

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：55301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750151

研究課題名(和文)アモルファスメソポーラス炭素・酸化鉄複合材料の開発

研究課題名(英文)Development of amorphous mesoporous carbon-iron oxide composite

研究代表者

山口 大造(Yamaguchi, Daizo)

津山工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：60470118

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：メソポーラス炭素・酸化鉄複合体は、木や草に含まれるセルロースを炭化したもので、磁性を有しながら同時に様々な大きさの細孔と表面官能基を多数有する粉状物質であることを明らかにした。また、この物質から固体酸を合成でき、従来のものに比べ1.5倍の性能を有することも明らかにした。本成果は、磁性材料および活性炭の応用分野への適用はもとより、多様な官能基を結合できる新しい磁性炭素材料として様々な産業への適応が期待できる。

放射性セシウムの除染に関する吸着材として、当該物質が高い性能を有することを発見し、そして実証した。この成果は、Nature姉妹誌 Scientific Reportsに掲載された。

研究成果の概要(英文)：Here we report a carbon- $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle composite of mesoporous carbon (MCNC), a remarkable and magnetically separable adsorbent, for the radioactive material emitted by the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. Since this MCNC is remarkably high performance, magnetically separable, and a readily applicable technology, it would reduce the environmental impact of the Fukushima accident if it were used. We also describe a magnetically separable, mesoporous solid acid catalyst synthesized from MCNC. This catalyst exhibits a concentration of acid sites at least eight times that of conventional catalysts as well as greater acid strength. The activity of this novel catalyst for the hydrolysis of cellulose is improved by fifty percent compared to a conventional catalyst. Since it is magnetically separable, this material can be readily recovered and reused, potentially reducing the environmental impact of industrial processes to which it is applied.

研究分野：材料科学

キーワード：磁性炭素複合体 磁性固体酸触媒 酸化鉄ナノ粒子 メソポーラス材料 セルロース 放射性物質除染
吸着剤

1. 研究開始当初の背景

(1) ポーラスカーボンとは、その大きな比表面積と化学的・機械的安定性、熱的・電気的導電性、生物学的適合性などの特性から、触媒や生体分子の吸着材などへの応用が期待され大きな関心が寄せられている材料である。活性炭はその代表であるが、ミクロ孔(2 nm 以下)を有することから吸着分子の移動が制限されることや、その回収が困難であることが課題となっていた。これを解決するために、メソポーラスシリカ MCF、SBA-15 やトリブロック共重合体 F127 など様々な鋳型を用いて規則性多孔質炭素を得る方法や、それらを金属塩水溶液に炭素材料を浸漬後に再焼成する方法により、炭素表面に磁性を付与方法が提案されている。金属ナノ粒子は、磁性記憶媒体、磁性流体、触媒、核磁気共鳴映像法における造影剤、生物毒素除去、ドラッグデリバリーにおける磁性キャリアなどとして、その応用範囲の広さとユニークな物理的特性から基礎科学・技術分野において多くの研究者を魅了している。炭素と金属ナノ粒子の複合体である、炭素マトリクス中に金属または化合物粒子を分散した複合材料は、炭素マトリクスと分散された微粒子の両方の特性を活かした新たな特性を持つ材料となることが期待され、上記の例も含めその調整方法の検討から諸特性の評価に至るまで、これまで多くの研究が報告されている。その中でも、磁性材料としての磁性微粒子を分散した材料の研究が多く報告されている。これらの材料は、複雑な合成方法のなかで 600~2000°C 程度の高温で焼成されるため、炭素はグラファイト構造となる。カーボン系固体酸触媒は、グルコースまたはセルロースなどを基材とし、発煙硫酸および濃硫酸中で熱処理(スルホ化)することにより、カーボン系固体酸触媒を得る学術的背景・技術はすでに確立されている。この触媒は、アモルファスカーボンを基材として採用することによりスルホ基などの官能基をグラフィンシートに安定して結合させることに成功している。

単純な合成方法により、600°C 以下の焼成温度で酸化鉄ナノ粒子を含むメソポーラスアモルファスカーボン(炭素複合体)の合成を達成することができれば、磁性固体酸触媒のような工業プロセス上大きなインパクトをもたらす材料の開拓につながるものと確信し研究を進めてきた。この材料はこの他、申請者が予期しない分野への応用も十分期待できると考えている。また、天然物(バイオマス、木質セルロース)を基材とし、既存技術である鋳型を用いる等の技術を用いることなく、磁性とメソ孔(2~50 nm)、大きい比表面積、そして、酸触媒化可能な機能(アモルファスカーボン)をすべて持ち合わせいる磁性炭素材料は、当該分野において新しい発見であり、本研究の特色・独創的な点である。本研究により、最適合成条件と磁化特性の関係および触媒活性の関係を明らかにす

ることにより、これまで考えられてきた応用分野(補助触媒、半導体材料、磁性記憶媒体、磁性流体、核磁気共鳴映像法における造影剤、生物毒素除去、ドラッグデリバリーにおける磁性キャリア、生体分子吸着材など)への適用はもとより、さまざまな官能基を結合できる新しい磁性炭素材料として、様々な産業への適応が可能となると予想される。

(2) 2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震に起因した福島第一原発事故に関連した放射性物質の除染における吸着材への応用展開研究を実施した。本件は、研究開始当初には全く想定していなかった研究課題であるが、緊急に解決を要する世界的な問題であるため、急遽、炭素複合体を吸着材として応用できないか検討した^[1]。

2. 研究の目的

(1) これまでに、金属塩水溶液とセルロースを原料として、5~10 nm の酸化鉄ナノ粒子を含む炭素複合体の創生と、それを酸触媒化することに成功した。本研究では、次段階として炭素複合体の合成条件依存性、およびこれによる酸触媒活性の変化について明らかにすることを目的とした。金属塩水溶液濃度、金属塩種を変化させて炭素複合体を合成し物質のキャラクタリゼーション、磁化特性分析を行い詳細に調査検討した。また、これら炭素複合体の酸触媒化(スルホ化)を一定条件下で行い、セルロースの加水分解反応をモデル反応とした酸触媒活性の評価を行い、実用化可能性検討を行った。

(2) 炭素複合体(吸着材)の放射性物質(主にセシウムおよびストロンチウム)吸着特性(濃度依存性、経時変化および pH 依存性)について明らかにすること、そして、福島県二本松市内において、汚染水および汚染土壌の除染実証試験を実施することにより性能を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合成条件を変化させて炭素複合体を得た後、各々についてキャラクタリゼーションおよび触媒化検討を行った。基材であるセルロース量を一定とし、金属塩水溶液の濃度(2.5~15 g L⁻¹)を変化させ、炭素中に存在する酸化鉄粒子サイズの変化、磁性特性の変化、酸化鉄種の同定と相変化、酸触媒化(スルホ化条件一定)が可能であるかどうか、固体酸触媒については、同様の分析に加え結合官能基の特定と酸点数および酸強度の評価を行った。また、セルロース加水分解反応をモデル反応とした活性測定、経時変化分析を行った。触媒量と反応時間を一定とし(3 g、3 h)、水量(1~7 ml)および反応温度(80~120°C)を変化させて、最適条件を求めた。その条件において経時変化を調査した。

硝酸コバルトを追加使用することにより、

さらに磁性の大きい炭素複合体の開発を試みた。

(2) セシウムおよびストロンチウムの吸着特性については、セシウム塩水溶液およびストロンチウム塩水溶液を用いて濃度依存性、経時変化および pH 依存性を検討した。また、汚染水および汚染土壌の除染試験は福島県二本松市内において実施した¹⁾。

4. 研究成果

(1) 炭素複合体は、硝酸鉄(III)水溶液中に可溶性セルロースを加えた後、得られた混合物を乾燥させた後、 N_2 雰囲気中で炭化した。得られた炭素複合体を発煙硫酸 (20 wt% SO_3) および濃硫酸中にてスルホ化した (80°C、10 h)。スルホ化後、硫酸イオンが検出されなくなるまで大量の水で洗浄した後、乾燥させ固体酸触媒を得た。キャラクタリゼーションは、走査型電子顕微鏡 (SEM)、 N_2 吸脱着法、透過型電子顕微鏡 (TEM)、元素分析、粉末 X 線回折 (XRD)、ラマン分光、 ^{57}Fe メスバウワー分光、X 線光電子分光分析 (XPS)、 ^{13}C DD/MAS NMR、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、アンモニア昇温脱離法 (NH_3 -TPD)、試料振動式磁力計 (VSM) より行った。触媒活性は、セルロースの加水分解反応をテストリアクションとして高速液体クロマトグラフ (HPLC) により活性を評価した。

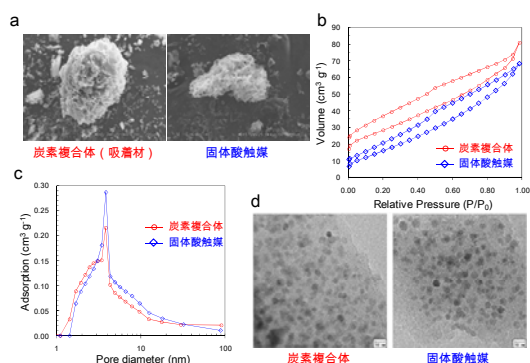


図 1. 炭素複合体およびその固体酸触媒の形態 (硝酸塩濃度 5 g L^{-1}) . (a) SEM 写真、(b) 窒素吸脱着等温線、(c) 細孔径分布、(d) TEM 写真.

SEM および TEM 観察結果から、炭素複合体および固体酸触媒粒子の大きさは数マイクロメートルから数百マイクロメートルであり、5-20 nm の金属微粒子が炭素中に存在していることが分かった (図 1 a, d)。金属ナノ粒子径は、硝酸鉄濃度が大きくなるにつれて小さくなった。FE-TEM/EDS 分析結果および元素分析結果より、Fe および O、Na、C、そして固体酸触媒にはこれらに加えて S の存在が明らかになった。また、 N_2 吸着測定により、比表面積と細孔分布を測定した結果、BET 比表面積が炭素複合体で $36\text{--}152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、固体酸触媒で $17\text{--}129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であり、BJH 法による解析から得られる平均細孔直径は、炭素複合体で 4.2-11.8 nm、固体酸触媒で 6.2-13.9

nm 程度であった (図 1b, c)。比表面積は、硝酸鉄水溶液濃度が高くなるにつれて、大きくなり、炭素複合体では 10 g L^{-1} 、固体酸触媒では 15 g L^{-1} の割合で最高となった。平均細孔径は、硝酸鉄水溶液濃度が高くなるにつれて、小さくなり、 10 g L^{-1} の割合で最小となった。鑄型を用いたり、活性炭処理を施していないため比表面積は比較的小さいが、簡易な合成プロセスによりメソ孔を有し、応用範囲の広い磁性炭素およびその固体酸触媒を得ることができる点は実用化の視点からもその優位性は高い。

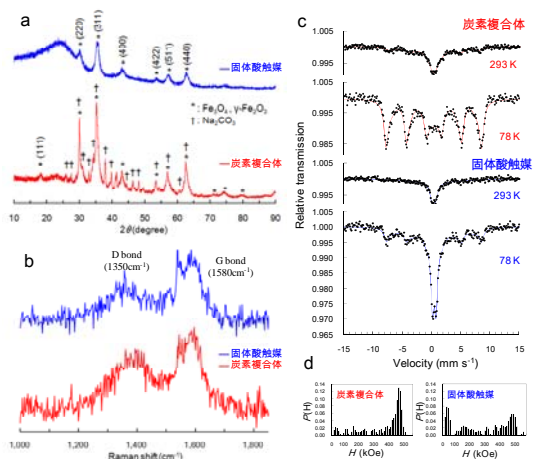


図 2. 炭素複合体およびその固体酸触媒の構造 (硝酸塩濃度 5 g L^{-1}) . (a) XRD 分析結果、(b) ラマン分光分析結果、(c) メスバウワー分光分析結果、(d) 内部磁場分布解析結果.

粉末 X 線回折 (XRD) による分析から、炭素複合体およびその固体酸触媒は、極低黒鉛化炭素が乱雑に集合した材料中に少なくともマグネタイト (Fe_3O_4) またはマグヘマイト ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) を含む材料であることが分かった (図 2a)。また、ラマン分光法による分析により、ラマンスペクトルの G bond (1580 cm^{-1} 付近) に対する D bond (1350 cm^{-1} 付近) の比が 0.8 程度であることから、炭素の平均的なグラフィンシートのサイズが約 1 nm であると推定できる (図 2b)。

図 2c にメスバウワー分光法 (室温、78 K) により得たスペクトルを示す。室温での結果においては、炭素複合体および固体酸触媒いずれも、スペクトル中央付近に主要ピークとしてブロードな、見かけ上シングレットピークが観測され、炭素複合体においては、ブロードな磁気分裂ピークが観測された。固体酸触媒では、磁気分裂ピークは観測されなかったが、シングレットピークの裾が延びるかのように見える非常にブロードな吸収も観測された。いずれの材料とも、XRD 分析結果より含有が予想される成分 ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$ もしくは Fe_3O_4) のスペクトルと大きく異なっており、常磁性成分が多くを占めている。このことは、図 1d に示す TEM 観察結果から示唆された、超常磁性体 (粒径 10 nm 以下) がそれぞれの材料中存在していることと一致する。

磁気分裂ピークを観察するため、78 Kにて分析を行った。その結果、炭素複合体においては磁気分裂ピークが主要成分となった。固体酸触媒においては、常磁性成分は常磁性成分のままであるが、磁気分裂ピークがはっきりわかるようになった。炭素複合体の磁気分裂成分は、外側の4本のピークが内側に裾をひいているように見えることから、もともと同じ成分であるが、緩和の影響により内部磁場がやや小さく観測される成分を伴っている、もしくは、磁場分布がある場合のスペクトルと考えられる。パラメータ^[1]から γ -Fe₂O₃の可能性が高いが、室温では γ -Fe₂O₃とFe₃O₄のAサイトのパラメータが非常に近く、共存した場合それらを区別することが難しい。また、低温の場合、 γ -Fe₂O₃のスペクトルは室温のスペクトルと大きく変わらないが、Fe₃O₄は120 K付近にVerwey転移があり、ピーク位置等が室温と液体窒素温度で異なる。そこで、炭素複合体についてピークの裾が総て磁場分布によるものと仮定した解析を試みた。

内部磁場分布の最頻値(モード)は502 kOe付近であり、他に目立った磁場の極大値が認められない(図2d)。また、常磁性成分と考えられた中央付近のピークも小さな内部磁場を示す同一成分として含めることができる。以上のことから、炭素複合体のスペクトルはほぼ単一の磁性成分(γ -Fe₂O₃)と解釈できる。

これは、図3aに示すXPSによる分析結果と一致する。固体酸触媒については、 γ -Fe₂O₃に加え硫酸鉄(III)(Fe₂(SO₄)₃)が存在すると考えられる(Fe 2p_{3/2}, 713.4 eV)。Fe₂(SO₄)₃のメスbauerパラメータは室温で、IS = 0.39 mm s⁻¹、QS = 0.60 mm s⁻¹であり、1.8 Kでは550 kOeの磁気分裂を示す。また、Fe₂(SO₄)₃のネール点は30 Kであるため78 Kでは常磁性であるので、本結果一致する。材料表面に存在し、硫酸による熱処理を受けることのできるすべての γ -Fe₂O₃がFe₂(SO₄)₃になったと考えられる。

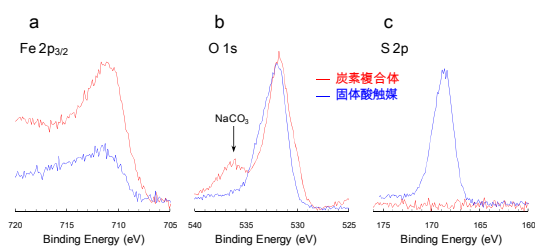


図3. XPS分析結果(硝酸鉄濃度5 g L⁻¹)。 (a) Fe 2p_{3/2}、(b) O 1s、(c) S 2p。

Fe 2p_{3/2}に関する分析により、鉄イオンの原子価の違いから γ -Fe₂O₃とFe₃O₄の区別ができ、Fe₃O₄は存在しないことを確認した。Fe₃O₄はFe²⁺およびFe³⁺両方のイオンを有しており、オーバーラッピングコンポーネントとしてFe 2p_{3/2}スペクトルに現れる。Fe₃O₄のピークは710.4 eVで、Fe₂O₃(710.8 eV)よりや

や低エネルギー側に現れる。したがって、Fe₃O₄は存在しないことを確認した。ピークトップにスプリットが確認できることから含有酸化鉄が α -Fe₂O₃ではないこともわかる。

O 1sのスペクトルより(図2b)、炭素骨格中に存在する酸素を含む不純物が存在することが、ピークが左右対称でないことから分かる。 α -Fe₂O₃およびFe₃O₄の結合エネルギーは530.0 eV以下に現れるため、 γ -Fe₂O₃(530.6 eV)よりわずかに低い。得られたピークの値(531.7 eV)は γ -Fe₂O₃の値とよく一致しており、また、低エネルギー側にショルダーピークがないことから、Fe₃O₄および α -Fe₂O₃は存在しない。また、533.5 eVはFe₂(SO₄)₃である。次に、S 2pに関するスペクトルより、168.4 eVにスルホ基、169.6 eVにFe₂(SO₄)₃が存在することがわかった(図2c)。

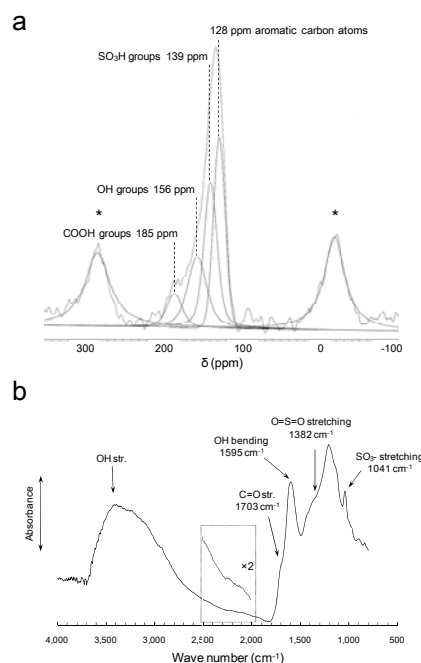


図4. 固体酸触媒の¹³C-DDMAS NMR (a) および FT-IR (b) 分析結果。

図4aに、¹³C-DDMAS NMRによる固体酸触媒の分析結果を示す。材料中に酸化鉄が含まれているため緩和が促進され信号をブロード化させた。128 ppmに多環式芳香族炭素、139 ppmにスルホ基、156 ppmに水酸基、185 ppmにカルボキシル基によるスペクトルが確認できた。また、0~100ppmに信号が現れないことからSP³炭素はほとんど含まれていない。図4(b)にFT-IR分析結果を示す。1041 cm⁻¹および1200 cm⁻¹にそれぞれS=O、SO₃⁻のストレッチング、1382 cm⁻¹にSO₃H中のO=S=Oのストレッチング、そして2000-2500 cm⁻¹にSO₃H基の存在が認められた。

図5に固体酸触媒のNH₃-TPD分析結果を示す。既存の固体酸触媒(磁性なし)と同様に、表面官能基の酸強度の違いに起因して100-350 °Cでブロードな脱離ピークとして観測された。酸点数を意味するNH₃脱離量は、

硝酸塩濃度の増大とともに増し、硝酸塩濃度 10 g L^{-1} のとき最大 ($160 \mu\text{mol g}^{-1}$) となった。この結果から、酸強度を意味するピークトップの温度が最も高かった合成条件が 1.25 g L^{-1} で 193°C であることが明らかになった。これは、官能基が結合できる炭素の割合が最も多いことに起因していると考えられる。酸強度は硝酸鉄濃度が増すに従って減少し、 5.0 g L^{-1} で最小値 183°C (既存の固体酸触媒と同じ。既存の固体酸の酸強度は、ハメットの酸度関数 $H_0=-8$ から -11 と報告されている。) となった。さらに濃度を増すと上昇した。これは、材料表面の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 数の増大に起因していると考えられる。これらの結果から、磁性を有する固体酸触媒の酸点数は少なくとも既存のものの8倍以上で、酸強度は高いことが分かった。

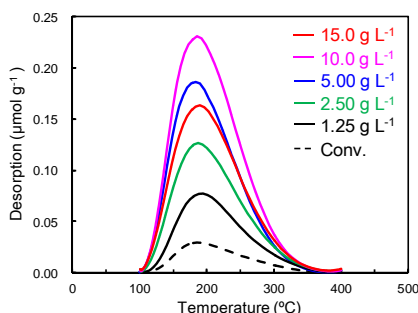


図 5. 固体酸触媒の NH_3 -TPD 分析結果。

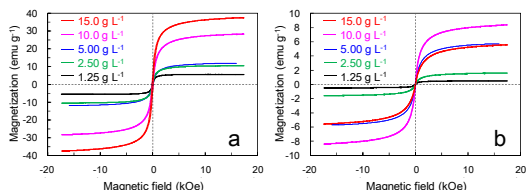


図 6. VSM 測定結果。(a) 炭素複合体、(b) 固体酸触媒。

図 6 に室温における VSM 測定結果を示す。炭素複合体の飽和磁化 (M_s) は、硝酸鉄濃度が増大するにつれて大きくなった (図 6a)。曲線にヒステリシスは無いことから酸化鉄微粒子は超常磁性を示していると考えられるが、保持力が典型的な酸化鉄粒子よりも大きいことから材料中のすべての粒子が超常磁性体ではないと考えられる。超伝導量子干渉計 (SQUID) によるブロッキング温度を測定した結果、 22.5 K であった。酸化鉄ナノ粒子が炭素マトリックス中に分散しているため、ブロッキング温度に至る粒子相互作用間が弱められ、これまでに報告されている値よりも低くなったためと考えられる。一方、固体酸触媒の飽和磁化 (M_s) は、硝酸鉄濃度が増大するにつれて大きくなり、 10 g L^{-1} で最大となった (図 6b)。しかしながら、スルホ化処理により M_s は $50\sim 90\%$ 低下した。これは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ への変化および酸化鉄の溶解に起因している。これらの事実は、(磁性の無い) 固体酸触媒を合成することと、これに磁性を付与するという二つの相反するプロセスがこの炭素複合体を前駆体として用いな

ければ、 8.38 emu g^{-1} もの M_s を示す磁性を有する固体酸触媒を合成することはできないことを示している。反応溶液から磁気分離するために十分な磁化特性を有する固体酸触媒を合成するための硝酸塩の最低濃度は、実験を実施した範囲では 1.25 g L^{-1} であると考えられる。固体酸触媒においては、残念ながらブロッキング温度を特定できなかった。このことから、固体酸触媒の酸化鉄ナノ粒子は超常磁性を示さないことが分かった。

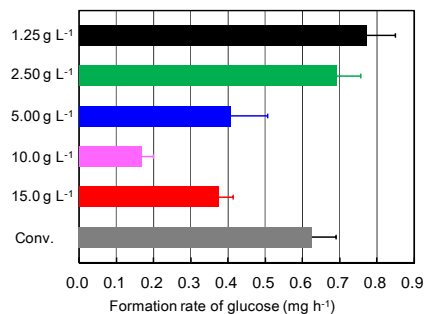


図 7. 固体酸触媒によるセルロースのグルコースへの変換割合。

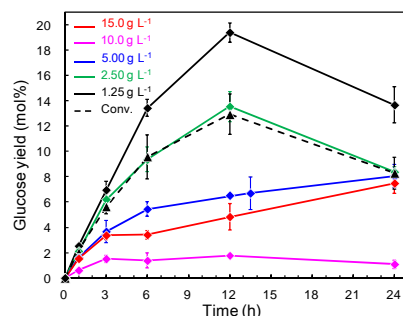


図 8. 固体酸触媒によるセルロースのグルコースへの変換における経時変化。

図 7 に硝酸塩濃度を変化させて合成した固体酸触媒による、セルロースのグルコースへの加水分解反応における触媒活性を示す。糖化条件は、温度 120°C 、触媒量 30 mg 、セルロース量 30 mg 、水量 0.3 mL 、時間 3 h で行った。グルコース変換割合は、硝酸塩濃度が大きくなるに従って減少し、 10 g L^{-1} の濃度で最小となり、 15 g L^{-1} の濃度で再び上昇した。これは、固体酸触媒の触媒活性が、酸点数よりも SO_3H 量による酸強度に影響を受けること、硝酸塩濃度 1.25 g L^{-1} で合成した材料 (ピークトップ温度は 193°C) の酸強度は既存の固体酸触媒より大きいことに起因する。図 8 に経時変化を示す。糖化条件は、温度 120°C 、触媒量 30 mg 、セルロース量 30 mg 、水量 0.3 mL で行った。この結果より、12 時間の反応において、硝酸塩濃度 1.25 g L^{-1} で合成した新規固体酸触媒は、既存のものに比べ 1.5 倍の活性を有することが分かった。

さらに磁性の大きい炭素複合体を得るため、硝酸鉄 (III) に加え硝酸コバルトを追加し、鉄:コバルト=1:3 の割合で合成した後 1000°C で炭化した結果、 $M_s=172 \text{ emu g}^{-1}$ まで飽和磁化を向上することに成功した (目標値の 4.6 倍)。

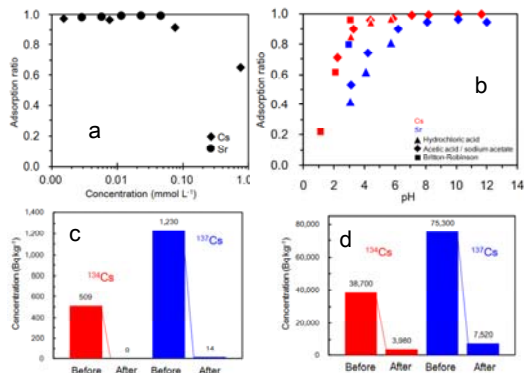


図9. 炭素複合体(吸着材)の放射性物質吸着特性。(a)濃度依存性、(b)pH依存性、(c)汚染水除染結果、(d)汚染土壌除染結果。

(2) 図9aにセシウムおよびストロンチウム吸着における濃度依存性を示す。測定は誘導結合プラズマ(質量)分析計により行った。いずれについても0.05 mmol L⁻¹の濃度でそれぞれ97%および99%以上の高い吸着性能を示した。図9bにセシウムおよびストロンチウム吸着におけるpH依存性について示す。セシウム吸着割合はpH=7付近からそれ以上において最大となることが分かった。ストロンチウムについては、pH=3.56~4.74で行った吸着実験においても高い吸着率を示したことから、セシウムに比べ低いpHにおいても吸着が可能であると考えられる。吸着原理は同様であることからストロンチウムについては広いpHに対応できる吸着剤であることが分かった。

二本松市内の防火用水槽から採取した水1Lに対して5gの吸着剤を使用した実験(図9c)では、放射性セシウム134および137の合計が1739 Bq kg⁻¹であった浮遊物汚泥を含む水についても、1回の処理で99%の低減率を達成した。また、二本松市内において実施した土の除染実証試験では(図9d)、100gの汚染土壌に25gの吸着剤と500mLの水を混ぜた場合、1回の処理で線量を約90%低減できた。また、除染後の土は、環境省が除染の基準としている毎時0.23 μSv以下であった(0.9 μSvだったものが0.06~0.10 μSv(バックグラウンドと同値)まで低減できた)。粘土や植物分解物等の浮遊物は、高圧洗浄による方法など、また、池や湖、海などの底に存在する放射性物質の除染からも大量に発生するため、磁力により放射性物質を吸着した吸着材のみを分離できる本技術の意義は大変大きいと考えられる。

<引用文献>

- ① Daizo Yamaguchi, Kazumi Furukawa, Masaya Takasuga & Koki Watanabe. A Magnetic Carbon Sorbent for Radioactive Material from the Fukushima Nuclear Accident. *Scientific Reports* 4, 6053; DOI:10.1038/srep06053 (2014).
<http://repository.tsuyama-ct.ac.jp/metadata/862>

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

- ① Daizo Yamaguchi, Kazumi Furukawa, Masaya Takasuga & Koki Watanabe. A Magnetic Carbon Sorbent for Radioactive Material from the Fukushima Nuclear Accident. *Scientific Reports* 4, 6053; DOI:10.1038/srep06053 (2014). 査読有

<http://repository.tsuyama-ct.ac.jp/metadata/862>

[学会発表](計22件)

- ① 山口大造、磁性メソポーラス炭素複合体の開発およびそれによる放射性セシウム除去技術の開発、日本機械学会 中国四国支部第53期総会・講演会(支部賞受賞講演)、平成27年3月、近畿大学
- ② 山口大造、磁性メソポーラス炭素による放射性物質の除去、日本化学会第94春季年会(2014)、名古屋大学、平成26年3月
- ③ 山口大造、磁性メソポーラス炭素による放射性物質の除去、化学工学会 第79年会、岐阜大学、平成26年3月

[産業財産権]

○出願状況(計6件)

- ①名称:炭素質複合体及びその製造方法、発明者:山口大造、権利者:独立行政法人国立高等専門学校機構、種類:特許、番号:特願2011-153673、特願2012-141646、出願年月日:平成23年7月12日、国内外の別:国内
- ②名称:炭素質複合体及びその製造方法、発明者:山口大造、権利者:独立行政法人国立高等専門学校機構、種類:特許、番号:特願2012-214331、出願年月日:平成24年9月27日、国内外の別:国内

- ③名称:炭素質材料及びその製造方法、発明者:山口大造、権利者:独立行政法人国立高等専門学校機構、種類:特許、番号:特願2013-26060、出願年月日:平成25年2月13日、国内外の別:国内

- ④名称:炭素質材料及びその製造方法、発明者:山口大造、権利者:独立行政法人国立高等専門学校機構、種類:特許、番号:PCT/JP2013/76909、出願年月日:平成25年10月3日、国内外の別:PCT

○取得状況(計1件)

- 名称:炭素質複合体及びその製造方法、発明者:山口大造、権利者:独立行政法人国立高等専門学校機構、種類:特許、番号:登録第5392638号、出願年月日:平成23年7月12日、取得年月日:平成25年10月25日、国内外の別:国内

[その他]マスコミ報道(計82件)、HP等

https://www.youtube.com/watch?v=cDilbi_irE8

日本経済新聞(2012年8月23日 34面掲載)

日刊工業新聞(2014年10月21日 26面掲載)

<http://www.tsuyama-ct.ac.jp/topimg/news153.htm>

<http://www.tsuyama-ct.ac.jp/topimg/news162.htm>

6. 研究組織

- (1)研究代表者:山口大造(YAMAGUCHI, Daizo)、(独)国立高等専門学校機構 津山工業高等専門学校、研究者番号:60470118