

九州大学

低温センターだより

No.9



2015年3月

目次

	ページ
●巻頭言	
九州大学 低温センター センター長 和田裕文	(1)
●研究ノート	
① 超ウラン元素非破壊分析用TES型マイクロカロリメータの開発	(2)
九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門 前畑京介	
② エチレングリコールからシュウ酸への選択的酸化を実現するためのFe族ナノ合金触媒の創製	(6)
九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 山内美穂、貞清正彰	
③ ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素の活性化	(10)
九州大学 工学研究院 応用化学部門 松本崇弘	
●技術ノート	
核断熱消磁冷却IV (前号からの続き)	(16)
九州大学 基幹教育院 教育実践部 矢山英樹	
●低温センターから	
① 九州大学伊都キャンパスにおける回収ヘリウムガスの遠隔監視システムについて	(19)
九州大学 超伝導システム科学研究センター システム情報科学府 低温センター箱崎地区センター 低温センター伊都地区センター 松尾政晃 今村和孝 上田雄也 佐藤誠樹	
② 液体ヘリウム供給終了にあたって	
九州大学 低温センター箱崎地区センター 上田雄也	(23)
低温センターの活動 等	(27)
低温センター運営委員	(32)
低温センターを利用した論文 (2014)	(33)

巻頭言

昨年は九州大学低温センターにとって大きな変化がありました。前号の低温センター便りでは木須先生が書かれていましたように、ヘリウム回収・精製・貯蔵システムの増強が補正予算で認められ、現在急ピッチで工事が進められています。これで今年の理学系の移転後も伊都でのヘリウム回収と貯蔵は余裕を持って行うことが可能となり、少なくとも当面は設備についての憂いはなくなりました。さらにはアベノミクスのおかげで理学系移転に先駆けて低温センターの増床分の工事が行われました。従来の伊都の低温センターの北側に新しい平屋の建物が建設されています。すでに箱崎の極低温実験室に置かれていた実験装置が移設され、一部は稼働を始めています。これらの装置のユーザーにとっては実験室だけが伊都に移転してしまいましたので、実験が不便になりました。

今年はさらに大きな変化が待ち受けています。理学研究院の伊都移転は平成 27 年 9 月～10 月に計画されています。これに伴って低温センターの職員も伊都に移転します。つまり来年度からは伊都地区低温センターに人員が集中し、箱崎地区センターは大幅に縮小することになります。しかし箱崎にはまだ農学研究院などが残っていますので、低温センターでは液体窒素の供給は続けることにしています。現在の計画では週に 2 日ほど職員が箱崎に来て液体窒素の供給を行う方向で検討していますが、伊都でも寒剤の供給と配送業務がありますので、明らかに人手が足りません。これについては現在大学にお願いしているところです。

一方ヘリウムの液化はコストがかかりすぎるため、27 年夏以降は箱崎のヘリウム液化機の運転は停止せざるを得ません。伊都から液体ヘリウムの配送は、ヘリウムガスを回収して箱崎から伊都に運ぶことができないため、現状では行うことができません。このため箱崎で液体ヘリウムを利用しているグループにはかなりのご負担をおかけすることになります。農学研究院が伊都に移転するのは平成 31 年度の予定ですが、それまではユーザーの皆様にもいろいろとご迷惑をおかけすることになります。どうぞご理解くださいますようお願いいたします。

なお、これらのことについてはすでにいろいろな機会にアナウンスしているところではありますが、もう少し周知徹底を図っていきたいと考えています。

低温センター長 和田 裕文

超ウラン元素非破壊分析用TES型マイクロカロリメータの開発

前畑京介

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

1. はじめに

物質から放射される特性X線のエネルギースペクトルを精度よく測定することで、物質を構成する元素を非破壊で分析することができる。X線のエネルギースペクトル計測法には、分光結晶や回折格子などを利用したモノクロメータにより、特定波長のX線だけが検出器に入射するようにして計測する波長分散型スペクトル計測（WDS）法と、物質に入射したX線光子のエネルギー付与により生成された電荷を信号として計測するエネルギー分散型スペクトル計測（EDS）法がある¹⁾。試料から発生するX線の強度が強く、高い精度でX線検出光学系の幾何学的配置が構築できる放射光実験施設や電子プローブ微量分析装置（EPMA）などでは、WDS法が利用されるが、一般的な非破壊分析ではEDS法が利用される。EDS法では、検出器に入射したX線のエネルギー付与により生成された電荷を電圧パルス信号に変換して読み出し、X線のエネルギーに比例する検出信号のパルス波高値を計測する。通常、X線のEDSには、X線のエネルギー付与により生成された電子-正孔対を信号電荷とする半導体検出器が使用される。半導体検出器のエネルギー分解能はほぼ理論限界に到達しており²⁾、EDS法による分析の精度を飛躍的に向上するためには、半導体検出器より1桁以上優れたエネルギー分解能を有する新しい検出器の開発が必要となる。

半導体検出器より優れた検出感度とエネルギー分解能性能を達成する次世代のX線検出器として、熱容量が十分小さくなる極低温に保持された物質に入射したX線光子のエネルギーを温度上昇として精度良く計測するマイクロカロリメータがある³⁾。マイクロカロリメータは、X線エネルギーを熱に変換する吸収体、微小な温度上昇を計測する温度計およびX線エネルギー吸収による熱を冷熱浴に排熱する熱結合から構成される。超伝導薄膜の超伝導転移領域における急激な電気抵抗変化を温度計として利用する超伝導転移端センサ（TES: superconducting transition edge sensor）型マイクロカロリメータは、エネルギー1.5keVのAl K α X線光子を半値幅0.87eVという非常に優れたエネルギー分解能で計測しており⁴⁾、既に実用段階に入っている。我々は、プルトニウム（Pu）同位体などの超ウラン元素を非破壊で分析することを目的として、原子力研究開発機構（JAEA）、宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所（ISAS/JAXA）等と共同でTES型マイクロカロリメータによる超ウラン元素のLX線スペクトル計測に関する研究を展開している。本稿では、我々が開発したTES型マイクロカロリメータによる²⁴¹Am、²³⁸Pu及び²³⁹Pu線源のLX線スペクトル計測の研究について紹介する。

2. TES型マイクロカロリメータの作製

マイクロカロリメータとは、吸収体に入射したX線光子のエネルギーを温度上昇に変換し、入射エネルギーに比例した温度上昇を計測する検出器である。TES型マイクロカロリメータでは、電気抵抗が超伝導-常伝導相転移領域において非常に急峻な温度依存性を示す超伝導薄膜を温度計として利用する。図1にTES型マイクロカロリメータのX線光子検出過程を示す。電気抵抗 R の温度 T に対する依存性を利用した温度計感度は $\alpha = d(\ln R)/d(\ln T)$ で与えられる。温度計感度 α はマイクロカロリメータの性能を決定する重要なパラメータであり、 α の値が大きいほど高感度の温度計である。半導体温度計では α の値は5程度であるが、相転移領域におけるTESの α の値は数100から1000程度と非常に大きい。TESは入力コイル L と直列

に接続され、シャント抵抗 R_s はTESとに並列に接続されている。この回路に直流電流 I_0 を通電すると、 R_s とTESとに、それぞれ、 I_s 及び I_{TES} の電流が流れる。このとき、TESには定電圧 V_B が印加されるように R_s の値を R_{TES} より充分に小さくする。TES素子内のジュール発熱 $P_B = V_B^2 / R_{TES}$ と温度 T_b の冷熱浴にコンダクタンス G を介して流れる熱流とのバランスで動作温度が決まる。

入射X線が吸収されることにより素子の温度が ΔT 上昇し、TESの電気抵抗を ΔR だけ増加するので、コイル L を流れる I_{TES} の変化に比例する磁束の変化 $\Delta\phi$ が超伝導量子干渉素子 (SQUID) を使った増幅器により電圧パルスとして出力される。このとき、TESの電気抵抗の急激な増加に伴い、定電圧が印加されているTESのジュール発熱は急激に減少するので、コンダクタンスを介して熱浴へ流れる熱流による冷却が強くなり、TESの電気抵抗値が、の動作点へ回復する速度が増加する。このような負のフィードバックを電熱フィードバックと呼ぶ。電熱フィードバックで動作しているTES型マイクロカロリメータのエネルギー分解能は、半値幅で

$$\Delta E = 2.35 \sqrt{k_B C T^2 \sqrt{8n} / \alpha} \text{ で与えられる}^5)。$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 C はTES型マイクロカロリメータの実効的熱容量、 T は動作温度であり、 n は3から5の間の値をとる定数である。

我々は、Pu同位体や ^{241}Am などの超ウラン元素から放射されるエネルギーが10keVから20keVのLX線を半値幅50eVのエネルギー分解能で検出するためのTES型マイクロカロリメータを開発している。TESは近接効果により相転移温度が200mK近傍になるようにAuとTiの膜厚をそれぞれ、120nm及び50nmとするAu/Tiの2層薄膜である。入射X線に対する有感面

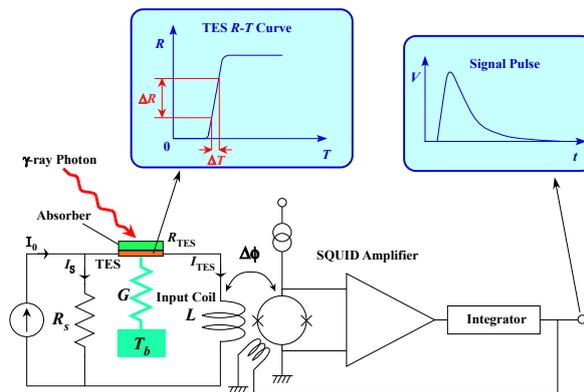


図1 TES型マイクロカロリメータの動作概念

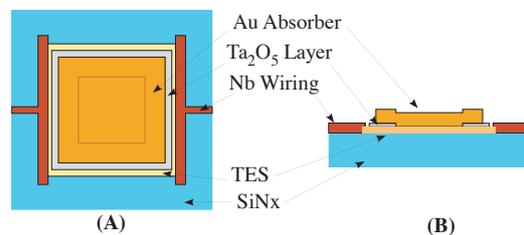


図2 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータの構造概念

表1 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータの構成要素と幾何学的寸法

Elements	Dimensions
Au absorber thickness	5 μm
Au absorber surface area	160 μm \times 160 μm
Au absorber stem area	100 μm \times 100 μm
Ta ₂ O ₅ layer thickness	100 nm
Ta ₂ O ₅ layer perimeter	180 μm \times 180 μm
TES bilayer thickness	120 nm (Ti)/50 nm (Au)
TES surface area	200 μm \times 200 μm
SiN _x membrane thickness	1 μm
SiN _x membrane surface area	400 μm \times 400 μm

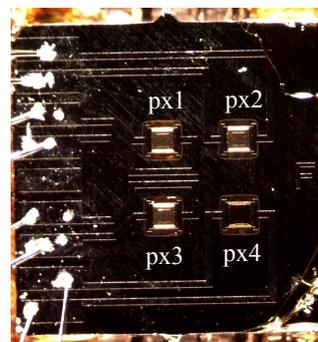


図3 試作した4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータ

積を広くし、エネルギーが20keVのLX線光子を50%の効率で吸収するために、厚さ $5\mu\text{m}$ のAuのマッシュルーム形状吸収体とした。マッシュルーム形状吸収体は、傘部の変形によりTESの性能が劣化する場合がある。そこで、我々は、TESと吸収体傘部との間に挿入した絶縁体層による吸収体傘部の支持構造を考案した。絶縁体層により傘部が支持されているマッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータの構造概念を図2に示す。マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータの構成要素と幾何学的寸法を表1に示す。表1に示すように、目標のエネルギー分解能を達成するために有感面積は $160\mu\text{m}^2$ 角となり、実用的な有感面積を得るためには多ピクセル化が要求される。そこで、図3に示すように、4ピクセル配置のマッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータを試作した。

3. TES型マイクロカロリメータの特性

SQUID増幅器チップ個数の都合上、試作した4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのピクセルpx1からpx3に、直流バイアス電流 I_0 として $10\mu\text{A}$ を通电し、TESの電気抵抗温度依存性（ $R-T$ 曲線）を測定した。測定で得られたpx1からpx3の3ピクセルについての $R-T$ 曲線を図4に示す。図4より得られた転移温度、転移温度幅、常伝導抵抗値及び感度 α を表2に示す。冷熱浴温度 T_b を 80mK に保持して、直流バイアス電流 I_0 とTESを流れる電流 I_{TES} に対応するSQUID増幅器出力電圧との関係（ $I-V$ 曲線）を測定した。図5はpx3の $I-V$ 曲線の測定結果を示す。図5の $I-V$ 曲線では、

バイアス電流 I_0 が0から $120\mu\text{A}$ までの範囲と $300\mu\text{A}$ 以上の領域の直線は、TESがそれぞれ、超伝導状態と常伝導状態にあることに対応し、バイアス電流が $120\mu\text{A}$ から $300\mu\text{A}$ の範囲の曲線は、TESが相転移領域にあり電熱フィードバックによりTESの温度が安定に保持されていることを示す。図6は冷熱浴温度 T_b を 80mK における常伝導抵抗値で規格化したTESの電気抵抗値

R_{TES} / R_N の直流バイアス電流 I_0 依存性の測定結果を示す。図6より、試作した4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx1からpx3のピクセルは、ほぼ同等の検出器動作特性を有することを確認した。

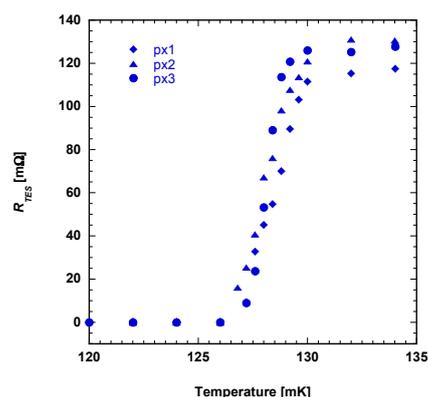


図4 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx1からpx3の $R-T$ 曲線

表2 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx1からpx3の転移温度 T_c 、転移温度幅 ΔT_{trn} 、常伝導抵抗値 R_N 及び感度 α

px	T_c (mK)	ΔT_{trn} (mK)	R_N (mΩ)	α at 128 mK
1	128.4	2.8	115	102
2	128.0	2.8	130	160
3	127.6	2.4	125	260

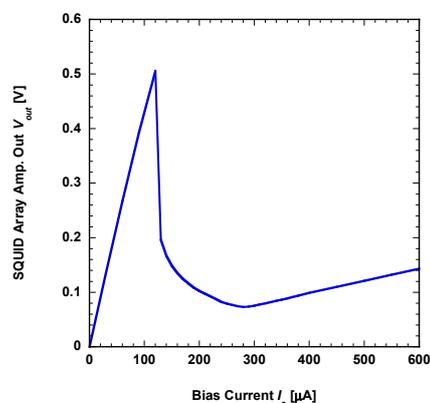


図5 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータpx3の $I-V$ 曲線

4. ^{241}Am 、 ^{238}Pu 及び ^{239}Pu 混合線源のLX線に対する応答測定

検出信号処理回路系が多ピクセル同時動作に対応できないため、4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx2のLX線に対する応答を測定した。LX線源には ^{241}Am 、 ^{238}Pu 及び ^{239}Pu 混合線源を使用した。この混合線源からは、 ^{241}Am 、 ^{238}Pu 及び ^{239}Pu の α 崩壊に伴うNp LX線とU LX線が放射される。4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx2の冷熱浴温度 T_b を80mKに保持し、 R_{TES}/R_N の値が0.3

になるように直流バイアス電流 I_0 を設定して

動作したときの検出信号パルスを記録した。記録した検出信号パルスの波高値から得られたエネルギースペクトルを図7に示す。図7のエネルギースペクトルでは、エネルギーが17.222keVのU $L_{\beta 1}$ X線ピークとエネルギーが17.751keVのNp $L_{\beta 1}$ X線ピークに対するエネルギー分解能がともに半値幅で39.2eVであった。 ^{241}Am 線源とPu同位体線源を同時に計測して得られたL X線スペクトルでは、Np L X線とU L X線の主要なピークが明確に同定でき、AmとPu元素の弁別が可能であることがわかる。

5. まとめ

4ピクセル配置マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータを試作した。 ^{241}Am 、 ^{238}Pu 及び ^{239}Pu 混合線源のLX線をTES型マイクロカロリメータでスペクトル計測することにより、 ^{241}Am とPu同位体の非破壊分析が可能であることを示した。

参考文献

- 1) J. Goldstein et al., J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd ed. (Springer, New York, 2003), pp. 297–353.
- 2) G. Knoll, Radiation Detection and Measurement, 4th ed. (John Wiley & Sons, Hoboken, 2010), p. 476.
- 3) G. F. Knoll, Radiation Detection and Measurement 4th ed., John Wiley & Sons. Inc. Hoboken, 2010, pp. 742-747.
- 4) S. R. Bandler et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 23, 2013, 2100705.
- 5) K. D. Irwin, Appl. Phys. Lett., 66, pp. 1998–2000, 1995.

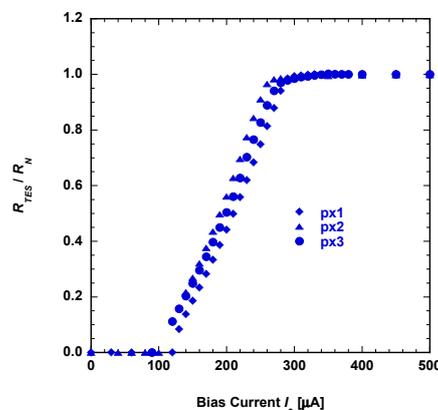


図6 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx1からpx3の R_{TES}/R_N の I_0 依存性の測定結果

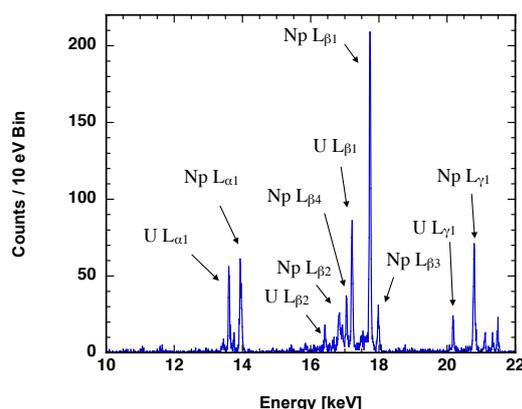


図7 マッシュルーム吸収体TES型マイクロカロリメータのpx2で計測した ^{241}Am 、 ^{238}Pu 及び ^{239}Pu 混合線源から放射されるLX線のエネルギースペクトル

エチレングリコールからシュウ酸への選択的酸化を実現するための

Fe 族ナノ合金触媒の創製

山内美穂、貞清正彰

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

1. はじめに

大気中の CO₂ 濃度の上昇が地球温暖化の直接的原因であることが明らかとなりつつある。我々が所属するカーボンニュートラル・エネルギー国際研究所では、CO₂ の排出を減らすとともに、非化石燃料によるエネルギーシステムを構築し、持続可能な社会の実現に貢献することを目的に研究が行われている。研究所を組織する 9 部門のうち、我々が所属する触媒的物質変換部門では、特に省エネルギーおよび新エネルギー利用のための新規触媒の開発を行っている。

燃焼しても水しか生成しない水素は最もクリーンなエネルギーキャリアと考えられている。しかし、安価かつ大量に水素を製造する方法としては、天然ガス改質法を用いなくてはならず、水素を燃料として利用するだけでは、CO₂ の排出量を抑制することは出来ない。水素を利用する上では、常温常圧で気体であり、かつ化学的に活性な水素を効率的に貯蔵・輸送する方法がないことも大きな問題である。エネルギー循環の持続性を考えると、常温で液体のエネルギーキャリアを用いることが最も合理的であると考えられる。そこで、我々は、アルコールやグリコールなどの液体を媒体とし、二酸化炭素を環境中に排出せずに再生可能エネルギーを循環させる“カーボンニュートラル(CN)”サイクルを提案した。このサイクルでは、アルコールをカルボン酸に選択的に酸化することで発電を行い、再生可能エネルギーを使ってカルボン酸からアルコールを再生することで、エネルギーを循環させる(図1)。したがって、CN サイクル実現の為に、高選択的触媒の開発することが重要となる。本稿では、高沸点の二価アルコールであるエチレングリコールからそのカルボン酸であるシュウ酸への選択的酸化により発電を行うために開発した Fe、Co、Ni からなるナノ合金についての研究内容を紹介する。

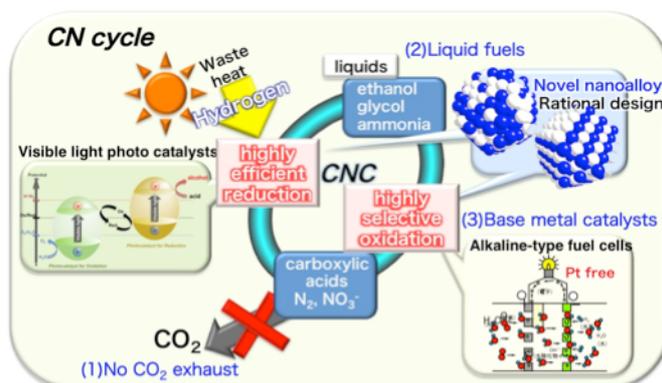


図1 カーボンニュートラル (CN) サイクルの概念図。

2. 2ステップ法による Fe 族ナノ合金触媒の作製

ナノ合金は成分金属の相乗効果により単純ナノ金属にはない機能を発現すると期待される。我々は、EG に含まれる水酸基と強い相互作用を示すと期待される Fe 族金属からなるナノ合金に着目する。構成金属間の相互作用を促進するには、成分金属が原子レベルでよく混合した合金を作製することが望まれる。しかし、酸化還元電位が大きく卑である鉄族金属からなる固溶体型ナ

ノ合金を液相還元法により作製するのは困難である。我々は、再現性がありかつ特性制御の容易な触媒を作製するために、新規に2段階の化学還元によるFe族ナノ合金の作製法（2ステップ法）を開発した。^{1, 2)} 第一段階では、

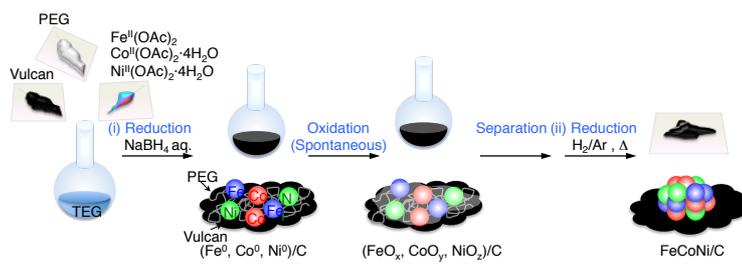


図 2.2 ステップ法による Fe 族ナノ合金作製スキーム。

原料の金属錯体と活性炭を含むアルコール溶液に、NaBH₄を加えることで、金属イオンを同時還元し、原子状の金属を活性炭上に析出させる。溶媒を取り除く大気中での作業の過程で、金属は酸化され、活性炭上に複合酸化物が析出した前駆体を得られる。前駆体を高温で水素流通下に置くことで、酸化物が還元され、ナノ合金が析出する。この方法を用いることで、等量の構成元素が含まれる二元、三元 Fe 族ナノ合金触媒を作製できる。また、単純金属触媒を合成することも可能である。ICP-AES を使った元素分析結果から、作製した試料は、仕込み金属比と同等

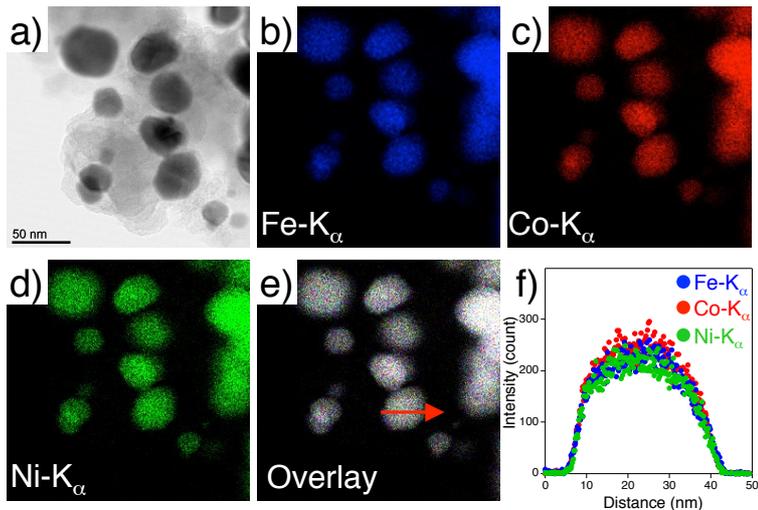


図 3. FeCoNi/C の STEM 像(a), EDS 分析における Fe-K α (b), Co-K α (d), Ni-K α 線強度(e)と(a), (b), (c)の重ね合わせ. (f)の矢印の線上での線強度(f).

の金属組成をもち、30-40wt%の金属が担持されていることが明らかとなった。図 3 に作製したカーボン担持 FeCoNi 触媒 (FeCoNi/C) の HAADF-STEM 像および EDS 法によって作成した元素分布図を示す。図 3a に代表されるように、作製した FeCoNi/C 状の金属粒子径は 32.8 nm 程度であった。また、Fe、Co、Ni からの特性 X 線の強度分布は、粒子内に同様な強度で分散している。また、Fe、Co、Ni の特性 X 線の線強度を青、赤、緑の濃淡で示し、それらを重ね合わせると、白色の粒子像が得られた。このことは、FeCoNi/C では、構成金属が原子レベルで良く固溶していることを示している。さらに、図 3f 上にある矢印の線上での線強度をみると、全ての特性 X 線の強度がどの位置であってもほぼ同等であることも、Fe、Co および Ni からなる均一な固溶体が作製されたことを裏付けている。

3. FeCoNi/C 上での EG 酸化特性²⁾

一般的な燃料電池では、電解質として強酸性のプロトン伝導体を用いるため、アノード触媒としては、酸性条件下で酸化され難い Pt 族金属が高い活性をしめす。他方、アルカリ性の電解質である、水酸化物イオン伝導体を使ったアルカリ形燃料電池では、多様な触媒材料を用いることが可能であると考えられている。我々は、Fe 族金属を触媒に用いるために、アルカリ形燃料電池での発電を想定して、pH=14.4 の強アルカリ条件下で電気化学測定を行った。まず、サイクリック

ボルタンメトリーにより、電極の特性を調べた。EGを含む電解溶液を使って電位を走引すると、ブランク測定では確認されない酸化電流ピークが観測された。次に、一定電位で長時間の酸化反応を行い、ガスクロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーにより生成物の定量を行った。この測定では、対極での生成物の再還元を防ぐために、二室セルを使って、EGの酸化活性を調べた。0.4-1.2 V (vs. RHE)のいくつかの電位での生成物分布をPt触媒 (Pt/C, 20 wt%, wako)を使った場合の結果とともに図4に示す。Pt/Cと比較するとFeCoNi/C上では、単位金属質量あたりで数十分の1の電流が流れることがわかった。Pt/C上での生成物を見ると、0.4, 1.2 Vのどちらの場合も、生成物は4電子酸化体であるグリコール酸およびC1化合物であるギ酸が多く生成しており、6電子酸化体のグリオキシル酸、8電子酸化体のシュウ酸の生成はわずかであった。一方、FeCoNi/C上では、1.0 V以上では、ギ酸が比較的多く生成しているが、0.6 V以下では、ほぼC2生成物のみが得られた。C1化合物に酸化されると電解還元によりEGへの再生が不可能となるため、FeCoNi/Cが示す高いC2選択性は、CNサイクル実現のために必要な特性である。電流効率は、酸化物の生成によって生じた酸化電流の割合を示しており、100%であれば、副反応が起きていないことを意味する。ほぼ、全ての条件で70%以上の効率で反応が進行しており、EGの酸化反応によって発電が occurring と考えられる。また、各生成物に割り振られた電流効率の値は、その生成物への選択性に対応している。FeCoNi/C上では、電位を0.6、0.4 Vと低下させると、C2およびシュウ酸への選択率が增大することがわかった。0.4 Vでの電流効率を基準とするC2およびシュウ酸への選択性は、99および60%であり、FeCoNi/CはEGの電極酸化反応において最も高いシュウ酸選択性を示すことが明らかとなった。

次に、燃料極（アノード）の触媒としてFeCoNi/C、電解質として

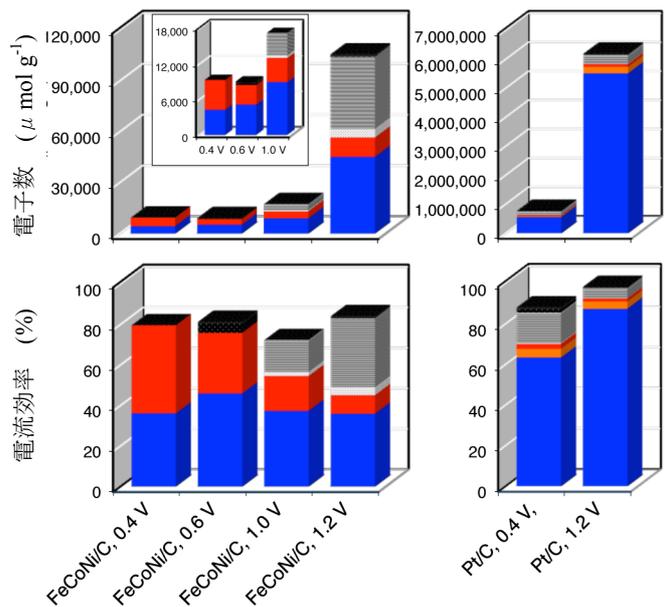


図4 FeCoNi/CおよびPt/C上でのEGの定電位酸化反応における発生した電子数と電流効率. グリコール酸, グリオキシル酸, シュウ酸, ギ酸, および CO_2 生成にともなう生成電子数および電流効率を青, 橙, 赤, 灰, 黒で示す。

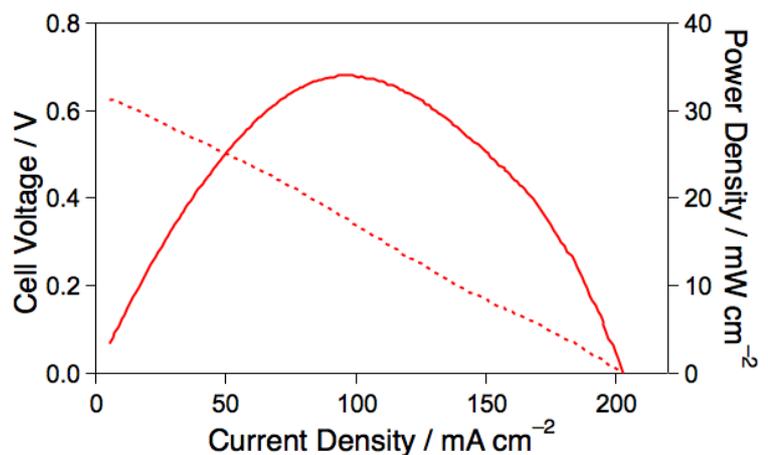


図5 アノード触媒してFeCoNi/Cを用いた直接EGアルカリ形燃料電池の発電特性.セル電圧および電力密度を点線および実線で示す。

水酸化物イオン伝導特性を示す酸化物をもちいた直接 EG アルカリ燃料電池による発電試験を行った。結果を図 5 に示す。この燃料電池では、酸化物の表面が酸素還元触媒として働くため、カソード電極触媒をもちいていない。我々の実験では、最大電力密度が 34 mWcm^{-2} の発電が起こることが確認された。これは、Fe 族金属触媒をアノード触媒に用い、また、完全に白金を使わずに液体燃料から発電を行った初めての例である。

4. まとめ

原子レベルで固溶している Fe 族ナノ合金触媒 (FeCoNi/C) の合成に成功した。アルカリ条件下での EG 酸化反応を調べたところ、FeCoNi/C 上で EG がこれまでにない高い選択率で 8 電子酸化体であるシュウ酸に酸化されることが明らかとなった。また、FeCoNi/C をアノード触媒とする直接 EG アルカリ燃料電池を使った発電にも成功した。しかしながら、Fe 族ナノ合金触媒の活性は Pt/C 触媒に比べて非常に低いため、組成制御により更なる高活性化を行う必要がある。今後、カソード触媒³⁾や水酸化物イオン伝導体⁴⁾などの機能性材料開発を行い、カーボンニュートラル・エネルギーサイクルを実現したいと考えている。

5. 参考文献

- 1) Md. J. Sharif, M. Yamauchi, S. Toh, S. Matsumura, S. Noro, K. Kato, M. Takata, T. Tsukuda, “Enhanced Magnetization in Highly-Crystalline and Atomically-Mixed bcc Fe-Co Nanoalloys Prepared by Hydrogen Reduction of Oxide Composites”, *Nanoscale*, 5, 1489-1493 (2013).
- 2) T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, S. Kitano, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, and M. Yamauchi, “CO-Free Power Generation on an Iron Group Nanoalloy Catalyst via Selective Oxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid in Alkaline Media”, *Scientific Reports*, 4, 5620 (2014).
- 3) R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe, T. Takeguchi, “CO₂-free electric power circulation via direct charge and discharge using the glycolic acid/oxalic acid redox couple”, *Energy Environ. Sci.*, in press.
- 4) M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion”, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(5), 1702-1705 (2014).

ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素の活性化

松本崇弘

工学研究院応用化学部門

1. はじめに

1930年代にヒドロゲナーゼと呼ばれる水素酸化還元酵素が発見された。ヒドロゲナーゼは水素の活性化反応(式1)を触媒し、その活性中心の金属元素に基づき、[NiFe]ヒドロゲナーゼ、[FeFe]ヒドロゲナーゼ、[Fe]ヒドロゲナーゼに大別される。¹ 一般的に、[NiFe]ヒドロゲナーゼ(図1a)は、水素発生反応よりも水素酸化反応を得意とする。その水素酸化過程では、水素のヘテロリティックな開裂によりヒドリドイオン(H⁻)が生成すると考えられてきたが(式1)、そのヒドリドイオンを活性中心が捉えた反応中間体は最近まで報告されていなかった。²



1995年に、[NiFe]ヒドロゲナーゼの構造が初めてX線解析によって明らかにされた(図1b)。³ これは休止状態(水素と反応する前)の構造であり、NiとFeが2つのチオレート残基と1つのX(H₂O、OH⁻、O²⁻)で架橋されている。その20年後の2015年に、活性化状態(水素と反応した後)の[NiFe]ヒドロゲナーゼの高分解能X線解析によって、NiとFeの間にヒドリドイオンが捉えられた構造が明らかにされた(図1b)。² この研究により反応中間体の構造がようやく明らかとなったが、一方でその反応メカニズムについては未だ不明な点が多い。本稿では、錯体化学・有機金属化学を基礎とするモデル研究による反応メカニズムの解明とモデル錯体の応用研究について簡単に紹介する。

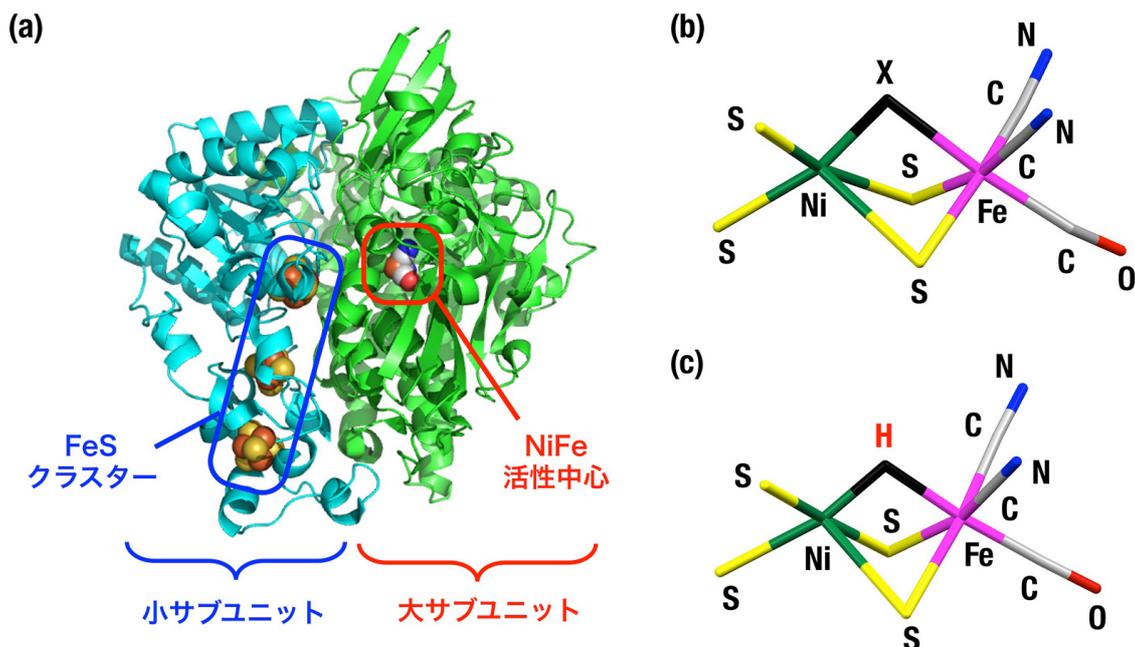


図1 活性化状態の[NiFe]ヒドロゲナーゼの (a) 全体構造 (PDBコード: 4U9H)、² (b) 休止状態の活性中心構造 (X = H₂O、OH⁻、または O²⁻、PDBコード: 2FRV)、³ 及び (c) 活性化状態の活性中心構造 (PDBコード: 4U9H) ²

2. ヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体

2007年に、[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心構造を有機金属化学的にモデル化し、Feの代わりにその同族元素であるRuを用いて、その構造と機能を再現したNiRu錯体を報告した(図2)。⁴⁻⁹ [NiFe]ヒドロゲナーゼの休止状態(図1b)のモデル錯体として、Ru中心上にH₂O配位子を持つ水溶性Ni^{II}Ru^{II}アクア錯体**1**を合成した(図2b)。図1bのX(H₂O、OH⁻、またはO²⁻)に対応する配位子として、H₂Oを持つこの錯体**1**は、水中・常温・常圧で水素をヘテロリティックに開裂し、NiとRuの間にヒドリドイオンを捉えることができる(図2a)。Ru上に導入したH₂O配位子が塩基としてプロトンを引き抜く役割を担うために、水素のヘテロリティックな開裂が促進されると考えられる。生成したNi^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**2**の構造は、X線解析により決定した(図1c)。¹H NMRスペクトルのシグナルが常磁性領域に観測されることや、ESRスペクトルでシグナルが観測されることから、ヒドリド錯体**2**のNi^{II}中心が高スピン(S=1)であることが示唆された。これは反応前の平面4配位構造(錯体**1**のNi^{II}中心)から反応後の8面体6配位構造(錯体**2**のNi^{II}中心)に変化することによって、低スピンNi^{II}中心(S=0)から高スピンNi^{II}中心(S=1)へと変化したと考えられる。[NiFe]ヒドロゲナーゼの休止状態(図1b)と活性化状態(図1c)とそのモデルのアクア錯体**1**(休止状態に対応、図2b)とヒドリド錯体(活性化状態に対応、図2c)を比較すると、その構造や反応前後の構造変化が互いに非常に良く似ていることが視覚的によく解る。両者とも、金属間を架橋している2つのイオウ原子がフレキシブルに動くことによって、うまくヒドリドイオンを捉えている。

NiRuモデル錯体は、[NiFe]ヒドロゲナーゼと同様に触媒的に水素からの電子抽出を可能とする(図2a)。Ni^{II}Ru^{II}アクア錯体**1**は水素をヘテロリティックに開裂し、Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**2**が生成する。錯体**2**はもう1分子の水素と反応して、ジヒドリド種**A**となり、水素の還元的脱離によって低原子価Ni^IRu^I錯体**3**が得られる。この低原子価種が真の還元活性種であり、Cu²⁺をCu⁰に還元し、元のアクア錯体**1**に戻る。このように、水素のヘテロリティックな開裂に伴い、ヒドリド種を経由する触媒的電子抽出反応は、本系が初めてである。後述するが、この水素からの電子抽出サイクルを利用して、本モデル触媒を燃料電池のアノードへと応用展開した。

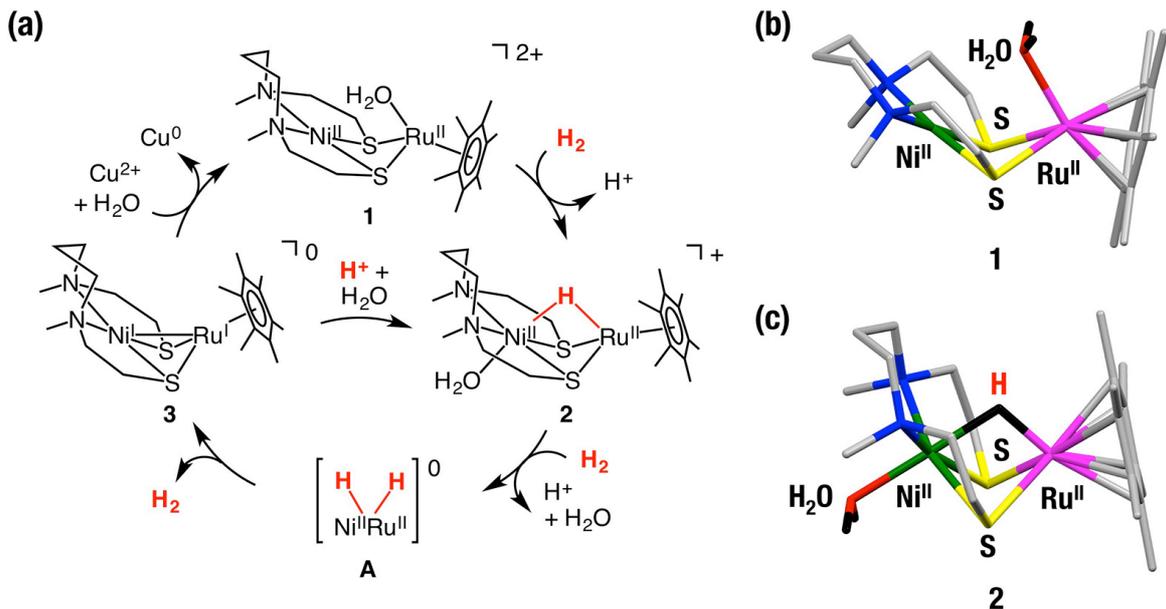


図2 (a) ヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体による水素の触媒的酸化反応メカニズム、(b) Ni^{II}Ru^{II}アクア錯体**1**のX線構造、(c) Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**2**のX線構造⁴⁻⁹

3. ヒドロゲナーゼモデル NiFe 錯体

前述した NiRu モデル錯体の Ru を Fe に置換した [NiFe] ヒドロゲナーゼモデル錯体を 2013 年に報告した (図 3)。¹⁰ これは、[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心構造とその機能を完全に再現したモデルである。[NiFe] ヒドロゲナーゼの休止状態 (図 1 b) のモデル錯体として、Fe 原子上にアセトニトリル配位子を持つ Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **4** を合成した (図 3 b)。錯体 **4** をメタノール/アセトニトリル混合溶媒中で、ナトリウムメトキサイドを塩基として加え、1 気圧の水素を反応させると、容易に Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 **5** が生成する (図 3 a)。ヒドリド錯体 **5** の構造は、X 線解析によって決定し、Ni と Fe の間にヒドリドイオンが捕捉されたスナップショットを捉えた (図 3 c)。NiRu モデル錯体の時と同様に、2 つの架橋イオウ原子の高い自由度によって、ヒドリドイオンを捉えることが可能となったと考えられる。この Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 **5** は、Ni^{II}Ru^{II} ヒドリド錯体 **2** とは異なり、Ni^{II} 中心の平面性が高く、低スピン状態 ($S=0$) であるため、ESR スペクトルはサイレントである。そのため、このヒドリドイオンは ¹H NMR 分光法によっても同定でき、-3 から -4 ppm にヒドリドイオンに特徴的な領域にシグナルが観測される (図 4)。ヒドリドイオンは Fe 中心に配位している 3 つのリン原子の 1/2 の核スピンの影響を受けて分裂する。具体的には、等しい距離にある 2 つのリン原子とより遠い距離にある 1 つのリン原子からの相互作用によって、ダブルトリプレットに分裂する。また、ヒドリド錯体 **5** の IR スペクトルでは、1687 cm⁻¹ に Fe-H に特徴的な伸縮振動が観測される。

Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 **5** は、[NiFe] ヒドロゲナーゼと同じ反応性を示し、同様の基質を還元することが可能である (図 3 a)。[NiFe] ヒドロゲナーゼは、基質によって電子還元とヒドリド還元を両方を触媒することができる。Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 **5** も同様に、メチルビオロゲンの酸化体 (MV²⁺) の電子還元や、10-メチルアクリジニウムイオン (AcrH⁺) のヒドリド還元が可能である。また、ヒドリド錯体 **5** によるプロトンのヒドリド還元では水素を発生し、この反応は、式 1 の左方向の反応である。すなわち、本研究によって開発した NiFe モデル錯体は、[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心構造とその機能を完全に再現することに成功した。

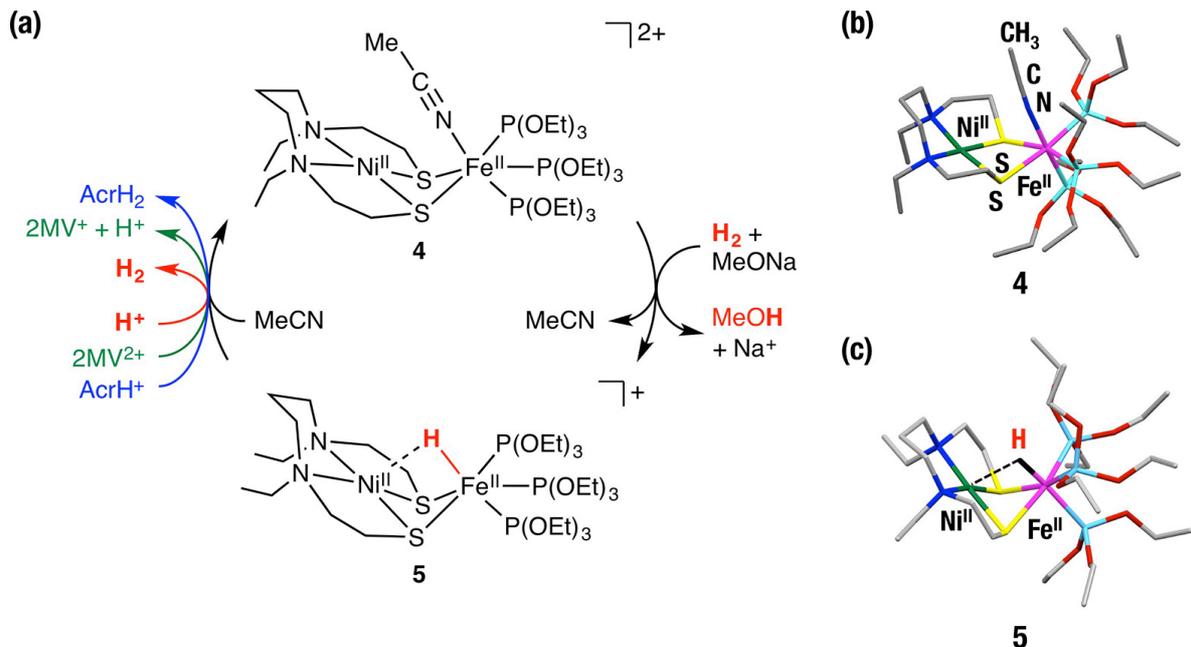


図 3 (a) ヒドロゲナーゼモデル NiFe 錯体による水素の酸化メカニズム、(b) Ni^{II}Fe^{II} アセトニトリル錯体 **4** の X 線構造、(c) Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 **5** の X 線構造^{4,6,10}

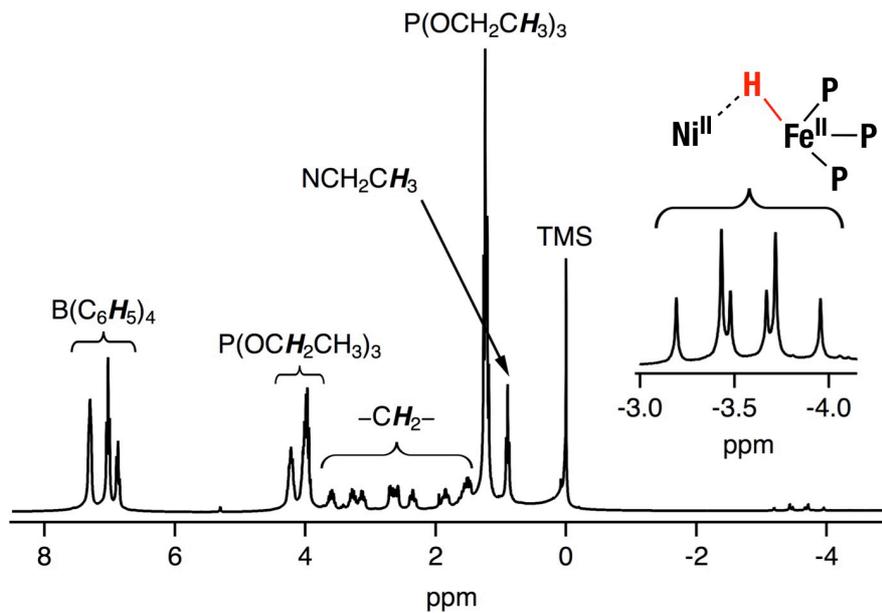


図4 Ni^{II}Fe^{II}ヒドリド錯体 **5** の ¹H NMR スペクトル ¹⁰

4. ヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体による触媒的水素発生

緒言で述べたように、[NiFe]ヒドロゲナーゼは通常、水素酸化反応を得意とするが、プロトンの電子還元による水素発生も触媒することができる(式1)。水素は次世代のエネルギーキャリアーとして期待されているが、貯蔵や運搬について問題を抱えており、そのため貯蔵や運搬が容易なギ酸は水素貯蔵材料として期待されている。本研究では、Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体 **2** を用いて、ギ酸から水素を取り出す触媒反応の構築を行った(図5)。¹¹ Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体 **2** に水中でギ酸を加えると、H₂O 配位子と置換して、Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド・ギ酸錯体 **6** が生成する(図5a)。この構造はX線解析により決定した(図5b)。NiやRu周りの配位構造は、Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体 **2** とほぼ同じである。¹H NMR スペクトルのシグナルが常磁性領域に観測されることや、ESRスペクトルでシグナルが観測されることから、ヒドリド・ギ酸錯体 **6** のNi^{II}中心が高スピン(S=1)であることが示唆された。

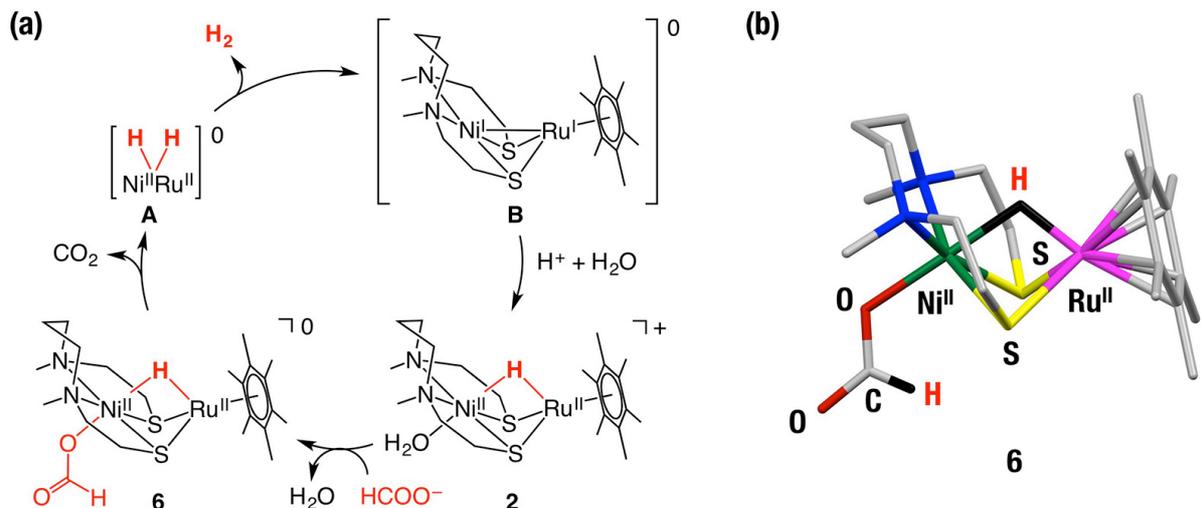


図5 (a) ヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体による触媒的水素発生サイクル、(b) Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド・ギ酸錯体 **6** の X 線構造 ¹¹

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ヒドリド・ギ酸錯体 **6** は触媒的にギ酸から水素と二酸化炭素を発生し、至適 pH 3.3 で、1時間あたりの触媒回転頻度が 857 回という高い値を示した。図 5 a に示す反応メカニズムは、水素の代わりにギ酸を使用すること以外は、図 2 a に示したメカニズムの $2 \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow 3 \rightarrow 2 \dots$ のサイクルと同じである。すなわち、本研究では、本来 NiRu 錯体に備わっている水素発生能力をギ酸を用いることによって引き出すことに成功した。

5. ヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体の燃料電池への応用

水素から触媒的に電子抽出が可能なヒドロゲナーゼモデル NiRu 錯体は、燃料電池のアノード触媒への応用が可能である。¹²⁻¹⁵ 現在、燃料電池の電極触媒には白金が用いられているが、白金は高価なうえ枯渇資源であることから、その代替触媒の開発が必要である。本研究では脱白金アノード触媒として、NiRu 触媒を燃料電池へと応用した。 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ヒドリド錯体をカーボンブラックに担持し、カーボンクロスに塗布し、水素極の電極を作成した。酸素極の電極には白金/カーボンを使用した。 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ヒドリド触媒電極をアノード側に、白金触媒電極をカソード側にし、それらの電極でナフィオン膜を挟み込み、膜-電極接合体 (MEA) を作成した。その MEA を用いて、固体高分子形燃料電池を作成した (図 6)。燃料電池評価実験を行うと、起電力は 0.78 V で、最大電力密度は $49 \mu\text{W cm}^{-2}$ であった。得られた電力はまだ低い、本研究で開発した分子燃料電池は分子触媒を電極触媒に用いた初めての燃料電池である。

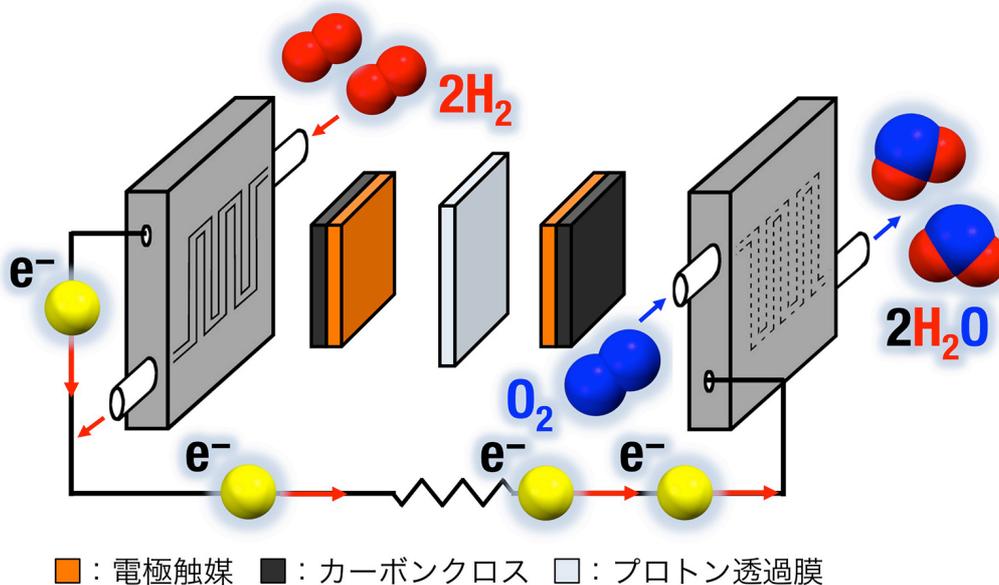


図 6 分子触媒を電極触媒とする分子燃料電池¹²⁻¹⁵

6. 結論

自然には[NiFe]ヒドロゲナーゼのような高活性でかつ環境調和型の水素酸化還元酵素が存在する。¹⁶ そのようなお手本となる触媒から学び、その構造や機能からヒントを得て人工的に新しい触媒の開発を行うことは、環境調和型触媒システムの構築に有効な方法の1つである。本研究では、錯体化学・有機金属化学の知識と技術を用いて、[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心構造を単純な分子構造で再現し、最終的に開発したモデル触媒を応用化学の分野にまで展開させることができた。今後も、自然に学び、応用展開できる触媒開発を目指していく。

7. 引用文献

1. Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. **Hydrogenases**. *Chem. Rev.* **2014**, *114*(8), 4081–4148.
2. Ogata, H.; Nishikawa, K.; Lubitz, W. **Hydrogens Detected by Subatomic Resolution Protein Crystallography in a [NiFe] Hydrogenase**. *Nature* **2015**, in press (10.1038/nature14110).
3. Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. **Crystal Structure of the Nickel–Iron Hydrogenase from *Desulfovibrio Gigas***. *Nature* **1995**, *373*(6515), 580–587.
4. Ogo, S. **H₂ and O₂ Activation—A Remarkable Insight into Hydrogenase**. *Chem. Rec.* **2014**, *14*(3), 397–409.
5. Ogo, S. **Electrons from Hydrogen**. *Chem. Commun.* **2009**, (23), 3317–3325.
6. 松本崇弘, 小江誠司, 化学, **新しい水素活性化触媒—[NiFe]ヒドロゲナーゼに学ぶ水素からの電子抽出**, **2013**, *68*(8), 12–16.
7. Ogo, S.; Kabe, R.; Uehara, K.; Kure, B.; Nishimura, T.; Menon, S. C.; Harada, R.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Ohhara, T.; Tamada, T.; Kuroki, R. **A Dinuclear Ni(μ -H)Ru Complex Derived from H₂**. *Science* **2007**, *316*(5824), 585–587.
8. Kure, B.; Matsumoto, T.; Ichikawa, K.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S. **pH-Dependent Isotope Exchange and Hydrogenation Catalysed by Water-soluble NiRu Complexes as Functional Models for [NiFe]hydrogenases**. *Dalton Trans.* **2008**, (35), 4747–4755.
9. Matsumoto, T.; Kure, B.; Ogo, S. **Extraction of Electrons from H₂ with a Ni^IRu^I Catalyst**. *Chem. Lett.* **2008**, *37*(9), 970–971.
10. Ogo, S.; Ichikawa, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kusaka, K.; Ohhara, T. **A Functional [NiFe]Hydrogenase Mimic That Catalyzes Electron and Hydride Transfer from H₂**. *Science* **2013**, *339*(6120), 682–684.
11. Nguyen, N. T.; Mori, Y.; Matsumoto, T.; Yatabe, T.; Kabe, R.; Nakai, H.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. **A [NiFe]hydrogenase Model That Catalyses the Release of Hydrogen from Formic Acid**. *Chem. Commun.* **2014**, *50*(87), 13385–13387.
12. Matsumoto, T.; Kim, K.; Ogo, S. **Molecular Catalysis in a Fuel Cell**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*(47), 11202–11205.
13. Matsumoto, T.; Kim, K.; Nakai, H.; Hibino, T.; Ogo, S. **Organometallic Catalysts for Use in a Fuel Cell**. *ChemCatChem* **2013**, *5*(6), 1368–1373.
14. 松本崇弘, 小江誠司, 化学と工業, **分子燃料電池**, **2013**, *66*(2), 114–116.
15. 松本崇弘, 小江誠司, 現代化学, **水素が好き？酸素が好き？—酵素の基礎研究から分子燃料電池の開発へ—**, **2013**, *68*(8), 52–57.
16. Matsumoto, T.; Eguchi, S.; Nakai, H.; Hibino, T.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. **[NiFe]Hydrogenase from *Citrobacter* sp. S-77 Surpasses Platinum as an Electrode for H₂ Oxidation Reaction**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*(34), 8895–8898.

核断熱消磁冷却IV *

矢山英樹
九州大学 基幹教育院

前号からの続き

5.2 超微細冷媒による核ステージ

もともと、最初に提案された核ステージの構造は、 ^3He の中に浸漬した超微細銅粉を冷媒として用いるものであった[1,2]. この構造では、冷媒である銅の核から実験試料までの距離が短くなる. また、カピッツァ抵抗も最小にできる.

断熱消磁過程がうまく行なわれるためには、出発温度で磁場を印加したときの銅のエントロピー減少分が、ヘリウムのエントロピーよりも大きいことが必要である. すなわち、

$$n_{\text{Cu}}KB^2/2\mu_0T_i^2 \geq n_{\text{He}}\gamma T_i$$

でなければならない. n_{He} はこの場合十分大きいので、断熱消磁の出発温度に対して、次式で表わされる臨界値が存在する.

$$T_{\text{icr}}^3 \leq \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{He}}} \cdot \frac{KB_i^2}{2\gamma\mu_0} .$$

もし T_i がこの温度よりも高ければ、冷却効果は小さい.

図8に、出発磁場と最終磁場中の銅と ^3He (体積比 1:3) の全体のエンロピーを温度の関数として示す. この場合、 $B_i=7\text{ T}$ とすれば臨界温度は 18 mK であり、 $T_i=16\text{ mK}$ から理想的な断熱消磁を行なった場合、 $T_f \sim 50\ \mu\text{K}$ が期待できる.

一つの実験例を次に示す. 冷媒として、通常メタルペイントとして用いられている銅の薄片を用いる. その大きさは、 $25\ \mu\text{m}$ 四方、厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄片である. その表面は、酸化を防ぎ、圧力をか

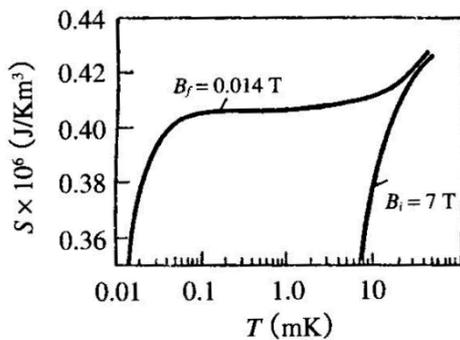


図8 体積比で25%の銅と75%の ^3He (圧力ゼロ) を含む系の磁場中でのエンロピー[1].

* 本稿は、ウクライナ科学アカデミー低温物理工学研究所編、矢山英樹、I.B.ベルクトフ訳「超低温の実験技術」九州大学出版会、2000年、からの抜粋である。

けて密度を高めるときに隣の薄片との間を絶縁するために、銅ステアリン酸でカバーされている。実験結果は、予想に反して、最終磁場中で冷媒が非常に大きな熱容量を示すものであった。銅薄片とヘリウムで満たされた実験セルの熱容量は $B_f = 14 \text{ mT}$ で測定されたものであるが、それが $B = 0.35 \text{ T}$ のものに相当したのである。これは、冷媒中の内部磁場が異常に高いことの証拠である。この原因は、明らかに薄片中に存在する他の磁気不純物か力学的応力によるものである。熱容量が予想される値より 2~3 オーダー高いという事実は、この冷媒が内側のセルを熱遮蔽するためのガードセルとして利用できるという可能性を示している。

このことを利用して、微細冷媒を液体 ^3He の中に浸漬した二重核断熱消磁セルが製作されている。このクライオスタットの構造を図 9 に示す。外側のセルは充填率 30% の薄片で満たされ、アニールした直径 1 mm の銀線 6 本とアルミニウムの熱スイッチを通して混合器へつながっている。銀線は両端に焼結銀の熱交換器を備えている。外側と内側のセルの間も、銀線とアルミニウムの熱スイッチによって熱接触されている。内側のセルの冷媒は 9 つの銅板 ($1 \times 18 \times 50 \text{ mm}^3$) でできている。その表面は銀メッキされ厚さ 0.5 mm の焼結銀粉でカバーされている。内側のセルの表面積は 13 m^2 である。容積 80 cm^3 の内外両セルは、内径 0.22 mm のキャピラリーを用いて ^3He で満たされている。

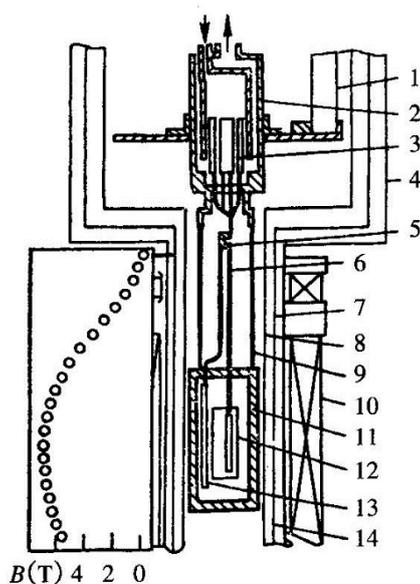


図9 ダブル核ステージのクライオスタット[1]. 1は混合器を支える3本のサポートの1つ, 2は混合器, 3と13は焼結銀の熱交換器, 4は真空チェンバー, 5は熱スイッチ, 6は銀線, 7は熱シールド (0.5K), 8は熱シールド (0.02K), 9はサポートパイプ, 10は主ソレノイド, 11は外側のセル, 12は内側のセル, 14は最終磁場のソレノイド。

内側セル中の ^3He の温度は、 ^3He の粘性を測定することによって決定された。さらに、直径 $12.5 \mu\text{m}$ のプラチナ線 1,000 本を用いた NMR 温度計も銀熱交換器と熱接触させて用いられた。出発磁場 $B_i = 7 \text{ T}$ は超伝導マグネット (ボア 90 mm) で作られた。その磁場分布を図 9 に示す。核ステージを $T = 8 \text{ mK}$ に冷却するのに 120 時間要した。 $B_f = 14 \text{ mT}$ に消磁した後、プラチナ NMR 温度計で測定した内側の核ステージの温度を図 10 に示す。冷媒と温度計の間の緩和時間は長い。記録された最低温度 $T_f = 127 \mu\text{K}$ は消磁の 3 日後であるが、粘性温度計は液体 ^3He が数時間後に平衡状態に達したことを示している。

内側のセルへの全熱流入は 50 pW であり、それは ^3He を温度 $200 \mu\text{K}$ に 4 日間保つことができた。このとき、時間に依存する大きな熱流入は観測されなかった。内側と外側のセルの主な材料はエポキシである。その理由は、消磁過程で磁場が大きく変化する所に内外両セルが置かれるためである。エ

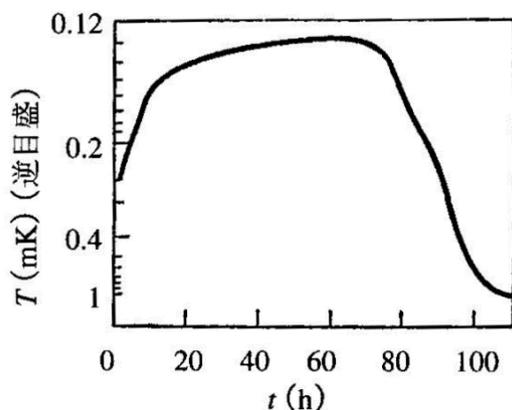


図10 消磁開始後に測定した内側の核ステージの温度変化 [1]。温度はプラチナ温度計で測定された。 ^3He の圧力はゼロである。

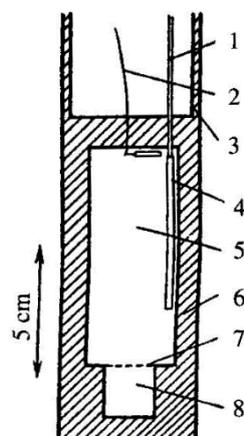


図11 超微細冷媒を用いた簡単な構造の核ステージ [1]. 1は銀の熱伝導体, 2は ^3He 導入ライン, 3はエポキシ製シリンドラー, 4は焼結熱交換器, 5は超微細冷媒で満たされた空間, 6はエポキシ樹脂チャンバー, 7はフィルターペーパー, 8は実験試料.

ポキシ樹脂は低温で熱を発生するため、内側のセルを作るときにエポキシの量は最小にされた。このセルの壁には、スタイキャストを染み込ませた紙を用い、厚みは0.25 mmにしてある。

ヘリウムを用いずに、セル中の冷媒だけの特性を調べる実験が行なわれている。外側のセルは銅薄片と液体ヘリウムで満たされ、内側のセルには冷媒である3枚の銅板 ($30 \times 30 \times 0.5 \text{ mm}^3$) だけが置かれている。その銅の冷媒と熱接触したプラチナ NMR 温度計で、温度が測定される。結果的に、記録された最低温度は $T_i = 7 \text{ mK}$, $B_f = 7 \text{ mT}$ のとき $13 \mu\text{K}$ であり、熱流入は 1.5 pW であった。

以上のように、微細冷媒を用いた核ステージは重要な特長をもっている。すなわち、比較的簡単かつコンパクトな装置（核ステージの全長はたった 25 cm）で超低温を得ることができる。

もし、例えば T_c 近傍での超流動 ^3He の研究のために、約 1 mK の温度を得る必要があるならば、核ステージは外側のセルだけを用いて簡単にすることができる（図 11 参照）。 $T_i = 10 \text{ mK}$, $B_i = 6.5 \text{ T}$ で充填率 30% のセルを用いると、温度 $T_f = 0.7 \text{ mK}$ が得られ、 1.3 mK 以下の低温を 1 週間持続できる。また、冷媒 [3] として用いられる銅薄片は大きな有効内部磁場 (0.35 T) をもっているため、消磁過程で磁場をゼロまで減少することができる。

次号に続く

参考文献

1. Bradley D.I., Guenault A.M., Keith V. *et al.*, New methods for nuclear cooling into the microkelvin range, *J. Low Temp. Phys.*, 1984, 57, No. 3/4, pp. 359-390.
2. Dow R.C.M., Guenault A.M., Pickett G.R., Copper powder nuclear demagnetization – a feasibility study, *J. Low Temp. Phys.*, 1983, 47, No. 5/6, pp. 477-490.
3. Bradley D.I., Bradshaw T.W., Guenault A.M., A dilution refrigerator combining low base temperature high cooling power and low heat leak for use with nuclear cooling, *Cryogenics*, 1982, 22, No. 6, pp. 296-403.

九州大学伊都キャンパスにおける 回収ヘリウムガスの遠隔監視システムについて

超伝導システム科学研究センター
システム情報科学府
低温センター 箱崎地区センター
低温センター 伊都地区センター

松尾 政晃
今村 和孝
上田 雄也
佐藤 誠樹

E-Mail : matsuo@sc.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

低温センター伊都地区センターでは、低温を利用する学内の教育研究者に対して毎年 20,000 リットルを超える液体ヘリウムを供給しており、平成 27 年度の理学系部局移転後はさらに増加し、供給量は 33,000 リットル以上になると予想される。

ヘリウムは希少かつ高価な資源であり、液体ヘリウムを多量に使用する多くの教育・研究機関では、ヘリウムを有効活用する方法として、蒸発ヘリウムガスを回収・精製・再液化する、いわゆるクローズドサイクル利用が行われており、各種低温実験で使用された液体ヘリウムは、蒸発ヘリウムガスとして回収され、精製による不純物の除去行程を経て、液体ヘリウムに再液化・再利用されている。このヘリウムのクローズドサイクル利用を行う上で最も重要なテーマは蒸発ヘリウムガスの高純度・高効率回収であり、これが安定して継続できれば、国内外の諸事情によりヘリウムが一時的に入手困難な状況となった場合においても、利用者に対し液体ヘリウムを低価格で安定供給することができる。

ここで、液化装置側での再液化損失は極端に純度の低いヘリウムガスが回収されてこない限り小さく、ヘリウムガスの高純度・高効率回収を実現するためには、液体ヘリウム利用者側における蒸発ヘリウムガスの大気放出量の低減と、回収ヘリウムガス中への大気混入量の低減が不可欠である。

2. 目的

ヘリウムガスの回収率向上を目的として、平成 22 年より超伝導システム科学研究センターにおいて、図 1 のような PIC ネットワークインターフェースカード（トライステート社製 PICNIC）を用いた回収ヘリウムガスの純度監視システムの試験的運用を行ってきた。

平成 22 年度 90.0% だった低温センター伊都地区センターにおける年間平均回収率が、平成 25 年度には 95.1% へと大きく向上したが、これは液体ヘリウムを多量に使用する超伝導システム科学研究センターへの本システム導入効果に依るものと考えている。

回収率向上の主な要因としては、

- (1) 各回収系統毎に設置したヘリウムガス純度計により、液体ヘリウム利用者が実験中に回収ヘリウムガス純度を常時確認することができ、純度低下時には速やかな対応・措置が可能となったこと
- (2) 図 2 に示すように遠隔でも回収ヘリウムガス純度が確認できるため、実験室を離れた場合でも大気混入異常の早期発見が可能となったこと

などの事柄があげられる。なお、このシステムには、回収ヘリウムガス純度低下異常発生時、利用者に電子メールが直ちに自動配信される仕組みも付加されている。

今後大学移転が進むにつれて益々増加する液体ヘリウム利用者に対して、高純度・高回収率を維持・実現するためには上述のシステムを導入する必要性は極めて高いと言える。さらに、回収ヘリウムガス純度と共に流量の監視が可能となれば、不純物混入量と回収量が把握でき、伊都キャンパス全体の回収ヘリウムガスの状況を総合的に監視することが可能となる。

本報告では、各利用者側に準備すべき機器類の選択基準を整理すると共に、各利用者毎のヘリウムガス回収状況を遠隔でリアルタイム監視できる新しいシステムについて述べる。



図1 ヘリウムガス純度計と PICNIC

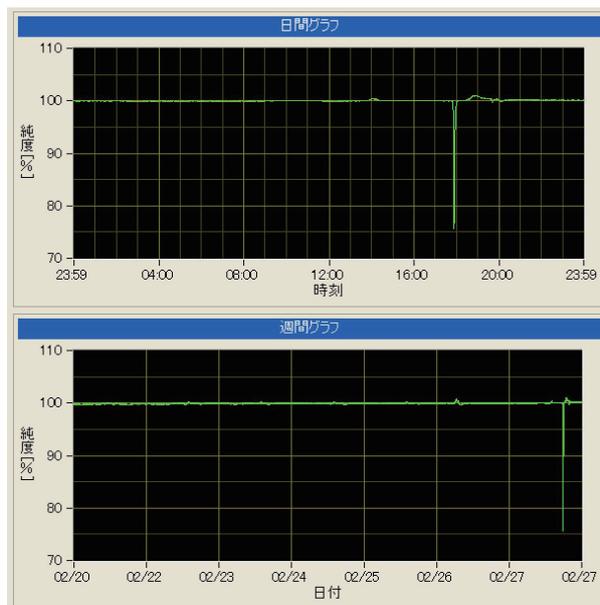


図2 PICNIC での大気混入グラフ例

3. 主要機器の選定

● 流量計

ヘリウムガスの流量を計測する方法は多数考えられるが、ここでは瞬時流量測定・制御によく使われるマスフローメータと、都市ガスやLPガスで一般的に用いられている膜式流量計について検討する。2つの方式における流量計の特徴は表1のとおりである。共にヘリウムガスの流量測定に問題なく使用できる事を実験的に確認したが、今回は、計測範囲が広く、より安価な膜式流量計を選定した。

表1 各種流量計の特徴

	マスフローメータ	膜式流量計
計測範囲	狭い (1,200 l /h ~ 60m ³ /h)	広い (3 l /h ~ 16m ³ /h)
圧力損失	大 (100kPa 以下)	小 (300Pa 以下)
積算流量	瞬時流量を積算	積算流量パルスをカウント
瞬時流量	測定可能	パルス間の平均流量は測定可能
大きさ	小型 (幅 178×奥行き 51×高さ 120mm)	中型 (幅 300×奥行き 213×高さ 341mm)
価格	高価	安価

●積算流量測定機器

膜式流量計は既に各研究室で多数使用されているが、様々な型式の膜式流量計に対応可能なように、東洋計器社製ガス流量検出器（GAM-01）を選択した。この検出器は膜式流量計のカウンタ部についている銀線を読み取り、銀線通過時に発生するパルス数をカウントすることにより積算流量の測定を行うものである。

なお、新規に膜式流量計を購入する場合には特殊仕様タイプのパルス発信器付き流量計を指定している。通常タイプでは1パルス/m³であるのに対して、特殊仕様タイプでは0.1m³毎にパルスを発生させることができるため、膜式流量計にガス流量検出器を付加した場合と同等の積算流量の測定・監視が可能である。

●信号変換機器

ヘリウムガス純度計から出力される0～1Vのアナログ電圧と、流量計から出力されるデジタル電圧信号を同時に測定するためには信号変換機器が必要である。信号を変換する方法は多数考えられるが、ここでは下記の3つの方式について検討する。

- (1) これまで試験運用で使用してきた PICNIC
- (2) 制御機器として一般的に使用されるプログラマブルロジックコントローラ（PLC）
- (3) UNIX OS を搭載し小規模処理が可能な小型パソコン

3方式の信号変換機器の特徴は表2のとおりである。選択条件は、監視範囲がキャンパス全体に亘るため遠隔操作によるメンテナンスが可能であること、分散処理によりネットワーク障害時においてもデータ収集・蓄積ができること等である。

平成22年より超伝導システム科学研究センターにて試験運用してきたPICNICでは上記条件を満たすことは困難と判断し、今回は遠隔操作によるメンテナンスと分散処理が可能な小型パソコンを用いる方式を信号変換機器として選定した。

表2 各種信号変換機器の特徴

	PICNIC	P L C	小型パソコン (Raspberry Pi、 Beagle Bone Black等)
プログラム	ある程度必要有り	必要なし	必要有り
分散処理	不 可	可 能	可 能
遠隔操作による メンテナンス	不 可	不 可	可 能
拡張性	ある程度有り	有 り	有 り
無線 LAN への対応	ある程度可能	ある程度可能	可 能
価 格	安価であるが自分で 組み立てる必要有り	高 価	安 価

4. システム構成

回収ヘリウムガス遠隔監視システムの主要機器は下記のとおりである、

- ・ヘリウムガス純度計（三協電精社製 SKD20）
- ・膜式流量計（アズビル金門社製 N 型ガスメーター）
- ・ガス流量検出器（東洋計器社製 GAM-01） パルス発信器付でない場合に必要
- ・遠隔監視用小型パソコン（Raspberry Pi、Beagle Bone Black 等）
- ・ネットワークサーバ

図3に回収ヘリウムガス遠隔監視システムの構成図を示す。本システムは伊都キャンパス内の各研究室の実験装置とヘリウム回収系統間に設置され、ヘリウムガス純度計と膜式流量計により計測した電圧信号を小型パソコンで収集、集計後、有線 LAN もしくは無線 LAN を利用してネットワークサーバへデータが送られる。集められたデータはネットワークサーバを用い、Web や Mail 等で管理者あるいは利用者へ情報が提供される。

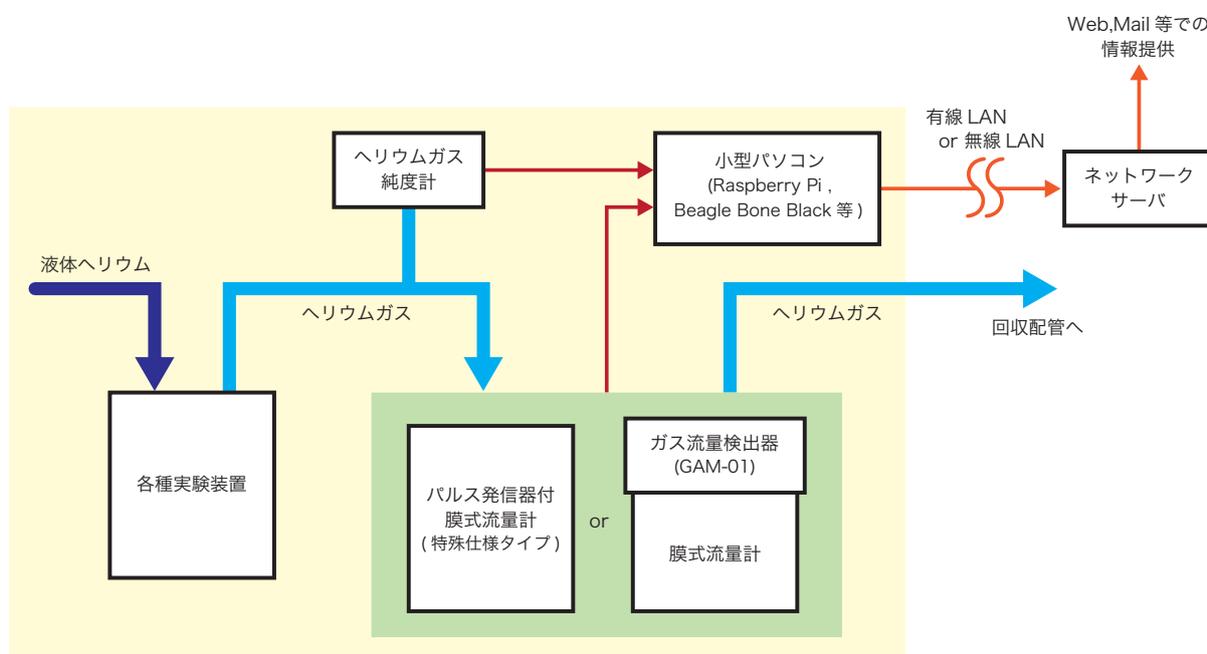


図3 回収ヘリウムガス遠隔監視システム構成図

5. まとめ

上述した「九州大学伊都キャンパスにおける回収ヘリウムガスの遠隔監視システム」は、平成27年4月の試験運用開始を目指して現在準備を進めており、本格的な運用開始時期は理学部および理学部関連部局移転完了後の平成28年4月を考えている。

この回収ヘリウムガス監視システムが本格的に運用されれば、ヘリウムガスの純度と回収量の年間を通じた監視が可能となり、研究室毎あるいは回収系統毎に回収率状況を把握することが可能であることから、回収率の差異による各研究室毎の供給液体ヘリウム価格の差別化案も本システム利用案として浮上してきている。

今後の展開としては、利便性をより高めるためスマートフォンやタブレット端末等に純度や流量等の情報を配信する方法や、警報の通知が可能なiOSアプリの開発についても検討を行っているところである。

液体ヘリウム供給終了にあたって

九州大学低温センター 箱崎地区センター

上田 雄也

1. はじめに

九州大学低温センターでは、伊都地区センター・箱崎地区センターの2地区において低温を利用する研究室に対し、低温寒剤である液体窒素・液体ヘリウムの供給を行っている。箱崎地区センターは、平成27年度10月の理学系部局移転を機に、寒剤供給のうち液体ヘリウム供給業務を停止し、長年行ってきた液体ヘリウム製造業務を終了する。本報告書では、私の知る範囲で箱崎地区センターにおける液体ヘリウム供給にかかる歴史を記録として書かせていただく。なお、液体窒素供給業務は農学研究院が移転する平成31年度まで、供給日を現在の週4日から週2日に縮小して行う予定である。

2. 極低温実験室設立から低温センターへ

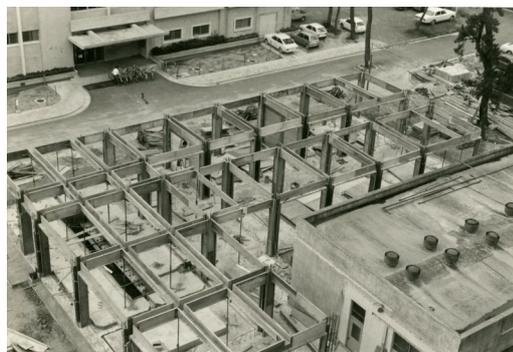
1908年、カマリン・オネスがオランダのライデン大学で初めてHeの液化に成功したが、日本ではそれから44年遅れの1952年（昭和27年）、東北大学に国内第1号のHe液化機が輸入された。九州大学では昭和36年度に理学部の附属施設として「極低温実験室」が設立され、He液化機が導入された。国内では、東北大、東大、阪大に次いで全国4番目である。その後、昭和45年度には実験室が増築され（200m²→650m²）、超伝導マグネット室や大型電磁石室、磁化率測定室などの各研究グループ用実験室が完成した。

全学のための研究支援施設として、極低温実験室のセンター化を目指す構想は平成8年度ごろから始まった。低温研究の発展に伴い、理学、工学等の研究分野に加え、化学、生物学、医学、薬学、農学など幅広い研究分野への寒剤供給の重要性が年々高まり、これらの需要に応えるためである。センター化構想は、平成14年度、15年度に概算要求事項として提出されたが、大学法人化の影響もあり実現には至らなかった。しかし、新キャンパス（伊都）への移転に伴い、寒剤供給のための設備整備の重要性が認知されるようになり、平成18年度概算要求でHe液化機導入が認められた。これに伴い、He液化機の運転や製造設備の保守管理、寒剤利用者に対する安全教育を行う組織が必要であるという認識が広がり、極低温実験室は低温センターとして再出発することとなった。

現在、伊都地区センターと箱崎地区センターの両地区をあわせると、寒剤供給量は液体ヘリウム：約3.5万L/年、液体窒素：約25万L/年にのぼる。また、全学の寒剤利用者に対し高圧ガス・寒剤の安全講習会を実施しており、年間受講者数は約1,000名を数え、全学の保安に貢献している。



昭和36年度「極低温実験室」建築前



昭和45年度「極低温実験室」増築

3. 箱崎地区センター機器の変遷

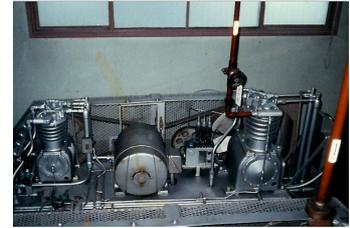
私が九大に就職したのは低温センター発足と同じ平成18年度であるため、詳細不明な部分もあるが、機器の変遷を下記一覧にまとめる。

昭和36年度の「極低温実験室」設立当初、外部精製型8L/hのHe液化機(ADL社製1000型)が設置されていた。当初のヘリウム液化は週1回のみで、ヘリウム実験は液化日に合わせて行われていたようである。また、回

収ガスは円筒型のカスホルダーで保存され、毎回液化前には、職員が徹夜で精製作業を行っていたそうである。その後、He液化機は昭和45年度に1200型に改造され、昭和52年度には内部精製型CTI社製1400型、昭和62年度PSI社製1610型、平成9年度PSI社製1610J型に変遷を遂げていった。液化能力でいうと、(昭和36年度:8L/h)→(昭和45年度:10L/h)→(昭和52年度:18L/h)→(昭和62年度:50L/h)→(平成9年度:60L/h)となっていた。現在、新しく設立された伊都地区センターのHe液化機は200L/hを超えており、液化量だけ比較すると昭和36年度の機器から約25倍の液化能力となっている。



He 液化機 (ADL 社製)



液化用圧縮機 (ADL 社製)



回収・精製用圧縮機 (ADL 社製)

低温センター 箱崎地区センター 機器 変遷一覧

赤字：現在稼働している機器

機器名	昭和36年度	昭和45年度	昭和52年度	昭和62年度	平成9年度	平成16年度	平成27年度	平成31年度
He液化機	ADL社 1000型 8L/h (外部精製)	ADL社 1200型 10L/h (改造) (外部精製)	CTI社 1400型 18L/h	PSI社 1610型 50L/h	PSI社 1610J型 60L/h			
液化用圧縮機	ADL社 HEC14 67m ³ /h × 2台		CTI社 141m ³ /h × 3台	前川製作所 1612C 650m ³ /h				
回収用圧縮機1	ADL社 HHC1 12m ³ /h		東亜潜水 YS85 21m ³ /h		東亜潜水 YS85 15m ³ /h			
回収用圧縮機2				東亜潜水 YS85 15m ³ /h		東亜潜水 YS85 15m ³ /h		
不純ガスカードル1	ガスホルダー 1.1m ³ × 2		7m ³ × 36本					
不純ガスカードル2				7m ³ × 54本				
純ガス マニホールド	7m ³ × 16本		7m ³ × 10本	7m ³ × 20本				廃止届 予定
液化ヘリウム容器	100L		250L	500L				撤去予定
ガスバック 1			20m ³					
ガスバック 2				20m ³				
リカバリータンク (設計圧)	0.9m ³ (16.5kg/cm ²)		1.2m ³ (18.5kg/cm ²)	2m ³ (20kg/cm ²)				
バラストタンク (設計圧)			0.2m ³ (18.5kg/cm ²)	0.2m ³ (20kg/cm ²)				
ヘリウムガス ドライヤー					大阪酸素工業 63m ³ × 12h			
CEタンク		大阪酸素工業 5,000L						
液化用圧縮機用 冷却塔				信和産業				廃止届 予定
窒素液化機	フィリップス社 7.5L/h	他大学へ移管						
空気液化機	フィリップス社 7.5L/h			撤去				

このように He 液化機の更新は約 10 年ごとに行われ、九州大学全体の低温実験支援室としての役割を担ってきた。平成 9 年度から稼働している PSI 社製 1610J 型 He 液化機は、現在 18 年目となっており、劣化により液化能力は本来 60L/h のところ 30L/h 程度しか出ていない。毎年数回何かしら不具合が発生しているが、整備を続けなんとか動いている状態である。あと半年間なんとか動いて貰えるようお願いする毎日である。

He 液化機とは直接関係ないが、昭和 36 年度の「極低温実験室」設立当初は、オランダのフィリップス社製の窒素液化機 (7.5L/h)、空気液化機 (7.5L/h) も稼働していた。どのような運転方法だったのか資料が残っていないが、個人的に一度は運転を経験してみたいものである。現在稼働している設備の中で最も古い設備は、昭和 45 年度に設置された CE タンクである。この時から液体窒素は一般競争入札による外部購入方式となった。液体窒素納入に来る業者の方からは「これほど古い CE はもう見ない。」と言われるほどであるが、検査も問題なく通過している。



空気液化機

(フィリップス社製)



昭和 45 年度設置から現在まで

稼働している CE タンク

4. 液化機の故障など記憶に残る出来事

PSI 社製 1610J 型 He 液化機は、今年で 18 年目となっており、私が就職して (H18 年度) 以降も様々な不具合が起きている。多くは、膨張エンジン通過後の各温度が下がらない、エンジンバルブやクロスヘッドから異音をする、等の現象であり、これらの原因は液化機外部にパージされずに部分的に蓄積された不純物によるもので、基本的に該当箇所の真空引きへリウム置換を行う事で解消することが多い。このような一般的な？不具合以外を下記に列記する。



液体ヘリウム容器と 1610J 型 He 液化機

●液化機関連

- ・H7 年 1 月 液化機修理中の阪神大震災

液化機を修理に出した際、阪神大震災が発生。数か月にわたり液化機が戻ってこなかった。

その間、液体ヘリウムは使用量を制限してもらい、必要なものは業者からの購入で賄った。

- ・H19 年 3 月 エンジンのオーバースピード

エンジンが異常回転し、制御不能になる。原因はアルタネータの端子部の電気絶縁用ビニールカバーが溶けて電氣的な絶縁ができていなかった。 → アルタネータの交換

- ・H19 年 7 月~10 月 不純ガス運転不可

低圧系/高圧系/不純ガス系それぞれに漏れを発見。

低圧系：PI35 ブルドン管圧力計からの漏れ。 → 旧液化機の圧力計と交換

高圧系：液化機入り口電磁弁 V624 の出流れ。 → 中古品と交換

不純ガス系：リリーフバルブ V631 の出流れ。 → 2次側に手動バルブ取り付け

- ・H26年5月 温度センサーの故障 (TE-2)

温度がふらつき、計測できない。 → 液化機内蔵の予備温度センサーに接続

●ヘリウムガスドライヤー関連

- ・H24年9月 動作異常 (停電による)

シーケンサー不具合により再生時、加熱工程と冷却工程など2つの工程が同時に進行する状態になる。 → 強制リセット機能の追加 (プログラム変更)

●液体ヘリウム容器 (500L) 関連

- ・H25年9月 回収用 (中・小) バルブの閉塞

容器内ヘリウムをすべて取り出し、真空破壊。昇温後、真空引きヘリウム置換を行う。

液体ヘリウムが貯まり始めるまで、200L以上の液体ヘリウムを使う。

5. まとめ (謝辞)

4.の冒頭で「基本的に該当箇所の真空引きヘリウム置換を行う事で解消することが多い」と書いた。これは簡単なようだがそうではない。まず、液化機の異常を早期に感知するには、音の異常や計器の異常により総合的に判断する必要がある。これらの判断は前任者からの教育を受け、様々な事を経験し初めて可能であり、一朝一夕でできる訳ではない。また、機器のメンテナンスにおいても同様である。例えば真空引きヘリウム置換作業も単純なようで、液化機の構造は複雑であり、各部の構成や動作を理解していなければ作業できない。こういった異常感知やメンテナンスに関する判断は、すべて前任者や関係者の教育があってこそ可能となっている。これまで何人もの担当がこの箱崎地区センターを運用して来られたと思うが、それぞれの経験や後任者への教育があってこそ今があり、初めて「こうすれば解消するだろう」という判断が可能となっているのだ。特に、私が就職してからは、前任者である副島力様、堀田敏弘様、上田廣孝様、また、日本エアリキードの出野様からは多くのことを学ばせて頂きました。この場をお借りし感謝いたします。

これまで液化機運転に関わってこられたすべての方に感謝し、残された半年間このヘリウム製造設備の運用を責任を持ってしっかりと行っていきたい。



箱崎地区センター外観写真
(平成27年2月撮影)

右側の白い壁の建物が、設立当初 (昭和36年度) に建築された部分。

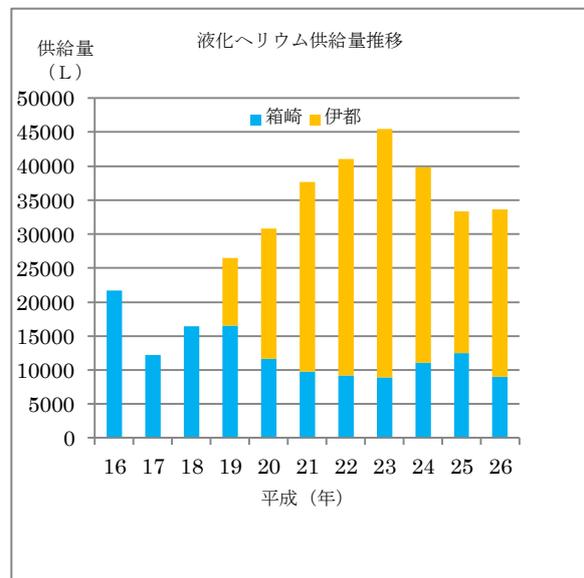
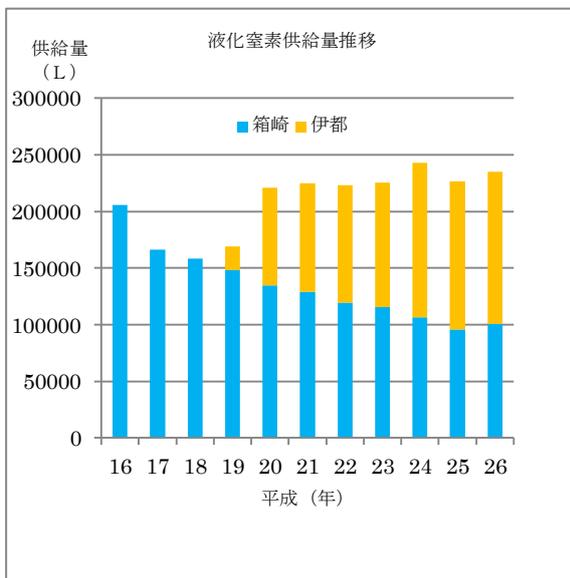
緑がかった屋根の建物が、昭和45年度に増築された部分。

低温センターの活動 等

1 寒剤供給量推移

近年、九州大学では、理学系ユーザーを中心に伊都キャンパスへの移転が進んでいる。そのため、箱崎地区センターのヘリウム供給量が減少し、その分が、伊都地区センターの増加分となった。また、消費増税の影響で、液体窒素、液体ヘリウムの供給単価を見直し下記の通りの単価となった。主な供給部局は以下のとおりである。

伊都地区センター：工学研究院、システム情報科学研究院、水素利用技術研究センター、未来科学創造センター、先端物質科学研究所、超電導システム科学研究センター、中央分析センター 等
 箱崎地区センター：理学研究院、先端物質科学研究所、農学研究院、医学研究院、生体防御医学研究所、アイソトープ総合センター、歯学研究院 等



H26年度 寒剤供給単価	液体窒素	液体ヘリウム
	68円/ℓ	551円/ℓ

2 高圧ガス保安管理業務

低温寒剤を供給するために必要な設備として、低温センター伊都地区・箱崎地区に設置されている液体ヘリウム液化装置、回収システムなどの設備は第一種高圧ガス製造設備であり、各地区センターが所属するキャンパス全体がそれぞれ1つの第一種高圧ガス製造所として福岡県に許可申請・登録されている。高圧ガス製造設備は高圧ガス保安法により保安講習会等の実施や、定期自主検査・開放検査などの検査が義務付けられており、これら検査に合格しなければ高圧ガスの製造を行うことができない。保安係員の監督下でこれらを実施している。

各地区センターの高圧ガス製造所保安係員、保安係員代理

	保安係員	保安係員代理
伊都地区センター	佐藤、河江	松尾、稲垣
箱崎地区センター	上田	光田

2. 1 日常点検 (3回以上/日)

設備の運転状態について、始業時・運転時・終業時など3回以上頻繁に行っている。

2. 2 定期自主検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、耐圧検査・気密検査・安全弁検査・圧力計検査・日常記録簿検査など多項目の検査。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成26年 伊都地区センター4月実施 箱崎地区センター8月実施

2. 3 開放検査 (1回/3年)

高圧ガス保安法の規定に基づき、ヘリウム液化システムの耐圧性能を分解および非破壊検査によって確認する。また、各機器のメンテナンスや部品の交換も行う。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成26年 伊都地区センター11月実施(ヘリウム長尺容器、ヘリウム回収圧縮機)
箱崎地区センター 9月実施

2. 4 保安検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、福岡県または指定保安検査機関による検査。この検査に不合格の場合は寒剤供給停止となるが、合格を継続中である。

平成26年 伊都地区センター4月合格 箱崎地区センター9月合格

2. 5 高圧ガス製造事業所保安係員等講習会 (初回3年以内 以降5年以内)

高圧ガス保安法の規定に基づく、製造事業所の保安係員を対象とした講習会。製造保安責任者免状の交付を受けてから3年以内に、2回目以降は5年以内に受講しなければならない。

平成26年 受講者 なし

2. 6 高圧ガス製造事業所保安講習会 (1回程度/年)

高圧ガス保安協会が主催する、製造事業所対象の保安講習会。高圧ガス保安法および福岡県の保安行政、近年の事故例等の講習。

平成26年 受講者 1名(吉松)

2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (1回程度/年)

低温センターの安全利用に関し、実際に現場で説明・実施し、教育指導を行うための見学会。具体的に寒剤の汲み出し方法や、汲み出し時のルール説明等を行う。

平成26年 実施なし(随時指導している)

2. 8 防災訓練・消火器訓練

万が一の事故発生に際しどのような対策をしていくか、事故発生の想定のもと防災訓練を実施し、各担当間の連絡対応が速やかできるよう確認する。また火災発生時に、消火器がスムーズに使用できるよう訓練する。

平成26年 防災訓練(箱崎地区センター7月)、平成27年 消火訓練(箱崎地区センター1月)

2. 9 全学寒剤・高圧ガス利用者保安講習会

低温センターでは、九州大学安全衛生推進室高圧ガス部門・LCSセンターと共同で、各キャンパスにて寒剤・高圧ガス利用者保安講習会を実施している。この講習会は、全学の寒剤・高圧ガス利用者が保安に関する知識を深め、寒剤・高圧ガスによる酸欠や爆発などの事故をおこさず、安全に実験がおこなえるよう実施している。講習会はテキストやビデオ、デモンストレーションを用い実施している。

◆伊都キャンパス

①H26.5.22 西講義棟1番講義室

受講者：257名

②H25.1.14 工学部大講義室

受講者：35名

◆箱崎キャンパス

①H26.7.3 50周年記念講堂

受講者：390名

②H26.11.25 国際ホール

受講者：54名

◆馬出キャンパス

H26.6.11 百年講堂

受講者：105名

◆筑紫キャンパス

H26.6.18 筑紫ホール

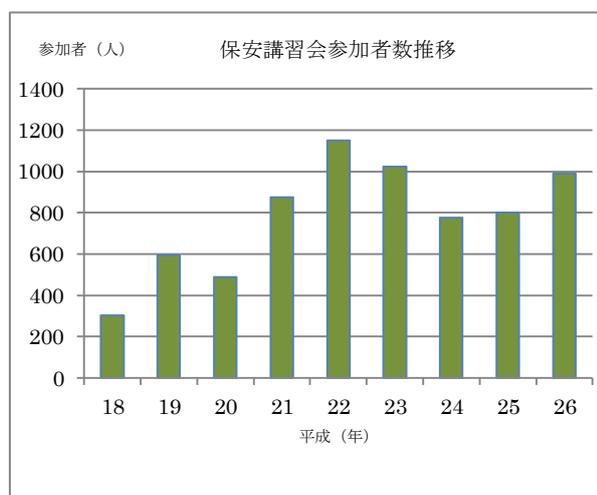
受講者：147名

◇伊都キャンパス担当：LCSセンター技術スタッフ・伊都地区センター

◇箱崎・馬出・筑紫キャンパス担当：環境安全衛生推進室高圧ガス部門・箱崎地区センター



保安講習会の様子（馬出キャンパス）



各地区において講義室の準備等、ご支援をいただいた皆さまに御礼を申し上げます。

3 社会的貢献

低温センターでは、オープンキャンパス等で訪れる一般の方や中高生に、寒剤供給施設の公開や液体ヘリウム・液体窒素を利用した実験のデモンストレーションなどを行っている。通常では見られない施設や現象の一般公開は、低温科学の啓発に役立つとともに、中高生たちの視野・可能性の拡大に大きく貢献している。

平成26年 3月：体験入学 5月：開学記念
8月：オープンキャンパス など



4 センターからのお知らせ

4.1 センターだよりへの投稿について

低温センターだより編集部では、「低温センターだより」への投稿あるいは記事を掲載を希望される執筆者（自薦・他薦）を歓迎しております。研究に関するものに限らず、一般的に役立つような実験技術、情報等もお寄せください。

- 1) 研究ノート 最近の研究に関する報告、話題の紹介、新しい試みなど。
- 2) 技術ノート 技術面からの話題の紹介、知っておいたら役に立ちそうな事柄等。
- 3) その他 編集部よりの報告・紹介等。

投稿、推薦したい場合は、以下の内容をご連絡下さい。

- 題目・執筆者・所属・連絡先・E-mail Address・アブストラクト
皆様からの気軽な連絡をお待ちしております。

4.2 低温センターからの学内LAN利用について

パーソナル・コンピューター（もしくはワークステーション）を学内LANに接続して利用することを希望される方、今後、学内LANの利用を検討しようとお考えの方は、LAN管理者（下記）までご連絡下さい。

◇箱崎地区センター／伊都地区センター

連絡先 大学院理学研究院 准教授 光田暁弘

092-642-2550（内線 箱崎 2550） 3da@phys.kyushu-u.ac.jp

4. 3 寒剤の利用について

寒剤の供給を受けるためには、事前の容器登録が必要です。登録方法については、低温センターホームページをご覧ください。

◇箱崎地区

- ・室内で行っていた LGC 容器からの供給は、平成 25 年 11 月 29 日で終了し、12 月 2 日より屋外の自動供給設備での供給へ移行しました。
- ・加圧式 LGC 容器への充填は従来通り職員が行います。

◇伊都地区

- ・寒剤を使用されたい方は、新システム「寒剤発注・管理システム」(<http://ltc226.ltc.kyushu-u.ac.jp/kanzai/>)から申請をお願いします。
(新システムは平成 25 年 10 月 1 日より運用が開始されました。)

※「しりんだネット」による寒剤発注は平成 25 年 10 月 31 日をもって終了しました。

なお、ガスボンベの発注は、従来通り「しりんだネット」(<http://133.5.156.123/kyushu-u/>)で行うことが出来ます。

4. 4 寒剤容器貸出について

貸出容器利用方法

詳細は各地区HPをご覧ください

◆基本的なルール◆

- ・容器検査期間中や突発的な容器の故障など、数日から数週間の短期貸出を基本とします。
- ・使用者側の重大な過失により貸出容器に故障などがあった場合、修理費用は使用者負担とします。
(定期的なメンテナンス費用は、低温センターが負担)
- ・貸出容器の利用には、利用日前日までに予約が必要です。

◆箱崎地区予約方法◆

箱崎地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【 9 9 - 2 1 9 9 吉松 yosimatu@sci.kyushu-u.ac.jp 】

◆伊都地区予約方法◆

伊都地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【 9 0 - 3 8 6 0 大石 oishi@sc.kyushu-u.ac.jp 】

低温センター運営委員 (2015年3月現在)

低温センター長	大学院理学研究院	教授	和田 裕文
副低温センター長	大学院システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
箱崎地区センター長		低温センター長の兼任	
伊都地区センター長		副低温センター長の兼任	
複担教員	大学院理学研究院	准教授	光田 暁弘
複担教員	大学院工学研究院	准教授	河江 達也
	大学院理学研究院	教授	大場 正昭
	大学院工学研究院	教授	田中 敬二
	大学院システム情報科学研究院	教授	岩熊 成卓
	大学院農学研究院	教授	堤 祐司
	医学研究院	教授	續 輝久
	先導物質科学研究所	教授	尹 聖昊
	安全衛生推進室 (高圧ガス)	教授	尾上 清明
	工学部等事務部	事務部長	藤野 充幸
	理学部等事務部	事務長	白杵 純一

低温センターを利用した論文 (2014)

工学研究院 エネルギー量子工学部門

石橋研究室

1. SPECTROSCOPIC MEASUREMENT OF L X-RAYS EMITTED BY TRANSURANIUM ELEMENTS BY TES MICROCALORIMETER
Makoto Maeda, Keisuke Maehata, Naoko Iyomoto, Kenji Ishibashi, Koji Takasaki, Keisuke Nakamura, Katsunori Aoki, Kazuhisa Mitsuda, Keiichi Tanaka
Radiation Detectors and Their Uses, High Energy Accelerator Research Organization KEK Proceedings, 2013-9. p.63-71, (2014)
2. DESIGN AND FABRICATION OF THE MULTI-PIXEL TES MICROCALORIMETER WITH A MUSHROOM SHAPED ABSORBER FOR X-RAY DETECTION
Shohei Ezaki, Keisuke Maehata, Naoko Iyomoto, Syo Matsumura, Kenichiro Nagayoshi, Kazuhisa Mitsuda, Noriko Yamasaki, Yoh Takei, Toru Hara, Keiichi Tanaka
Radiation Detectors and Their Uses, High Energy Accelerator Research Organization KEK Proceedings, 2013-9. p.72-80, (2014)
3. A dry ^3He - ^4He dilution refrigerator for a transition edge sensor microcalorimeter spectrometer system mounted on a transmission electron microscope
K. Maehata, T. Hara, T. Ito, Y. Yamanaka, K. Tanaka, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki
Cryogenics, Vol. 61, p. 86-91, (2014)
4. Development of 4-Pixel-Array TES Microcalorimeters with Mushroom-Shaped Absorbers with Insulating Layers Supporting Overhang Regions
K. Maehata, N. Iyomoto, M. Maeda, S. Ezaki, A. Takano, S. Matsumura, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, K. Tanaka
Journal of Low Temperature Physics, Vol. 176, p.578-583, (2014)
5. Spectroscopic Measurement of L X-rays Emitted by Transuranium Elements by Using TES Microcalorimeter
M. Maeda, K. Maehata, N. Iyomoto, K. Ishibashi, K. Takasaki, K. Nakamura, K. Aoki, K. Mitsuda, K. Tanaka
Journal of Low Temperature Physics, Vol. 176, p.1046-1052, (2014)
6. Development of a compact dry ^3He - ^4He dilution refrigerator for operating a TES microcalorimeter X-ray detector on electron microscopes
K. Maehata, N. Iyomoto, Y. Yamanaka, T. Ito, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, K. Tanaka
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, DOI 10.1007/s10948-014-2699-5, (2014)

7. Peak identification of L X-ray spectra of elemental Np and U
Makoto Maeda, Keisuke Maehata, Naoko Iyomoto, Kenji Ishibashi, Koji Takasaki, Keisuke Nakamura, Katsunori Aoki, Kazuhisa Mitsuda, Keiichi Tanaka and Yoshihiro Yamanaka
Journal of Nuclear Science and Technology, DOI:10.1080/00223131.2014.957744, (2014)

8. マイクロカロリメータを用いたプルトニウム同位体の高エネルギー分解能LX線スペクトル計測に関する研究
工学府エネルギー量子工学専攻
前田 亮

松村研究室

9. SEM-TES application to chemical state analysis on cation of electrode materials for electrochemical capacitors based on the sensitivity correction of x-ray intensity data
Masataka Ohgaki, Keiichi Tanaka, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda, Syo Matsumura, Masato Yano, Masaru Miyayama
Key Engineering Materials, 617, 94-97 (2014).
10. Transition Edge Sensor (TES) X-ray detecting system with sensitivity correction to stabilize the spectrum peak center
Keiichi Tanaka, Masataka Ohgaki, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda, Masato Yano, Masaru Miyayama, Syo Matsumura
Key Engineering Materials, 617, 233-236 (2014).

河江研究室

11. SQUID 磁束計用 ^3He インサートの開発
佐藤由昌、蓮尾斎彦、稲垣祐次、河江達也
固体物理 Vol.49 No.5 (通巻 579号) (2014)
12. Magnetic Properties of 1:2 Mixed Cobalt(II) Salicylaldehyde Schiff-Base Complexes with Pyridine Ligands Carrying High-Spin Carbenes ($S_{\text{car}} = 2/2, 4/2, 6/2, \text{ and } 8/2$) in Dilute Frozen Solutions: Role of Organic Spin in Heterospin Single-Molecule Magnets
Satoru Karasawa, Kimihiro Nakano, Daisuke Yoshihara, Noriko Yamamoto, Jun-ichi Tanokashira, Takahito Yoshizaki, Yuji Inagaki, and Noboru Koga
Inorg. Chem. **53** (2014) 5447-5457.
13. Unusual Magnetic Ordering Observed in Nanosized $S = 1/2$ Quantum Spin System $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$
Yuji Inagaki, Yasutaka Sakamoto, Hiroki Morodomi, Tatsuya Kawae, Yasuo Yoshida, Takayuki Asano, Kohei Hosoi, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Yoshitami Ajiro, and Yuji Furukawa
J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054716 (2014)

14. Long-range antiferromagnetic order in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$
X. Li, W. M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C. Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe, A. M. Arevalo-Lopez, J. P. Attfield, J. S. Gardner, R. S. Freitas, H. D. Zhou, and J.-G. Chen
Physical Review B **89**, 064409 (2014)

15. Unconventional spin freezing in the highly two-dimensional spin-12 kagome antiferromagnet $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)24\text{H}_2\text{O}$: Evidence of partial order and coexisting spin singlet state on a distorted kagome lattice
Masayoshi Fujihala, Xu-Guang Zheng, Hiroki Morodomi, Tatsuya Kawae, Akira Matsuo, Koichi Kindo, and Isao Watanabe
Physical Review B **89**, 100401(R) (2014)

16. High-Sensitive Measurements of Magnetization in PrPb_3 with SQUID Magnetometer
Yoshiaki Sato, Shun Makiyama, Tatsuya Kawae, Takahiro Onimaru, Hiroyuki S. Suzuki, Martin Jackson, Carley Paulsen, Medhi Amara, and Rose-Marry Garela
JPS Conf. Proc. 3, 011052 (2014).

17. Non-Fermi Liquid Behavior in Nonlinear Susceptibility in $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$
Tatsuya Kawae, Mikito Koga, Yoshiaki Sato, Shun Makiyama, Yuji Inagaki, Naoyuki Tateiwa, Tetsuya Fujiwara, Hiroyuki S. Suzuki, Tetsuo Kitai
JPS Conf. Proc. 3, 012030 (2014).

18. Anomaly of Specific Heat in High Quality Single Crystal of PrAg_2In
Yoshiaki Sato, Hiroki Morodomi, Yuji Inagaki, Tatsuya Kawae, Hiroyuki S. Suzuki
Journal of Physics: Conference Series, Vol. 568, 042027 (2014).

工学研究院 材料工学部門

東田研究室

19. Effect of Mn addition on a brittle-to-ductile transition in ferritic steels
M. Tanaka, K. Maeno, N. Yoshimura, M. Hoshino, R. Uemori, K. Ushioda, K. Higashida
Tetsu-to-Hagané, Vol.100, No.10, pp.1267-1273, (2014)

20. Brittle-to-ductile transitions and its relation to the deformability of cementite in fully pearlitic steels
T. Sirithanakorn, M. Tanaka, K. Higashida
Mater. Sci. Eng. A, Vol.611, pp.383-387, 2014

21. Decrease in the brittle-to-ductile transition temperature in Cu added nickel-free austenitic stainless steels
M. Tanaka, T. Onomoto, C. Furusho, T. Tsuchiyama, K. Higashida
ISIJ Int., Vol.54, No.7, pp.1735-1740, (2014)

22. Two-step brittle-to-ductile transitions in pearlitic steels
T. Sirithanakorn, M. Tanaka, K. Higashida
Adv. Mater. Res., Vol.922, pp.706-710, (2014)
23. A multiscale approach for the deformation mechanism in pearlite microstructure: Atomistic study of the role of the heterointerface on ductility
T. Shimokawa, T. Oguro, M. Tanaka, K. Higashida, T. Ohashi
Mater. Sci. Eng. A, Vol.598, pp.68-76, (2014)
24. A multiscale approach for the deformation mechanism in pearlite microstructure: Experimental measurements of strain distribution using a novel technique of precision markers
M. Tanaka, Y. Yoshimi, K. Higashida, T. Shimokawa, T. Ohashi
Mater. Sci. Eng., A, Vol.590, pp.37-43, (2014)

応用化学部門

石原研究室

25. Soft-templating method to synthesize crystalline mesoporous α -Fe₂O₃ films
Limin Guo, Shintaro Ida, Akihide Takashiba, Takeshi Daio, Norio Teramae and Tatsumi Ishihara
New Journal of Chemistry, 38(4), 1392-1395, (2014)
26. Direct soft-templating route to crystalline mesoporous transition-metal oxides
Limin Guo, Shintaro Ida, Hidehisa Hagiwara, Takeshi Daio, Tatsumi Ishihara
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 451, 136-143, (2014)
27. Li Utilization and Cyclability of Li-O₂ Rechargeable Batteries Incorporating a Mesoporous Pd/ β -MnO₂ Air Electrode
Il Chan Jang, Shintaro Ida, and Tatsumi Ishihara
Electrochemistry, 82(4), 267-272, (2014)
28. Improved Cycle Stability of Fe-Air Solid State Oxide Rechargeable Battery Using LaGaO₃-Based Oxide Ion Conductor
Atsushi Inoishi, Takaaki Sakai, Young Wan Ju, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara
Journal of Power Sources, 262, 310-315, (2014)
29. Surface Coating Layer on Li Metal for Increased Cycle Stability of Li-O₂ Batteries
Il Chan Jang, Shintaro Ida, and Tatsumi Ishihara
Journal of The Electrochemical Society, 161(5), A821-A826, (2014)
30. Lithium-Air Oxygen Shuttle Battery with a ZrO₂-Based Ion-Conducting Oxide Electrolyte

Atsushi Inoishi, Maki Matsuka, Takaaki Sakai, Young-Wan Ju, Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara
ChemPlusChem, (2014)

31. Effect of Ni/Fe ratio on the performance and stability of the Fe-air rechargeable battery using a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte
Atsushi Inoishi, Takaaki Sakai, Young-Wan Ju, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara
International Journal of Hydrogen Energy, 39(36), 21352-21357, (2014)
32. In-situ carbonization of soft-template to directly synthesize the crystalline mesoporous metal oxides with high surface area
Limin Guo, Shintaro Ida, Takeshi Daio, Hidehisa Hagiwara and Tatsumi Ishihara
New Journal of Chemistry, 38(12), 5846-5855, (2014)
33. 金属-空気二次電池の研究状況と電解液の影響
Metal Air Rechargeable Battery and Effects of Electrolyte
石原達己, Jang Il Chang
月刊ファインケミカル, 43(8), 48-55, (2014)
34. リチウム (Li) - 空気 2 次電池とポリマーコート Li 負極
石原達己, Jang Il Chang
リチウムイオン電池の高安全・評価技術の最前線, 株式会社シーエムシー出版, 第 2 章, 217-226, (2014)
35. Study on Enhancement of Li Utilization and Cycle Stability of Anode in Li-O₂ Rechargeable Battery
(Li-O₂ 2 次電池のアノード Li 利用率とサイクル安定性の向上に関する研究)
統合新領域学府, 博士課程, オートモーティブサイエンス専攻
張 一讚 (2014 年)
36. Study on Cathode Material for Intermediate Temperature CO₂ Electrolysis by Using LaGaO₃ Electrolyte
(LaGaO₃ 系電解質を用いる中温 CO₂ 電解のためのカソード電極材料に関する研究)
統合新領域学府, 博士課程, オートモーティブサイエンス専攻
王 士京 (2014 年)
37. 格子酸素を利用するディーゼルパティキュレートの低温接触酸化に関する研究
統合新領域学府, 博士課程, オートモーティブサイエンス専攻
原田浩一郎 (2014 年)

田中研究室

38. Effect of side-chain carbonyl groups on the interface of vinyl polymers with water

- Yukari Oda, Ayanobu Horinouchi, Daisuke Kawaguchi, Hisao Matsuno, Shokyoku Kanaoka, Sadahito Aoshima, and Keiji Tanaka
Langmuir, 30, 1215-1219, (2014)
39. Green solid films with tunable mechanical properties made from deoxyribonucleic acid
Jie Zhan, Hisao Matsuno, Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, and Keiji Tanaka
NPG Asia Materials, 6, e92, (2014)
40. 超分子ネットワーク系のメゾスコピックな空間不均一性
春藤淳臣、田中敬二
日本レオロジー学会誌、42、89-95、(2014)
41. Aggregation states of polystyrene at nonsolvent interfaces
Ayanobu Horinouchi, Norifumi L. Yamada, and Keiji Tanaka
Langmuir, 30, 6565-6570, (2014)
42. Precise synthesis and surface wettability of a polymer with liquidcrystalline side chains
Tomoyasu Hirai, Shota Osumi, Hiroki Ogawa, Teruaki Hayakawa, Atsushi Takahara, and Keiji Tanaka
Macromolecules, 47, 4901-4907, (2014)
43. 水界面における一次構造の制御された高分子の凝集状態と分子鎖熱運動特性
織田ゆかり、田中敬二
高分子論文集、71、343-351、(2014)
44. Facile microcapsule fabrication by spray deposition of a supramolecular hydrogel
Atsuomi Shundo, Yuuki Hoshino, Takahiro Higuchi, Yuji Matsumoto, David P. Penaloza Jr., Keigo Matsumoto, Masashi Ohno, Katsuaki Miyaji, Masahiro Goto, and Keiji Tanaka
RSC Advances, 4, 36907-36100, (2014)
45. Spacer effects in metal-free organic dyes for visible-light-driven dye-sensitized photocatalytic hydrogen production
Motonori Watanabe, Hidehisa Hagiwara, Aoi Iribe, Yudai Ogata, Kenta Shiomi, Aleksandar Staykov, Shintaro Ida, Keiji Tanaka, and Tatsumi Ishihara
J. Mater. Chem. A, 2, 12952-12961, (2014)
46. Simple surface treatment of cell-culture scaffolds with ultrafine bubble water
Hisao Matsuno, Toshiyuki Ohta, Atsuomi Shundo, Yasuo Fukunaga, and Keiji Tanaka
Langmuir, 30, 15238-15243, (2014)

47. ソフトマテリアルの局所領域における動的挙動に関する研究
工学府、材料物性工学専攻
堀 耕一郎 (2014 年)

48. 異種相界面における高分子の局所コンフォメーションに関する研究
工学府、材料物性工学専攻
堀之内綾信 (2014 年)

古田研究室

49. N-Confused Phlorin: A Stable Phlorin Isomer Containing a Confused Pyrrole Ring
Ishida, M.; Nakahara, K.; Sakashita, R.; Ishizuka, T.; Watanabe, M.; Uno, H.; Osuka, A.; Furuta, H.
J. Porphyrins Phthalocyanines 18, 909-918 (2014)

50. Doubly N-Confused Isophlorin: Synthesis, Structure and Copper Coordination
Yan, J.; Takakusaki, M.; Yang, Y.; Mori, S.; Zhang, B.; Feng, Y.; Ishida, M.; Furuta, H.
Chem. Commun. 50, 14593-14596 (2014)

51. Neo-Fused Hexaphyrin: A Molecular Puzzle Box with N-Linked Pentaphyrin Inside"
Wei, P.; Zhang, K.; Li, X.; Meng, D.; Agren, H.; Ou, Z.; Ng, S.; Furuta, H.; Xie, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. 53, 14069-14073 (2014)

52. Near-Infrared Luminescent Sn(IV) Complexes of N-Confused Tetraphenylporphyrin: Effect of Axial Anion Coordination
Basu, A.; Kitamura, M.; Mori, S.; Ishida, M.; Xie, Y.; Furuta, H.
J. Porphyrins Phthalocyanines. in press. (2014)

林研究室

53. Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂-SiO₂ core-shell composites for dye-sensitized solar cells
Tong, H., Enomoto, N., Inada, M., Tanaka, Y., Hojo, J.
ElectrochimicaActa, 130, 329-334 (2014)

54. 空気清浄のためのメソポーラスゼオライト (MPZ) 触媒材料
稲田幹、榎本尚也、北條純一
空気清浄、第 52 巻、第 2 号、78-79(2014)

機械工学部門

高松研究室

53. Observation of ice-solute interaction in freezing of trehalose and albumin solutions by using confocal Raman microscope equipped with directional solidification stage

H. Hirahara, Y. Nagare, A. Twomey, K. Kurata, T. Fukunaga, A. Aksan, H. Takamatsu
Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference,
IHTC15-8933 (14 pages), (2014)

化学工学部門

上平研究室

54. Heat-inducible gene expression system by applying alternating magnetic field to magnetic nanoparticles
Masaki Yamaguchi, Akira Ito, Akihiko Ono, Kawabe Yoshinori, Masamichi Kamihira
ACS Synthetic Biology, 3, 273-279 (2014)
55. Enhancement of contractile force generation of artificial skeletal muscle tissues by mild and transient heat treatment
Masanori Sato, Kazushi Ikeda, Shota Kanno, Akira Ito, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Current Pharmaceutical Biotechnology, 14, 1083-1087 (2014)
56. Induction of functional tissue-engineered skeletal muscle constructs by defined electrical stimulation
Akira Ito, Yasunori Yamamoto, Masanori Sato, Kazushi Ikeda, Masahiro Yamamoto, Hideaki Fujita, Eiji Nagamori, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Scientific Reports, Vol. 4, 4781 (2014)
57. Effects of type IV collagen on myogenic characteristics of IGF-I gene-engineered myoblasts
Akira Ito, Masahiro Yamamoto, Kazushi Ikeda, Masanori Sato, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, doi: 10.1016/j.jbiosc.2014.10.008 (2014)
58. Magnetically labeled feeder system for mouse pluripotent stem cell culture
Masanobu Horie, Akira Ito, Takeshi Maki, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, doi: 10.1016/j.jbiosc.2014.10.020 (2014)
59. Improved transgene integration into the Chinese hamster ovary cell genome using the Cre-*loxP* system
Takanori Inao, Yoshinori Kawabe, Takuro Yamashiro, Yujiro Kameyama, Xue Wang, Akira Ito, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, doi: 10.1016/j.jbiosc.2014.11.019 (2014)
60. 遺伝子導入筋芽細胞を用いた高機能人工筋組織作製法の開発
工学府、化学システム工学専攻
佐藤 暢哲 (2014 年)

三浦研究室

61. Temperature-Responsive Microgel Films as Reversible Carbon Dioxide Absorbents in Wet Environment.

- M. Yue, Y. Hoshino, Y. Ohshiro, K. Imamura, and Y. Miura;
Angew. Chem. Intl. Ed., 126卷, 2692–2695(2014).
62. Epitope Discovery for a Synthetic Polymer Nanoparticle: A New Strategy for Developing a Peptide Tag.
K. Yoshimatsu, T. Yamazaki, Y. Hoshino, L. F. Epstein, L. P. Miranda, P. Tagari, J. M. Beierle, Y. Ynamine, K. J. Shea;
J. Am. Chem. Soc., 136卷, 1194–1197 (2014).
63. Rational Design of Synthetic Nanoparticles with a Large Reversible Shift of Acid Dissociation Constants: Proton Imprinting in Stimuli Responsive Nanogel Particles.
Y. Hoshino, R. C. Ohashi, and Y. Miura;
Adv. Mater., 26卷, 3718-3723 (2014).
64. Effect of Physical Properties of Nanogel Particles on the Kinetic Constants of Multipoint Protein Recognition Process.
M. Nakamoto, Y. Hoshino, Y. Miura;
Biomacromolecules, 15卷, 541–547 (2014).
65. Engineering Nanoparticle Antitoxins Utilizing Aromatic Interactions
A. Weisman, Y. A. C., Y. Hoshino, H. Z., K. J. Shea;
Biomacromolecules, 15卷, 3290-3295 (2014).
66. Preparation of nanogel-immobilized porous gel beads for affinity separation of proteins: Fusion of nano and micro gel materials.
Y. Hoshino, Y. Arata, Y. Yonamine, S.-H. Lee, A. Yamasaki, R. Tsuchida, K. Yano, K. J. Shea, Y. Miura;
Polym. J., 46卷, Accepted (2014).
67. Interaction between synthetic particles and biomacromolecules: fundamental study of nonspecific interaction and design of nanoparticles that recognize target molecules.
Y. Hoshino, H. Lee, and Y. Miura;
Polym. J., 46卷, 537–545 (2014).
68. Metal Mesh Device Sensor Immobilized with a Trimethoxysilane-Containing Glycopolymer for Label-Free Detection of Proteins and Bacteria.
H. Seto, S. Kamba, T. Kondo, M. Hasegawa, S. Nashima, Y. E., Y. Ogawa, Y. Hoshino, Y. Miura;
ACS Appl. Mater. Interfaces, 6卷, 13234–13241 (2014).
69. Signal amplified two-dimensional photonic crystal biosensor immobilized with glyco-nanoparticles.
Y. Terada, W. Hashimoto, T. Endo, H. Seto, T. Murakami, H. Hisamoto, Y. Hoshino, Y. Miura;
J. Mater. Chem. B, 2卷, 3324-3332 (2014).
70. Novel Detection Technique for Particulate Matter in Air Using Metal Mesh Device.
H. Seto, S. K., T. K., Y. O., Y. Hoshino, Y. Miura;
Chem. Lett., 43卷, 408-410 (2014).
71. Polymer-Modified Gold Nanoparticles via RAFT Polymerization: Detailed Study for a Biosensing Application.
M. Takara, M. Toyoshima, H. Seto, Y. Hoshino, Y. Miura;
Polym. Chem., 5卷, 931-939 (2014).

72. Membrane Reactor Immobilized with Palladium-Loaded Polymer Nanogel for Continuous-Flow Suzuki Coupling Reaction.
H. Seto, T. Yoneda, T. Morii, Y. Hoshino, Y. Miura;
AIChE. J., 61 卷, 582-589 (2014).

先導物質化学研究所 物質基盤化学部門

佐藤研究室

73. Molecular motor-driven abrupt anisotropic shape change in a single crystal of a Ni complex
Yao, ZH; Mito, M; Kamachi, T; Shiota, Y; Yoshizawa, K; Azuma, N; Miyazaki, Y; Takahashi, K; Zhang, K; Nakanishi, T; Kang, S; Kanegawa, S; Sato, O
Nature Chemistry, 6, pp. 1079-1083, (2014)
74. Di- μ -tricyanido-tetracyanidobis[hydrotris-(pyrazoylborato)]tetramethanoldiiron(III)iron(II) dimethanol disolvate
Zhang, K; Sato, Osamu
Acta crystallographica. Section E, Structure reports online. 70 (2), m56, (2014)
75. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium bis(3-chlorobenzoate)
Yao, Z ; Sato, Osamu
Acta crystallographica. Section E, Structure reports online. 70 (2), o154, (2014)
76. Bis(thiocyanato- κ N)[tris(pyridin-2-ylmethyl)amine- κ 4N]-iron(II)
Dai, JW; Li, ZY ; Sato, Osamu
Acta crystallographica. Section E, Structure reports online. 70 (2), m35, (2014)
77. 1,10-phenanthroline-5,6-dione ethanol monosolvate
Dai, JW; Li, ZY ; Sato, Osamu
Acta crystallographica. Section E, Structure reports online. E70, o154, (2014)
78. Water-switching of spin crossover in a gold cluster supramolecular system: From metal-organic frameworks to catenane
Xu, HT; Xu, ZL; Sato Osamu
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 197, pp. 72-76, (2014)
79. In situ tetrazole templated chair-like decanuclear azido-cobalt(II) SMM containing both tetra- and octa-hedral Co(II) ions
Zhang, YZ; Gao, S; Sato, O
Dalton Trans. 44(2), 480-3, (2014)

80. Synthesis and Characterization of Magnetic Cobalt–dioxolene Complexes

総合理工学府 物質理工学専攻 博士後期課程

Dai, JW (2014 年)

分子集積化学部門

高原研究室

81. Tunable Lyotropic Photonic Liquid Crystal Based on Graphene Oxide,
P. Li, M. Wong, X. Zhang, H. Yao, R. Ishige, A. Takahara, M. Miyamoto, R. Nishimura, H.-J. Sue,
ACS Photonics, **1**, 79-86 (2014)
82. Two-dimensional Percolation Phenomena of Single-component Linear Homopolymer Brushes,
Y. Norizoe, H. Jinnai, A. Takahara,
J. Chem. Phys., **140**, 054904 (2014)
83. Preparation and Characterization of Looped Polydimethylsiloxane Brushes,
S. Sakurai, H. Watanabe, A. Takahara,
Polym. J., **46**, 117-122 (2014)
84. Linking Experiment and Theory for Three-dimensional Networked Binary Metal Nanoparticle-Triblock
Terpolymer Superstructures,
Z. Li, K. Hur, H. Sai, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, S. Gruner, U. Wiesner,
Nat. Commun., **5**, 3247 (2014)
85. Solution Processable Iridescent Self-Assembled Nanoplatelets with Finely Tunable Inter-layer Distances
using Charge- and Sterically-Stabilizing Oligomeric Polyoxyalkyleneamine Surfactants,
M.-H. Wong, R. Ishige, T. Hoshino, S. Hawkins, P. Li, A. Takahara, H.-J. Sue,
Chem. Mater., **26**(4), 1528-1537 (2014)
86. Wetting Transition from the Cassie-Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces,
D. Murakami, H. Jinnai, A. Takahara,
Langmuir, **30**(8), 2061-2067 (2014)
87. Large-scale Self-assembled Zirconium Phosphate Smectic Layers Via a Simple Spray-coating Process,
M.-H. Wong, R. Ishige, K. L. White, P. Li, D.H. Kim, R. Krishnamoorti, R. Gunther, T. Higuchi, H. Jinnai,
A. Takahara, R. Nishimura, H.-J. Sue,
Nat. Commun., **5**, 3589 (2014)
88. Surface Texturing of Natural ‘Urushi’ Thermosetting Polymer Thin Films,
H. Watanabe, A. Fujimoto, A. Takahara,
Polym. J., **46**, 216–219 (2014)
89. Scaffold for Growing Dense Polymer Brushes from a Versatile Substrate,
H. Watanabe, A. Fujimoto, R. Yamamoto, J. Nishida, M. Kobayashi, A. Takahara,
ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**(5), 3648-3653 (2014).
90. Thermodynamic Control of Diameter Modulated Aluminosilicate Nanotubes,

- H. Lee, Y. Jeon, Y. Lee, S. U. Lee, A. Takahara, D. Sohn,
J. Phys. Chem. J. Phys. Chem. C, **118**(15), 8148–8152 (2014)
91. "Buried" Nano-structure and Molecular Aggregation State in Ordered Heterojunction Poly(3-hexylthiophene)-Based Photovoltaics,
T. Shinohara, Y. Higaki, T. Hoshino, H. Masunaga, H. Ogawa, Y. Okamoto, T. Aoki, A. Takahara,
Japanese J. Appl. Phys., **53**, 05FH09 (2014).
 92. Multifunctional Photo-crosslinked Polymeric Ionic Hydrogel Films,
H.-K. He, B. Adzima, M.-J. Zhong, S. Averick, R. Koepsel, H. Murata, A. Russell, D. Luebke, A. Takahara,
H. Nulwala, K. Matyjaszewski,
Polym. Chem., **5**, 2824-2835 (2014).
 93. Preparation and characterization of polycarbonate nanocomposites based on surface-modified halloysite nanotubes,
H. Jing, Y. Higaki, W. Ma, J. Xi, H. Jinnai, H. Otsuka, A. Takahara,
Polym. J., **46**, 307-312 (2014).
 94. Nanometer-scale real-space observation and material processing for polymer materials under atmospheric pressure: application of atmospheric scanning electron microscopy,
T. Higuchi, D. Murakami, H. Nishiyama, M. Suga, A. Takahara, H. Jinnai,
Electrochemistry, **82**, 359-363 (2014).
 95. Effect of water swelling on the tribological properties of PMMA spin-cast film and brush in aqueous environment,
M. Minn, M. Kobayashi, H. Jinnai, H. Watanabe, A. Takahara,
Tribol. Lett., **55**, 121-129 (2014).
 96. Advanced Soft Material Beamline Consortium at SPring-8 (FSBL),
A. Takahara, T. Takeda, T. Kanaya, N. Kido, K. Sakurai, H. Masunaga, H. Ogawa, M. Takata,
Synchrotron Radiation News, **27**, 19-23 (2014).
 97. Unique Difference in Transition Temperature of Two Similar Fluorinated Side Chain Polymers Forming Hexatic Smectic phase: Poly{2-(Perfluorooctyl) Ethyl Acrylate} and Poly{2-(Perfluorooctyl) Ethyl Vinyl Ether},
R. Ishige, T. Shinohara, K. White, A. Meskini, M. Raihane, A. Takahara, B. Ameduri,
Macromolecules, **47**(12), 3860–3870 (2014).
 98. Substrate-Independent Underwater Superoleophobic Surfaces Inspired by Fish-Skin and Mussel-Adhesives,
W. Ma, H. Xu, A. Takahara,
Adv. Mater. Interfaces, **1**, 1300092 (2014).
 99. Reversible cross-linking reactions of alkoxyamine-appended polymers under bulk conditions for transition between flow and rubber-like states,
J. Su, Y. Amamoto, T. Sato, M. Kume, T. Inada, T. Ohishi, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka,
Polymer, **55**, 1474-1480 (2014).
 100. Precise Synthesis and Surface Wettability of a Polymer with Liquid Crystalline Side Chains,
T. Hirai, S. Osumi, H. Ogawa, T. Hayakawa, A. Takahara, K. Tanaka,

- Macromolecules, **47**, 4901–4907 (2014).
101. Radical crossover reactions of a dynamic covalent polymer brush for reversible hydrophilicity control, T. Sato, Y. Amamoto, T. Ohishi, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka, *Polymer*, **55**, 4586-4592 (2014).
 102. Structure of Insoluble Complex Formed by a Block Copolymer of 2-Ethyl-2-Oxazoline and Ethylene Oxide and Poly(Methacrylic Acid) Polymer, Y. Matsuda, Y. Shiokawa, M. Kikuchi, A. Takahara, S. Tasaka, *Polymer*, **55**, 4757-4764 (2014)
 103. Liquid Marbles Supported by Monodisperse Poly(methylsilsesquioxane) Particles, S. Ogawa, H. Watanabe, L.-M. Wang, H. Jinnai, T. J. McCarthy, A. Takahara, *Langmuir*, **30**, 9071-9075 (2014).
 104. Surface Patterned Graft Copolymerization of Hydrophilic Monomers onto Hydrophobic Polymer Film upon UV Irradiation, R. Enomoto, M. Sato, S. Fujii, T. Hirai, A. Takahara, K. Ishihara, S.-I. Yusa, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **52**, 2822–2829 (2014).
 105. Micelles Consisting of Choline Phosphate-Bearing Calix[4]arene Lipid, S. Fujii, K. Nishina, S. Yamada, S. Mochizuki, N. Ohta, A. Takahara, K. Sakurai, *Soft Matter*, **10**, 8216-8223 (2014).
 106. Network Reorganization of Dynamic Covalent Polymer Gels with Exchangeable Diarylbibenzofuranone at Ambient Temperature, K. Imato, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11839-11845 (2014).
 107. Plasticizer-Promoted Thermal Cross-linking of a Dynamic Covalent Polymer with Complementarily Reactive Alkoxyamine Units in the Side Chain under Bulk Conditions, J. Su, K. Imato, T. Sato, T. Ohishi, A. Takahara, H. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1023-24(2014).
 108. Precise Characterization of Outermost Surface of Crystalline-Crystalline Diblock Copolymer Thin Films Using Synchrotron Radiation Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy, S. Nojima, T. Shinohara, Y. Higaki, R. Ishige, T. Ohishi, D. Kobayashi, H. Setoyama, A. Takahara, *Polym. J.*, **46**, 637-640(2014).
 109. Curvature-dependent Molecular Self-assembly of Nylon-12 Nanorod Confined to Nanoporous Alumina, Y. Cao, H. Wu, Y. Higaki, H. Jinnai, A. Takahara, *IUCrJ*, **1**, Part 6, 439-445 (2014).
 110. Preparation and Morphology Variation of Lipophilic Polyelectrolyte Brush Functioning in Non-Polar Solvents, T. Yamada, K. Taihei, K. Kokado, Y. Higaki, A. Takahara, K. Sada, *Chem. Lett.*, **43**, 1300–1302 (2014).
 111. Surface Functionalization by Decal-like Transfer of Thermally Cross-Linked Urushiol Thin Films,

- H. Watanabe, A. Fujimoto, A. Takahara,
ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 18517-18524 (2014).
112. Polymer Brush Growth from Surface-textured Urushiol Thin Films,
H. Watanabe, A. Fujimoto, R. Yamamoto, J. Nishida, Y. Higaki, A. Takahara,
Chem. Lett., **43**, 1776-1778 (2014).
113. Transformation from Multi to Mono Layered Vesicle by Addition of a Cationic Lipid to DLPC Explored with SAXS and TEM,
G. Kubo, S. Sakamoto, S. Fujii, Y. Sanada, T. Yasunaga, A. Takahara, K. Sakurai,
Chem. Lett., **43**(11), 1785-1787 (2014).
114. Neutron Reflectivity Study of the Swollen Structure of Zwitterionic Polymer Brushes in Aqueous Solution Compared with Cationic Polymer Brush,
M. Kobayashi, K. Ishihara, A. Takahara,
J. Biomater. Sci.: Polym. Ed., **25**, 1673-1686 (2014).
115. Synthesis of polyethylene/polyester copolymers through main chain exchange reactions via olefin metathesis,
T. Maeda, S. Kamimura, T. Ohishi, A. Takahara, H. Otsuka,
Polymer, **55**, 6245-6251 (2014).
116. Effect of α -substituents on Molecular Motion and Wetting Behaviors of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films with Short Fluoroalkyl Side Chains,
K. Honda, I. Yamamoto, M. Morita, H. Yamaguchi, H. Arita, R. Ishige, Y. Higaki, A. Takahara,
Polymer, **55**, 6303-6308 (2014).
117. Interferometry Study of Aqueous Lubrication on the Surface of Polyelectrolyte Brushes,
M. Kobayashi, H. Tanaka, M. Minn, J. Sugimura, A. Takahara,
ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 20365-20371 (2014).
118. Adsorption and Desorption Behavior of Asphaltene on Polymer Brush Immobilized Surfaces,
Y. Higaki, K. Hatae, T. Ishikawa, T. Takanohashi, J. Hayashi, A. Takahara,
ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 20385-20389 (2014).
119. Crystallization Behavior of Hard Segment in Polyurethane Elastomers,
K. Kojio, S. Matsumura, S. Nozaki, M. Furukawa, S. Motokucho, K. Yoshinaga, A. Takahara,
Kobunshi Ronbunshu, **71**, 608-614 (2014).
120. Chain Stiffness and Chain Conformation of Poly(α -methylene- γ -butyrolactone) in Dilute Solutions,
Y. Higaki, R. Okazaki, T. Ishikawa, M. Kikuchi, N. Ohta, A. Takahara,
Polymer, **55**, 6539-6545 (2014).
121. Microscopy and microbeam X-ray analyses in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with amorphous poly(vinyl acetate),
Y-T. Hsieh, R. Ishige, Y. Higaki, E. M. Woo, A. Takahara,
Polymer, **55**, 6906-6914 (2014).
122. Quantitative Analysis of Collagen Lamellae in the Normal and Keratoconic Human Cornea by Second

Harmonic Generation Imaging Microscopy.

Naoyuki Morishige, R. Shin-gyou-uchi, H. Azumi, H.Ohta, Y.Morita, N.Yamada, Kazuhiro Kimura, A.Takahara, and K.-H.Sonoda,
IOVS 5, 5: 8377-8385 (2014).

123. 有機高分子超薄膜の精密構造制御と表面・界面ダイナミクス評価
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
有田寛 (2014)
124. Precise Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Brushes with Cationic Side Chains
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
石川達也 (2014)
125. ナノインプリント法により微細構造を賦与した高分子薄膜の分子鎖凝集構造解析に関する研究
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
篠原貴道 (2014)
126. Preparation and Characterization of Sustainable Polymer Nanocomposites Based on Surface Modified Halloysite Nanotubes
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
Jing Hui(2014)
127. 動的共有結合化学に基づく機能性架橋高分子の創製
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
今任景一 (2014)
128. Shape-Persistent Micelle Based on Supramolecular Approach and Their Applications
九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士課程
藤井翔太 (2014)

システム情報科学研究院 情報エレクトロニクス部門

白谷研究室

129. Performance enhancement of dye and Si quantum dot hybrid nanostructured solar cell with TiO₂ barrier
H. Seo, D. Ichida, S. Hashimoto, G. Uchida, N. Itagaki, K. Koga, and M. Shiratani
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 39 (3), 321-324 (2014)
130. Deposition of crystalline Ge nanoparticle films by high-pressure RF magnetron sputtering method
D. Ichida, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga and M. Shiratani
J. Phys.: Conf. Series (SPSM26), 518 (1), 012002(2014)
131. Effects of filter gap of cluster-eliminating filter on cluster eliminating efficiency
Y. Hashimoto, S. Toko, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga and M. Shiratani
J. Phys.: Conf. Series (SPSM26), 518 (1), 012007 (2014)
132. Contribution of ionic precursors to deposition rate of a-Si:H films fabricated by plasma CVD
S. Toko, Y. Hashimoto, Y. Kanemitsu, Y. Torigoe, H. Seo, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga and M. Shiratani

J. Phys.: Conf. Series (SPSM26), 518 (1), 012008 (2014)

133. Fine response of deposition rate of Si films deposited by multi-hollow discharge plasma CVD with amplitude modulation

S. Toko, Y. Hashimoto, Y. Kanemitsu, Y. Torigoe, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani
Proc. 8th Int. Conf. Reactive Plasmas, 5P-AM-S05-P17 (2014)

電気システム工学部門

木須研究室

134. Inversion of the upper critical field anisotropy in FeTeS films

B. Maiorov, P. Mele, S. A. Baily, M. Weigand, S-Z. Lin, F. F. Balakirev, K. Matsumoto, H. Nagayoshi, S. Fujita, Y. Yoshida, T. Kiss, A. Ichinose, M. Mukaida, L. Civale
Supercond. Sci. Technol., 27, 044005 (2014)

135. Nondestructive Diagnostics of Narrow Coated Conductors for Electric Power Applications

K. Higashikawa, K. Katahira, M. Inoue, T. Kiss, Y. Shingai, M. Konishi, K. Ohmatsu, T. Machi, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara
IEEE Trans. Appl. Supercond., 24, 6600704 (2014)

136. Magnetic microscopy for characterization of local critical current in iron-sheathed MgB₂ wires

K. Higashikawa, A. Yamamoto, T. Kiss, S. Ye, A. Matsumoto, H. Kumakura
Physics C, 504, 62-64 (2014)

137. 高温超電導テープ線材の局所 J_c 分布評価技術

木須 隆暢
低温工学, 49, 465-474 (2014)

138. 走査型ホール素子顕微鏡による超伝導線材の局所 J_c 分布評価

東川 甲平, 井上 昌睦, 木須 隆暢
低温工学, 49, 485-493 (2014)

139. 新エネルギーシステム構築のための液体水素冷却 MgB₂ 超伝導線を用いた電力変換システムの研究開発

濱島 高太郎, 白井 康之, 熊倉 浩明, 津田 理, 新富 孝和, 高尾 智明, 槇田 康博, 花田 一磨, 岩城 勝也, 稲谷 芳文, 達本 衡輝, 木須 隆暢
低温工学, 49, 566-575 (2014)

カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

山内研究室

140. Hydrogen-induced structural transformation of AuCu nanoalloys probed by synchrotron X-ray diffraction

techniques

M. Yamauchi, K. Okubo, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata, S. Takeda

Nanoscale, 6, 4067-4071 (2014).

141. Design and synthesis of hydroxide ion-conductive metal-organic frameworks based on salt inclusion

M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi.

J. Am. Chem. Soc., 136 (5), 1702-1705 (2014).

142. Synthesis and catalytic application of PVP-coated Ru nanoparticles embedded in a porous metal-organic framework.

M. Sadakiyo, M. Kon-no, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kasai, K. Kato, M. Yamauchi.

143. CO₂-Free Power Generation on an Iron Group Nanoalloy Catalyst via Selective Oxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid in Alkaline Media

T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, S. Kitano, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, M. Yamauchi

Sci. Rep. 4, 5620 (2014)

超伝導システム科学研究センター

岩熊研究室

144. Design, Fabrication, and Persistent Current Operation of the REBCO Floating Coil for the Plasma Experimental Device Mini-RT

Y. Ogawa, J. Morikawa, K. Uchida, Y. Hosaka, C. Kawai, K. Ibano, T. Mito, N. Yanagi, K. Natsume, Y. Terazaki, M. Iwakuma, A. Tomioka and S. Nose

Plasma and Fusion Research, Vol. 9, Article No. 1405014 (2014)

145. Sub-cooled Liquid Nitrogen Cryogenic System with Neon Turbo-refrigerator for HTS Power Equipment

S. Yoshida, H. Hirai, N. Nara, S. Ozaki, M. Hirokawa, T. Eguchi, H. Hayashi, M. Iwakuma, Y. Shiohara

Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 1573, pp. 1246-1253 (2014)

農学研究院 生命機能科学部門

松井研究室

146. Quantitative analysis of D-(+)-glucose in fruit juices using diffusion ordered-¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy

Ruge Cao, Fusae Komura, Airi Nonaka, Takeshi Kato, Junji Fukumashi and Toshiro Matsui

Anal. Sci., **30(3)**, 383-388 (2014)

理学研究院 化学部門

桑野研究室

147. Unsymmetric Indolylmaleimides: Synthesis, Photophysical Properties and Amyloid Detection

Manabu Nakazono, Konen Obayashi, Yuji Oshikawa, Kazushi Tani, Genki Suenaga, Yukio Ando, Shinkoh Nanbu, and Ryoichi Kuwano

J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 289, 39-46, (2014)

148. An Improvement of the Palladium-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of *o*-(Silylmethyl)benzyl Carbonates with Alkenes

Yushu Jin, Kentaro Ishizuka, and Ryoichi Kuwano

Synlett, 25, 2488–2492, (2014)

徳永研究室

149. Cooperative Catalysis of Palladium Nanoparticles and Cobalt Oxide Support for Formylation of Aryl Iodides under Syngas Atmosphere

Akiyuki Hamasaki, Yutaro Yasutake, Takafumi Norio, Tamao Ishida, Tomoki Akita, Hironori Ohashi, Takushi Yokoyama, Tetsuo Honma, Makoto Tokunaga

Appl. Catal. A Gen., 469, 146–152 (2014)

150. Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C–H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans

Tamao Ishida, Ryosuke Tsunoda, Zhenzhong Zhang, Akiyuki Hamasaki, Tetsuo Honma, Hironori Ohashi, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga

Appl. Catal. B Environ., 150–151, 523–531 (2014)

151. Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation

Tamao Ishida, Yuta Onuma, Kota Kinjo, Akiyuki Hamasaki, Hironori Ohashi, Tetsuo Honma, Tomoki Akita, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga, Masatake Haruta

Tetrahedron, 70, 6150–6155 (2014)

152. Homogeneous Pd-Catalyzed Transformation of Terminal Alkenes into Primary Allylic Alcohols and Derivatives

Ren Tomita, Kohei Mantani, Akiyuki Hamasaki, Tamao Ishida, and Makoto Tokunaga

Chem. Eur. J., 20, 9914–9917 (2014)

153. Formation of Gold Clusters on La–Ni Mixed Oxides and Its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes

Tamao Ishida, Jun Aimoto, Akiyuki Hamasaki, Hironori Ohashi, Tetsuo Honma, Takushi Yokoyama, Kohei Sakata, Mitsutaka Okumura, Makoto Tokunaga

Chem. Lett., 43, 1368–1370 (2014)

大場研究室

154. Sequential Synthesis of Coordination Polymersomes,

Ryo Ohtani, Munehiro Inukai, Yuh Hijikata, Tetsuya Ogawa, Mikihiro Takenaka, Masaaki Ohba, Susumu Kitagawa,

Angew. Chem. Int. Ed., 53, web published (2014).

155. Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous FeII Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies,
Daniel Aravena, Zulema Arcís Castillo, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, Ko Yoneda, Ryo Ohtani, Akio Mishima, Susumu Kitagawa, Masaaki Ohba, José Antonio Real, Eliseo Ruiz,
Chem -Eur J., 20, 12864-12873 (2014).
156. Structure Modulation of Manganese Coordination Polymers Consisting of 1,4-naphthalene Dicarboxylate and 1,10-phenanthroline,
Yongbing Lou, Jingjin Wang, Yinhua Tao, Jinxi Chen, Akio Mishima, Masaaki Ohba,
Dalton Trans., 43, 8508-8514 (2014).
157. A New Manganese Coordination Polymer Involving in situ Generated Formate,
Yongbing Lou, Yinhua Tao, Jingjing Wang, Jinxi Chen, Masaaki Ohba,
Polyhedron, 73, 72-76 (2014).

内田研究室

158. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Kinetic Resolution of Unactivated and Activated Secondary Alcohols with Air as the Hydrogen Acceptor at Room Temperature
Hirotaka Mizoguchi, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki
Angew. Chem. Int. Ed., 53, pp. 3178-3182, (2014)
159. Asymmetric Nitrene Transfer Reactions: Sulfidation, Aziridination and C-H Amination Using Azide Compounds as Nitrene Precursors
Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki
Chem Record, 14 (1), pp. 117-129, (2014)
160. Study on Iron-Catalyzed Asymmetric Aerobic Oxidation
理学府化学専攻
小熊 卓也 (2014)

原田研究室

161. "Fourier-transform microwave spectroscopy of the H₂-H₂O complex."
Kensuke Harada, Keiichi Tanaka, Hirofumi Kubota, and Toshiaki Okabayashi,
Chem. Phys. Lett., 605-606, 67-70(2014).
162. "ラジカル種のオルト・パラ変換の研究"
原田賢介・田中桂一,
九州大学低温センターだより, No.8, 6-11, 2014年3月.

163. “ビニルラジカル D 置換体のミリ波ジェット分光”,
理学部 化学科 卒業論文
松林 大夢 (2014 年度) .

物理学部門

木村研究室

164. 金属ナノ構造における純スピン流の高効率制御
木村 崇
応用物理 83, 213 (2014)
165. Geometrical optimization of a local ballistic magnetic sensor
Yuhsuke Kanda, Tatsuya Nomura, Takashi Kimura, and Masahiro Hara
Appl. Phys. Lett. 104, 142408 (2014)
166. Detection of a vortex nucleation position in a circular ferromagnet using asymmetrically configured electrodes
Xiaomin Cui, Shaojie Hu, and Takashi Kimura
Appl. Phys. Lett. 105, 082403 (2014)
167. Significant change of spin transport property in Cu/Nb bilayer due to superconducting transition
Kohei Ohnishi, Yuma Ono, Tatsuya Nomura, and Takashi Kimura
Scientific Reports 4, 6260 (2014)
168. Efficient thermal spin injection using CoFeAl nanowire
Shaojie Hu, Hiroyoshi Itoh, and Takashi Kimura
NPG Asia Mater. 4, e127 (2014)
169. Significant modulation of electrical spin accumulation by efficient thermal spin injection
Shaojie Hu, and Takashi Kimura
Phys. Rev. B 90, 134412 (2014)

和田研究室

170. Inelastic X-ray Scattering of Valence Fluctuating YbPd,
A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, M. Udagawa, H. Wada,
JPS Conf. Proc., vol. 3, p.011037, (2014)
171. Structural phase transition and superconductivity in LaPt₂Si₂: ¹³⁹La- and ¹⁹⁵Pt-NMR studies,
T. Kubo, Y. Kizaki, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, and H. Wada,
JPS Conf. Proc., vol. 3, p.017031, (2014)

172. NMR studies of ordered structures and valence states in the successive valence-transition system EuPtP
T. Mito, K. Nishitani, T. Koyama, H. Muta, T. Maruyama, G. Pristas, K. Ueda, T. Kohara, A. Mitsuda, M. Sugishima, H. Wada,
Phys. Rev. B, vol. 90, p.195106, (2014)
173. Tuning the Curie Temperature and Thermal Hysteresis of Giant Magnetocaloric (MnFe)₂PX(X = Ge and Si) Compounds by the Ru Substitution
Hirofumi Wada, Koshi Nakamura, Kodai Katagiri, Takayuki Ohnishi, Keiichiro Yamashita and Akiyuki Matsushita
Jpn. J. Appl. Phys., vol. 53, p. 063001, (2014)
174. Magnetocaloric Effect and Magnetoresistance due to Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Co(S_{1-x}Se_x)₂
Hirofumi Wada, Daichi Kawasaki and Yoshiro Maekawa
IEEE Trans. Magn. vol. 50, No. 6, p.2501806, (2014)

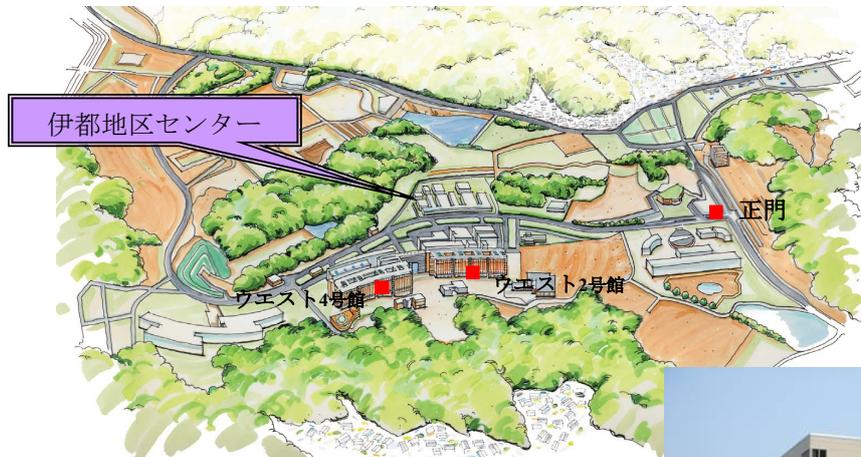
九州大学 低温センターだより No.9

2015年3月発行

発行者：九州大学 低温センター
Tel/Fax (092)802-3940 (伊都地区)
Tel/Fax (092)642-2701 (箱崎地区)

発行責任者：和田 裕文
編集責任者：大場 正昭
編集者：吉松 洋
印刷：(株) サガプリンティング

伊都キャンパス



低温センター伊都地区センター
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744
TEL (FAX) 092-802-3940
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>



箱崎キャンパス



低温センター箱崎地区センター
〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1
TEL (FAX) 092-642-2701
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>

