した。この高いメタノール酸化活性発現機構を解明するために、活性表面積の測定、FE-SEMによる表面観察、XPSによる化学結合状態の分析、XRDによる化合物相の調査、EPMAによるO/Pt比の算出を行った。

2. 実験方法

電極の作製には高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。基板であるTi棒を試料ホルダーに設置した後、チャンバー内を真空排気し、マスフローコントローラーにより流速を調整した反応ガスを流入させた。

この時、Pt薄膜を作製する場合には、反応ガスにArを、Pt酸化物薄膜を作製する場合には、O_2を用いた。ターゲットにはPt（純度99.99 mass%）を用い、出力100 Wでプラズマを発生させ、5 minプレスパッタを実施した。その後、20 minの本スパッタを行ない、試料薄膜を析出させた。

作製した電極は回転ディスク電極システムに設置し、アノード分極測定を行った。参照極にはAg/AgCl、電解液には（0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH）混合溶液を用いた。掃引速度は5 mV s^{-1}、溶液温度を298 Kに保持して計測した。電気化学還元は、0から-1.0 Cの範囲で行った。

3. 結果と考察

図1には、(a)電気化学還元したPt酸化物薄膜のアノード分極曲線と、(b)メタノール酸化電流と還元電気量の関係を示す。Pt薄膜では，メタノール酸化に起因する電流がほとんど観測されなかった。一方、Pt酸化物薄膜は電気化学還元を行うことで電流密度が急激に上昇し、-0.3 Cにおいて280 mA cm^{-2}ほどの電流密度が観測された。

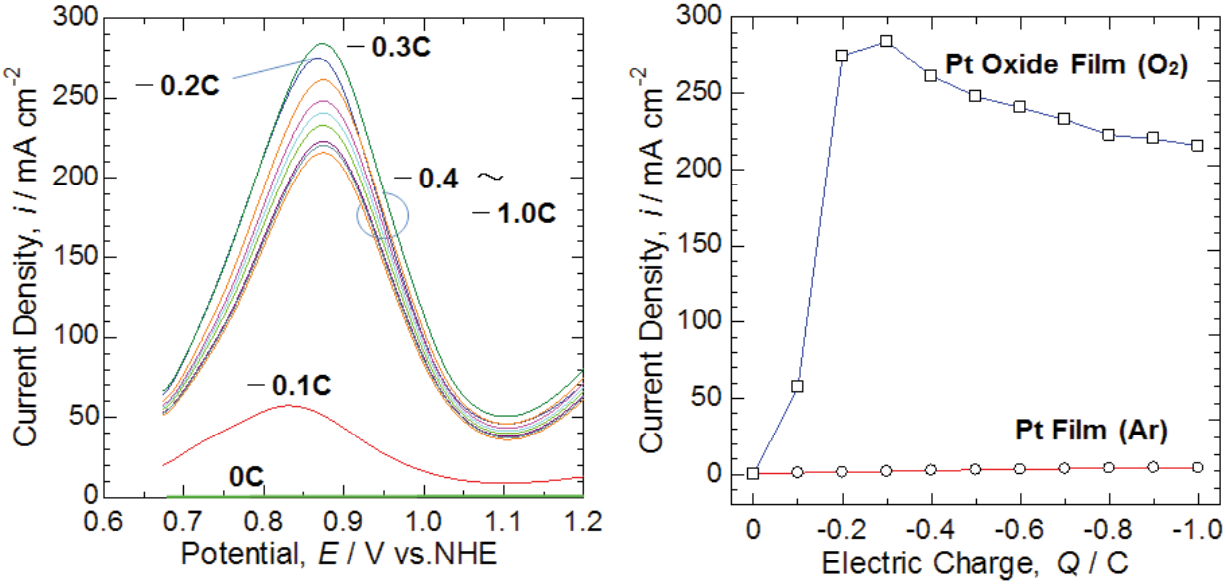


図1　(a) 電気化学還元したPt酸化物薄膜のアノード分極曲線と(b) メタノール酸化電流と還元電気量の関係（0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH, 298 K, 900 rpm）

図2に、各種薄膜のPt4f準位の光電子スペクトルを示す。Pt酸化物薄膜は、Pt^{4+}のピークが主体のスペクトルとなっているが、-0.3 C印加Pt酸化物薄膜においては、Pt^{4+}のピークが減少し、金属Ptに近いピークが主体のスペクトルと変化することが分った。しかし、Pt薄膜と比較すると、金属Ptに関する結合エネルギーが異なり、この違いが、メタノール酸化活性に影響を与えている可能性が示唆された。

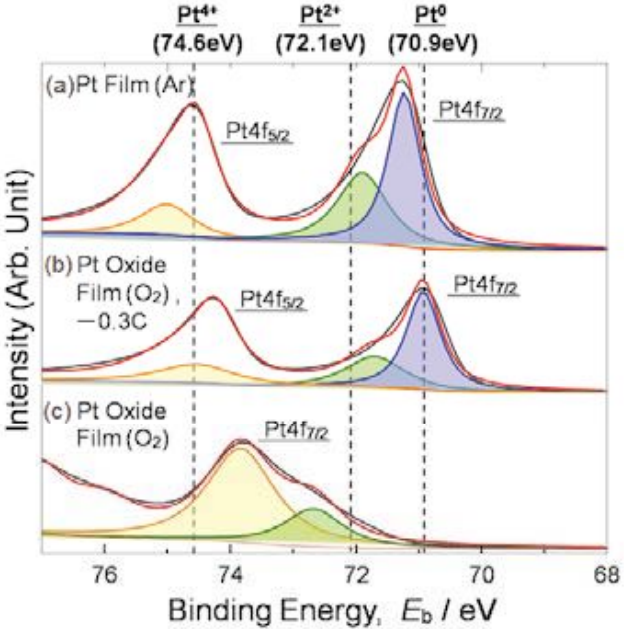


図2　Pt薄膜、Pt酸化物薄膜ならびに-0.3 Cで電気化学還元されたPt酸化物薄膜におけるPt4f準位の光電子スペクトル

図３に、各種薄膜の O1s 準位の光電子スペクトルを示す。Pt 酸化物薄膜の光電子スペクトルは、-0.3 C の電気化学還元を施すことで、Pt 薄膜の光電子スペクトルに近づくことが分かった。また、Pt-O 結合に起因するピークは、強度が減衰した。一方、Pt 薄膜には、Pt-O 結合に起因するピークは観測されなかった。このことから、Pt-O 結合として残存する酸素の有無がメタノール酸化活性の高低を決める要因となることが示唆された。

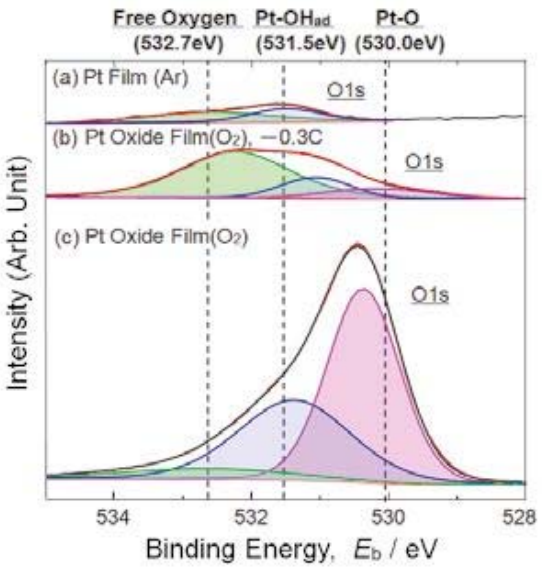


図３　Pt 薄膜、Pt 酸化物薄膜ならびに-0.3 C で電気化学還元された Pt 酸化物薄膜における O1s 準位の光電子スペクトル

図４に、Pt 薄膜と、Pt 酸化物薄膜の、EPMA によって求めた O/Pt 比と還元電流との関係を示す。O/Pt 比が大きく下がる時に、メタノール酸化活性が大幅に増大していくことが分かった。また、Pt 薄膜においては、O/Pt 比は 0.01 程度であり、電気化学還元を施してもほとんど変わらず、電流密度も非常に小さい値であったが、Pt 酸化物薄膜においては、O/Pt 比 0.12 程度まで電気化学還元された時に、最大の電流密度を示した。

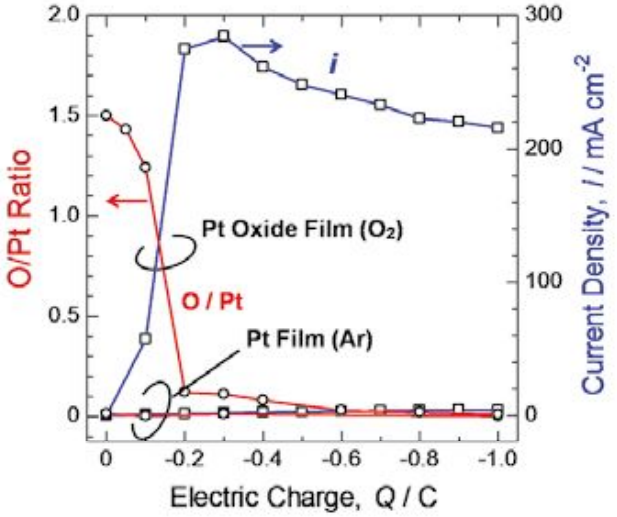


図 4　Pt 酸化物薄膜と Pt 薄膜のメタノール酸化電流に及ぼす還元電流の影響および O/Pt 比との関係（298K）

4. 結言

Pt 酸化物薄膜に対して電気化学還元を施すことにより、メタノール酸化活性は大幅に増大した。電気化学還元を施した Pt 酸化物薄膜には、Pt-O 結合に起因する酸素が残存し、これがメタノール酸化活性に影響を与えていると推察される。O/Pt 比を分析すると、約 0.12 において最も高い活性が示された。

省資源型希少金属含有自動車触媒の開発

加藤純雄、小笠原正剛、中田真一

(工学資源学研究科環境応用化学専攻)

katos@gipc.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。本年度はアルカリ土類金属に比べ強い塩基性を付与することが期待できるアルカリ金属を含有したアパタイト型ケイ酸塩を担体とした貴金属触媒の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」: 特許第 5078062 号、「排ガス浄化用触媒」特許第 5071840 号、「ガソリンエンジンの排ガス浄化用触媒及びその製造方法」特許第 5024917 号、「排気ガス浄化用触媒及び担体」特願 2011-113859

1. 緒　言

ガソリン自動車には排ガス中の有害成分である炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化するため、Pt, Pd, Rh などの貴金属を活性種とした触媒が搭載されている。自動車触媒は Pt, Pd, Rh の用途として利用が最も多く[1)]、省資源の観点から貴金属使用量の低減が求められている。一方、活性種である貴金属使用量の低減は浄化性能の低下を招くことにもなる。そのため近年では、貴金属使用量の低減による触媒性能の低下防止を目的として種々の機能を有する酸化物を担体、助触媒として用いることが検討されている[2,3)]。発表者らはこれまでにアパタイト型ケイ酸ランタン($La_{9.33}Si_6O_{26}$)を担体とした貴金属(Pt, Pd)触媒が NO 還元反応に対して実用触媒である γ-Al_2O_3 担持貴金属触媒よりも高い活性を示すことを明らかにし[4)]、さらに、La サイトをアルカリ土類金属で置換すると活性が向上することを見出した[4,5)]。これはアパタイト型ケイ酸ランタン担体への塩基性の付与が NO 還元活性の向上に効果的であることを示唆している。このことから、アパタイト型ケイ酸ランタン担体に、より強い塩基性を付与することで NO 還元活性のさらなる向上が期待できる。このような背景を踏まえて、本研究ではアパタイト型ケイ酸ランタンに、アルカリ土類金属より強い塩基性を付与できるアルカリ金属を導入した $ALa_9Si_6O_{26}$(A = Li, Na, K)担持 Pt 触媒を調製し、NO 浄化特性および C_3H_6 酸化特性を評価した。

2. 実　験

$ALa_9Si_6O_{26}$(A = Li, Na, K)の合成は固相反応法によって行った。出発原料として、La_2O_3、SiO_2 および A_2CO_3 (A = Li, Na, K)を用いた。出発原料の混合割合は La_2O_3:SiO_2:A_2CO_3 比(mol)を A = Li, Na の場合は 4.5:6:1.3、A = K の場合は 4.5:6:2 とした。各原料を湿式混合、乾燥後、ペレット状に成型し空気中で焼成を行った。焼成は 800℃で 12h(A = Li, Na)、あるいは 6h(A = K)行った後、A= Li, Na の場合は 1100℃、12h で、A = K の場合は 1200℃、6h でそれぞれ焼成を単一相が得られるまで繰り返し行った。焼成後の生成物は粉末 X 線回折法(XRD)により相同定を行った。得られた $ALa_9Si_6O_{26}$ に、Pt 担持量が 1mass%となるように $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 水溶液を含浸し空気中 600℃、3h で焼成を

行い、担持Pt触媒を得た。触媒活性を比較するため実用触媒に用いられているAl_2O_3（住友化学AKP-G015）に対しても同様にPtを担持して触媒とした。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の化学状態はX線光電子分光法(XPS)により解析した。触媒のNO還元およびC_3H_6酸化に対する活性評価は常圧固定床流通反応器を用いて触媒0.1 gに対して、C_3H_6(1500ppm)-NO(1000ppm)-O_2(9000ppm)-He(Balance)またはC_3H_6(1500ppm)-O_2(9000ppm) -He(Balance)混合ガスを流量500 cm^3/min (W/F = 0.012g s/cm^3)で流通し、200～600℃の温度範囲で行った。

3. 結果と考察

合成した$ALa_9Si_6O_{26}$(A = Li, Na, K)のXRDパターンより、いずれの組成においてもアパタイト型ケイ酸塩が単一相として得られた。また、出発原料に用いたアルカリ金属のイオン半径が大きいほど格子体積が直線的に増加したことから、アルカリ金属を含有したアパタイト型ケイ酸ランタンが得られたと考えられる。また、Pt担持後のXRDパターンから、触媒化した後もアパタイト型構造が維持されていることが確認された。

Fig. 1に$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$(A = Li, Na, K)を用いたC_3H_6-NO-O_2反応におけるNO転化率の温度依存性を示す。反応温度300℃以下において$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$はPt/Al_2O_3よりも高いNO転化率を示した。最大NO転化率はA = Naにおいて41%(275℃)、A = Kにおいては23%(350℃)であった。活性点となる触媒上のPtの分散度は2~6%であり、担体中に導入したアルカリ金属種の違いによる差は見られなかった。また、XPSの結果から、いずれの担体上においてもPtは酸化状態にあり、Pt^{2+}およびPt^{4+}イオンの存在比も組成によって差が見られなかった。このように活性種であるPt種の存在状態に差が見られなかったことから、担体のアルカリ金属種による塩基性の違いにより反応ガス成分との親和性が変化し、NO浄化活性に差が現れたと考えられる。

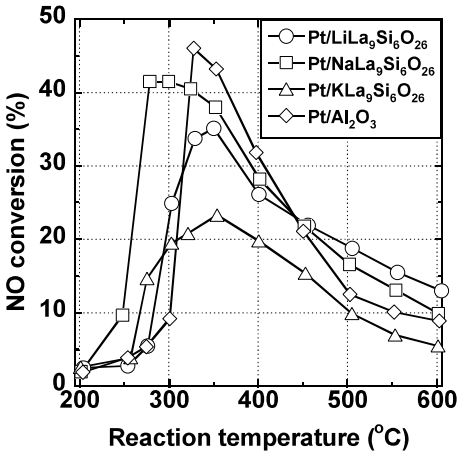


Fig.1　$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$(A = K, Na, Li)を用いたC_3H_6-NO-O_2反応におけるNO転化率の温度依存性

Fig. 2に$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$を用いたC_3H_6-O_2反応におけるC_3H_6転化率の温度依存性を示す。アルカリ金属を含む系ではその種類に依らず、Pt/Al_2O_3よりも高いC_3H_6酸化活性を示した。転化率が50%に達する温度(T_{50})の序列はA = Li(240℃)> Na(197℃)> K(190℃)であり、導入したアルカリ金属の電気陰性度が小さいほど低温であった。また、$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$に対し酸性ガスであるCO_2吸着処理を施した後のT_{50}は、未処理の場合に比べ20~60℃高くなった。これは担体上の塩基点がC_3H_6酸化活性の発現に寄与していることを示している。

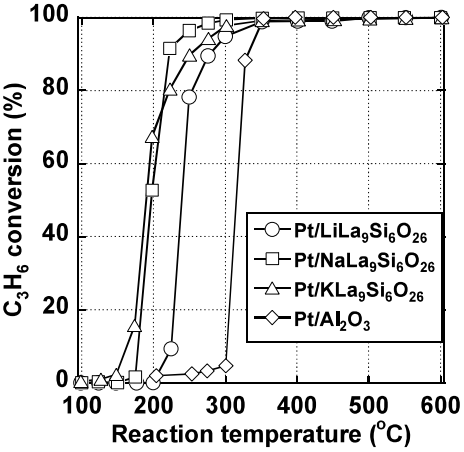


Fig.2　$Pt/ALa_9Si_6O_{26}$(A = K, Na, Li)を用いたC_3H_6-O_2反応におけるC_3H_6転化率の温度依存性

4. 結　言

アルカリ金属含有アパタイト型ケイ酸ランタンを担体としたPt触媒を調製し、NO浄化特性を評価した結果、300℃以下の低温域においてγ-Al_2O_3を担体とした触媒よりも高いNO浄化活性を示すことが明らかになった。また、C_3H_6酸化特性の評価結果を考慮すると、アパタイト型ケイ酸ランタン担体上の塩基点によりC_3H_6が活性化されたことが低温でのNO浄化活性向上の一因として考えられる。以上の結果より、アパタイト型ケイ酸ランタン担持Pt触媒の担体表面の塩基特性を制御することでNO浄化活性の向上が期待できる。

文　献

1) PLATINUM 2011 Interim Review

2) M. Ozawa, *J. Alloys Compd.*, **275–277**, 886 (1998).

3) H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata and J. Mizuki, *Catal. Today,* **117**, 321 (2006).

4) S. Kato, T. Yoshizawa, N. Kakuta, S. Akiyama, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Res. Chem. Intermed.,* **34**, 703 (2008).

5) A.Ono, M. Abe, S. Kato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Catal. B.,* **103**, 149 (2011).

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。溶液中のオイルサンドへ超音波を照射することで、有機溶剤の使用なしにビチューメンの回収率は 40%以上を示した。本年度は、過酸化水素と超音波照射の併用を検討し回収率 80%以上を目指すとともに、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。

・石油技術協会春季講演会　石油技術協会優秀発表賞（平成24年6月）

斉藤知直, 大川浩一, Tayfun Babadagli

「高周波数および低周波数超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン分離効果」

・Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, and Shinobu Koda: Recovery of 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：

資源開発に伴う環境負荷の低減、リチウムイオン電池用正極材料の開発、超音波を使用した化学反応を中心に下記のようなテーマの研究を行っています。

・　酸性鉱廃水のヒ素の除去に関する研究（科学研究費基盤(C) 平成 24-26 年度）

・　採石場の粉塵飛散抑制に関する研究　（JST ASTEP）

・　リチウムイオン二次電池用正極材料の開発 (民間企業と共同研究中)

・　発色に関する研究　（民間企業と共同研究中）

１．はじめに

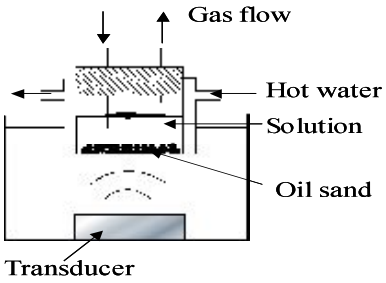
現在、非在来型燃料の１つとしてオイルサンドが注目されている。オイルサンドは主にカナダのアルバータ州とベネズエラのオリノコ地域に分布している。オイルサンドは砂、粘土、水とビチューメンの混合物であり、ビチューメンが 10～15wt.%含まれるとされる。そのビチューメンは燃料エネルギーのみではなく、炭化水素資源として製品原料などに利用が見込まれるため、効率的に分離し、回収する必要がある。

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。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。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。そこで、昨年度まで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てオイルサンドからのビチューメン回収の検討を行ってきた。しかしながら、その回収量に際立った特徴が見られなかった。本研究では超音波照射下における過酸化水素の役割を確認するため、200kHz 超音波と過酸化水素の併用を検討した。また、スターラーを用いた機械的撹拌方法や 28 kHz 超音波を用いて分離を行い比較検討した。

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、処理溶液をアルゴンガス（Ar）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 Ar 雰囲気で 15 分間行った。また、H_2O_2（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

図 2．実験で使用したアルバータ産オイルサンド

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１に近いほど、微細な砂の含有量が少ないことを意味する）。回収した水面浮遊物（ビチューメン＋砂）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（図３）、ビチューメンは分離できなかった。85℃の場合（図４）、回収率は約 6%程度であった。また、H_2O_2の濃度を 100, 1000ppm と増加させても、分離促進効果は見られなかった。以上の結果より、両温度においてスターラー撹拌において過酸化水素との併用効果は見られない。

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 3 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。回収率は約 20%で、純度は 0.62 となった。また、H_2O_2 を 1000ppm 添加した場合、大きな回収率の上昇と純度の低下が見られた。

一方、200kHz の場合、過酸化水素 100ppm 添加までは回収率はほとんど 0%に近く、スターラー撹拌の場合と同等の結果となった。過酸化水素添加量が 1000ppm になると、28kHz 超音波同様に、大きな回収率の上昇と純度の低下が見られた。このことから、過酸化水素と超音波を組み合わせると、オイルサンド全体が水面へ浮遊しやすいことが確認された。

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ビチューメン回収結果を図 4 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、温度上昇に伴いビ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。H_2O_2 濃度を 1000ppm とすることで 28, 200kHz どちらにおいても回収率は 80%を超えた。特に 28kHz では、純度も 0.81 と良好な値を示した。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ビチューメンの周りに付着することにより、見た目の比重が小さくなり、ビ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 5）。これにより、溶液中に分散したオイルサンドは超音波による剥離作用を受けやすくなり、回収率が向上したと考えられる。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 は波長が短いため、ある一定の領域において過酸化水素により生成した気泡により多く関与する。その結果、28kHz に比べて 200kHz は気泡の一つ一つによる剥離作用が弱いとされているが、その作用する気泡数が多いため、総合すると 28kHz と変わらない結果になるのではないかと推測される。最後に 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 は今回使用した過酸化水素 100, 1000ppm と比較して極わずかであるため、超音波の化学作用がビチューメン回収に対する寄与率は低く、超音波の寄与は剥離や破砕といった物理作用であるといえる。

4 結論

超音波と過酸化水素の併用はオイルサンドからのビチューメン分離に効果的であり回収率の向上と純度の上昇を可能にする。有機溶剤を用いずに回収率 80%以上、純度 0.8 以上を達成することができた（28KHz, H_2O_2 1000ppm）。

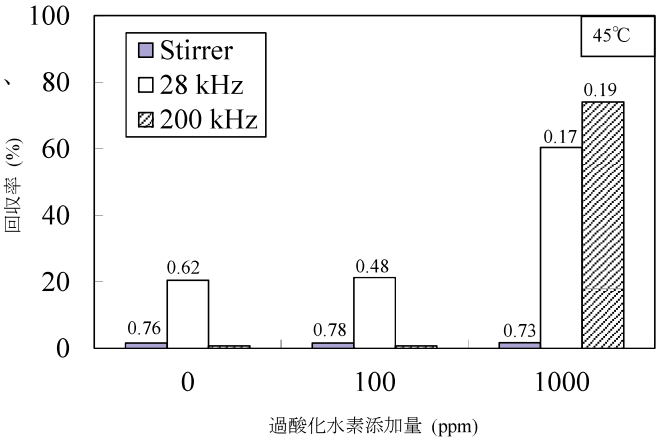


図 3．45℃における超音波および撹拌を用いたビチューメン回収（数字は純度）

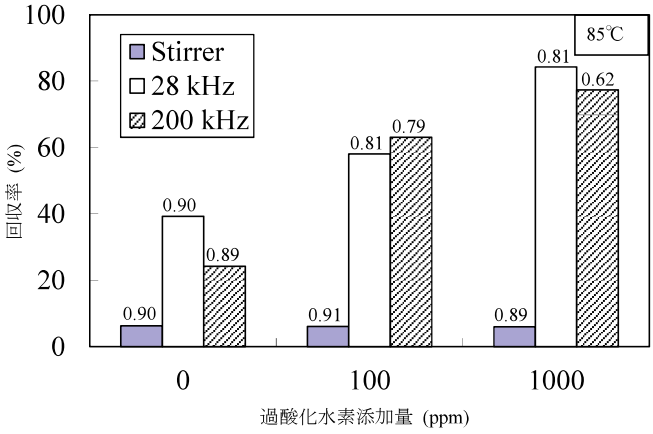


図 4．85℃における超音波および撹拌を用いたビチューメン回収率（数字は純度）

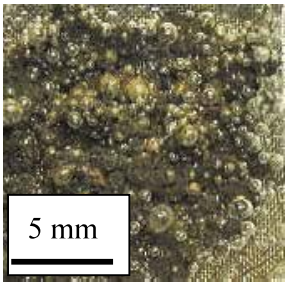


図 5．ビチューメン表面に生成付着した気泡（H_2O_2 1000ppm）

インフルエンザのリピドミクス解析

今井由美子，久場敬司，鈴木享

(秋田大学大院医学系研究科情報制御学・実験治療学講座)
imai@med.akita-u.ac.jp

概要：H5N1 鳥インフルエンザなどの高病原性インフルエンザウイルスは、ヒトに呼吸不全や多臓器不全などの致死的病態を引き起す。インフルエンザウイルスに感染したマウスの肺組織で、LC-MS/MS による質量分析を用いてリピドミクス解析を行い、インフルエンザ感染に伴う脂肪酸代謝物の動態を包括的に解析した。その結果、ω-3 系の多価不飽和脂肪酸由来の新規の脂肪酸代謝物がウイルス RNA の代謝を介してウイルス増殖を阻止すること、さらに同代謝物の治療標的あるいは重症化バイオマーカーとしての有用性を見出した。

キーワード：インフルエンザ, 質量分析, リピドミクス

実用性：
近年の質量分析法の進歩によって、これまで同定が困難であった新規の脂肪酸代謝物の定量が可能となり、合わせて代謝物の包括的解析、リピドミクス解析が可能となった。今回インフルエンザ感染肺のリピドミクス解析を行った。新規の代謝物がインフルエンザの重症化の鍵を握っていて、また従来の抗インフルエンザ薬と作用機序を異にし、ウイルス RNA の代謝に関わっていることを見出した。同代謝物は未だ効果的な治療薬の無い重症インフルエンザに対して、メカニズムを異にする新規の治療薬として、実用性が高いものと考えられる。

Abstract

Multiple lung pathogens including H5N1 avian influenza virus infection cause high lethality due to the development of the acute respiratory distress syndrome (ARDS). We previously reported that the oxidized phospholipid (OxPL) acted as a damage associated molecular pattern (DAMP) and induced severe ARDS and cytokine storm via TLR4-TRIF pathway, suggesting phospholipid modification and over-response of innate immunity as key lung injury pathways involved in the pathogenesis of ARDS. In the present study, to further examine the lipid metabolite profiles in influenza virus infection, we conducted an oxidative fatty acids-targeted lipidomics analysis in the influenza virus infected lungs in mice. We found that new classes of pro-resolving lipid mediators, namely the lipoxins, D and E series resolvins, and (neuro) protectins were dramatically changed upon influenza virus infection, which were reciprocally changed to pro-inflammatory lipid mediators (i.e.; prostaglandins, leukotrienes). These data suggest a balance of pro-inflammatory and pro-resolving lipid metabolism pathways, controlled by in influenza virus infection.

Background

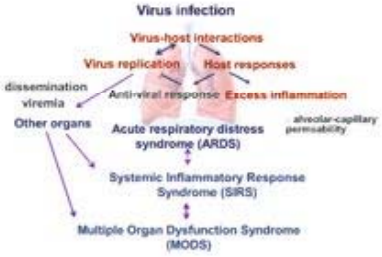
Influenza virus infection and ARDS

Influenza viruses trigger the acute respiratory distress syndrome (ARDS), which is characterized by an extremely severe pulmonary inflammation. Patients with ARDS require critical cares in ICU.

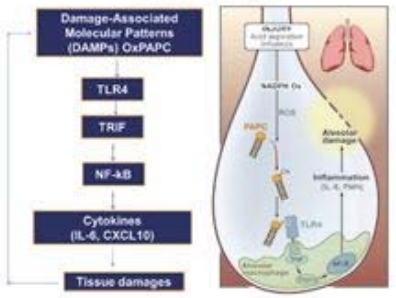
- Spanish influenza virus (1918)
- H5N1 avian influenza virus (1997-)
- 2009 pandemic H1N1 influenza virus

Mortality of ARDS: 20-60%

Development of ARDS, SIRS, and MODS in virus infection



DAMPs triggered over-activation of innate immune response controls the severity of H5N1 influenza

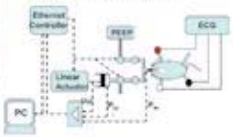


Imai et al. Cell 133, 235-249, 2008

Methods

Mouse ICU model system

Pulmonary function test using *flexivent* system



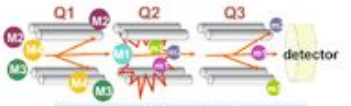
Total lung mechanics
- Total resistance (R)
- Total elastance (E)

Alveolar lung mechanics
- Tissue resistance (G)
- Tissue elastance (H)

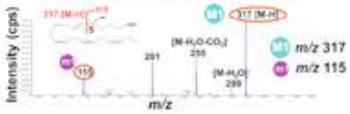
Imai et al. Nature 2005

Lipidomics analysis of ω-6- PUFA (AA) and ω-3- PUFA (EPA , DHA)-derived metabolites by LC/MS/MS system

Triple quadruple linear ion trap system



MRM (Multiple Reaction Monitoring)



collaboration with Dr. Arita and Dr. Taguchi in Tokyo University

Novel series of lipid mediators derived from polyunsatulated fatty acids (PUFAs)

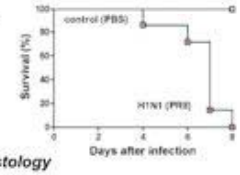
ω-6 AA-derived *Lipoxin A4 (LXA4)*
ω-3 EPA-derived *Resolvin E1 (RvE1)* and *RvE2*
ω-3 DHA-derived *Protectin D1(PD1),RvD1,RvD2*

These lipid mediators are known anti-inflammatory and to activate inflammation- resolution programs. Their biological functions in the pathology of virus infection are not known at all.

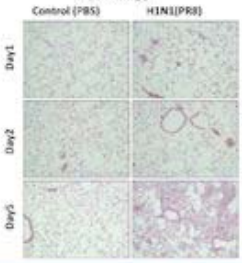
Results

1 Intratracheal influenza virus (H1N1/PR8) infection model in mice

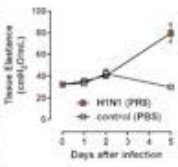
Survival



Histology

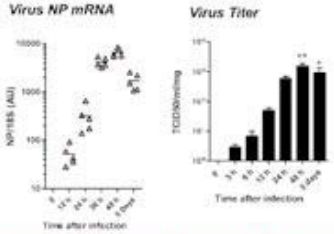


Pulmonary function

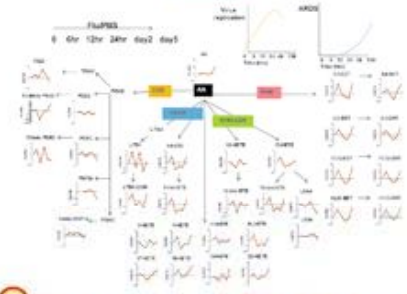


Results

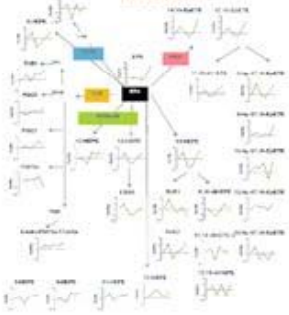
2 Intratracheal influenza virus (H1N1/PR8) infection model in mice



3 Global changes in ω-6- PUFA (AA) derived metabolites upon influenza virus (H1N1/PR8) infection



4 Global changes in ω-3- PUFA (EPA) derived metabolites upon influenza virus (H1N1/PR8) infection



5 Global changes in ω-3- PUFA (DHA) derived metabolites upon influenza virus (H1N1/PR8) infection

Summary

We found that new classes of pro-resolving lipid mediators, namely the lipoxins, D and E series resolvins, and (neuro) protectins were dramatically changed upon influenza virus infection, which were reciprocally changed to pro-inflammatory lipid mediators, suggesting an activation of pro-inflammatory and pro-resolving lipid metabolism pathways in influenza virus infection.

６．平成 24 年度 VBL の研究業績

６．１．学術論文・書籍関係

1) 原　　基（2012）：溶融塩電析法による高耐酸化性コーティングの形成，日本金属学会セミナー・テキスト（高温過酷環境を制する耐食材料/コーティングのさらなる挑戦　最近の耐食性理論と長寿命材料の開発・実用化），日本金属学会，pp. 95-103.

2) 原　　基（2012）：溶融塩電析による高耐酸化性コーティングの作製，ケミカルエンジニヤリング，Vol. 57，No.5，pp. 329-36.

3) 福本倫久，原　　基（2012）：溶融塩電析法による耐酸化 Ni アルミナイド・コーティング膜の形成，材料と環境，Vol. 61，No. 3，pp.80-4.

4) M. Fukumoto, C. Tachikawame, Y. Matsuzaka and M. Hara (2012)：Formation of Si diffusion layer on stainless steels and their high temperature corrosion resistance in molten salt, Corrosion Science, Vol. 56, pp. 105-13.

5) 福本倫久，小寺正由紀，横山健次，原　　基（2012）：溶融 Na_2SO_4 の電気分解を利用した Dy_2O_3 と Nd_2O_3 の溶解と Dy および Nd 金属の回収，材料と環境，Vol. 61，No. 7，pp.278-82.

6) 本間　朗，佐藤芳幸，原　　基（2012）：BaO_2-BaO 中における SS400 および SUS304 鋼の高温腐食挙動，材料と環境，Vol. 61，No. 11，pp. 443-9.

7) 藤井永人，佐藤菜花，原　　基（2013）：溶融塩電析法による Y の含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製とその耐サイクル酸化性，日本金属学会誌，Vol. 77，No. 5（掲載予定）

8) 福本倫久，力石　健，杉田聖英，原　　基（2013）：Hf を固溶させた NiAl 表面層の作製と耐サイクル酸化性，Vol. 77，No. 6（掲載予定）

9) 原　　基（2012）：溶融塩電析法による高耐酸化性コーティングの形成，日本金属学会セミナー・テキスト（高温過酷環境を制する耐食材料/コーティングのさらなる挑戦　最近の耐食性理論と長寿命材料の開発・実用化），日本金属学会，pp. 95-103.

10) 原　　基（2012）：溶融塩電析による高耐酸化性コーティングの作製，ケミカルエンジニヤリング，Vol. 57，No.5，pp. 329-36.

11) 福本倫久，原　　基（2012）：溶融塩電析法による耐酸化 Ni アルミナイド・コーティング膜の形成，材料と環境，Vol. 61，No. 3，pp.80-4.

12) 藤井永人，佐藤菜花，原　基（2013）：溶融塩電析法による Y の含有深さを変えた Ni アルミナイド表面層の作製とその耐サイクル酸化性，日本金属学会誌，Vol. 77，No. 5

13) 福本倫久，力石　健，杉田聖英，原　　基（2013）：Hf を固溶させた NiAl 表面層の

作製と耐サイクル酸化性, Vol. 77, No. 6
14) “Synthesis of Hyperbranched Poly(l-lactide)s by Self-Polycondensation of AB_2 Macromonomers and Their Structural Characterization by Light Scattering Measurements”, M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, Y. Saito, S. Kawaguchi, Macromoleules, 45, 8237-8244 (2012)
15) “Synthesis and properties of hyperbranched poly(ether sulfone)s prepared by self-polycondensation of novel AB_2 monomer” M. Jikei, D. Uchida, Y. Haruta, Y. Takahashi, K. Matsumoto, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 50, 3830-3839 (2012)
16) 「柔軟なポリ乳酸マルチブロック共重合体の合成と医療分野への応用」寺境光俊, Polyfile, 49, 15-17 (2012)
17) “Nonlinear Polycondensates”, M. Jikei, Polymer Science: A Comprehensive References, K. Matyjaszewski, M. Möller eds., 5, 239-246 (2012)
18) Zhou, Y.; Xing, G.; Chen, H.; Ogawa, N.; Lin, J. M., Carbon nanodots sensitized chemiluminescence on peroxomonosulfate-sulfite- hydrochloric acid system and its analytical applications. Talanta 2012, 99, 471-477.
19) Tanno, T.; Oohashi, T.; Katsumata, I.; Katsumi, N.; Fujiwara, K.; Ogawa, N., Estimation of water content in coal using terahertz spectroscopy. Fuel 2013, 105, 769-770
20) Lin, Z.; Chen, H.; Zhou, Y.; Ogawa, N.; Lin, J. M., Self-catalytic degradation of ortho-chlorophenol with Fenton's reagent studied by chemiluminescence. Journal of Environmental Sciences 2012, 24 (3), 550-557.
21) Li, H.; Kikuchi, R.; Kumagai, M.; Amano, T.; Tang, H.; Lin, J. M.; Fujiwara, K.; Ogawa, N., Nondestructive estimation of strength deterioration in photovoltaic backsheets using a portable near infrared spectrometer. Solar Energy Materials and Solar Cells 2012, 101, 166-169.
22) Fujiwara, K.; Ogawa, N., Aggregate domain growth of gold nanoparticle on chemically modified glass surface. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012, 12 (8), 6596-6598.
23) 別所昌彦,西山孝:エネルギー・資源の動向と未来,粉体技術, 第4巻,6号, pp.17-24, 2012
24) T. Wajima, K. Munakata: Synthesis of zeolitic material from paper sludge ash using diatomite, Materials Transactions, 53(4), 592-596 (2012)
25) T. Wajima, K. Munakata, T. Uda: Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent, Plasma and Fusion Research, 7, 2405021 (2012)
26) T. Wajima, K. Munakata: Effect of alkali species on synthesis of K-F zeolitic materials from paper sludge ash for soil amendment″, Chemical Engineering Journal, 207-208, 906-912 (2012)

27) T. Wajima: Ion exchange properties of Japanese natural zeolites in seawater, Analytical Sciences, 29, 139-141 (2013)
28) T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal of fluoride ions using calcined paper sludge, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Accepted (2013)
29) T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Accepted (2013)
30) T. Wajima: A novel adsorbent synthesized from blast furnace slag with phosphate sorption capacity, Proceedings of XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012), p.5757-5767 (2012)
31) T. Wajima: Conversion of waste paper sludge into heavy metal adsorbent using sulfur impregnation, Advanced Materials Research, Accepted (2013)
32) T. Wajima: Removing lead ions from aqueous solutions with sulfur-impregnated adsorbents, Advanced Materials Research, 684, 198-202 (2013)
33) S. Hayashi, R. Kusamizu, F. Kagaya: Effects of different silica sol binders on properties of natural zeolite/silica sol deposits prepared by electrophoretic deposition, J. Ceram. Soc. Japan, 120(12), 584-588 (2012).
34) Z.J. Yan, S. Takahashi, T. Hasegawa, S. Ishio, Y. Kondo, J. Ariake, D.S. Xue, Understanding magnetic properties of arrays of small FePt dots with perpendicular anisotropy, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 324, pp. 3737-3740 (2012)
35) T. Hasegawa and S. Ishio, Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt 多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan (素材物性学雑誌), in press.
36) T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, IEEE Trans. Magn., in press.
37) 長谷川 崇, 石尾 俊二, フラット・パターニング法を用いて作製した $L1_0$FePtRh 強磁性 - 反強磁性パターンにおける原子拡散幅の評価, 電子情報通信学会技術研究報告；信学技報 (IEICE Technical Report), Vol. 112, No. 249, pp. 49-52 (2012)
38) 中村勇希, 近藤祐治, 山川清志, 有明順, 石尾 俊二, レーザ加熱機構を有する局所磁気光学カー効果計測技術の開発, 電子情報通信学会技術研究報告；信学技報 (IEICE Technical Report), Vol. 112, No. 249, pp. 31-35 (2012)
39) Ryu Koide, Chiharu Tokoro, Shinsuke Murakami, Tsuyoshi Adachi and Akihiro Takahashi: "A Model for Prediction of Neutralizer Usage and Sludge Generation in the Treatment of Acid Mine Drainage from Abandoned Mines: Case Studies in Japan", Mine Water and the Environment, Vol. 31, No.4, pp. 287-296, 2012

40) Soldering process and cutting performance of micro saw wire bonded with diamond grains The International Journal of Modern Physics : Conference Series, 6, (2012), pp.491-496 Osamu Kamiya, Yasuyuki Miyano, Mamoru Takahashi, Yuichi Oga, Zhan Wen Chen, Kenji Funaoka
41) 膜厚制御型試料を利用した銅の抗菌性発現最小量評価法の開発
銅と銅合金（発行：日本伸銅協会 銅および銅技術研究会誌），5,(2012), pp.168-174. 宮野泰征，本城国明，神谷修，木内正人
42) 廃棄小型電気製品を対象とした有価資源（貴金属・レアメタル）リサイクル 家庭科，5,2013，pp.1-4.
43) 村上賢治，加藤貴宏，菅原勝康：スギの低温触媒ガス化による水素製造，Journal of the Japan Institute of Energy，92，313-318（ 2013 ）
44) Kenji Murakami, Shinichi Watanabe, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara : Transition temperature control of adsorption-desorption property of PNIPAM/mesoporous silica composite by addition of crosslinking agent, Colloids and Surfaces A, 419, 223-227（ 2013 ）
45) 加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：石膏の炭素還元におけるカルシウムと水銀の動的挙動，Journal of the Japan Institute of Energy，92，157-163（ 2013 ）
46) Takahiro Kato, Kenji Murakami, Katsuyasu Sugawara：Carbon reduction of gypsum produced from flue gas desulfurization, Chemical Engineering Transactions, 29, pp.805-810 (2012)
47) 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，38 (2)，pp.117-122 (2012)
48) Kenji Murakami, Xue Yu, Takahiro Kato, Yukihiko Inoue, Katsuyasu Sugawara : Synthesis of temperature-responsive anion exchanger via click reaction, Journal of Colloid and Interface Science, 376, pp.189-195 (2012)
49) Kenji Murakami, Masahiko Sato, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara : 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)
50) Kenji Murakami, Kengo Kasai, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara : Conversion of rice straw into valuable products by hydrothermal treatment and steam gasification, Fuel, Vol.93, p.37-43 (2012)
51) 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, pp. 32-33, 2012.
52) M. Takahashi, M. Sugawara, O. Kamiya and T. Ohyoshi (2012): Synthesis of

Nanocrystalline Diamond Films on Molybdenum Substrate by Flame Combustion Method, International Journal of Modern Physics: Conference Series, Vol. 6, No. 1, p. 485-490.

53) T. Takeguchi, H. Watanabe, T. Murayama, H. Takahashi, and W. Ueda, Chem. Lett., 42, 124 (2013).

54) M. Taguchi, H. Takahashi, and S. Nakajima, Mater. Trans., Published (2013).

55) M. Taguchi, H. Takahashi, M. Nagai, T. Aichi, and R. Sato, Hydrometallurgy, Accepted (2013).

56) Manabu Yamada, Yuji Ootashiro, Yoshihiko Kondo, Fumio Hamada, "A 3D supramolecular network assembly based on thiacalix[4]arene by halogen-halogen, CH-Br, CH-π, and S-π interactions", Tetrahedron Lett., 54, 1510-1514 (2013). (DOI:org/10.1016)

57) 2) Munkhtuya Ulzii, Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada, and Fumio Hamada, "Metal Extraction capability for hybrid polymers consisted of -cyclodextrin and diatomite", Int. J. of the Soc. of Mat. Eng. for Resources, in press.

58) Ma L, Koyota S, Myoen Y, Yamashita T, Yatabe N, Koizumi Y, Aosasa M, Nishimichi N, Matsuda H, Sugiyama T. (2012) Generation of intracellular single-chain antibodies directed against polypeptide GalNAc-transferase using a yeast two-hybrid system. Biochem. Biophys. Res. Commun., 418, 628-633.

59) 2. Imai K, Minamiya Y, Koyota S, Ito M, Saito H, Sato Y, Motoyama S, Sugiyama T, Ogawa J. (2012) Inhibition of dendritic cell migration by transforming growth factor-β1 increases tumor-draining lymph node metastasis. J. Exp. Clin. Cancer Res., 31, 3-11.

60) 3. Qiao Z, Koizumi Y, Zhang M, Natsui M, Flores MJ, Gao L, Yusa K, Koyota S, Sugiyama T. (2012) Anti-Melanogenesis Effect of Glechoma hederacea L. Extract on B16 Murine Melanoma Cells. Biosci. Biotech. Biochem.,76.1877-1883.

61) 4. Fujisawa M, Morimoto (Yamashita) Y, Tatsuyama (Nagayama) S, Sugiyama T, Arany S, Kitamura C, Shibukawa Y, Tokuda M, Torii M. (2012) Hyperosmotic stress Induces Cell death in an Odontoblast-lineage Cell Line. J. Endod., 38,931-935.

62) 5. Yoshino K, Motoyama S, Koyota S, Shibuya K, Sato Y, Sasaki T, Wakita A, Saito H, Minamiya Y, Sugiyama T, Ogawa J. (2012) Identification of insulin-like growth factor 2 mRNA-binding protein 3 as a radioresistance factor in squamous esophageal cancer cells. Dis. Esophagus., DOI: 10.1111/j.1442-2050.2012.01415.x

63) 6. Sone M, Nishikawa Y, Nagahama Y, Kumagai E, Doi Y, Omori Y, Yoshioka T, Tokairin T, Yoshida M, Sugiyama T, Enomoto K. (2012) Recovery of Mature Hepatocytic Phenotype following Bile Ductular Transdifferentiation of Rat Hepatocytes in Vitro. Am. J. Pathol., 181, 2094-2104.

64) 7. Yoshida T, Kumashiro Y, Iwata T, Ishihara J, Umemoto T, Shiratsuchi Y, Kawashima N, Sugiyama T, Yamato M, Okano T. (2012) Requirement of integrin β3 for iron transportation during enamel formation. J. Dent. Res.,91,1154-1159.
65) 8. 吉田倫子，篠原ひとみ，兒玉英也，成田好美，杉山俊博（2012） 味覚センサを用いた乳腺炎による母乳の味の変化の分析．母性衛生 52，472-480.
66) 9. 増田　豊，杉山俊博（2012）行動変容をもたらす血中複合糖質の構造主義的検討.秋田県医師会雑誌 63,8-19.
67) 10. 上村佐知子，右川智子，木村陽香，畠　　巌，越前屋 優，神林　崇，杉山俊博(2012)人工炭酸泉浴は湯冷めしにくいか？ー人工炭酸泉浴その生理学的変化ー.秋田理学療法 20,7-13.
68) 11. Nishikawa Y, Sone M, Nagahama Y, Kumagai E, Doi Y, Omori Y, Yoshioka T, Tokairin T, Yoshida M, Yamamoto Y, Ito A, Sugiyama T, Enomoto K. (2013) Tumor necrosis factor-α promotes bile ductular transdifferentiation of mature rat hepatocytes in vitro J. Cell. Biochem., 114, 831-843.
69) 12. Hirose N, Shimazu A, Watanabe M, Tanimoto K, Koyota S, Sugiyama T, Uchida T, Tanne K (2013) Ameloblastin in Hertwig’s epithelial root sheath regulates tooth root formation and development. PLOS ONE, Volume 8(1): e54449.
70) 13. Masuda Y, Sugiyama T (2013) Humoral glycolipid is associated with mouse memory impairment caused by lipopolysaccharide. Biomed. Res., (in press)
71) Investigation of Thermal Conductivity and Heat Characteristics of Oil Sands Using Ultrasound Irradiation for Shortening the Preheating Time, Jpn J. Appl. Phys., S. Kamagata, Y. Kawamura, H. Okawa, K. Mizutani, 51 07GE03 (2012)
72) Removal of Arsenic from Sulfuric Acid Solutions Using Jarosite and Sonication, Jpn J. Appl. Phys., R. Hosokawa, H. Okawa, 51 07GD14 (2012)
73) Influence of Air Humidity and Water Particles on Dust Control Using Ultrasonic Atomization, Jpn J. Appl. Phys., H. Okawa, K. Nishi, D. Shindo, Y. Kawamura, 51 07GE06 (2012)
74) Redetermination of the low-temperature polymorph of Li_2MnSiO_4 from single-crystal X-ray data, Acta
75) Crystallographica Section E, M. Sato, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, H. Okawa, Vol.E68, i68 (2012)
76) 高周波数および低周波数超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン分離効果，石油技術協会誌，斉藤知直，大川浩一，タイフーン ババダグリ，Vol.77, No.5, 394 (2012)
77) 高周波の超音波を用いたオイルサンドからのビチューメンの分離，ケミカルエンジニヤリング，大川浩一，　斉藤知直，Vol.57 No.7 6 (2012)
78) 超音波化学反応を用いたリチウムイオン電池用鉄系正極材料の合成，超音波テク

ノ，大川浩一，Vol.24 No.4，20 (2012)
79) Z. Li, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, “Stroboscopic imaging of an alternating magnetic field from a perpendicular magnetic recording head by frequency-modulated magnetic force microscopy”, Applied Physics Letter, Vol. 100, p. 222405 (2012).
80) J. Lu, Y. Kinoshita, G. Egawa, S. Yoshimura, H. Asano, and H. Saito, “Alternating electric force microscopy: static electric field gradient imaging in an air atmosphere for Ba0.7Sr0.3TiO3 ferroelectric thin film”, Journal of Applied Physics, Vol. 112, p. 124110 (2012).
81) L. Zhang, Z. Li, X. Liu a, J. Bai, S. Yoshimura, H. Saito, F. Wei, “Investigation on the microstructure and magnetic properties of FePt films prepared by sequentially sputtering”, Materials Letters, Vol. 79, pp. 235-237 (2012).
82) S. Yoshimura, S. Yasui, G. Egawa, Y. Kinoshita, and H. Saito, “AC magnetic field imaging for current perpendicular magnetic writing head by frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM) -Suppression of image distortion by using cone shaped FePt-based high-coercivity MFM tips-”, IEICE Technical Report, Vol. 112, No. 249, p. 53-58 (2012). (in Japanese)
83) “Synthesis of Novel Hybrid Type Porous Materials”, Watabe, M., Kuroda, R., Ushio, M., Ogasawara, M., Nakata, S., Haruyama, T., J. Jpn. Petrol. Inst., 55, pp.332-338 (2012). (in Japanese with English summary).
84) “Preparation and NO reduction property of Apatite-type $ALa_9Si_6O_{26}$ (A = Li, Na, K) supported Pt catalyst”, Ono, A., Kato, S., Narumi, T., Adachi, Y., Ogasawara, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Nakata, S., J. Ceram. Soc. Jpn., 121(2), pp.169-175 (2013)
85) 松田 充，徳重英信，川上 洵，鈴木弘実： 吸光度と RGB 値を用いた天然ゼオライト　混和ポーラスコンクリートのメチレンブルー吸着特性の評価，セメント・コンクリート　　論文集，No.66，pp.259-265 (2013)
86) Ogawa, Y., Ishiyama, D., Shikazono, N., Iwane, K., Kajiwara, M. Tsuchiya, N. (2012): The role of hydrous ferric oxide precipitation in the fractionation of arsenic, gallium, and indium during the neutralization of acidic hot spring water by river water in the Tama River watershed, Japan. Geochem. Cosmochim. Acta, vol. 86, 367-383.
87) Yamaoka, K., Ishikawa, T., Matsubaya, O.,Ishiyama, D., Nagaishi, K., Hiroyasu, Y., Chiba, H. and Kawahata, H. (2012): Boron and oxygen isotope systematics for a complete section of oceanic crustal rocks in the Oman ophiolite. Vol. 84, 367-383.
88) 田中　良・石山大三・佐藤比奈子・水田敏夫 (2012):長野県天龍村神豊太陽タング

ステン鉱床の地質と鉱化作用. 資源地質, vol. 62, 125-138.
89) Fukuyama, M., Ogasawara, M., Sato, H., Ishiyama, D., and Nishiyama. T. (2012): Accumulation of trace elements in vesuvianite during fluid-rock interaction: an example from a zoned skarn developed between a metamorphosed basic dike and marble in the Hirao Limestone, Fukuoka, Japan. The Canadian Mineralogist, v. 50, 821-834.
90) 吉村洋平・鹿野和彦・石山大三：北海道奥尻島，勝澗山火山から噴出したガラス質流紋岩溶岩の産状と水和. 火山学会誌, 2012, v. 57, No. 4, 159-176.
91) Ishiyama, D., Kawaraya, H., Sato, H., Obradovic, L., Blagojević, B., Petrovic, J., Gardic, V., Stevanovic, Z., Shibayama, A., Masuda, N. and Takasaki, Y. (2012): Geochemical Characteristics of Mine Drainage Water and River Water in the Bor Mining Area, Serbia: Results of Study in 2011. Scientific and Technical Reports of Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, No. 33, 41-49.
92) 石山大三 (2012):地球のめぐみ温泉の科学. 日本温泉気候物理医学会雑誌, v. 76, No.1, 12-14.
93) A. Hosoi, K. Hiruta, Y. Takasaki, A. Shibayama: Metal Recovery from Printed Circuit Board Waste by Chlorination-Volatilization and the Volatilization Behavior of Metals, Nihonkinzokugakkaishi－c., Vol. 76, No. 2, (155-63), 2012
94) 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, Vol. 18, No. 2, (59-63), 2012
95) K. Haga, W. Tongamp, A. Shibayama: Investigation of Flotation Parameters for Copper Recovery from Enargite and Chalcopyrite Mixed Ore, Materials Transactions, Vol. 53, No. 4, (707-15), 2012
96) J. P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaki, K. Haga, A. Shibayama: Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process, Journal of Material Cycles and Waste Mnagement, (in press)

6.2. 学会発表・国際会議報告等

1) 藤井永人，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：Y の含有層を変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性,日本金属学会 2012 年春期(150 回),横浜, 2012 年 3 月 28 日～30 日（講演概要集 p. 309）
2) 阿部拓平，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：TiAl への Ni アルミナイド/$TiAl_3$ コーティングと耐サイクル酸化性，日本金属学会 2012 年春期（150 回），横浜, 2012 年 3 月 28 日～30 日（講演概要集 p. 310）
3) 佐藤菜花，藤　雅彦，茨木　啓，福本倫久，原　　基：Nb-W 合金上への Ni アルミナイド/Ni 2 層コーティングとその耐酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 556）
4) 福本倫久，力石　健，原　　基：Hf を固溶させた Ni アルミナイド層の作製と耐サイクル酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 557）
5) 富樫亜希，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングの作製と耐サイク酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 558）
6) 宮田知隼，佐藤菜花，福本倫久，原　基：溶融塩電析法による Ir-Pt-Al 合金コーティングと耐酸化性，第 11 回日本金属学会東北支部研究発表会，仙台，2012 年 12 月 13 日（講演予稿集 p.21）
7) 溝口賢一，佐藤菜花，原　　基：溶融塩電析法による $CeNi_5$ 膜の作製と水素チャージ後のアノード特性，第 11 回日本金属学会東北支部研究発表会，仙台，2012 年 12 月 13 日（講演予稿集 p.22）
8) 藤井永人，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：Y の含有層を変えた Ni アルミナイド表面層の作製と耐サイクル酸化性,日本金属学会 2012 年春期(150 回),横浜, 2012 年 3 月 28 日～30 日（講演概要集 p. 309）
9) 阿部拓平，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：TiAl への Ni アルミナイド/$TiAl_3$ コーティングと耐サイクル酸化性，日本金属学会 2012 年春期（150 回），横浜, 2012 年 3 月 28 日～30 日（講演概要集 p. 310）
10) 佐藤菜花，藤　雅彦，茨木　啓，福本倫久，原　　基：Nb-W 合金上への Ni アルミナイド/Ni 2 層コーティングとその耐酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 556）
11) 福本倫久，力石　健，原　　基：Hf を固溶させた Ni アルミナイド層の作製と耐サイクル酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 557）
12) 富樫亜希，原　　基，佐藤菜花，福本倫久：アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コー

ティングの作製と耐サイク酸化性，日本金属学会 2012 年秋期（151 回），松山，2012 年 9 月 17 日～19 日（講演概要集 p. 558）

13) 宮田知隼，佐藤菜花，福本倫久，原　基：溶融塩電析法による Ir-Pt-Al 合金コーティングと耐酸化性，第 11 回日本金属学会東北支部研究発表会，仙台，2012 年 12 月 13 日（講演予稿集 p.21）

14) カーボンナノチューブ状へのポリマーの吸着と物理的相互作用の検討，松本和也，石井誠一，寺境光俊，第２２回日本素材物性学会年会（秋田）

15) ポリエーテルスルホンとカーボンナノチューブ間に働く物理的相互作用の検討，松本和也，石井誠一，寺境光俊，日本接着学会年次大会（福島）

16) 剛直な大環状構造を主鎖に有する芳香族ポリエーテルの合成，松本和也，木全保弘，寺境光俊，第６１回高分子討論会（名古屋）

17) ポリ乳酸-ポリカプロラクトンマルチブロック共重合体の合成と医療分野への応用，寺境光俊，竹山佑樹，グエン　ティー　スエン，松本和也，2012 高分子学会東北支部研究発表会（仙台）

18) Synthesis of Hyperbranched Poly(L-lactide)s by Self-Polycondensation of AB2 Macromonomers and Their Structural Characterization by Light Scattering Measurements, M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, S. Kawaguchi, Polycondensation 2-12 (San Francisco, USA)

19) Syntheis and Properties of Poly(arylene ether)s Containing Macrocyclic Units in the Main Chain, K. Matsumoto, Y. Kimata, M. Jikei, The 9th SPSJ International Polymer Conference（神戸）Synthesis of Hyperbranched Poly(L-lactide)s by Self-Polycondensation of AB2 Macromonomers, M. Jikei, M. Suzuki, K. Itoh, K. Matsumoto, Y. Saito, S. Kawaguchi, The 9th SPSJ International Polymer Conference（神戸）

20) 近赤外分光スペクトルを利用した小動物の体脂肪率測定に関する検討
(秋田大院工学資源・秋田大医)小川信明・松本貴弘・岡田恭司・藤原一彦
第 72 回分析化学討論会（鹿児島大学）

21) ナノ粒子層作成法の精密制御による局在表面プラズモン共鳴センサの高感度化
(秋田大院工学資源)藤原一彦・土田仁史・小川信明）第 72 回分析化学討論会（鹿児島大学）

22) CALNN ペプチド修飾金ナノ粒子の細胞内導入と共焦点顕微解析(秋田大院工学資源)日登圭宣・藤原一彦・伊藤英晃・小川信明）日本分析化学会第 61 年会（金沢大学）

23) キレートを添加した炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の EXAFS 分析(第一稀元素化学工業・秋田大院工学資源・立命大 SR セ)高崎史進・小川信明・藤原一彦・渡辺巌・中島靖・西川拓）日本分析化学会第 61 年会（金沢大学）

24) 単一金ナノ粒子間のプラズモンカップリングを利用した GroEL/GroES 間相互作用の解析(秋田大院工学資源)兒玉高遠・藤原一彦・伊藤英晃・小川信明) 日本分析化学会第 61 年会 (金沢大学)
25) タンパク質結合金ナノ粒子のゲル濾過クロマトグラフィーによる精製の検討(秋田大院工学資源)○岩崎史始・藤原一彦・小川信明) 日本分析化学会第 61 年会 (金沢大学)
26) M. Bessho, T. Wajima, T. Ida, T. Nishiyama: Silica coating on weathered pyrite waste rock to prevent acid mine drainage., 7th International Conference "Interfaces Against Pollution", pp.37, Nancy, FRANCE (2012. 6)
27) 別所昌彦, 柴山敦：地熱水に含まれる過飽和シリカの回収について, 平成 24 年度資源・素材学会秋季大会 (2012. 9)
28) 増田信行, 緒方武幸, 別所昌彦, 石山大三, 古谷尚稔, 小寺拓也：硫酸還元菌を利用した坑廃水処理試験カラム内の反応に関する観察と考察, 平成 24 年度資源・素材学会秋季大会 (2012. 9)
29) M. Bessho, T. Wajima, T. Ida, T. Nishiyama: Silica coating on weathered pyrite waste rock to prevent acid mine drainage., 7th International Conference "Interfaces Against Pollution", pp.37, Nancy, FRANCE (2012. 6)
30) 別所昌彦, 柴山敦：地熱水に含まれる過飽和シリカの回収について, 平成 24 年度資源・素材学会秋季大会 (2012. 9)
31) 増田信行, 緒方武幸, 別所昌彦, 石山大三, 古谷尚稔, 小寺拓也：硫酸還元菌を利用した坑廃水処理試験カラム内の反応に関する観察と考察, 平成 24 年度資源・素材学会秋季大会 (2012. 9)
32) 別所昌彦, 芳賀一寿, 柴山敦：シリカ系材料を用いた水溶液中からのレアアース回収に関する基礎的検討, 日本化学会東北支部 化学系学協会東北大会 (2012. 9)
33) K. Haga, M. Bessho, A. Shibayama: Recovery of REEs from Tamagawa Hot Spring Acid Water by Adsorption Process, International Symposium on Rare Earths 2012 in Okinawa for the 30th Anniversary of The Rare Earth Society of Japan (2012. 11)
34) 吉岡恭佑, 柴山敦, 別所昌彦：天然有機高分子による過飽和シリカの凝集沈殿, 第 47 回化学技術協会研究発表会 (2013.3)
35) 吉岡恭佑, 柴山敦, 別所昌彦：水溶性タンパク質を用いた地熱水からのシリカ沈殿, 平成 24 年度資源・素材学会春季大会 (2013. 3)
36) T. Wajima: Synthesis of zeolitic material from green tuff stone cake, and

its adsorption properties of silver(I) from aqueous solution, The 6th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-6), (2012)

37) T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper paper sludge, 7th International Conference on Interface Against Pollution (IAP2012) (2012)

38) M. Bessho, T. Wajima, T. Ida, T. Nishiyama: Silica coating on weathered pyrite waste rocks to prevent acid mine drainage", 7th International Conference on Interface Against Pollution (IAP2012), (2012)

39) 和嶋隆昌、宗像健三： ハイドロキシソーダライトの塩化水素ガス除去能、日本素材物性学会平成 24 年度年会 (2012)

40) T. Wajima: Synthesis of zeolite-A from aluminium dross using alkali fusion method", International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystal (ZMPC2012) (2012)

41) T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal of fluoride ions using calcined paper sludge, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC15) (2012)

42) T. Wajima, K. Munakata: Effect of alkali species on synthesis of K-F zeolitic materials from paper sludge ash for soil amendment, International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE22) (2012)

43) 和嶋隆昌：砕石廃棄物を原料とした機能性材料の作成、平成 24 年度資源素材学会秋季大会 (2012)

44) T. Wajima: A novel adsorbent synthesized from blast furnace slag with phosphate sorption capacity, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012) (2012)

45) 和嶋隆昌：天然ゼオライトを用いた海水からの灌漑用水製造プロセスの開発、第 28 回日本イオン交換学会研究発表会 (2012)

46) 和嶋隆昌：硫黄を活用した製紙スラッジからの重金属吸着材作成法の開発、環境資源工学会第 129 回例会 (2012)

47) 和嶋隆昌：砕石ケーキの利用による材料開発、平成２４年度第６回砕石セミナー (2012)

48) 和嶋隆昌：自然水中のリチウム資源量評価とその回収技術の開発、同位体の回収と分離に関する合同研究発表会 (2012)

49) T. Wajima: Conversion of waste paper sludge into heavy metal adsorbent using sulfur impregnation, 2013 International Conference on Materials Science and Chemical Engineering (2013)

50) 石井荘平、和嶋隆昌、宗像健三：硫黄を活用したバイオマス廃棄物を原料とするニッケル吸着材の作成と評価、第15回化学工学会学生発表会 (2013)

51) 和嶋隆昌：硫黄と廃棄物を用いた重金属回収法の開発、廃棄物資源循環学会 東北支部秋田講演会 (2013)

52) T. Hasegawa, H. Kawato, T. Tomioka, S. Takahashi, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa and S. Ishio, Nanoscale control of ferromagnetic-antiferromagnetic transition in FePtRh film using Fe and Pt ion implantations, IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG 2012), Vancouver, Canada, May 7-11, 2012.

53) T. Hasegawa, H. Yamada, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa, S. Ishio, Control of ferromagnetic-antiferromagnetic transition in $L1_0$ FePtRh film using Pt ion implantation, The 6th Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2012), Parma, Italy, September 9-14, 2012.

54) T. Hasegawa, H. Yamada, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa and S. Ishio, Ferromagnetic-antiferromagnetic patterning on $L1_0$ FePtRh film using Pt ion implantation, The 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

55) S. Ishio, S. Takahashi, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, Z. Yan, X. Liu, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, Switching field distribution and magnetization reversal process of FePt dot patterns, The 2nd International Conference of the Asia (ICAUMS2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

56) X. Liu, S. Ishio, Magnetization Reversal Process in FeCo/Ru/FeCo Exchange Coupled Synthetic Antiferromagnetic Multilayers, The 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

57) T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, A. Arakawa and S. Ishio, Nanoscale composition control in $L1_0$ FePtRh film for ferromagnetic-antiferromagnetic patterning, 12th Joint MMM-Intermag, Chicago, USA, January 14-18, 2013.

58) 石尾俊二，高橋信吾，Z. Yan，長谷川崇， 荒川明， 佐々木博美，近藤祐治，山根治起， 有明順，$L1_0$FePt ナノドットアレイの磁化反転磁場分散とドット断面 TEM 観察， 日本金属学会 2012 年秋期講演大会（第 151 回），愛媛，2012 年 9 月 17 日～19 日.

59) 荒川明，石尾俊二，長谷川崇，特殊形状探針と FeCoB 合金を用いた高分解能を有する磁気力顕微鏡探針の研究開発，日本金属学会 2012 年秋期講演大会(第 151 回），愛媛，2012 年 9 月 17 日～19 日.

60) 長谷川崇，石尾俊二，フラット・パターニング法を用いて作製した $L1_0$FePtRh 強磁性 - 反強磁性パターンにおける原子拡散幅の評価，電子情報通信学会，磁気記録・情報ストレージ研究会，秋田，2012 年 10 月 18 日～10 月 19 日.

61) 中村勇希，近藤祐治，山川清志，有明順，石尾 俊二，レーザ加熱機構を有する局所磁気光学カー効果計測技術の開発，電子情報通信学会，磁気記録・情報ストレージ研究会，秋田，2012 年 10 月 18 日～10 月 19 日.

62) 中村勇希，近藤祐治，山川清志，有明順，石尾俊二,レーザ加熱機構を有するマイクロ磁気光学カー効果計測装置の開発，第 60 回応用物理学会春季学術講演会，2013 年 3 月 27 日～30 日.

63) 長谷川崇，笠原諒亮，山崎隆史，山田紘己，石尾俊二，$L1_0$ FePt 規則合金の Fe サイトの Mn 置換による常磁性相と反強磁性相の発現，日本金属学会 2013 年春期講演大会（第 152 回），東京，2013 年 3 月 27 日～3 月 29 日.

64) 太陽光発電への投資と企業のスイッチングオプションの価値評価，平成24年度資源・素材学会秋季大会（秋田），501-502，2012 （一般講演、国内会議）

65) 金属の抗菌性とその微生物制御機能 第 176 回 腐食防食シンポジウム（東京）（主宰 腐食防食協会）宮野泰征

66) 村上賢治，加藤貴宏，菅原勝康：ゼオライト触媒によるバイオオイルモデル化合物の接触改質，第 49 回石炭科学会議（ 釧路 ），p.86-87（2012）

67) 加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：排煙脱硫石膏からの水銀化合物の分離，第 49 回石炭科学会議（ 釧路 ），p.118-119（2012）

68) 加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：塩化還元揮発法による電子基板からの貴金属及びレアメタル分離回収，化学工学会第 44 回秋季大会（ 仙台 ），Q121（2012）

69) 加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：細孔開閉機能を有するイオン交換体の開発，化学工学会第 44 回秋季大会（ 仙台 ），F202（2012）

70) 村上賢治，菅原勝康，川口尊三：種々の炭材の燃焼速度解析，日本鉄鋼協会第 164 回秋季講演大会（ 愛媛 ），p.615-618（2012）

71) 村上賢治：新規温度応答性吸着剤の開発，平成 24 年化学系学協会東北大会（ 秋田 ）依頼講演，p.85（2012）

72) 井部早苗，岡崎和之，加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：塩化アンモニウムを用いた窒化アルミニウムの低温合成,平成 24 年化学系学協会東北大会（ 秋田 ），2P102（2012）

73) 板倉尚道，加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：$BaTiO_3$ ナノ粒子の低温合成，平成 24 年化学系学協会東北大会（ 秋田 ），2P100（2012）

74) 角間崎純一，加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：塩化揮発法による下水汚泥由来焼却灰からの Au の選択的分離回収,平成 24 年化学系学協会東北大会（ 秋田 ），1P100（2012）

75) 木村瑠璃子，村上賢治，加藤貴宏，菅原勝康：感温性ゲートを有するメソポーラスシリカの合成と分離膜への応用,平成24年化学系学協会東北大会（ 秋田 ），2P104（2012）
76) 村上賢治，加藤貴宏，菅原勝康：スギの低温触媒ガス化による水素製造，第 21 回日本エネルギー学会大会講演要旨集（ 東京 ），p.74（2012）
77) 加藤貴宏，村上賢治，菅原勝康：カーボクロリネーションを利用した有価元素の分離回収，第 21 回日本エネルギー学会大会講演要旨集（ 東京 ），p.330（2012）
78) 村上賢治,加藤貴宏,菅原勝康:固体炭素燃料の燃焼速度解析,粉体工学会第 48 回夏期シンポジウム講演論文集（ 京都 ），p.27（2012）
79) 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）
80) Katsuyasu Sugawara, Takahiro Kato, Kenji Murakami, Takuo Sugawara, Hitoshi Funayama : Photo-oxidation of VOCs with hydrogen peroxide, 19th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2012, Bali, Indonesia), E-02 (2012)
81) Kenji Murakami, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara : Hydrogen production in steam gasification of Japanese cedar below 500 °C, 19th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2012, Bali, Indonesia), A-39 (2012)
82) Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara, Yukio Enda : Elution Control of Toxic Ions from Ashes, 29th International Pittsburgh Coal Conference (Pittsburgh, U.S.A.) (2012)
83) Katsuyasu Sugawara, Yuuki Mochizuki, Takahiro Kato, Yukio Enda :Release Behavior of Boron During Heat Treatments of Coals, 29th International Pittsburgh Coal Conference (Pittsburgh, U.S.A.) (2012)
84) Kenji Murakami, Xue Yu, Takahiro Kato, Yukihiko Inoue, Katsuyasu Sugawara : Synthesis of temperature-responsive adsorbent by click reaction, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012, Prague), P3-113 (2012)
85) Takahiro Kato, Kenji Murakami, Katsuyasu Sugawara : Carbon reduction of gypsum produced from flue gas desulfurization, 15th Conference on Process Integration, Modeling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2012, Prague), P5.162 (2012)
86) 辻内　裕　“紫外可視光変換材料の開発と用途展開の最前線”　情報機構セミナー，2012年6月18日，東京
87) Takahiko Sano, Takaaki Ichikawa, Hiramitsu Yuki, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, Yutaka Tsujiuchi ,“Film thickness and property of ion conductive

rectification element using amino acids, gel and hydrogenated amorphous silicon”, The 50th Annual Meetings of The Biophysical Society of Japan, Nagoya, September 24, 2012.

88) Yuta Ando1, Ryohei Matsueda, Masahiro Terashita1, Yutaka Tsujiuchi1 “Two dimensional ammonia sensing by measurement of mass and fluorescence using 7-hydroxy-4-methylcoumarin film and fatty acid”, The 50th Annual Meetings of The Biophysical Society of Japan, Nagoya, September 23, 2012.

89) 辻内　裕　“紫外可視光変換感応制御式バイオセンサー”　イノベーション・ジャパン 2012 - 大学見本市, 2012 年 9 月 27 日 28 日, 東京

90) Yutaka Tsujiuchi, Yuta Ando, Takahiko Sano, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, “An Ammonia Sensing Method by Measurement of Voltametric Current and Fluorescence of Chemical Product from Prolin in the Gel”, The 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Hyogo, December 16, 2012.

91) Pine Pollen Sensing Using Fatty Acid and 7-hydroxy-4-methylcoumarin on Hydrogenated Amorphous Silicon Film on QCM Sensor, Yutaka Tsujiuchi, Hiroki Suzuki, Ryohei Matsueda, Yuta Ando, Hiroshi Masumoto, Takashi Goto, The 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Fukuoka, March 19, 2013.

92) 高橋　護，渡辺功輔，神谷　修，燃焼炎によるＷＣ基板表面へ合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の接合強度評価，日本機械学会東北支部第４８期秋期講演会講演論文集，pp. 168-169，(2012 年，9 月　八戸高専)

93) 高橋　護，神谷　修，三島　望，切削工具用 WC 表面への省エネルギー型燃焼炎法によるダイヤモンド皮膜合成，エコデザイン 2012 ジャパンシンポジウム予稿集 (CD-ROM)，(2012 年，12 月　東京)

94) 市川　陽，秋元健吾，伊藤風太，高橋　護，神谷　修，燃焼炎による WC 基板表面へのダイヤモンド皮膜合成に及ぼす諸影響について，日本機械学会東北学生会第４３回卒業研究発表講演会論文集，pp. 63-64，(2013 年，3 月　一関高専)

95) 中島　春介，高橋　弘樹，田口　正美，平成 24 年度日本素材物性学会 (2012 年 6 月 26 日，秋田)（一般講演，国内会議）.

96) 阿部　賢，高橋　弘樹，田口　正美，平成 24 年度日本素材物性学会 (2012 年 6 月 26 日，秋田)（一般講演，国内会議）.

97) 永井　雅也，高橋　弘樹，田口　正美，平成 24 年度日本素材物性学会 (2012 年 6 月 26 日，秋田)（一般講演，国内会議）.

98) 田口　正美，高橋　弘樹，永井　雅也，愛知　太郎，佐藤　理恵，資源・素材 2012（平成 24 年 9 月 11-13 日，秋田)（一般講演，国内会議）.

99) 中島　春介，高橋　弘樹，田口　正美，日本金属学会 2012 年度秋期大会（2012 年 9 月 17-19 日，松山）（一般講演，国内会議）．

100) 阿部　賢，高橋　弘樹，田口　正美，日本金属学会 2012 年度秋期大会（2012 年 9 月 17-19 日，松山）（一般講演，国内会議）．

101) Fumio Hamada, “A highly Sensetive Probe Detecting Biomolecule and Organelle Based on Fluorescent Modified Cyclodextrins”, BIT’s 1th Annual Conference and EXPO of Analytix-2012 (Beijing, China, 3.22-26, 2012) p 201

102) Fumio Hamada, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, “Supramolecular architecture formation and their functionalities based on thiacalixarene system”, 2012 Collaborative Conference on Crystal Grouth (Doubletree by Hilton Orlando at SeaWorld, USA, 12.11-14, 2012) p215.

103) Fumio Hamada, Yoshihiko Kondo and Manabu Yamada, “Metal extraction capability based on hybrid polymer consisted of -cyclodextrin and diatomite”, The 15th International Cyclodextrins Synposium (Beijing, China, 5.6-5.11, 2012)

104) 濱田文男、近藤良彦、山田学 「アルキル基修飾シクロデキストリンポリマーの合成とその性質」第 9 回ホスト・ゲストシンポジウム（2012.5.26-27、北海道大学）

105) 近藤良彦、山田学、濱田文男「チアカリックス[n]アレーン誘導体のレアメタル抽出能」

106) 第 9 回ホスト・ゲストシンポジウム（2012.5.26-27、北海道大学）

107) 山田学、太田代雄司、濱田文男「ハロゲン-ハロゲン相互作用によるチアカリックス[n]アレーンのヘキサメリック集合体の構造解析」第 9 回ホスト・ゲストシンポジウム（2012.5.26-27、北海道大学）

108) 近藤良彦、山田学、濱田文男「シクロデキストリン-珪藻土複合重合体の合成と金属抽出能」日本素材物性学会平成 24 年度年会（2012.6.26、秋田ビューホテル）

109) 濱田文男、ウルジ　ムンフトヤ、近藤良彦、山田学、高木思野「アルキル基修飾シクロデキストリンポリマーのガス吸着能」第 29 回シクロデキストリンシンポジウム（2012.9.6-7、星薬科大学）

110) 松田智紗、高木思野、ウルジ　ムンフトヤ、近藤良彦、山田学、濱田文男「鎖長の異なるアルキル基修飾シクロデキストリンポリマーのガス吸着能」第 29 回シクロデキストリンシンポジウム（2012.9.6-7、星薬科大学）

111) The 6th Korea-Japan Chemical Biology Symposium. January, Sapporo

(1) Koizumi Y, Nagai K, Hasumi K, Koyota S, Sugiyama T (2012) Synthesis and Biological Evaluation of Malformin Derivatives as a Fibrinolysis

Enhancer

112) Annual Meeting of the American Association for Dental Research, March , Florida

(1) Yoshioka H, Yoshiko Y, Irie Y, Minamizaki T, Kato Y, Sugiyama T, Maeda N (2012) Phosphatase regulates fibromodulin expression through the ERK Pathway in ameloblasts

113) 第 25 回日本動物細胞工学会 2012 年度国際大会（JAACT2012），11 月，名古屋

(1) Saheki T, Sayama M, Ozaki T, Tomita S, Sugiyama T, Kojima I (2012) Analysis of histone H3 acetylation in rat hepatic stem-like cells during multiple nucleation

114) 日本生化学会東北支部 第 78 回例会・シンポジウム，5 月，山形

(1) 小野洋輝，後藤　猛，熊谷(芳澤)久美子，杉山俊博，高橋砂織（2012）レニン・アンギオテンシン系関連酵素の新規活性測定法法について

115) 日本素材物性学会平成 24 年度（第 22 回）年会，　6 月，秋田市

(1) 杉山俊博（2012）再生医療における足場としてのスカフォードの役割（特別講演）

116) 日本ケミカルバイオロジー学会 第 7 回年会，　6 月，京都

(1) 小泉幸央，長井賢一郎，蓮見惠司，小代田宗一，杉山俊博（2012）フィブリン分解を促進する環状ペンタペプチドマルホルミンの構造活性相関

117) 日本睡眠学会第 37 回定期学術総会 2012，6 月，横浜市

(1) 上村佐知子，若狭正彦，齊藤　明，伊東若子，畠　巌，吉田政樹，越前屋勝，神林　崇，清水徹男，杉山俊博（2012)簡易脳波、深部体温と遠位・近位皮膚温から見た温泉浴と人工炭酸泉浴の睡眠への効果

118) 平成 24 年度化学系学協会東北大会，9 月，秋田市

(1) 小泉幸央（2012）糸状菌由来の環状ペンタペプチドによるフィブリン分解促進作用

119) 日本機械学会 2012 年度年次大会，9 月，金沢

(1) 二井理久郎，長谷川裕晃，杉山俊博（2012）マイクロバブル人工泉の医療への応用

120) 第 85 回日本生化学会大会，12 月，福岡

(1) 小代田宗一，馬 莉，谷田部直樹，小泉幸央，杉山俊博（2012）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

121) 日本農芸化学会 2013 年度大会，3 月，仙台

(1) 杉山俊博，　王　静舒，小代田宗一（2013）肝がん幹細胞の特性と発現制御による肝がん克服の基礎研究（シンポジウム）

(2) 小泉幸央，長井賢一郎，高　立娜，蓮見恵司，小代田宗一，杉山俊博（2013）

膜基板型抗体マクロアレイを用いたマルホルミン A_1 の作用機序解析へのアプローチ
(3) 喬　志偉，小泉幸央，張 沐新，夏井美幸，Maria Jolina Flores，高 立娜，小代田宗一，杉山俊博（2013）カキドオシエキスによるマウス B16F10 メラノーマ細胞のメラニン生成に対する抑制作用
122) 斉藤知直，大川浩一，タイフーン ババダグリ，石油技術協会春季講演会，「高周波数および低周波数超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン分離効果」
123) 大川浩一，西健太郎：資源・素材学会秋季大会 2012「超音波霧化を用いた粉塵の飛散抑制」
124) 斉藤知直，大川浩一，川村洋平，Tayfun Babadagli：資源・素材学会秋季大会 2012「オイルサンドからのビチューメン分離回収における超音波利用の検討」
125) 河合直介，大川浩一：第 21 回ソノケミストリー討論会「 超音波霧化を用いた湿度調整」
126) 半杭慎二，大川浩一：第 21 回ソノケミストリー討論会「鉄酸化物と超音波酸化を用いたヒ素の吸着除去」
127) 北村優弥，大川浩一：第 21 回ソノケミストリー討論会「スコロダイト生成過程における超音波の利用」
128) 斉藤知直，大川浩一，Tayfun Babadagli：第 21 回ソノケミストリー討論会「オイルサンドからのビチューメンの超音波照射分離における混合ガス導入の検討」
129) 斉藤知直，大川浩一，川村洋平，Tayfun Babadagli：第 33 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム「超音波照射と混合ガスを用いたオイルサンドからのビチューメンの浮上分離」
130) 斉藤知直，大川浩一，川村洋平，Tayfun Babadagli：資源素材学会春季大会「超音波照射と炭酸ガスを用いたオイルサンドからのビチューメン浮上分離」
131) 吉村 哲、安居 慎也、江川 元太、木下 幸則、齊藤 準：「周波数変調型磁気力顕微鏡を用いた磁気記録ヘッドの交流磁場観察：円錐形状 FePt 系高保磁力探針による像歪みの抑制」，磁気記録・情報ストレージ研究会，秋田県産業技術センター，2012 年 10 月 18 日～19 日.
132) 菅原 祐輔、吉村 哲、齊藤 準：「スパッタリング法による BiFe03 系マルチフェロイック薄膜の高品位作製とその磁気特性および誘電特性」，平成 24 年度スピニクス特別研究会，秋田大学，2012 年 11 月 26 日～27 日.
133) 岡安 慎介，伊藤 亮一，江川 元太，吉村 哲，齊藤 準：「高飽和磁化 Fe-Co 探針を用いた近接場磁気力顕微鏡における静磁場イメージングの高分解能化」，平成 24 年度スピニクス特別研究会，秋田大学，2012 年 11 月 26 日～27 日.

134) 李 正华，畠山 広大，江川 元太，吉村 哲，齊藤 準：「周波数変調型磁気力顕微鏡(FM-MFM)を用いた垂直磁気記録ヘッドの交流磁場ストロボ計測」，平成 24 年度スピニクス特別研究会，秋田大学，2012 年 11 月 26 日～27 日.

135) 菅原 祐輔、吉村 哲、齊藤 準：「(111)配向 BiFe03 系マルチフェロイック薄膜の低温形成ースパッタリング成膜中における VHF プラズマ照射の効果ー」，第 60 回応用物理学会春季学術講演会，神奈川工科大学，2013 年 3 月 27 日～30 日.

136) 齊藤 準，安居 慎也，江川 元太，吉村 哲，木下 幸則：「交番磁気力顕微鏡を用いた交流磁場のストロボ磁場イメージング」，第 60 回応用物理学会春季学術講演会，神奈川工科大学，2013 年 3 月 27 日～30 日.

137) 齊藤 準，「ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の開発とその磁性材料・磁気デバイスへの応用」，日本磁気学会第 186 研究会，中央大学，2012 年 11 月 2 日.

138) 齊藤 準，「交番磁気力顕微鏡の開発：直流磁場および交流磁場の試料表面での高分解能・ベクトル磁場イメージング」，平成 24 年度スピニクス特別研究会，秋田大学，2012 年 11 月 26 日～27 日.

139) 吉村 哲，安居 慎也，江川 元太，齊藤 準，「強磁場収束型磁気記録ヘッドの交流磁場観察に適する円錐形状・高保磁力 FePt 系磁気力顕微鏡探針の開発」，平成 24 年度スピニクス特別研究会，秋田大学，2012 年 11 月 26 日～27 日.

140) 齊藤 準，「ベクトル磁場検出・高分解能・近接場磁気力顕微鏡の 開発とその高密度磁気記録デバイスへの応用」，ナノプローブテクノロジー第 167 委員会，第 69 回研究会，東京大学生産技術研究所，2013 年 1 月 10 日.

141) H. Saito, Z. Li, R. Ito, G. Egawa, and S. Yoshimura, “High resolution magnetic field imaging by Near-field magnetic force microscopy (NF-MFM) for high-density magnetic recording media”, INTERMAG 2012, Vancouver, Canada, May 7-11, 2012.

142) S. Yoshimura, G. Egawa, K. Hatakeyama, and H. Saito, “AC magnetic field imaging without image distortion for current perpendicular magnetic writing head by using frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM) with cone shaped FePt tip”, INTERMAG 2012, Vancouver, Canada, May 7-11, 2012.

143) Y. Kinoshita, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, “Alternating magnetic field spectroscopy: Fourier imaging of AC magnetic field for magnetic writing head”, The International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

144) Z. Li, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, “Stroboscopic

imaging of AC magnetic field for a perpendicular magnetic writing head by using frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM)”, The International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

145) S. Okayasu, R. Ito, G. Egawa, Y. Kinoshita, S. Yoshimura, and H. Saito, “Improvement of spatial resolution by Fe-Co tip with high saturation magnetization for Near-field magnetic force microscopy (NF-MFM)”, The International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

146) S. Yasui, K. Kamachi, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, “High AC magnetic field imaging for a perpendicular magnetic writing head: Fabrication of high-coercivity FePt-MgO tip for frequency-modulated magnetic force microscopy (FM-MFM)”, The International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

147) H. Saito, X. Li, Y. Kinoshita, G. Egawa, S. Yoshimura, G. Li, W. Lu, and B. Yan, “AC magnetic field assisted alternating magnetic force microscopy: Imaging of magnetic field response of soft magnetic Fe304 nano particles”, 12th Joint MMM/Intermag Conference, Chicago, USA, January 14-18, 2013.

148) H. Saito, “Development of alternating magnetic force microscopy for detecting vector magnetic field near sample surface with high spatial resolution”, The International Conference of Asian Union Magnetics Society (ICAUMS2012), Nara, Japan, October 2-5, 2012.

149) “第四級アンモニウム含有有機無機複合体の塩基触媒としての評価”, 小笠原正剛, 菅原健大, 齋藤和也, 加藤純雄, 中田真一, 石油学会第 55 回年会 (第 61 回研究発表会), 講演要旨, A03, p.43, 東京, 2012 年 5 月 25 日.

150) “米ぬか活性炭を用いた固体塩基触媒の調製”,小笠原正剛, 小田知美, 加藤純雄, 中田真一, 第 22 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, A-3, pp.5-6, 秋田, 2012 年 6 月 26 日.

151) “Nb 含有メソ多孔体のオレフィンのエポキシ化触媒としての評価”, 小笠原正剛, 小田知美, 加藤純雄,中田真一, 第 22 回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, A-4, pp.7-8, 秋田, 2012 年 6 月 26 日.

152) “Ogasawara, M., Ono, A., Amamoto, Y., Kato, S., Nakata, S.: Synthesis of Mesostructured Materials from Layered Perovskite type K_2NbO_3F and Alkylamine, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, P-222, Hiroshima, Japan, July 28-Aug. 1, 2012.

153) “アルカリ金属含有アパタイト型ケイ酸ランタン担持 Pt 触媒の調製と NO 還元特性”，小野富雅，足立夕時，加藤純雄，小笠原正剛，中田真一,中原祐之輔，第 22 回日本素材物性学会年会，講演要旨集，A-5，pp.9-10，秋田，2012 年 6 月 26 日.

154) “固体 NMR による多孔質素材の評価 - ゼオライトのサイト解析と触媒反応活性点の解析”,中田真一，加藤純雄，小笠原正剛，第 22 回日本素材物性学会年会，講演要旨集，A-6，pp.11-12，秋田，2012 年 6 月 26 日.

155) “La-Si-O 系コロイド溶液の水熱処理によるアパタイト型ケイ酸塩の合成”，加藤純雄，小野富雅，小笠原正剛，中田真一，日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム，2J04，名古屋，2012 年 9 月 19～21 日.

156) “パイロクロア型 $Ln_2Sn_2O_7$ (Ln=Nd,Y)担持貴金属触媒の調製と NO 還元特性”，加藤純雄・本橋輝親・小笠原正剛・中田真一，平成 24 年度化学系学協会東北大会,1P006，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

157) “Cu-Mn 系デラフォサイト型酸化物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，平成 24 年度化学系学協会東北大会,1P007，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

158) “アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の調製と C_3H_6 燃焼触媒活性”，小野富雅，加藤純雄，小笠原正剛，中田真一，平成 24 年度化学系学協会東北大会,1P008，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

159) “北秋田産珪藻土の冷感機能材料としての基礎的評価”，高村智美，富樫純也，小笠原正剛，野村正幸，加藤純雄，中田真一，鈴木和浩，平成 24 年度化学系学協会東北大会,1P129，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

160) “$HLaNb_2O_7$-第四級アンモニウムイオン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，加藤純雄，中田真一，平成 24 年度化学系学協会東北大会，1P145，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

161) “Si-Nb 酸化物の液相におけるオレフィン酸化触媒としての評価”，新井裕輝，小笠原正剛，小田知美，加藤純雄，中田真一，平成 24 年度化学系学協会東北大会，2P129，秋田，2012 年 9 月 15～16 日.

162) “第四級ホスホニウム塩を用いた有機複合体の合成および塩基触媒活性”，小笠原正剛，齋藤和也，千田凌，加藤純雄,中田真一,第 110 回触媒討論会,2E14，福岡，2012 年 9 月 24～26 日.

163) “アパタイト型 $ALa_9Si_6O_{26}$ 担持 Pt 触媒(A=Li，Na，K)の NO 還元および C_3H_6 酸化特性”，小野富雅，加藤純雄，小笠原正剛，若林誉，中原祐之輔，中田真一，石油学会第 42 回石油・石油化学討論会，講演要旨集，2A07，p.45，秋田，2012 年 10 月 11～12 日.

164) “H 型層状ペロブスカイト型酸化物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，加藤純雄,中田真一,石油学会第 42 回石油・石油化学討論会，講演要旨集，2E04，p.242，秋田，2012 年 10 月 11～12 日.
165) “TEOS と Nb 系コロイド溶液から得られた Si-Nb 複合酸化物の液相酸化触媒としての評価”，新井裕輝，小笠原正剛，小田知美，加藤純雄,中田真一,石油学会第 42 回石油・石油化学討論会，講演要旨集，P13，p.281，秋田，2012 年 10 月 11～12 日.
166) “石油にまつわる話ー石油の歴史とこれからの石油エネルギーー”，中田真一，第 28 回大学等環境安全協議会技術分科会特別講演会，2012 年 10 月 26 日.
167) “MCM-41 とホスホニウム塩を出発原料とした有機無機複合体の調製と Knoevenagel 反応による塩基触媒活性評価”，千田 凌,小笠原正剛,齋藤和也，加藤純雄，中田真一，平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会，講演要旨集，P02，p.48，盛岡，2012 年 11 月 8～9 日.
168) “Cu-Cr 系デラフォサイト型酸化物の合成と酸素吸蔵特性性”，川島龍之介，加藤純雄,小笠原正剛，中田真一，平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会，講演要旨集，2P20，p.66，盛岡，2012 年 11 月 8～9 日.
169) “第四級ホスホニウム塩を用いた有機無機複合体の調製”，小笠原正剛，齋藤和也，千田凌，加藤純雄，中田真一，第 28 回ゼオライト研究発表会，講演予稿集，B24，p.60，東京，2012 年 11 月 28～29 日.
170) “アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の NO 還元特性に対するアルカリ金属導入の影響”， 加藤純雄，小野富雅，小笠原正剛，中田真一，第 51 回セラミックス基礎科学討論会，講演要旨集，1H05，p.144，仙台，2013 年 1 月 9～10 日
171) “アパタイト型リン酸塩担持 Pt 触媒の NO 還元特性”，加藤 純雄，小野 富雅，小笠原 正剛，中田 真一，日本セラミックス協会 2013 年年会，2G07,東京，2013 年 3 月 17～19 日
172) 石山大三（2012）：地球のめぐみ温泉の科学，第 77 回日本温泉気候物理医学会学術集会抄録集，P-30.（第 77 回日本温泉気候物理医学会　教育講演）（国内，2012 年 6 月 8 日）
173) 石山大三（2012）：地球化学的検討による鉱物資源評価と環境影響評価の試み．平成 24 年度化学系学協会東北大会講演予稿集，P-56.（化学系学協会東北大会（秋田）（依頼講演，2012 年 9 月 16 日）
174) Adomako-Ansah, K., Mizuta, T., Hammond, N. Q., Ishiyama, D. and Matsubaya, O. (2012): C-O isotopic signature of carbonates from the Blue Dot gold deposit, Amalia Greenstone belt, South Africa, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集，O-18.（国内）
175) Zhang, J., Ishiyama, D., Mizuta, T. and Allen, R. (2012): Mineralogical and geochemical characteristics of Precambrian Boliden Au-bearing massive

sulfide deposit, Skellefte district, Sweden, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, O-19. (国内)
176) 中野孝教・石山大三(2012)：多項目水質マップ作成による資源地質型環境研究体制の提案, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, O-35. (国内)
177) 松本 晃・米田哲朗・佐藤 努・石山大三・高橋亮平・松葉谷治 (2012): 菱刈鉱山から産するスメクタイトの鉱物学的特性と安定同位体組成, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-05. (国内)
178) Ishiyama, D., Kawaraya, H., Sato, H., Obradovic, L., Blagojevic, B., Petrovic, J. and Gardic, V. (2012): Chemical characteristics of mine drainage water and river water in the Bor mining area, Serbia, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-07. (国内)
179) Pham, P. N., Ishiyama, D., Tran, T. A. and Sugawara, T. (2012): Geological and geochemistry characteristics of the Na Son REE-bearing and the Cho Don, Cho Dien In-bearing lead-zinc deposits, northeast Vietnam, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-08. (国内)
180) Tangwattananukul, L., Ishiyama, D., Charusiri, P., Sera, K. and Sato, H. (2012): Formation environment of gold mineralization in the Chatree mining area, central Thailand, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-11. (国内)
181) 石山大三・川原谷浩・佐藤祐美・佐藤比奈子・張 建東・Pham Noc Can・中野孝教・宮川千絵・丸山誠史 (2012): 秋田県の河川水の化学組成の特徴ー多項目水質マップ作成による資源地質型環境研究体制の提案における研究例ー, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-35. (国内)
182) 川原谷浩・石山大三・世良耕一郎・遠田幸生 (2012): 秋田県八郎潟干拓地の高濃度リン湧出水と周辺河川水の溶存成分,懸濁成分の特徴, 資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集, P-36. (国内)
183) 佐藤比奈子・石山大三・柴山 敦 (2012): 秋田県の温泉水の主成分・微量成分元素の地球化学的特徴,資源地質学会第 62 回年会講演会講演要旨集,P-37. (国内)
184) 石山大三 (2013) 秋田県の河川水の化学組成の特徴. 第 2 回同位体環境学シンポジウム要旨集, p-12, (総合地球環境学研究所). (国内)
185) K. Haga, W. Tongamp, A. Shibayama: Separation of Enargite from Cu-Concentrate, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012, New Delhi, India), Proceedings of IMPC2012, (1871-81)
186) A Shibayama, W. Tongamp, K. Haga: Selective Arsenic and Antimony Removal by Alkaline Leaching and Precipitation From Enargite and Tennantite/

Tetrahedrite Ore, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012, New Delhi, India), Proceedings of IMPC2012, (4972-84).
187) W. Kobal, W. Tongamp, G. Arpa, A. Shibayama: Extraction of Nickel and Cobalt from Ramu Laterite Ore - Papua New Guinea, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012, New Delhi, India), Proceedings of IMPC2012, (2468-77).
188) 芳賀　一寿，鎌田　玲佳，柴山　敦，別所　昌彦：沈殿法と吸着法を利用した強酸性温泉水からのレアアース回収，第46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. 02 (2012)
189) 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浸出条件の検討，第46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. 03 (2012)
190) 芳賀　一寿，William Tongamp，柴山　敦：Enargite浮選における各種浮選剤の影響，資源・素材学会2012春季大会　(東京)　講演要旨集 p. 224-225 (2012)
191) 小武　希，細井　明，高崎　康志，柴山　敦：廃電子基板からの金属回収を目的とした湿式プロセスの検討，資源・素材学会2012春季大会　(東京)　講演要旨集 p. 393-394 (2012)
192) 渡辺　勝央，高崎　康志，細井　明，柴山　敦：塩化揮発法を利用した廃電子基板からの金属回収，資源・素材学会 2012 春季大会　(東京)　講演要旨集 p. 395-396 (2012)
193) 渡辺　勝央，高崎　康志，細井　明，柴山　敦：廃電子基板に含まれる有用金属の回収を目的とした塩化揮発挙動の解明，日本素材物性学会平成24年度（第22回）年会（秋田）講演要旨集　p. 29-30 (2012)
194) 渡辺　勝央，高崎　康志，細井　明，柴山　敦：塩化揮発と湿式処理を組み合わせた廃電子基板からの金属回収，資源・素材学会2012 秋季大会（秋田）企画発表・一般発表(A) (B) (C)講演資料　p. 459-460 (2012)
195) 佐々木　裕，高崎　康志，柴山　敦，愛知　太郎，佐藤　理恵：亜鉛電解採取用Pb合金アノードの酸化物被膜の形態および形状がアノード電位に及ぼす影響，資源・素材学会 2012 秋季大会（秋田）企画発表・一般発表(A) (B) (C)講演資料　p. 321-322 (2012)
196) 芳賀　一寿，池田　春美，William Tongamp，柴山　敦：コレクターレス浮選におけるEnargiteの浮遊挙動，資源・素材学会2012 秋季大会（秋田）企画発表・一般発表(A) (B) (C)講演資料　p. 507-508 (2012)
197) 渡辺　勝央，高崎　康志，細井　明，柴山　敦：廃電子基板中の有用金属の回収を目的とした塩化揮発挙動の調査，第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会（仙台）講演論文集　p. 209-210 (2012)

７．秋田大学 VBL の平成２４年度の活動実績報告

７．１．平成２４年度の地域貢献活動および地域コンソーシアムへの参加状況

1) 地域貢献活動

1. 日本溶接協会東北地区検定委員会委員
2. 秋田大学・美郷町商工会産学連携セミナー，3 月，美郷町
   1) 杉山俊博（2012）特許権・商標権がなぜ必要か?　知的財産の概要と支援策について
3. 平成 23 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，3 月，秋田市
   1) 杉山俊博（2012）マイクロバブルを活用した人工炭酸泉製造技術の開発と健康増進への展開
4. 産学官交流プラザ(第 1 回)，5 月，秋田市
   1) 小泉幸央（2012）天然物由来の生理活性物質の探索研究
5. 平成 24 年度秋田大学子ども見学デー～不思議なお湯：炭酸泉を体験してみよう！～，8 月，秋田大学
6. 秋田医学会公開シンポジウム市民公開講座「炭酸浴で健康長寿をのばそう！」，9 月，秋田市
   1) 杉山俊博（2012）炭酸泉浴による血行促進効果
   2) 上村佐知子，若狭正彦，齊藤 明，佐竹將宏，畠　巌，越前屋　勝，神林　崇，杉山俊博（2012）炭酸泉の熟眠効果と保温効果
7. 平成 24 年度代回医工連携研究開発セミナー，11 月，秋田市
   1) 杉山俊博（2012）マイクロバブルを活用した人工炭酸泉製造技術の開発と健康増進への展開
8. メディカル・サイエンスカフェ・ネクスト，11 月,北秋田市
9. 杉山俊博 サイエンスカフェ・マスター
10. 北東北三行ものづくり企業フォーラム with 大和ハウス工業，3 月，大館市
    1) 杉山俊博（2013)人工炭酸泉浴による健康寿命をのばそう
11. 国立大学法人東京大学生産技術研究所　非常勤講師（客員教授）
12. 日本学術会議連携会員（材料工学委員会）
13. 秋田県　レアメタル等リサイクル資源特区協議会　委員
14. 秋田県健康環境センター　研究課題評価（事前評価）に係わる外部評価委員
15. 一般財団法人国際資源大学校　平成 24 年度　資源開発研修(第 5 期)講師
16. 特定非営利活動法人　秋田土壌浄化コンソーシアム　副理事長
17. 財団法人秋田県資源技術開発機構　金属資源リサイクル研究会の委員

18. 潟上市　潟上市環境審議会　委員
19. 田沢湖水質改善検討会　委員
20. （一財）国際資源大学校　平成 24 年度　製錬・リサイクル研修　共通基礎コース講師
21. 財団法人　海外産業人材育成協会　2012 年度　ENLM コース（ラオス研修）講師
22. 財団法人　海外産業人材育成協会　2012 年度　ENMM コース（ミャンマー研修）講師
23. 秋田県教育委員　平成 24 年度化学の甲子園全国大会秋田県予選会　講師
24. 一般財団法人国際資源大学校　平成 24 年度 JICA 集団研修　講師
25. 財団法人海外産業人材育成協会横浜研修センター　「選鉱概論」　非常勤講師
26. 秋田市廃棄物減量等審議会 会長
27. 東京大学大学院工学系研究科　「マテリアル工学特別講義 3」非常勤講師

2) 地域コンソーシアムや研究会への参加状況

1. 我が国の資源戦略に寄与する資源開発技術の調査研究会（2012. 8, 2012. 10）
2. 真空成膜研究会
3. 日本鉄鋼協会フォーラム「残留オーステナイトの形成機構と有効利用技術」
4. 日本鉄鋼協会フォーラム「自然環境中の鉄鋼材料の劣化と微生物の役割」
5. 腐食防食学会微生物腐食分科会
6. 秋田県土壌浄化コンソーシアム
7. 北東北ナノメディカルクラスター研究会
8. 「秋田県炭酸泉研究会」設立総会及び第 1 回講演会，3 月，秋田市
   1）杉山俊博（2012）炭酸泉浴による血行促進効果
9. 第 21 回秋田応用生命科学研究会，12 月，秋田市
   1） 夏井美幸，喬 志偉，小泉幸央，小代田宗一，杉山俊博（2012）毛包器官培養法を用いたカキドオシの育毛促進作用
   2） 喬 志偉，小泉幸央，張 沐新，夏井美幸，Maria Jolina Flores，高 立娜，遊佐和之，小代田宗一，杉山俊博（2012）マウス B16 メラノーマ細胞におけるカキドオシによるメラニン生成の抑制

７．３．平成２４年度の受賞等

1. 環境資源工学会第 129 回例会「優秀ポスター賞」、"硫黄を活用した製紙スラッジからの重金属吸着材作成法の開発"
2. 長谷川崇，平成 24 年 10 月 3 日　日本磁気学会　学術奨励賞（内山賞）（原子拡散を利用したフラット・パターニング法による[001] $L1_0$-FePtRh 強磁性 - 反強磁性パターンの作製, J. Magn. Soc. Jpn., 36, 104-108 (2012)）
3. 菅原勝康教授　平成 24 年度日本エネルギー学会賞（学術部門）
   「事前処理による石炭クリーン化技術の開発」
4. 石油技術協会春季講演会　石油技術協会優秀発表賞
   「高周波数および低周波数超音波を用いたオイルサンドからのビチューメン分離効果」
5. 吉村哲　（財）インテリジェント・コスモス学術振興財団「第 11 回 インテリジェント・コスモス奨励賞」『強磁性・強誘電薄膜のスパッタリングによる低温・高品位合成法及び相制御による磁気・電気的パターン化法の確立とそれを用いた低消費電力・低製造コスト磁気記録装置の開発』(H24.5.18)
6. 吉村哲　秋田県「平成２４年度 秋田わか杉科学技術奨励賞」『新規な電界書込み磁気記録方式を有する超低消費電力・低価格・高密度磁気記録装置の実現に向けた強磁性・強誘電薄膜の低温・高品位合成法および磁気・電気的パターン化手法の確立』(H24.12.10)
7. 平成 24 年度化学系学協会東北大会，優秀ポスター賞，小野富雅，“アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の調製と C_3H_6燃焼触媒活性”，小野富雅，加藤純雄，小笠原正剛，中田真一, 1P008, 秋田, 2012 年 9 月 15～16 日.
8. 秋田化学技術協会第 47 回研究技術発表会，優秀発表賞，齋藤和也，P6，ポスター発表，“$HLaNb_2O_7$ と第四級ホスホニウム塩を用いた塩基触媒活性を有する有機無機複合体の合成”，<u>齋藤和也</u>，千田凌，小笠原正剛，加藤純雄，中田真一，2013 年 3 月 1 日.
9. 平成２４年度資源・素材学会東北支部春季大会　ポスター賞銀賞
   渡辺勝央，高崎康志，細井明，柴山敦
   「廃電子基板中有価金属の回収を目的とした塩化揮発挙動と湿式処理プロセス検　　討」
10. 平成２４年度資源・素材学会東北支部春季大会　ポスター賞銀賞
    小武希，細井明，高崎康志，柴山敦
    「廃電子基板の高温高圧酸浸出と浸出液の中和実験」
11. 平成２４年度日本素材物性学会年会　優秀論文発表賞
    渡辺勝央，高崎康志，細井明，柴山敦

「廃電子基板に含まれる有用金属の回収を目的とした塩化揮発挙動の解明」

12. 平成２４年度化学系学協会東北大会　優秀ポスター賞

渡辺勝央，高崎康志，細井明，柴山敦

「塩化揮発と湿式処理を組み合わせた廃電子基板中レアメタル回収条件の検討」

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/