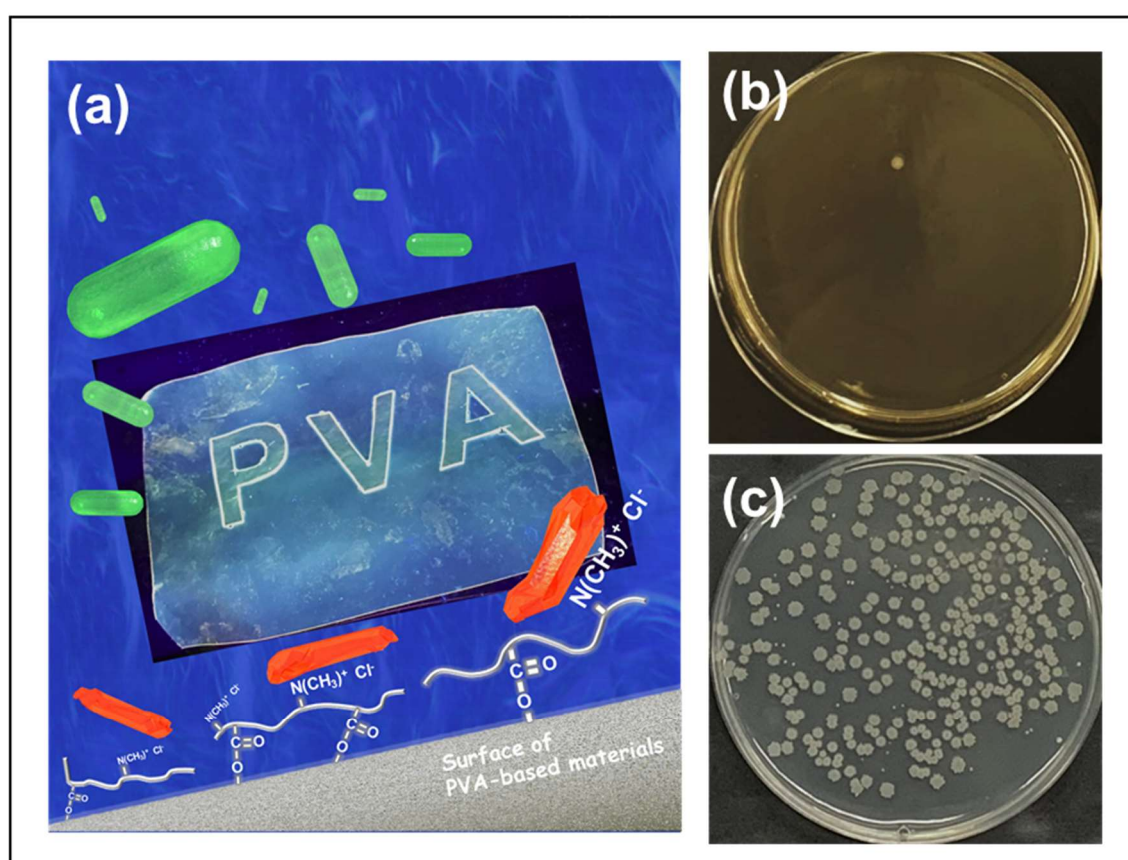


静岡理工科大学 先端機器分析センター

令和6年度利用報告書



(a) ポリビニルアルコール (PVA) 系マテリアルへの抗菌性の付与.
(b) 抗菌性PVAマイクロファイバーと接触した枯草菌. (c) PVAマイクロファイバーと接触した枯草菌.

目次

	ページ
巻頭言	P. 1
静岡理工科大学 先端機器分析センター センター長 宮地 竜郎	
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P. 36
3. 機器利用状況	P. 60
4. 装置紹介	P. 61
5. 機器分析講座	P. 62
編集後記	

巻頭言

令和6年度の先端機器分析センター・センター長を担当しております物質生命科学科の宮地でございます。ここで、話題提供をひとつ。

私の専門分野のひとつである食品衛生管理学は食品工場で製造する加工食品の製造環境（工場の空調や施設・設備等）を制御・管理することで食中毒を排除した高品質な食品製造を目指しています。私は日本防菌防黴学会といった学際的な学会に所属していますが、近年、ロボット工学関連の研究者の方々をこの学会やシンポジウムでお見掛けするようになり、食品工場の製造ラインやファストフードの調理に関わるロボット開発に新しい気運が高まっているのを常々感じています。

農業部門では、すでにロボットやAI、GPS等を活用した農業や農作物の収穫が行われていますが、食品製造段階では細かい作業が要求されることから導入が遅れていました。農林水産省は令和6年4月に「食品製造現場におけるロボット等導入及び運用時の衛生管理ガイドライン」を以下の内容で策定・公開しました。これは農水省HPで閲覧できます。食品製造ロボットにおいて、なぜこのようなガイドラインが作られたのかと言いますと、食品製造ロボットはヒトの食べ物である食品と接触するためロボットを介して食品に食中毒菌等が汚染する可能性があるためです。ロボットの部品等の食品への混入の可能性もあります。食品の衛生管理に関しては、食品衛生法において定められている一般的衛生管理プログラムに従って実施されなければいけません。特に、食品との接触が生じるような作業工程においては、一般的衛生管理プログラムを実施するには、衛生標準作業手順書等のマニュアルの作成が不可欠です。このガイドラインはこのマニュアル作成の一助となると考えられます。

第1章 ガイドラインの基本的な考え方と定義

第2章 ロボットシステム導入に向けた手順

食品製造現場へのロボット導入プロセスの全体像を解説

第3章 食適応ロボットとして備えるべき機能

食適応ロボットがクリアすべき構造、材質、潤滑剤、表面处理について解説

第4章 非食適応ロボットを使用する場合の留意点と対策

非食適応ロボットを食品製造現場に導入する際の衛生管理上の危害要因と対策を解説

第5章 ロボットの設置から運用開始前までの留意点

第6章 ロボット運用開始後の維持管理

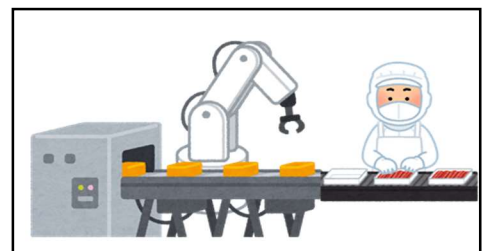
ロボットの設置、運用、維持管理の各段階において、食品製造現場の観点からの確認事項を解説

第7章 教育

SIer（システムインテグレーター：顧客が導入したいシステムをそのニーズに合わせて構築・開発し、実際にその企業に導入するまでを請け負う）と食品製造現場管理者への教育事項を解説

別添 ロボット導入にあたり SIer が実施するチェックリスト

このガイドラインは、食品工場にロボット等を導入しようとしている食品製造業者や食品分野に参入しようとしている機械メーカー、SIerを対象としており、ロボット等の先端技術を食品製造現場に導入し、HACCPに沿った衛生管理の下で安全に運用していくための留意点等がまとめています。また、（一社）日本総菜協会、機械メーカー、SIer、食品製造事業者等、多くの業界関係者からの意見をもとに作成された現場の実情に即したものになっているそうです。食品産業は装置産業の側面も持っていますので、本学の各学科で教授される知識を持った技術者も必要としています。



1. 研究紹介

「放電被覆における材料付着量増加の試み」	機械工学科	後藤 昭弘	教授	P. 3
「マイクロ波による SAF の合成と応用」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 5
「各種金属材料の破面解析と表面分析」	機械工学科	三林 雅彦	教授	P. 7
「着色アルマイト皮膜の意匠性と皮膜構造に関する研究」	機械工学科	吉見 直人	教授	P. 9
「ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの CO ₂ 分離・回収」	機械工学科	野内 忠則	准教授	P. 11
「高分子微粒子を用いた板状粒子強化高分子複合材料の作製」	機械工学科	黒瀬 隆	准教授	P. 13
「窒素プラズマを用いた In ₂ O ₃ からの窒素置換による InN 初期形成過程」	電気電子工学科	小澤 哲夫	教授	P. 14
「環境調和型有機合成反応の開発と有用有機分子合成への応用」	物質生命科学科	桐原 正之	教授	P. 15
「優れた農産品を生み出す袋井地域の土壌の科学分析（その1）：クラウンメロン栽培土壌の分析」	物質生命科学科	齋藤 明広	教授	P. 17
「CdS 導入 FAU の調整とキャラクタリゼーション」	物質生命科学科	山崎 誠志	教授	P. 19
「超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究」	物質生命科学科	南齋 勉	教授	P. 20
「兵庫県宍粟市産クラマゴケモドキ属由来のテルペン類の構造と生物活性」	物質生命科学科	鎌田 昂	准教授	P. 22
「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」	物質生命科学科	小土橋 陽平	准教授	P. 25
「食用植物の非可食部に含まれる成分が細胞機能に与える影響」	物質生命科学科	高部 稚子	准教授	P. 27
「ゲル中での CdSe QDS の合成及び SnTe QDs 太陽電池の開発」	物質生命科学科	佃 諭志	准教授	P. 29
「有機分子性薄膜における電荷キャリア・励起子素過程の解明」	物質生命科学科	脇川 祐介	准教授	P. 30
「2,2'-ビス(1,8-ナフチリジル)を配位子にもつ Ru 錯体の構造と電気化学挙動」	総合技術研究所	小泉 武昭	研究員	P. 32
「側鎖にアンモニオフェノチアジン化合物を有する π 共役ポリマーの合成と性質」	名古屋市工業研究所 材料技術部	林 英樹	主任研究員	P. 34

放電被覆における材料付着量増加の試み

後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

金型の補修や長寿命化のために放電被覆法が用いられている。放電被覆法は、気中において電極と工作物との間の接触解放を繰り返すときに発生する放電により、電極材料を工作物上に被覆する方法である(図1)。装置製造メーカー(例えば、テクノコート株式会社)によると、肉盛り補修用の金属主成分の電極と、コーティング用の硬質材料電極とが用意されており、用途により使い分けられている。肉盛り補修用電極は、金型等の欠損部分を金型の使用現場で補修する用途等に使用され、コーティング用電極は、金型や機械部品に硬質の薄い膜を形成するのに使用されている。しかし、最近では、金型の性能向上に伴い、硬質材料での肉盛り補修に対する需要も高まってきている。本報告では、従来困難であった硬質材料である超硬合金での肉盛りを可能にする方法について検討する。

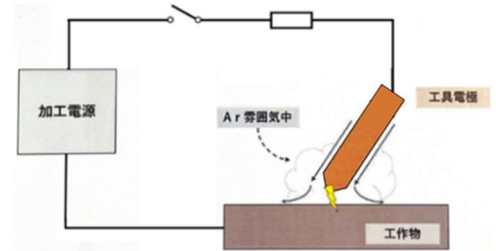


図1 放電被覆法

2. 極間電圧・電流波形と放電痕との関係

昨年の報告で、仮焼結体の超硬合金を電極として用いると、工作物表面に大量の電極材料を付着できることを示した。そこで、本報告では、材料付着のメカニズムを調査することとした。

市販の放電被覆装置の電源ではなく、通常の間隙放電加工に使用される矩形波の放電を発生させる電源を使用し、電気条件は、電流値を約 60 A、パルス幅(放電が発生した時に電源をその後 ON し続ける時間)を約 130 μ s とした。単発の放電痕を観察するため、電極には回転等の動きはさせず、休止時間を装置での最大値である約 7.6 ms とし、電極に水平方向の速度成分を持たせて工作物に接触させるときに発生する放電を利用した。電極を動かす速さと、加工面に接触させる角度を変更させつつ放電を発生させ、工作物側に形成した放電痕と電圧波形との関連性について調べた。電極の動かし方については、放電の瞬間を撮影しスロー再生で単位時間あたりの電極の移動距離と、放電時の接触角度を確認した。単発の放電痕を形成させるために、電極を 0.5~1.0 m/s 程度の速さで、加工面に対し約 30 度の角度で動かして放電を発生させ、その際の電圧波形と放電痕の観察を行った。

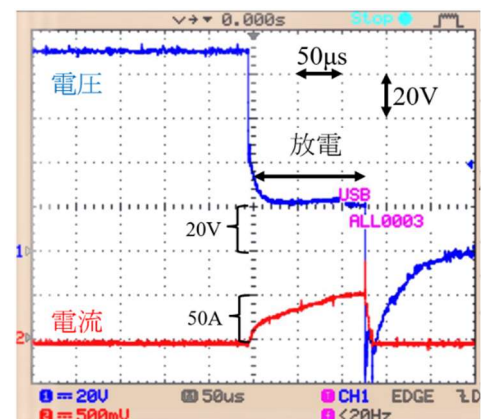


図2 電圧が高い放電波形

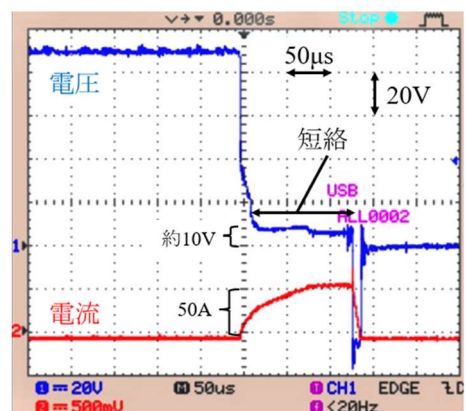
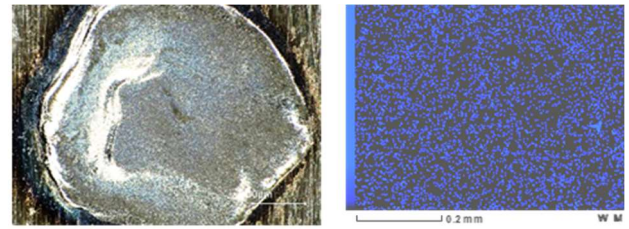


図3 電圧が低い放電波形

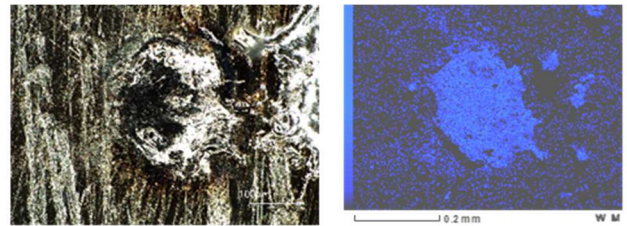
100 回の放電を発生させて波形と放電痕を観察した。放電時の波形を観察すると、図2、図3に示すような2種類の波形があることがわかった。図2の波形は、放電が発生し電圧が低下した後電圧が 20 V 程度で一定の場合

である．図3の波形は，放電が発生した直後は電圧が20 V程度にあるものの，その後さらに低下している場合である．100回の放電実験で，大半の放電波形は図2のようなものであり，図3のようなものは，せいぜい数回程度であった．これら2種類の波形の放電により形成された単発放電痕を観察したものが，図4，図5である．図2の波形でできた放電痕が図4，図3の波形でできた放電痕が図5である．それぞれ顕微鏡写真と同一視野でのWのマッピング画像を示している．図2のように放電電圧が20 V程度のときの放電痕には，電極の主成分であるWはわずかにしか存在しておらず，検出された元素の大半は，工作物の主成分であるFe（鉄）であった．一方で，図3の波形では，工作物側には溶融したように見える放電痕を形成することができ，Wが明確に存在してい



(a) マイクロスコップ写真 (b) Wマッピング像

図4 電圧が高い場合の放電痕



(a) マイクロスコップ写真 (b) Wマッピング像

図5 電圧が低い場合の放電痕

た．別途確認したところ，図3の波形の電圧の低い部分（約10 Vの時間）は電極と工作物が短絡しているときであることがわかった．図3の波形では，放電が発生した直後10～20 μ s程度の時間放電し，その後短絡したことになる．他の放電痕も観察すると，このように，放電中に短絡した場合に，溶融した電極材料が工作物に付着していることがわかった．この結果から，放電中に短絡を発生させる割合を増やすため，電極の工作物へ接触させる速度を上げたところ，電極材料を工作物に付着できている放電痕の割合を増やすことができた．すなわち，放電中に短絡を生じさせる状況を作り出せば，電極材料を効率的に工作物に付着させることができ，超硬合金の肉盛りを実現できる可能性があることがわかった．

3. まとめ

本研究では，放電被覆により超硬合金材料を肉盛りする技術を開発することを目的としている．本報告では，昨年度と同様に超硬合金の半焼結材料を電極として用い，単発の放電痕とその時の電圧波形を観察し，材料付着のメカニズムを解明しようとした．その結果，放電時間中に短絡したとき，溶融した電極材料の付着量が増加することがわかった．

4. 利用機器 SEM, EDS

5. 令和6年度研究業績

(学会発表)

- (1) 常泉龍矢・魚取倫太郎・高垣隼斗・山口拓也・後藤昭弘，“放電被覆における材料付着量増加の試み”，電気加工技術，Vol.48，No.150（2024）1-2.
- (2) 常泉龍矢・魚取倫太郎・後藤昭弘，“放電被覆による超硬合金系材料付着量増加の研究”，電気加工学会全国大会2024講演論文集，（2024）37-40.

マイクロ波による SAF の合成と応用

十朱 寧 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 緒論

近年、航空業界はCO₂排出量削減の課題に直面しており、国際民間航空機関（ICAO）などは2050年までに炭素排出ネットゼロを目標としている。その実現に向けた有望な代替燃料として、植物由来のバイオマスや廃食油などを原料とする持続可能な航空燃料（SAF）が注目されている。本研究では、従来の加熱法と異なるマイクロ波を利用し、廃食用油から短時間で95%以上の高収率なSAFの合成を目指し、燃焼実験を通じてその実用性を検証することを目的とする。

2. 原理と実験

SAF合成はエステル交換反応原理を用いる。廃食油とメタノールおよび触媒にマイクロ波を照射し、脂肪酸メチルエステル（SAF）とグリセリンが生成される。

SAF合成実験では、水酸化ナトリウムをメタノールに溶かし、コーヒーフィルターでろ過、水分を蒸発させた廃食油4mlをバイアルで混合し、1分間マイクロ波洗浄機の中で攪拌する。その後、マイクロ波合装置（Biotage社製 Initiator+）を使い2.45 GHzのマイクロ波による加熱を行う、この加熱によりエステル交換反応を起こす。合成条件としては、触媒の量(0.02 g~0.07 g)、メタノールの量（0.5 ml~2 ml）、加熱温度(40℃~120℃)、加熱時間(2分~10分)を変えることでSAFの合成率がより高くなる条件を模索する。なお、合成したSAFは本学先端分析センターに設置してあるGCMSにより測定した。

SAFの特性評価では、本研究で製造したBDFの粘度と熱効率の測定を行う。粘度は粘度測定器（NDJ-5S）を用いて、10℃~40℃の粘度を測定する。また異なる燃料の熱効率は本研究室が所有する燃焼実験で測定する。燃焼実験は、汎用ディーゼルエンジンを用いて行った。電気負荷は171 W、343 W、428 W、515 Wとし、3種類の燃料、即ち合成したSAF、市販SAF、B20混合燃料、軽油100%を用いたエンジン性能比較実験を実施した。

3. 結果と考察

触媒量によるSAF合成率への影響を図1に示す。マイクロ波を利用した合成では触媒の量を調整することでSAF合成95%を達成した。このことから触媒の量は合成率に大きな影響を及ぼすことがわかる。しかし、触媒を入れすぎると石鹸を生成しSAFの産出量が下がるため、廃食油の遊離脂肪酸の量に合わせた適切な使用量を求められる。

10℃~40℃での粘度は12 mPaS~18 mPaSとなった。

燃焼実験では、4種類の燃料を用いるディーゼルエンジンの熱効率の結果を図2に示す。●が製造SAF、▲が市販SAF、◆が軽油80%SAF20%のB20燃料、■が軽油の熱効率である。本来SAFの熱効率は軽油より下がることが予想されるが、この実験での同負荷での最大の熱効率の差はおおよそ3%となった、また、市販のSAFと比べた場合製造したSAFの熱効率は同等であったため本研究で製造したSAFは軽油の代替燃料として十分利用が可能であると考えられる。

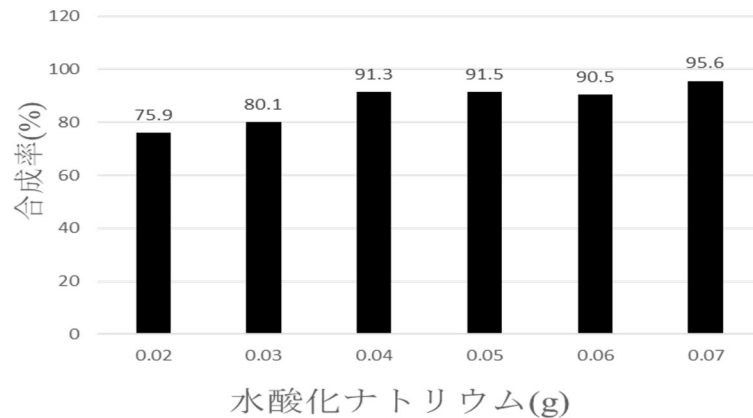


図1 触媒量による SAF 合成率への影響

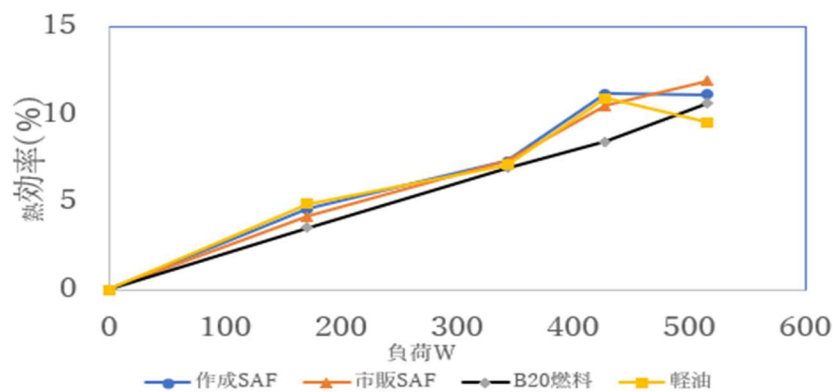


図2 燃料による熱効率の比較

4. 結論

- 1) SAF 合成率が 90%を超えた合成条件を見出した;
- 2) 合成した SAF の粘度は 10 °C で 12 mPaS であった;
- 3) 合成 SAF 使用時の熱効率は負荷 515 W の条件で 10%に達した。

5. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの技術職員である小泉武昭氏と菅澤直裕氏にご協力をいただき、感謝の意を表す。また、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (C) 21K03924 と 24K07348 の助成によって行われものである。

6. 利用機器

SEM、GCMS

7. 研究業績

(国際学会発表)

- (1) Yonghang Wong, Shota Matsunaga and Ning Zhu, “Synthesis of Sustainable Aviation Fuel Based on Microwave Irradiation”, Proceedings of The 14th TSME International Conference on Mechanical Engineering, AEC0012, Pattaya, Thailand (10th – 13th December 2024).

各種金属材料の破面解析と表面分析

三林 雅彦 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

各種機械部品の高強度化についての研究を行っている。その研究過程で破壊した部品や試験片について、その破壊起点、破壊モードを SEM 破面により明らかにすることは、破壊原因を探り、対策を行う上で極めて重要である。また、その前提となる表面および表面近傍の物性を XRD、EPMA 等により把握することも、併せて重要である。本年度は、以下のテーマについてそれらの分析機器を用いて解析・計測を行った。

2. 金属部材の高強度化技術

部材の高強度化技術は自動車の燃費向上や航続距離延長など、全ての変革に貢献が可能で極めて重要な要素技術となっている。本研究はこの技術の自動車部品への適用について取り組んだもので、ショットピーニングによって得られる圧縮残留応力と、表面研磨処理による面粗度向上との複合的な効果について、浸炭焼入材及び軟室化材を対象として基礎評価を行い、定量的に明らかにしたものである。研究過程で破断した試験片の破面解析を行い破壊起点を特定し、起点深さの情報等を得たので以下に示す。

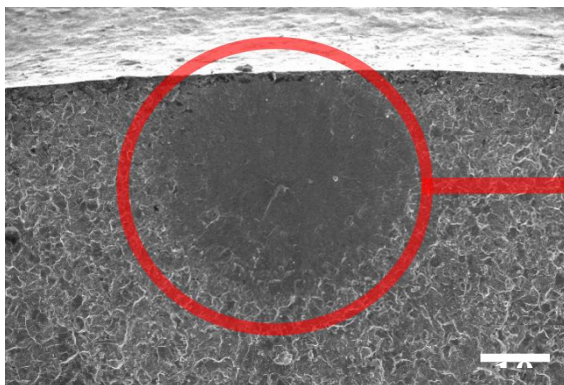


図1 回転曲げ試験片の破面
(内部起点破壊、表面から深さ 200 μm)

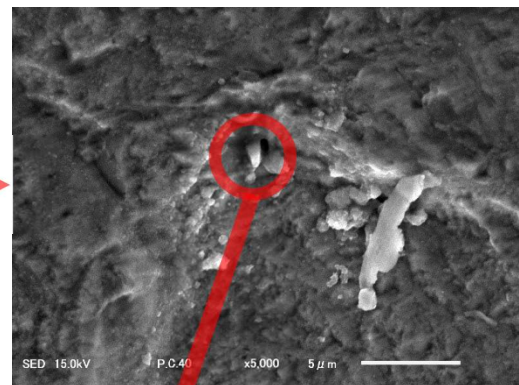


図2 破壊起点の約 2 μm の介在物
(製鋼過程での不可避免的な生成物)

3. CVT ベルトのリング強度に関する研究

CVT 金属ベルトのリング(マルエージング鋼)の高強度化を検討中。疲労の各サイクル領域での破壊試験片について SEM 破面解析を行い、疲労き裂の発生起点の状況を解析し、破壊メカニズムの解明につなげた。

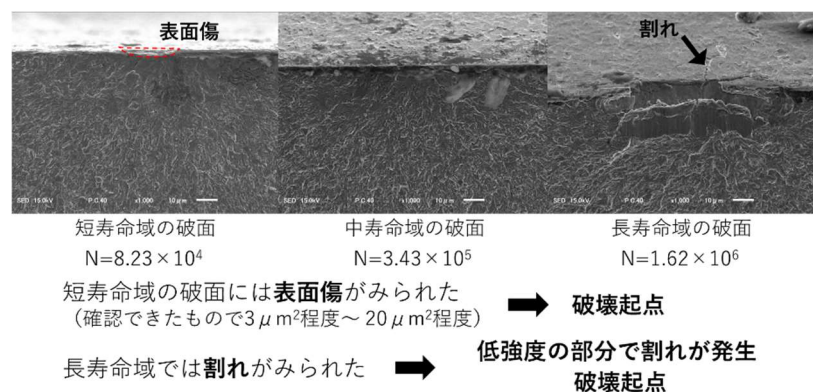


図3 CVT ベルトの各サイクル領域での破壊起点の状況 (SEM 破面解析)

4. 謝辞

先端機器分析センターの皆様には、非常に熱心に学生のご指導頂いたこと、また、日頃より分析機器の保守点検にご尽力いただいていることで、高精度、高品質の解析・計測が可能となっていることに、心より感謝致します。

5. 利用機器

SEM (+EDS) , EPMA

6. 令和6年度研究業績

(学会発表)

- (1) 「金属部材の高強度化技術」：熱処理技術協会中部支部講演大会（2024/5）にて発表
- (2) 同 講演大会にて優秀講演賞受賞

着色アルマイト皮膜の意匠性と皮膜構造に関する研究

(黒色性に及ぼすアルミニウム合金の影響)

吉見 直人 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

アルミニウム合金の着色技術の一つとして、着色アルマイト皮膜（陽極酸化処理→染色）がある。着色アルマイト皮膜の色調には、アルミニウム合金の種類（合金成分）が影響を及ぼす。今回、そのメカニズムを解明するために、展伸用アルミニウム合金を用いて、黒色アルマイト皮膜の黒色性に及ぼす合金種類の影響を検討した。

2. 実験方法

(1) 供試材 (表 1)

3種類の展伸用アルミニウム合金を用いた。今回、A2024 と A6061 の熱処理型合金を対象とし、比較として A1050 を用いた

(2) 黒色アルマイト処理

陽極酸化処理は 5%硫酸水溶液、電流密度 0.6 (A/dm²)、電解時間 15~45 分とした。黒色染色にはクロム錯塩アゾ系染料を用いた。黒色皮膜の膜厚と L*値（黒色度）を測定し、蛍光 X 線により Cr の X 線強度を測定して染料吸着量を比較した。また、SEM 観察、SPM 解析を実施した。

3. 結果と考察

(1) 膜厚の増加に伴い、L*値は低下して黒色性が向上し (図 1)、染料吸着量は増加した (図 2)。また、膜厚 5.5 μm で合金種の影響を比較すると、A2024 が最も黒く、染料吸着量が多かった。

(2) 陽極酸化処理後の表面 SEM 観察により、A2024 には幅数 μm の溝状凹部が観察され、A6061 には溝状凹部は観察されなかった (図 3)。このことから、A2024 の染料吸着量が多い理由は、陽極酸化処理の際に、Al の局部溶解などによって溝状凹部が形成され、比表面

表1 供試材

合金		調質	主要合金成分(%)		
			Si	Cu	Mg
A1050	工業用純アルミニウム	H24	0.07	0.02	0.00
A2024	Al-Cu-Mg系	T3	0.07	4.40	1.40
A6061	Al-Mg-Si系	T6	0.60	0.27	1.00

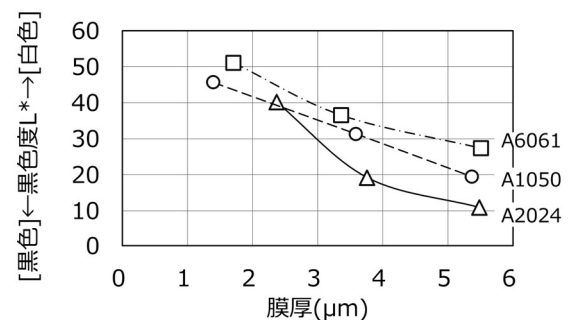


図1 膜厚と黒色度の関係

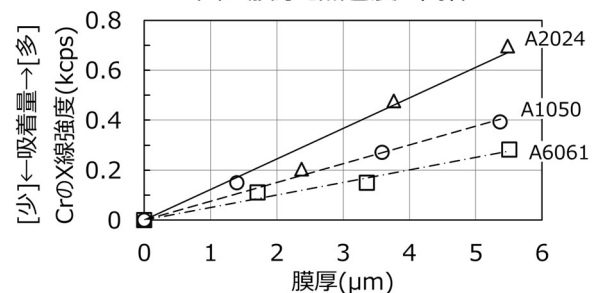
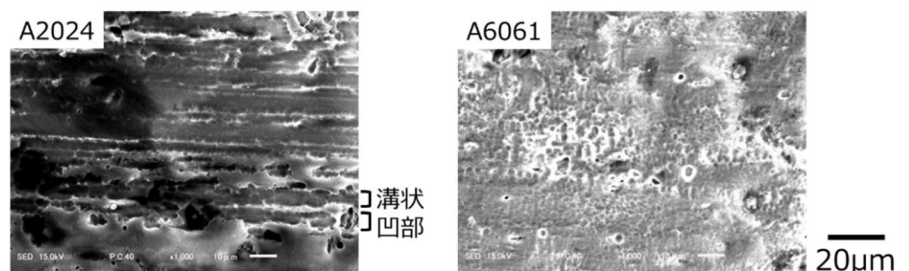


図2 膜厚と染料吸着量の関係

図3 陽極酸化処理後の表面SEM像(膜厚5.5 μm)

積が増加したためと考えられる。

(3) 陽極酸化皮膜表面の SPM 解析の結果、A2024、A6061 のいずれの場合も、数十 nm サイズのセルは、凸部（写真の明部）のみならず凹部（暗部）にも形成していることが確認できた（図4は A6061 合金ベース）。

4. 結言

(1) A2024 は、黒色度 L*値が最も低く黒色性が良好であった。これは染料吸着量が多いためである。

(2) A2024 は陽極酸化処理の際に数 μm 幅の溝状凹凸が形成されて比表面積が増加し、セルの数が増加して染料の吸着量が増加したものと推定される。

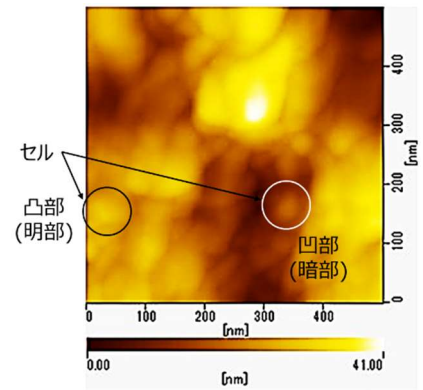


図4 陽極酸化皮膜表面のSPM像
(A6061合金 膜厚5.5 μm)

5. 利用機器

SEM、XRF、SPM

6. 謝辞

本研究は、ふくろい産業イノベーションセンター令和6年度地域研究助成金を受けて行われた。また、物理機器解析を行うにあたり、先端気分析センターの小泉様、菅澤様にご指導とご協力を頂いた。深く感謝いたします。

7. 令和6年度研究業績

- ・ふくろい産業イノベーションセンター令和6年度地域研究助成金報告会にて発表。
- ・学部生卒業論文に収録。

ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの CO₂ 分離・回収

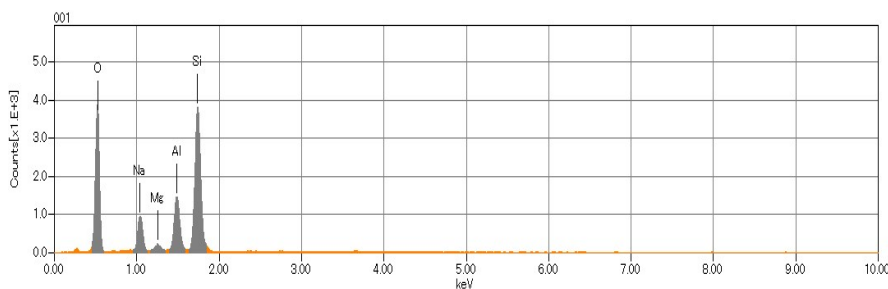
野内 忠則 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 准教授

1. 概要

エンジンの脱炭素化技術の一つとして、ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの直接 CO₂ 分離・回収に取り組んでいる。その中で、排気中の CO₂ を効率良く吸着又は脱離できる吸着材を探索している。そこで、市販の NaY 型ゼオライトのカチオン種を Na から Ca へ交換し、CaY 型とすることで、CO₂ 吸着・脱離性能の改善を試みた。今回、イオン交換状態を評価するため、SEM の EDS を使用して、イオン交換率を検討した。なお、イオン交換には硝酸カルシウム四水和物を用いた。

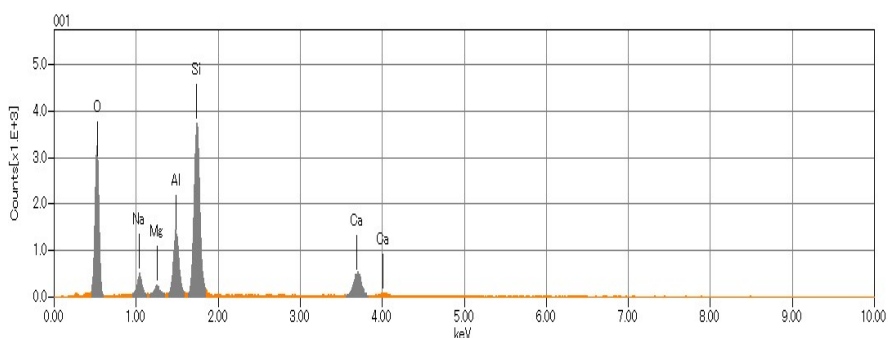
2. イオン交換前後の元素分析結果

図 1 および図 2 に、イオン交換前後の元素分析結果をそれぞれ示す。図 1 のイオン交換前には Na が確認できる。図 2 のイオン交換後を見ると、Na が減少し、Ca が検出されているのがわかる。この結果からイオン交換率を計算したところ、約 73% であり、妥当な値が得られた。従って、CO₂ 吸着・脱離性能実験に供試できる、目的の試料を作製することが出来た。



化学式	質量%	原子%
O	50.52	63.01
Na	9.11	7.91
Mg	1.02	0.84
Al	10.26	7.59
Si	29.09	20.66
合計	100	100

図 1 イオン交換前 (NaY 型ゼオライト) の元素分析結果



化学式	質量%	原子%
O	50.57	64.88
Na	3.9	3.48
Mg	1.19	1
Al	8.71	6.63
Si	26.32	19.23
Ca	9.32	4.77
合計	100	100

図 2 イオン交換後 (NaY → CaY) の元素分析結果

3. 謝辞

機器の操作については、物質生命科学科の山崎教授、先端機器分析センターの小泉職員および同菅澤職員にご指導頂いた。ここに記して謝意を表する。

4. 利用機器

SEM-EDS

5. 令和6年度研究業績

(原著論文)

野内忠則・山崎誠志, “物理吸着法によるエンジン排気からの CO₂分離・回収 - 吸着材の表面物性および再生条件が CO₂の吸着・脱離特性に及ぼす影響 -”, 自動車技術会論文集, 55(5), 836-841, 2024.

(学会発表)

野内忠則・若岡尚誉・山崎誠志, “物理吸着法によるエンジン排気からの CO₂分離・回収 - 吸着材の表面物性が CO₂の吸着・脱離特性に及ぼす影響 -”, 自動車技術会 2024 年春季大会学術講演会, No. 20245067, 2024.

高分子微粒子を用いた板状粒子強化高分子複合材料の作製

黒瀬 隆 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

高分子短繊維と板状無機粒子を水中で混合した後に抄造し熱プレスを行い軽量で力学特性に優れた板状粒子強化高分子複合材料の研究を進めている。高分子短繊維の代わりに高分子微粒子を用いた場合、板状粒子との物理的な干渉がなくなるため、高分子と無機粒子の比重差により、水中で材料の偏在が大きく生じ複合材料の力学特性が低くなる。そこで図1のように、まず水中で粒子表面が負電荷を示す板状粒子に合わせ、界面活性剤を用いて高分子微粒子表面に負電荷を付与し、水中で粒子を混合する。次に、正電荷を持つ水溶性高分子凝集剤を少量添加して高分子微粒子と板状粒子とを中和し共凝集させる複合材料の作製方法を検討した。本年度は、高分子微粒子と板状無機粒子とを共凝集させた複合材料を作製することと、その複合材料の力学特性を明らかにすることを目的とした。

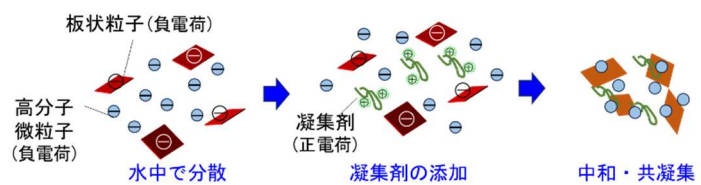


図1 高分子微粒子と板状無機粒子の共凝集法。

2. 高分子複合材料の作製と力学特性

図2に平均粒子系20 μm のフェノール樹脂粒子と板状マイカ粒子を用いて作製した複合材料の断面観察像を示す。観察には本学先端機器分析センターのSEM (JSM-IT100, 日本電子(株)) を用いた。試験体をエポキシ樹脂で包埋した後に断面を研磨した。図2の上下方向が板厚方向であるが、面内方向に板状粒子（白色組織）が配向する構造が観察できた。これは高分子短繊維を用いて作製した複合材料と同様の内部構造である。曲げ強度は226 MPaであり、板状粒子により母材樹脂が補強されていることも確認できた。

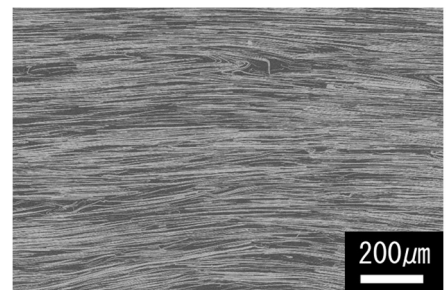


図2 複合材料の断面 SEM 観察像。

3. 謝辞

本研究は JST 令和 5～6 年度 大学発新産業創出基金事業 可能性検証(起業挑戦)の助成を受けたものです。ここに深く感謝いたします。

4. 利用機器

SEM

5. 令和6年度研究業績

(知的財産) 特願 2024-133233, 複合部材の製造方法及び複合部材, 発明者: 黒瀬隆, 出願人: 学校法人 静岡理工科大学, 出願日: 2024 年 8 月 8 日。

窒素プラズマを用いた In_2O_3 からの窒素置換による InN 初期形成過程

小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. はじめに

InN 窒化物半導体は、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶系を用いた多接合型高効率太陽電池のボトムセル材料として期待されている。しかし、 InN は常圧では In と N を結合させることは不可能であり、 500°C 付近で相分解が生じるため、高品質単結晶膜の育成が困難である。本研究では、マイクロ波による窒素プラズマを用いて In_2O_3 から酸素-窒素置換による InN 転換層の形成に成功している。今回は、酸素-窒素置換による初期過程について検討した。

2. 実験方法と評価方法

マイクロ波プラズマ CVD 反応容器の BN 坩堝内にアモルファス In_2O_3 基板を入れ、 $600\sim 1000\text{ Pa}$ にした反応チャンバー内に窒素プラズマを発生させた。成膜条件はマイクロ波出力 45 W 、 110 W 、窒素プラズマ照射時間 $1\sim 10\text{ min}$ 、反応容器内圧力 $700\sim 1000\text{ Pa}$ 、窒素流量 100 ccm 、成膜温度 $26\sim 82^\circ\text{C}$ とした。成膜試料は XRD による結晶構造の解析、表面模様は SPM を用いて観察した。

3. 結果と考察

図1は、電力 110 W 、プラズマ照射時間 5 min の条件で作成した試料の SPM による表面模様である。 In_2O_3 基板表面と比較すると反応容器内圧力が増加するとともに微結晶から大きなテラス状になることがわかった。

図2に XRD により測定した X 線回折強度比 α とプラズマ照射時間の関係を示す。ここで、回折強度比は

$$\alpha = \frac{\text{InN (0002)}}{\text{InN (11\bar{2}0)}}$$

と定義し、 α の値が大きくなるほど InN0002 の配向性が高くなることを表す。反応容器内圧力が 700 Pa から 900 Pa になるほど InN0002 の配向性が高くなる傾向が見られ、 900 Pa で最大となった。よって、X 線回折強度比 α は、反応容器圧力に対して依存性を示すことが分かった。

4. 謝辞

科学研究費助成事業基盤研究(C)(一般)
(18K04962) の支援を受けて行われた。

5. 利用機器

SPM, XRD

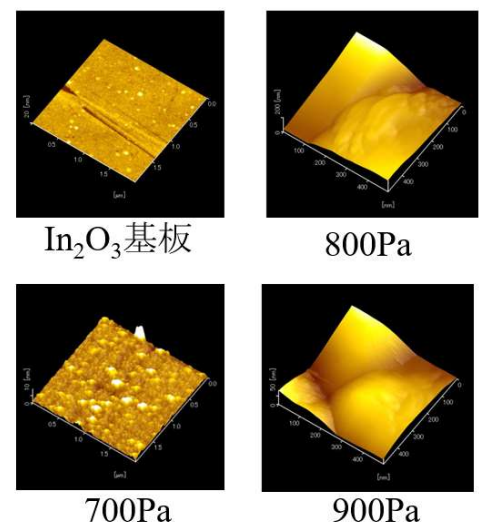


図1 SPMによる表面模様測定

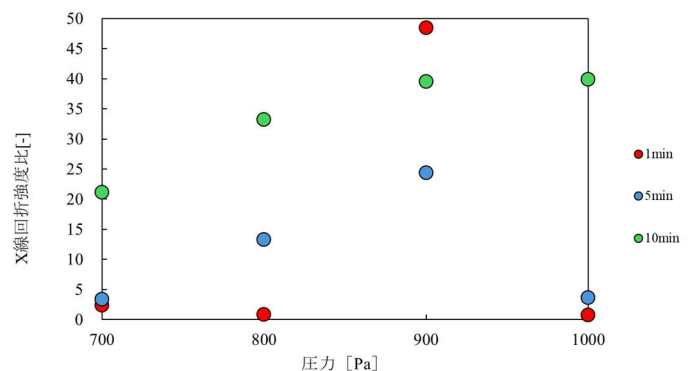


図2 X 線回折強度比 α とプラズマ照射時間関係

環境調和型有機合成反応の開発と有用有機分子合成への応用

桐原 正之 静岡理工科大学 理工学部 教授

1. 概要

環境汚染物質を排出しない、クリーンな有機合成反応の開発を行なうとともに、それらの反応を活用して、液晶材料のような先端材料や、医薬品開発に繋がる生物活性物質のような、有用有機分子の合成研究を行っている。今年度は、次亜塩素酸ナトリウム・5水和物結晶 ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いる酸化反応・ハロゲン化反応、含フッ素液晶材料物質の高選択的合成、含フッ素小員環構造を有するビルディングブロックの開発研究を行った。

2. 「 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる酸化反応・ハロゲン化反応」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を酸化剤として用いると、第一級アルコールからカルボン酸が、スルフィドからはスルホンが効率よく得られることを見出した (論文 1)。またトルエン類に対して、臭化水素酸- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 存在下に光空気酸化を行うと安息香酸類が効率良く合成でき、この反応を無酸素条件で行うとトルエン類のベンジル位のジブロモ化をおこなえることを見出した。ここで得られたジブロモ体を、水で加水分解するとベンズアルデヒド類へと容易に変換できることも見出した (論文 2)。さらに、プロリンのような環状アミノ酸に対して $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を反応させると、酸化的脱炭酸反応が進行して、ラクタム類が得られることが判明した (学会 4)。

塩素化を伴う合成反応としては、トリフルオロメチル基を有する 1,3-ジケトンに対して、酸性条件で $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を反応させると、炭素-炭素結合の切断とともに塩素原子が導入されて、トリクロロメチルケトンが生成することを見出した (学会 1)。

3. 「含フッ素液晶材料物質の高選択的合成」

我々は(1*S*,1'*S*,2*R*,4*R*,4'*S*)-2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の合成に成功しており、この化合物は優れた液晶性を示すことが判明している。しかしこの合成法では、合成前駆体である eq-アルコール体をケトン体の還元で調製する際に副生成物が生じ、効率があまり良くなかった。今回、ケトン体の還元を、塩化セリウムもしくは塩酸存在下に金属ナトリウムを用いて行えば、副生成物がほとんど生成せず、効率よく eq-アルコール体が合成できることを見出した。

4. 「含フッ素小員環構造を有するビルディングブロックの開発」

2-Fluoro-2-(hydroxymethyl)cyclopropanecarboxylic acid 類は、フルオロシクロプロパン構造を有する各種化合物のビルディングブロックとして期待できる。今回はこれらの化合物の二つの立体異性体をそれぞれ合成することに成功した (学会 3)。

5. 謝辞

研究の遂行にあたりご協力いただいた、イハラニッケイ化学工業の木村芳一博士、日本軽金属の岡田倫英博士、大阪大学産業科学研究所の滝澤忍教授、オルガノサイエンスの岡本一男社長、シンク

レストの米山心氏、本学物質生命科学科の小土橋陽平准教授および鎌田昂准教授、本学先端機器分析センターの技術職員である小泉武昭博士および菅澤直裕博士に、深く感謝いたします。

6. 利用機器

NMR, IR, GC-MS

7. 令和6年度研究業績

(原著論文)

1. Masayuki Kirihara,* Hideo Shimazu, Takuma Kawai, Yukari Kinoshita, Yugo Sakamoto, Tomomi Akiyama, Eri Osugi, You Kikkawa, Tomohide Okada, Yoshikazu Kimura*, “Sodium Hypochlorite Pentahydrate as an Environmentally Benign Oxidizing Agent: Effective Synthesis of Carboxylic Acids from Primary Alcohols and Sulfones from Sulfides”, *Synthesis* **2025**, 57, in press.
2. Masayuki Kirihara,* Takuma Kawai, Atsuhito Kitajima, Sho Yamahara, Nena Mori, Yoshikazu Kimura*, “Metal-Free Photooxidation of Toluene Derivatives into the Corresponding Carboxylic Acids and Aldehydes by a HBr/NaOCl·5H₂O System”, *ChemistrySelect* **2024**, 9, e202403692.
3. Sho Yamahara, Mohamed S. H. Salem,* Takuma Kawai, Mai Watanabe, Yugo Sakamoto, Tomohide Okada, Yoshikazu Kimura, Shinobu Takizawa,* Masayuki Kirihara*, “Green and Efficient Protocols for the Synthesis of Sulfonyl Fluorides Using Potassium Fluoride as the Sole Fluorine Source”, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, 12, 12135–12142.
4. Haruki Uchida, Wakako Uchiyama, Erika Kurita, Masayuki Kirihara, Yohei Kotsuchibashi*, “Micropatterned microplastic generation via degradation of polymeric films with micropatterned structures”, *Polymer J. (Tokyo, Japan)* **2024**, 56, 677-684.

(学会発表)

- (1) ○川合巧真・田中匠・Zhong Zihao・原田結衣菜・桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物を用いたトリクロロメチルケトンの合成”, 第 50 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 10/27-28/2024, 神戸.
- (2) Mohamed S. H. Salem・Carla Dubois・高村侑矢・北嶋淳人・川合巧真・Muthu Karuppasamy・○滝澤忍・桐原正之, “Kinetically guided photo-induced autooxidation of aldehydes”, 第 50 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 10/27-28/2024, 神戸.
- (3) ○臼井美結・北川真子・渡邊真衣・川合巧真・桐原正之, “2-Fluoro-2-(hydroxymethyl)-cyclopropanecarboxylic acid 類の立体選択的合成”, 日本化学会第 105 回春季年会, 3/26-29/2025, 大阪.
- (4) ○酒井歩武・原田結衣菜・川合巧真・滝澤忍・桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物によるプロリン類の酸化的脱炭酸反応”, 日本化学会第 105 回春季年会, 3/26-29/2025, 大阪.

優れた農産物を生み出す袋井地域の土壌の科学分析（その1）：

クラウンメロン栽培土壌の分析

齋藤 明広 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

土壌の良し悪しは、断片的な事実と経験と勘からの推定によって語られることが多い。本課題「優れた農産物を生み出す袋井地域の土壌の科学分析」は、袋井地域で優良農産物を生み出す土壌を対象として、多面的な科学分析による客観的評価が可能となる技術基盤を形成することを目的としている。袋井地域の優れた農産物を生み出す土壌を分析し、将来的には袋井市の農業関連産業に貢献することを目指す。一方、本学に存在する農業関連産業に興味を持つ学生と院生に対して、農耕地土壌に関する入門的知識を与える機会を作ることも目的として活動した。

袋井市地域の優れた農産品としてクラウンメロンに着目し、袋井市内のクラウンメロン生産者2名にご協力いただき、9月の定植時期と11月の収穫時期に、同じ地点の土壌を採取した。物理性、化学性、生物性に関する項目を測定し、栽培時期や生産者の違いの影響を調べた。土壌の物理性として、三相分布と比重（気相、液相、固相の割合を示す）を、化学性としてpH、イオン交換容量（EC）、カルシウムおよびマグネシウム飽和度など23項目を、生物性として細菌数、糸状菌数、細菌群集構造、および真菌群集構造を調べた。定植時期と収穫時期では、物理性では液相の割合が、生物性では細菌数と細菌群集構造が大きく異なった。また、2名の生産者の間で、これらのそれぞれの栽培時期の液相の割合、細菌数、細菌群集構造は、似通っていることが分かった。特に、2名の生産者間のそれぞれの栽培時期で細菌群集構造が似通っていたのは大変興味深かった。

クラウンメロン栽培の現場では、土壌を分析するとしても収穫後の土壌の化学性のみを評価することが多い。本活動で得られた分析結果は、収穫後だけでなく定植時の土壌のデータを含むこと、また、化学性に加えて物理性と生物性のデータを含むこと、更には、2024年秋作品評会入賞生産者が入賞産物を栽培した温室の土壌が分析対象であること、において貴重である。クラウンメロン生産者がより良い土づくりと土壌管理をしていくうえで本活動の成果（土壌分析結果）を役立てることができるよう、調整していく予定である。

2. 謝辞

本研究は、袋井市の助成（袋井市学術交流振興助成金）を受けて行った。土壌採取にご協力くださったクラウンメロン生産者のお二人（守秘契約により氏名を公表しない）、土壌採取の仲介・立会いと実容量測定装置貸出を快くお引き受けくださった豊田肥料株式会社、実容量測定装置使用をさせて下さった静岡県農林技術研究所に深く御礼申し上げます。

3. 利用機器

①可視紫外分光光度計 (DNA 濃度の測定), ②GC-MS (糖質の定量), ③マイクロプレートリーダー (酵素活性測定, タンパク質定量), ④AKTA (タンパク質精製), ⑤超音波破碎装置 (細菌細胞の破碎), ⑥大型冷却高速遠心分離機

(参考) 著者が主宰する研究室で実施した修士論文研究と卒業研究の内容と使用機器

- (1) 佐々木 美波「放線菌リゾチームの研究」(①～⑥)
- (2) 牧野 夏美「細菌のアミノ酸ラセミ化酵素の研究」(①③～⑥)
- (3) 鈴木 琉太「*Agromyces* 属の栄養要求性の研究」(①③)
- (4) WANG XINRU「放線菌のアミノ酸とビタミンの生産性についての研究」(①③)
- (5) 鈴木 明樹「水田土壌のメタン消費活性促進の研究」

4. 令和6年度研究業績

(原著論文) 全て査読付。本人に下線。責任著者に*。

- (1) Saito S, Matsuno S, Saito A, Mutsuga M, Yamawaki-Ogata A, Narita Y, Kotsuchibashi Y*
“Modification of antibacterial copolymers on the surface of PVA-based microfibers via thermal cross-linking and their antibacterial properties.”, *ACS Omega* **2024**, 9(46), 45961-45969. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c05637>.

(学会発表) 発表者に○ (いずれもポスター発表)

- (1) ○鈴木琉太・山野淳稔・早川陸・齋藤明広, “キチン非分解細菌による *Agromyces* sp. 5-23 株のキチン分解活性の促進と *Agromyces* 属細菌のチアミン要求性の発見”日本土壤微生物学会 2024 年度名古屋大会 (2024 年 6 月 15 日. 愛知県名古屋市) 優秀ポスター賞受賞
- (2) ○佐々木 美波・小林 達彦・齋藤 明広, “*Streptomyces griseus* 由来のムレイン特異的 リゾチームの *S. lividans* での生産系の構築” 日本微生物生態学会第 37 回広島大会 (2024 年 10 月 29 日. 広島県広島市)
- (3) ○牧野 夏実・齋藤 明広, “*Lysobacter auxotrophicus* 5-21a 株の D-メチオニン利用能について” 日本微生物生態学会第 37 回広島大会 (2024 年 10 月 29 日. 広島県広島市)

CdS 導入 FAU の調製とキャラクタリゼーション

山崎 誠志 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

本研究室では、ゼオライト細孔内に光半導体である ZnS を導入することで、暗状態と光照射下で異なる吸着挙動を示すことを明らかにしている。本報告では、金属種を Cd にして調製した CdS 導入 FAU の調製と、そのキャラクタリゼーションについて、特に結晶構造について述べる。

2. CdS 導入 FAU の構造の評価

調製した試料には、処理により結晶性を保持しているか、また、目的とする CdS が生成しているかが求められる。そのため、XRD 測定による構造の確認が必須である。図 1 に親試料 (NaY)、Cd イオン交換試料 (CdY)、および CdS 導入 FAU (CdS_Y_01) の XRD パターンを示す。図から、イオン交換および CdS 導入処理した試料では、FAU 以外のピークは観測されず、処理による副生成物は存在しないことがわかる。また、ピークの線幅も変化なく、アモルファス相によるハローも見られないことから、結晶性を保持していることが確認できた。しかし、CdS_Y_01 では 28° 付近にブロードなピークが存在している。そこで、ベースラインを拡大した CdS_Y_01 の XRD パターンが、図 2 である。また、図 2 には、水溶液系で合成した CdS 粉末の XRD パターンも示す。図 1 では 28° にブロードなピークが確認できたが、図 2 から 44° と 53° にもブロードなピークが存在することがわかる。CdS 粉末の XRD パターンと比較すると、ピーク位置が一致することから、CdS が生成していることが確認できた。

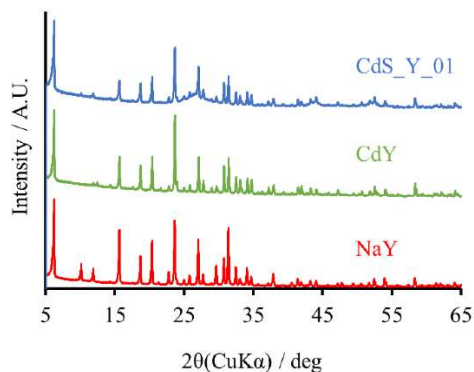


図 1 NaY、CdY、および CdS_Y_01 の XRD パターン

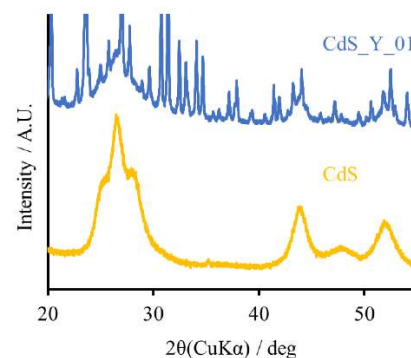


図 2 CdS_Y_01 に導入した CdS の生成の確認

3. 利用機器

XRD

4. 令和6年度研究業績

(学会発表)

- (1) 堀川裕輝・村松雪乃・馬場早穂・山崎誠志, "CdS 導入フォージサイトの調製と光照射下での CO_2 吸着挙動", 第 37 回日本吸着学会研究発表会(2024).

超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究

南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

液体に数百 kHz の高出力超音波を照射すると、 μm サイズのキャビテーションバブル（キャビティ）と呼ばれる微小気泡が生成する。これが疎密波である超音波によって成長し、断熱圧縮崩壊すると泡の内部は数千度・数百気圧の高温高压場となる。この局所反応場では有機物の分解が起こるほか、溶媒として水を用いた場合は分解されて強力な酸化剤である OH ラジカルが生成する。この特殊な反応場を環境汚染物質の分解やナノ粒子の創製に応用することが期待されているが、未だ解明の余地は大きい。我々は、これまでに、水相中の超音波反応場の気液界面領域や、油相中での超音波反応場の特性に着目して研究を行ってきた。

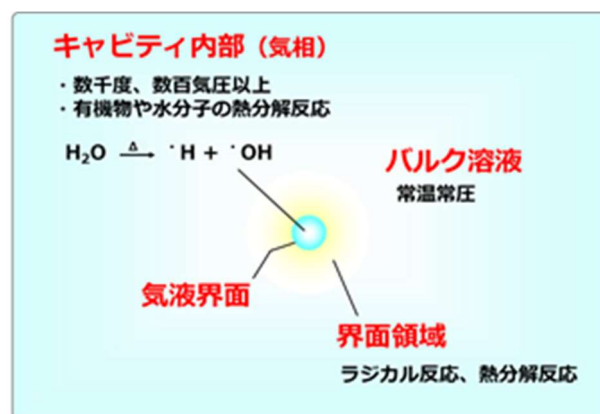


図1 超音波キャビテーション概略図

2. 「PFASの超音波分解による油相中キャビティ界面領域の解明」

超音波によって誘起される局所的な高温高压の化学反応場である超音波キャビティは、水相中に比べて油相中でより活性となることが、我々のこれまでの研究で明らかとなっている。水相系におけるイオン性界面活性剤は、その両親媒性から、熱力学的に安定化するためにキャビティの気液界面領域に吸着しやすく、また、揮発性が極めて低いため、キャビティ内へ揮発しにくいという性質がある。そのため、超音波分解はキャビティの界面領域で起こり、その分解挙動から水相系のキャビティ気液界面領域についての情報を得ることができる。一方で、油相中では、気液界面吸着によるエネルギーの利得がないため、一般的なイオン性界面活性剤は気油界面に吸着濃縮しにくい。これに対して、フッ化炭素を疎水基とするペルフルオロアルキル化合物（PFAS）は、ペルフルオロアルキル基の撥油性から、油相中においても気液（油）界面に吸着する特性をもち、油相中のキャビティ界面領域の物理化学的性質についての解明が期待できる。本研究では、油相中の超音波化学反応場における PFAS の分解反応および、PFAS 存在下でのソノルミネッセンス（SL）強度について検討した。

照射対象の油相溶媒についてのキャビティ活性の予備的検討に基づき、油相溶媒として芳香族アルコールであるベンジルアルコールを用いて、溶媒にフッ素系界面活性剤 Perfluorodecanoic acid (PFDA) を溶解させ、 $20 \sim 2000 \mu\text{M}$ に調製し、照射ガラス容器にそれぞれ 60 mL 取った。アルゴン雰囲気下、 20°C の条件で、間接照射にて 200 kHz, 200 W で超音波を照射した。照射時間 0, 30, 60, 90, 120 min の間隔でそれぞれ 1 mL ずつ採取した試料について、GC-MS で定量し、濃度の経時変化から初期分解速度、反応速度定数 k_{measure} を算出した。また、界面活性剤存在下での超音波キャビティの状態を把握するため、同等の条件（QUAVA mini；直接照射）で SL 強度についても検討した。分解生成物の影響を除くため、超音波照射直後の最大 SL 強度を光電子増倍管（230～700 nm）にて測定し、バルク溶液の濃度の影響について検討した。また、比較のため、PFDA と炭素鎖長が等しい炭化水素界面活性剤であるデカン酸の

超音波分解および SL 測定についても検討した。

PFDA の超音波分解の初期分解速度はバルク初期濃度の増大とともに分解速度の増加が見られるが、ある初期濃度付近で極大をむかえると、分解速度が減少に転じる傾向となった。この極大を持つ傾向は、我々が行なってきた水相系における界面活性剤の超音波分解速度の傾向と一致した。水相系における分解速度の増加と極大値をむかえてから減少する要因として、我々はキャビティ界面領域における界面活性剤のミセル形成を提案している。そこで、ベンジルアルコール中の PFDA の臨界ミセル濃度 (cmc) を見積もったところ 800 μM となり、最大分解速度をむかえる初期濃度は cmc と

一致した。このことから、油相系においてもミセル形成による分解効率の低下が考えられる。また、これまでの我々の研究から、水相系の超音波分解反応において、特に電荷を持たない非イオン、両性界面活性剤 (分子内塩) は初期濃度が cmc に到達すると分解速度は減少に転じることを示した。今回の結果について、油相中において PFDA は非解離状態であることや、油相中のキャビティが表面電荷を持たない可能性を考えると、これまでに得られた知見と矛盾しない。バルク初期濃度と分解効率の指標となる反応速度定数 k との関係についても検討した。本来、反応速度定数 k は反応物の濃度には依存しないはずであるが、水相中イオン性界面活性剤の超音波分解反応の場合、キャビティに吸着した溶質同士の相互作用の影響によって、反応速度定数が低下していく結果が得られている。今回の油相系についても cmc より低い濃度において、バルク初期濃度の増大とともに反応速度定数の値が減少する傾向となったことから、ミセル形成だけではこの現象の説明としては不十分である。キャビティの数やキャビティ平均温度の影響について検討するため、超音波キャビティの圧壊によって発生する励起発光の SL を測定した。SL 強度はバルク初期濃度の増大と共に増加し、ある濃度を超えると減少に転じた。PFDA の添加によりキャビティ温度もしくはキャビティ数が増大することを示しており、キャビティに吸着した界面活性剤分子間の相互作用によりキャビティが安定化することが考えられる。

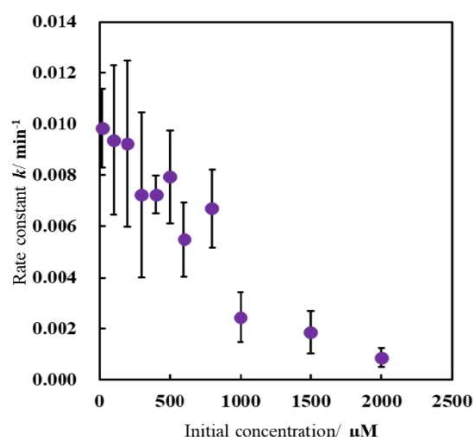


図 2 PFDA 超音波分解の速度定数の濃度依存性

3. 謝辞

本研究の一部は、ENEOS 株式会社 中央研究所との共同研究により行われたものです。

4. 利用機器

GC/MS, ELSZ

5. 令和6年度研究業績

(原著論文)

K. Onoda, B. Nanzai, “Marangoni Convection Velocity in Nonlinear Hanging-Droplet Vibration Phenomena”, *Processes* **2024**, 12, 609.

(学会発表)

疋田和也・八木下和宏・南齋勉, “PFAS の超音波分解による油相中キャビティ界面領域の解明”, 第 33 回ソノケミストリー討論会, A11.

村松真夕・南齋勉, “油水二相系界面電位の溶質キラリティー差への油相溶媒種の影響” 第 75 回コロイドおよび界面化学討論会, 3D08.

ほか 9 件

兵庫県宍粟市産クラマゴケモドキ属由来のテルペン類の構造と生物活性

鎌田 昂 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

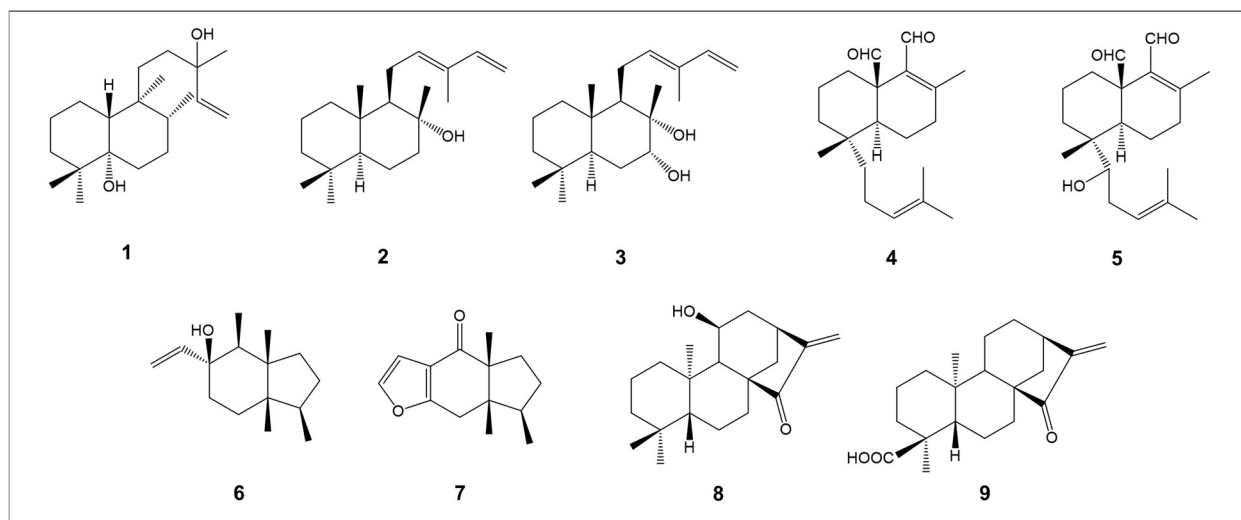
苔類は細胞に美しい色を呈する油体を含み、テルペノイド、芳香族化合物およびポリケチドを生産する。これらの二次代謝産物の中には、イソプレン則に従わないイレギュラーな骨格を有するものや、維管束植物由来のものとは逆の絶対立体配置をもつものが数多く含まれている。また、独特の香気や辛味・苦味を有し、抗菌、抗炎症および抗腫瘍などの医薬学的に興味深い生物活性を示すものが存在する。これまでに当研究室では静岡県と兵庫県の溪流沿いに分布・棲息するムチゴケ属から忌避活性や生長抑制活性を示す複数種のテルペン類を見出してきた。本研究では、未調査区域であった兵庫県の宍粟市で採集したクラマゴケモドキ属の苔類から、種特異的な二次代謝産物の探索を行った。

2. 実験手法

兵庫県宍粟市の音水溪谷で 2023 年 12 月に 9 種の苔類を採集した。これらのサンプルの油体を光学顕微鏡下で観察した。次いで、乾燥したサンプルをメタノールで抽出し、得られた抽出物を酢酸エチルと蒸留水で二層分配した。そして、脂溶性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで 5 つに分画した。各画分を ^1H NMR プロファイリングに供し、二次代謝産物の存在が認められたものを、分取用 TLC およびフラッシュクロマトグラフィーで分離・精製した。単離した化合物の構造は、NMR、MS、FTIR および旋光計で決定した。その後、殺ブラインシュリンプ活性および抗菌活性を評価した。

3. 結果・考察

クラマゴケモドキから labdane 型ジテルペンの pleuroziol (1)、*trans*-abienol (2)、labda-12,14-dien-7 α ,8 α -diol (3) および sacculatane 型ジテルペンの perrottetianals A-B (4, 5) を単離・同定した。



また、シゲリクラマゴケモドキからは、punguisane 型セスキテルペンである pinguisenol (6) と norpinguisone (7) および kaurene 型ジテルペンの ent-11 α -hydroxy-16-kauren-15-one (8) と ent-kauren-15-one-18-oic acid (9) を見出した。

SciFinder 検索によると、1 は過去にマレーシア産の別属の苔類からのみ報告されていた。ノルセスキテルペンである 7 はベトナム産の同一種 of 苔類および熊本県産のニスビキカヤゴケから報告があった。化合物 2-6, 8, 9 はすべて国内の同属から報告されていた既知化合物であった。ブラインシュリンプに対する毒性評価では、すべての化合物において顕著な活性は認められなかった。現在、枯草菌と大腸菌に対する抗菌活性の検討を継続している。

4. 謝辞

本研究は「池谷科学技術振興財団 (0361114-A)」の支援を受けて実施した。サンプル採集に協力していただいた佐藤光将氏 (修了生) と主体的に実験に取り組んでくれた五十嵐拓人氏 (学部4年生) に感謝する。なお、実験データの一部は SIST の先端機器分析センターの共有機器を使用して取得した。

5. 利用機器

核磁気共鳴装置・フーリエ赤外分光光度計・示差熱天秤分析装置・示差走査熱量計

6. 令和6年度研究業績

(原著論文)

- (1) Miwa, T., Sato, K., Osada, D., Nimura, K., Kato, A., Tsuge, K., Fukada, R., Yokoshima, K., Ishii, T., Yamagishi, Y., **Kamada, T.***, “Chemical compositions of the marine red alga *Laurencia composita* collected in Japan”, *Chemistry and Biodiversity*, *in press*.
- (2) Ishigami, S., Nakagawa, R., Yagi, F., Takada, H., Suzuki, A., **Kamada, T.**, Nimura, K., Oshima, I., Phan, C. S., Ishii, T., “Anti-biofouling marine diterpenoids from Okinawan soft corals”, *Biofouling*, **41**, 103-112, 2025.
- (3) Kaneko, K., Shinke, M., **Kamada, T.**, Okino, T., Yamamoto, A., “Evaluation of the cytotoxicity, genotoxicity, and antifungal activities of race-index compounds from the red alga *Laurencia nipponica*”, *Journal of Applied Phycology*, **36**, 3795–3808, 2024.
- (4) Yamagishi, Y., **Kamada, T.**, Ishii, T., Matsuura, H., Kikuchi, N., Abe, T., Suzuki, M., “Morphological and chemical diversity within Japanese *Laurencia* complex (Rhodomelaceae, Ceramiales, Rhodophyta)”, *Chemistry and Biodiversity*, **21**, e202400833, 2024. (表紙選出)
- (5) Ishigami, S., Fukada, R., Nagasaka, G., Tsuruta, T., Nishikawa, K., Sasaki, Y., Nimura, K., Oshima, I., Yamagishi, Y., Morimoto, Y., **Kamada, T.***, Ishii, T., “Halogenated cyclic monoterpenoids with anti-biofouling activity from the Okinawan red marine algae *Portieria hornemannii*”, *Chemistry and Biodiversity*, **21**, e202400436, 2024.

(学会発表)

- (1) 深田峻介・西川慶祐・二村和視・滝澤忍・桐原正之・森本善樹・山岸幸正・菊地則雄・**鎌田昂**・石井貴広, “日本産紅藻ソゾ由来の新規含臭素ジテルペンの構造決定と足糸形成阻害活性評価”, 日本藻類学会第49回大会, 沖縄, 2025年3月23日.

- (2) 三輪龍英・鶴田智暉・野末睦人・西川慶祐・森本善樹・濱田季之・山岸幸正・**鎌田昂**, “紅藻エンシュウソゾ由来の新規含臭素トリテルペン”, 日本藻類学会第49回大会, 沖縄, 2025年3月22日.
- (3) 中川諒真・佐藤光将・石原志奈・鶴田智暉・西川慶祐・森本善樹・二村和視・石井貴広・**鎌田昂**, “静岡県駿河湾で採集したクロヘリアメフラシ由来の新規ハロゲン化モノテルペンの構造と生物活性”, 第68回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 長野, 2024年10月27日.
- (4) 三輪龍英・深田峻介・横島昂汰・鶴田智暉・西川慶祐・森本善樹・二村和視・山岸幸正・石井貴広・**鎌田昂**, “沖縄県産紅藻ソゾ由来の新規含ハロゲンジテルペンの絶対立体化学”, 第68回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 長野, 2024年10月27日.
- (5) 長田大輝・二村和視・大島伊織・**鎌田昂**・小土橋陽平, “海産のハロゲンテルペンと高分子ハイドロゲル材の融合による環境対応型漁網の開発”, 第73回高分子討論会, 新潟, 2024年9月25日.
- (6) 長田大輝・二村和視・大島伊織・**鎌田昂**・小土橋陽平, “高分子ハイドロゲル材料と海産テルペンの融合で挑む環境調和型の漁網”, 第73回高分子学会年次大会, 仙台, 2024年6月5日.
- (7) Fukada, R., Nishikawa, K., Nimura, K., Oshima, I., Kirihara, M., Takizawa, S., Morimoto, Y., Yamagishi, Y., Kikuchi, N., Ishii, T., **Kamada, T.**, “New antifouling brominated diterpenes from Japanese red alga genus *Laurencia*”, The 9th Asian Pacific Phycological Forum, April 14-18, 2024, Sapporo, Japan. (学生ポスター発表賞受賞)
- (8) Miwa, T., Osada, D., Sato, K., Yamagishi, Y., Ishii, T., **Kamada, T.**, “Chemotaxonomic study of Japanese marine red alga *Laurencia composita*”, The 9th Asian Pacific Phycological Forum, April 14-18, 2024, Sapporo, Japan.

機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発

小土橋 陽平 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

病気の早期診断や治療をサポートする機能性高分子は、42兆円を超える我が国の医療費を削減し、quality of life を高めることが期待される。機能性高分子は構成するモノマーの特性のみならず、その構造(直鎖, 分岐, 環状, ゲルなど)により物理化学的な性質が変化する。これらの性質は自己集合や自己組織化の引き金となり、ナノスケールで構造制御された材料をボトムアップ式にて構築することができる。近年では精密重合やクリックケミストリーの台頭により、理論上の機能性高分子を具現化することが可能になってきた。我々は新規な機能性高分子を、特にバイオマテリアルとして開発し、医療現場での応用を目指す。本年度の研究成果を以下にまとめる。

2. 研究トピックス

(1) マイクロスケールのパターン形状を持つプラスチックフィルムからのパターン形状を維持したマイクロプラスチックの発生 (学術論文1)

プラスチックの生産量は年間4億トン以上であり、川・海洋へのプラスチックの流出は世界における喫緊の課題の一つである。マイクロプラスチック(一般的に粒径1~5mm)は破片やペレット状, 球状, 繊維状, フィルム状, ニードル状など様々な形状を持ち、その形状により特性や蓄積する臓器の場所が異なることなどから、生物への影響が懸念されている。一般的なプラスチックが自然環境で分解するには数十年から数百年の時間がかかることがあり、実験室では破碎や温度, pH, 光など擬似的な環境を用い、その分解挙動を解析している。本研究では、ポリビニルアルコール(PVA)を含む高分子/ポリメタクリル酸(poly(MAAc))のフィルムにマイクロパターンの構造を転写し、酸化環境や超音波処理、これらの組み合わせによるフィルムの分解挙動を分析した。次亜塩素酸ナトリウム・五水和物水溶液に浸漬後、超音波処理を行うことで、マイクロパターン構造がフィルム表面から剥離する様子が観察された。剥離したマイクロパターンは、酸化および超音波処理後の上澄み液からも観察された。これらの結果は、マイクロパターンを有するプラスチックフィルムが、そのパターン形状を有するマイクロプラスチックを発生する可能性を示唆する。

(2) PVAをベースとした水に不溶なマイクロファイバーの表面への抗菌性の付与 (学術論文2)

材料表面の細菌汚染によって引き起こされる感染症は、世界で大きな公衆衛生上の懸念事項であり、食品包装や保管, 浄化システム, 農業, 医療分野に重大なリスクをもたらす。PVAをベースとした材料は医療機器として大きな可能性を秘めているが、抗菌機能を持たない。PVAへの抗菌性の付与により、自己消毒型の医療機器としての展開が期待される。第四級アンモニウム化合物(QAC)は、低い濃度で幅広い細菌に対して抗菌活性を示す。比較的に細胞毒性が低いことが特徴で、ヒトの皮膚に接触させて使用できるものもある。QACを塗布した抗菌性材料が開発されてきたが、多くの場合、QACが材料から漏れ出すことによる抗菌活性の低下と環境への流出が課題となっていた。本研究では、水に不溶なPVAマイクロファイバーの表面に、QACを含有するモノマーとメタクリル酸の共重合体を化学的に修

飾した。この共重合体はメタクリル酸由来のカルボキシ基を持ち、簡単な熱処理を介し、PVA のヒドロキシ基と共有結合を結ぶことができる。結果として、PVA マイクロファイバー上に修飾された QAC を含有する共重合体は、表面からの流出が少なく、持続的な抗菌活性の発揮と環境への流出の抑制を実現できる。また PVA マイクロファイバーのごく表面のみに修飾されている為、PVA マイクロファイバー本来の熱力学的な特性に影響を与えない。QAC を含む共重合体を修飾した PVA マイクロファイバーは未修飾のものと比較して、枯草菌 (グラム陽性菌) や大腸菌 (グラム陰性菌) に対して抗菌性を発揮することが確認された。また、ウサギの赤血球に対する溶血率はネガティブコントロールと同等であり、開発したマイクロファイバーが選択的な抗菌特性を発揮することが示唆された。本手法は、ファイバーだけではなくフィルムやスポンジなど様々な形状を有する PVA 材料に適用することができ、PVA をベースとした医療機器への応用が期待される。

3. 謝辞 研究の一部は、文部科学省 科学研究費助成事業 (23K11817, 22K08954)、公益社団法人 池谷科学技術振興財団研究助成、公益社団法人 JFE21 世紀財団研究助成により実施された。

4. 利用機器 核磁気共鳴装置、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム、紫外可視吸光度計、走査型電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、赤外分光光度計、示差走査熱量計、質量分析計、マイクロプレートリーダー、蛍光顕微鏡、細胞実験室、細菌実験室

5. 令和5年度研究業績

(原著論文) *Corresponding Author

(1) H. Uchida, W. Uchiyama, E. Kurita, M. Kiriara, **Y. Kotsuchibashi***, “Micropatterned microplastic generation via degradation of polymeric films with micropatterned structures”, *Polymer Journal* **2024**, 56, 677-684.

(2) S. Saito, S. Matsuno, A. Saito, M. Mutsuga, A. Yamawaki-Ogata, Y. Narita, **Y. Kotsuchibashi***, “Modification of antibacterial copolymers on the surface of PVA-based microfibers via thermal cross-linking and their antibacterial properties”, *ACS Omega* **2024**, 9, 45961-45969.

(学会発表)

(1) **小土橋陽平**・海野裕巳香・岩井咲幸・勝部皓太, “ジオール基を有する高分子キャリアによるベンゾオキサボロール系薬剤の内包と放出制御”, 第73回高分子学会年次大会 (2024年6月, 仙台国際センター, 仙台).

(2) **小土橋陽平**・内田遥樹・池田塁, “細菌による医療関連感染を防ぐナノ柱ハイドロゲルの開発”, 第73回高分子討論会 (2024年9月, 新潟大学, 新潟).

(3) 池田塁・**小土橋陽平**, “ナノ柱構造を有する高分子フィルムへの温度応答性高分子の修飾と細菌の脱着評”, 第29回創剤フォーラム若手研究会 (2024年9月, 静岡県立大学, 静岡).

(4) 内田遥樹, **小土橋陽平**, “セミの翅を模倣した抗菌性ナノ柱ハイドロゲルの調製と自己消毒型の医療機器被覆材としての応用”, 第33回ポリマー材料フォーラム (2024年11月, みやこめっせ, 京都).

など計 23 件

食用植物の非可食部に含まれる成分が細胞機能に与える影響

高部 稚子 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

生体内では、タンパク質が還元糖やアルデヒドと非酵素的に反応する糖化反応により、終末糖化産物 (Advanced Glycation End-products, AGEs) が産生する。AGEs の生体内への蓄積はタンパク質の機能不全や炎症誘導などを介して様々な疾病を引き起こすと考えられており、このような生体ストレスを包括して糖化ストレスと呼ぶ。血中の AGEs 濃度が高いことが知られている糖尿病患者は、骨密度が高いにもかかわらず骨折リスクが高いことが報告されている。培養細胞を用いた研究では、骨代謝に関わる破骨細胞と骨芽細胞の両方の分化が AGEs によって抑制されることが示されていることから、糖尿病患者の高血糖に端を発する糖化ストレスは、骨代謝異常を介して骨折リスクの上昇に関与すると考えられている。当研究室では、マウスマクロファージ由来 RAW264.7 細胞に Receptor activator of nuclear factor kappa-B ligand (RANKL) を作用させた破骨細胞分化モデルを用い、AGEs による破骨細胞分化抑制が破骨細胞分化に必須な転写因子である microphthalmia-associated transcription factor, isoform E (MitF-E) の抑制を介していることを明らかにしている。

当研究室では、AGEs 産生抑制作用を持つ植物素材の探索を行っており、近年は特に食用植物の生産後に廃棄される非可食部に着目している。その中で袋井市では年間を通して栽培されている植物 X に着目した。X は果実が食用である一方で、葉、茎、根などはその一部が堆肥として再利用される以外は廃棄物として処分されている。これまでに当研究室では、試験管内の反応において、特に葉のエタノール抽出液が強い AGEs 産生抑制作用を有することを示した。本年度は AGEs 産生抑制作用を有する葉抽出液が、すでに生じた AGEs による破骨細胞分化抑制に対しても効果を示すかについて検証を行った。

2. 「AGEs による破骨細胞分化異常に対する葉エタノール抽出液の効果」

AGEs 化タンパク質はヒト血清アルブミン (HSA) とグリセルアルデヒドを 60 °C, 40 時間加熱した後、限外濾過により 10 kDa 以下の低分子物質を除去し作製した。葉のエタノール抽出液は、乾燥粉末化した葉 2 g に 70% EtOH 40 mL を加え 49 °C で 4 時間加温した後、ろ過を行うことで得た。固形分濃度の算出は、抽出液を秤量済みのアルミカップに入れ 120 °C で 1 時間蒸発乾固させた際の重量差から算出した。RAW264.7 細胞に葉抽出液を様々な濃度で加え、72 時間後の細胞生存率を WST-8 法で検証した。その結果、固形分濃度 5 µg/mL 以上で有意な細胞数の減少が認められた。次に RANKL により誘導され、AGEs によって抑制される破骨細胞分化に必須な転写因子である MitF-E 及び破骨細胞分化のマーカーである酒石酸抵抗性酸性ホスファターゼ (tartrate resistant acid phosphatase, TRAP) について、25 ng/mL RANKL 及び 0.5 mg/mL AGEs 添加後 24 時間後の MitF-E mRNA 発現レベルを realtime PCR、96 時間における TRAP 活性を TRAP solution kit (オリエンタル酵母) を用いて測定した。10 µg/mL までの低濃度の葉抽出液を RANKL 及び AGEs と同時に添加することで、AGEs によって低下した MitF-E 発現及び TRAP 活性が有意に回復したこ

とから、葉抽出液中に AGEs による破骨細胞分化異常を回復する成分が含まれている可能性が示唆された。

3. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの先生方にご協力をいただいたことに感謝いたします。また本研究の一部はふくろい産業イノベーションセンター地域研究助成金により遂行されました。

4. 利用機器

マルチ検出モードプレートリーダー、real-time PCR、紫外可視分光光度計、食品機能評価室、食品安全評価室

ゲル中での CdSe QDs の合成及び SnTe QDs 太陽電池の開発

佃 諭志 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

量子ドット (QDs) は、量子サイズ効果により光学ギャップを任意に制御できることから、ディスプレイ用の蛍光体や太陽電池の応用が期待される。本研究では、ポリマーゲル中でその場合合成した CdSe QDs の結晶相の同定と蛍光量子収率評価および、太陽電池の光吸収層として合成した SnTe QDs の結晶相の同定に本分析センターの装置 (XRD, PL quantum yield spectrometer) を利用した。

2. 「ポリマーゲル中での CdSe QDs のその場合合成と光学特性」

ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DDAC) ゲル中でその場合合成した CdSe QDs の XRD パターンを図 1 に示す。DDAC のブロードなピーク (上段) に重なるように、ゲル中での QD 生成に起因したピークが観察された (中段)。これらのピークは閃亜鉛鉱型の CdSe の回折ピーク (下段) と一致したことから閃亜鉛鉱型の CdSe QDs が形成されていることが明らかとなった。また、PVP ゲルでは波長 529 nm の緑色の発光が観察され、その蛍光量子収率は 9% であった。

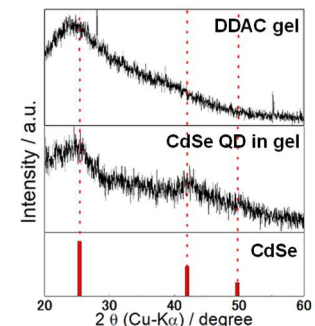


図 1. DDAC ゲル中の CdSe QDs の XRD パターン

3. 「SnTe 量子ドット太陽電池の開発」

Sn 前駆体の処理温度を変えて合成した SnTe QDs の XRD パターンを図 2 に示す。データベースの SnTe の回折線と各ピークが一致したことから SnTe QDs が生成していることが確認された。また、処理温度が 3 時間の場合に各ピークがブロードになり、粒子サイズが小さくなっていることが示唆された。これらの QDs を ITO 基板上に積層したデバイスで電流電圧特性を測定した結果、光起電力を示すことが明らかとなった。

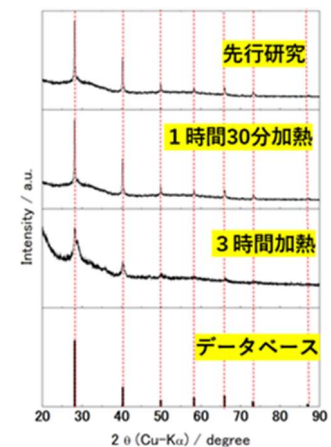


図 2. SnTe QDs の XRD パターン

4. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (課題番号 23K04896) により行われた。

5. 利用機器

XRD, PL quantum yield spectrometer

6. 令和6年度研究業績

(原著論文)

- (1) Shuto Taniguchi, Satoshi Tsukuda, “In-situ synthesis of CdS and Ag₂S quantum dots in poly(diallyldimethylammonium chloride) gels”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **63**, 042003 (2024).

(学会発表)

- (1) 新 椋太・大塚 聖也・佃 諭志, “ポリマーゲル中での CdSe 量子ドットのその場合合成と光学特性” 日本セラミックス協会 2024 年年会.
- (2) 佃 諭志・望月 淳史・新 椋太, “Giant shell 量子ドットの合成と光学特性”, 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会

有機分子材料における電荷キャリア・励起子素過程の解明

脇川 祐介 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

カーボンニュートラルの実現が求められている中で、光エネルギーと電力を変換する有機半導体は低環境負荷材料として注目されている。有機半導体を用いた光電変換デバイスの開発における中核的な課題の一つは、エネルギー変換効率の向上である。高効率デバイスの開発には、有機薄膜・結晶内部で生じる電荷キャリアや励起子の生成・消失過程を明らかにすることが必要不可欠である。我々は、電荷キャリア再結合やシングレットフィッションなどの素過程 (図1) の解明を目的に、有機半導体材料やそのデバイスの光伝導・発光に対する磁場効果測定や電子スピン共鳴 (ESR) を用いた研究を行っている。

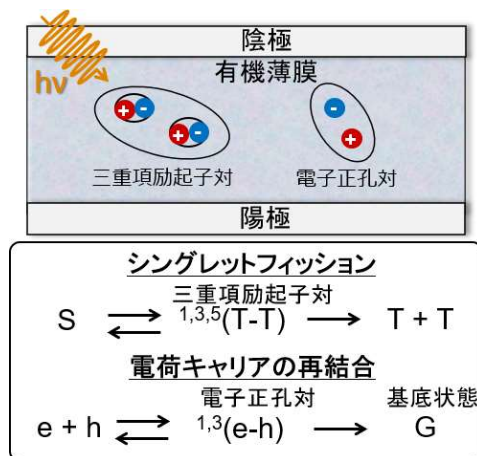


図1 有機素子で形成する電荷キャリア・励起子対と素子性能を左右する反応過程

2. 「ルブレ直方晶粉末のシングレットフィッションにおける三重項対ダイナミクス」

脱炭素社会の実現を背景に実用化が期待されている有機光電変換素子の開発においてシングレットフィッションは変換効率を劇的に引き上げる励起子ダイナミクスとして注目されている。SFは、1つの一重項励起子 (S) から、三重項励起子対を介して2つの三重項励起子 (T) を生成する反応である (図1)。シングレットフィッションでは、反応中間体である三重項励起子対 (T-T) のスピン挙動が反応を支配する。したがって、シングレットフィッション材料やシングレットフィッションを利用した高性能有機素子の開発には、三重項対ダイナミクスの解明が不可欠である。本研究では、典型的なシングレットフィッション材料であるルブレの直方晶粉末 (図2a) の蛍光に対する磁気発光効果測定から、三重項対ダイナミクスを調査した。

図2に、磁気発光効果の測定装置の概略図を示す。ルブレ粉末 (昇華精製品、東京化成) は、乳鉢で粉碎後、窒素雰囲気グローブボックス内で石英カバーガラスを用いて封止した。測定試料を電磁石中央部に設置し、500 Hz で振幅変調した波長 440 nm の半導体レーザーをルブレ粉末に照射した。光照射によって生じた蛍光 (F) は、光学フィルターと集光レ

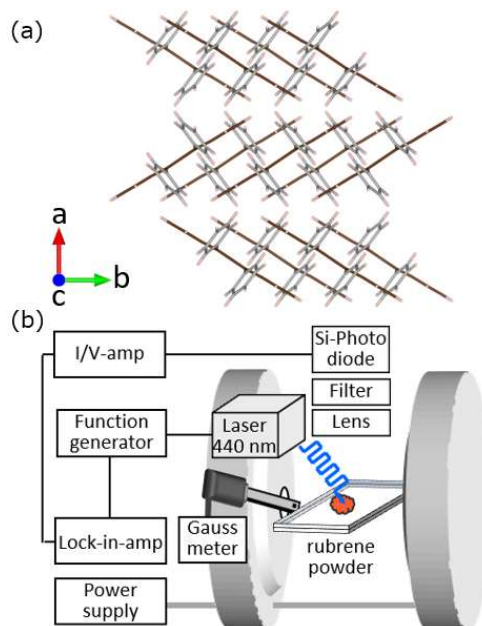


図2 (a) ルブレ直方晶の構造 (b) 磁気発光効果の測定装置の概略図

ンズを用いてシリコンフォトダイオードで検出した。蛍光変調信号は、電流電圧変換アンプで増幅した後、ロックインアンプで位相検波した。電磁石を用いて外部磁場 (B) を印加し、蛍光に対する磁気発光効果 ($ML = [F(B)/F(0) - 1]$) を測定した。測定装置は、LabVIEW を用いた自作プログラムで自動制御し、測定はすべて室温で行った。

図3に、ML効果の磁場依存性を示す。 $B = 200$ mT 未満の外部磁場領域では、負性 ML 効果が観測され、蛍光減少割合は $B = 20$ mT で最大となった。外部磁場強度の増加とともに負性 ML 効果は減少し、 $B = 200$ mT で蛍光増加に転じた。観測された ML 効果は、シングレットフィッションで生じた三重項対のスピ混合が外部磁場の影響を受け、三重項対から S への再結合収率 (ϕ_{rec}) が変化したことに起因する。なお、観測された ML 効果は照射光強度に依存しなかったことから、シングレットフィッションの逆反応である二分子反応的な三重項融合、すなわち非ジェミネート三重項対の寄与はない。ジェミネート三重項対の密度行列の運動方程式を用いて、ML 効果のシミュレーションを行った。計算では、ルブレン直方晶の ab 面における三重項対を構成する三重項励起子の2次元拡散とルブレンのゼロ磁場分裂相互作用よりも極めて大きい交換相互作用を有する最近接対を考慮し、 $\phi_{\text{rec}}(B)$ を求めた。理論計算曲線は実験値を再現したことから (図3)、三重項対を構成する三重項励起子の2次元拡散が明らかとなった。理論計算から求めた三重項励起子の a および b 軸方向のホッピング速度定数の比は 1:100 となり、三重項対を構成する三重項励起子の異方的な拡散を定量的に評価した。

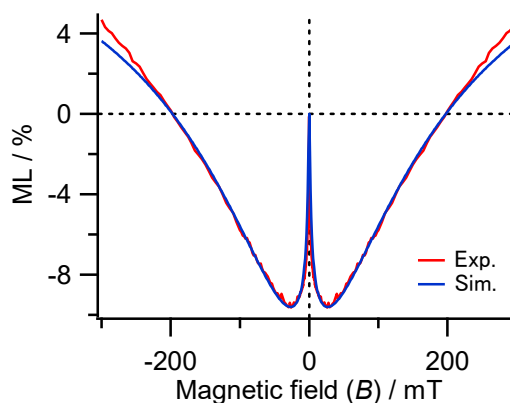


図3 ML 効果の磁場依存性

3. 利用機器

SEM, PLQY, XRD, ESR

4. 令和6年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Wakikawa, T. Ikoma, “Triplet Pair Dynamics of Singlet Fission in Orthorhombic Polycrystalline Powder of Rubrene as Revealed by Magnetoluminescence.”, *J. Chem. Phys.*, **162**, 124710 (2025).

(学会発表)

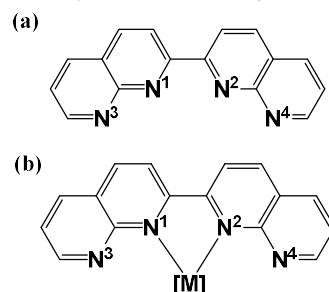
- (1) ○脇川祐介・生駒忠昭, “ルブレン直方晶粉末の一重項開裂における三重項対ダイナミクス”, 第63回電子スピンスイエンス学会年会.

2,2'-ビス(1,8-ナフチリジル)を配位子にもつ Ru 錯体の構造と電気化学挙動

小泉 武昭 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

1. 概要

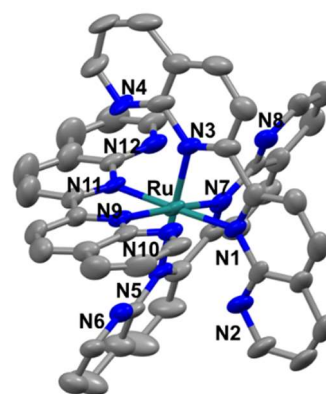
2,2'-ビピリジル (bpy) は、代表的な酸化還元活性を示す二座配位子であり、多様な錯体の合成が行われ、報告されてきている。bpyに対して置換基を導入することにより、金属錯体の酸化還元電位を調整できることから、種々のbpy誘導体が合成され、錯体生成に用いられてきた。金属錯体を触媒に用いた電気化学的還元反応を行う場合、金属の還元に加えて配位子の還元を利用することで、基質に対する多電子の注入を行うことが可能となるため、還元電位がより正側にあり且つ化学的・電気化学的に安定に酸化還元ができる配位子を用いることで、効率的な電気化学的多電子還元反応をより行えるものと考えられる。2,2'-ビナフチリジル (bnapy, Scheme 1(a)) は、2個の1,8-ナフチリジンを2-位で結合した化合物であり、bpyと同様キレート配位子として働く。bnapyはbpyに対して電子欠損環であるピリジンが縮環した構造を有していることから、bpyに比べてより還元されやすい。さらに、bnapyが金属に対してキレート配位した場合、金属に配位しない窒素原子 (N³ and N⁴, Scheme 1(b)) がプロトンを受け入れられると考えられることから、pHに応答した酸化還元電位の制御が期待できるなど、その電気化学的性質に大きな興味を持たれる。しかしながら、これまでbnapyを配位子に有する金属錯体の報告は数例に留まっており、酸・塩基応答などの研究例もほとんどない。本研究では、bnapyを配位子に有するルテニウム錯体を合成し、その構造、化学的および電気化学的性質について検討した。



Scheme 1. (a) Structure of bnapy and (b) coordination form

2. [Ru(bnapy)₃](PF₆)₂ の合成と構造

bnapyは、2-アミノ-3-ピリジincarボアルデヒドとピアセチルの反応により合成した。RuCl₃・3H₂Oに対して2倍モル量のbnapyを過剰のLiCl存在下で反応させることにより、[RuCl₂(bnapy)₂] ([1]) を得た。[1]に対して2倍モル量のAgPF₆を作用させた後、1倍モル量のbnapyを反応させることで、[Ru(bnapy)₃](PF₆)₂ ([2](PF₆)₂) を濃青色の固体として得た。[2]²⁺のX線結晶構造解析の結果をFigure 1に示す。Ruに対して3個のbnapyが配位しており、それぞれの配位子は平面からわずかに歪んだ構造をとっている。それぞれの配位子中のRuに配位していない窒素原子と、これを含まない隣接配位子上の最も近いN原子との距離は2.663-2.833 Åであり、水素結合を形成できる距離に匹敵しているため、プロトンーションが可能であることが示唆された。¹H-NMRスペクトルでは、bnapyに基づくシグナルが5種類観測され、積分比およびカップリングの形状から[2](PF₆)₂の構造を支持した。

Figure 1. Molecular structure of [2]²⁺.

紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルでは、[2](PF₆)₂はアセトニトリル中で青紫色を呈し、λ_{max} = 575 nmに吸収極大が観測された。これは、[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (λ_{max} = 451 nm) と比べて大きく長波長シフトしており、より還元されやすくなっていることを示している。[2](PF₆)₂のサイクリックボルタモグラム (CV) では、

Ru(II/III) が $E_{1/2} = +0.63$ V (vs. Fc^+/Fc)、配位子の酸化還元に基づく可逆波がそれぞれ $E_{1/2} = -1.21, -1.44$, および $+1.82$ V (vs. Fc^+/Fc) に観測されたことに加え、第4の還元波が $E_{pc} = -2.35$ V (vs. Fc^+/Fc) に現れた。これらの結果より、[2](PF₆)₂が還元を受けやすい (e.g. [Ru(bpy)₃](PF₆)₂, $E_{1/2,pc} = -1.74, -1.94$, and -2.19 V (vs. Fc^+/Fc) in MeCN/0.1 M Bu₄NPF₆) ことが明らかになった。

3. [Ru(bnapy)₃](PF₆)₂ とプロトン酸との反応

X 線結晶構造解析の結果より、[2](PF₆)₂ がプロトン化を受けることが期待できたため、酸添加による応答を UV-vis スペクトルおよび CV により観測した。[2](PF₆)₂ のアセトニトリル溶液に塩酸を添加したところ、100 当量加えてもほとんど変化は見られなかったが、大過剰の濃塩酸 (15 滴) を加えると、溶液が青紫色から錆納戸色に変化し、吸収極大波長が $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm に長波長シフトした (Figure 2) ことから、bnapy 配位子がプロトン化を受けたことが示唆された。しかしながら、プロトン化のためには大過剰の酸が必要であると考えられる。一方、酸添加時の CV 測定では、2 当量の塩酸を加えた時点で CV の波形が大きく変化し始め、当量を増やすにしたがって還元電位が正側にシフトし、且つ非可逆に現れた (Figure 3)。したがって、電気化学的な刺激を与えると、配位子のプロトン化が速やかに進行することが示唆された。CV の波形が非可逆であることから、プロトンの脱着以外の反応が進行している可能性が考えられる。

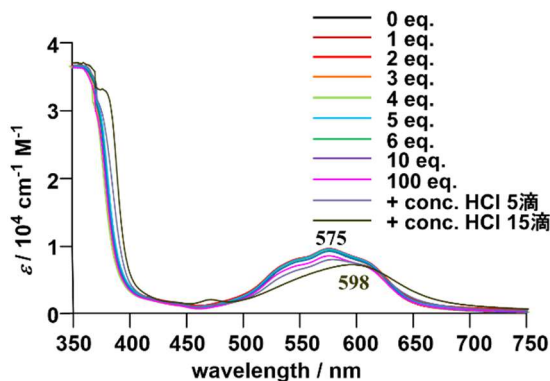


Figure 2. UV-vis spectra of [2](PF₆)₂ with various amount of HCl in MeCN.

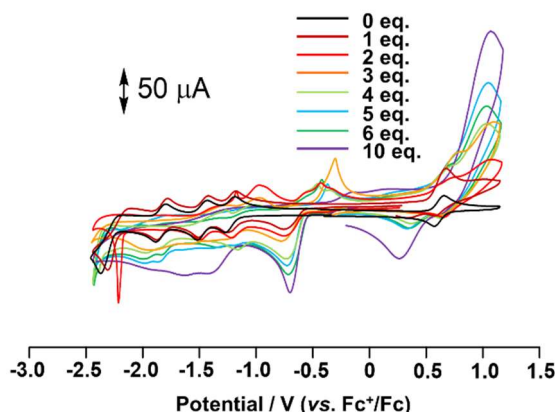


Figure 3. CV of [2](PF₆)₂ with various amount of HCl in MeCN.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費基盤研究 C (課題番号: 21K05097) の助成を受け実施しました。本研究を行うにあたり、田中晃二 分子科学研究所名誉教授、X 線結晶構造解析でお世話になりました筑波大学数理物質系 神原貴樹教授並びに桑原純平准教授、UV-vis スペクトルを測定してくれた先端機器分析センター 菅澤直裕職員に感謝申し上げます。

5. 利用機器

NMR, UV-vis

6. 令和6年度研究業績

(学会発表)

- (1) 小泉武昭・桑原純平・神原貴樹・田中晃二, “2,2'-ビ-1,8-ナフチリジルを配位子に有するルテニウム錯体の合成と性質”, 錯体化学会第 74 回討論会 (2024 年 9 月).
- (2) 小泉武昭・菅澤直裕・竹内勝彦・崔準哲, “3-アミノキノリン誘導体の構造と発光特性”, 第 55 回中部化学関係学協会連合討論会 (2025 年 11 月).

側鎖にアンモニオフェノチアジン化合物を有する π 共役ポリマーの合成と性質

林 英樹 名古屋市工業研究所 材料技術部 主任研究員※
小泉 武昭 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

1. 概要

架橋ジフェニルアミン化合物は機能性材料としての展開が期待されており、多方面で盛んに研究されている。著者らは、生理活性を示すことが知られている架橋ジフェニルアミン化合物 **1** (プロマジン：図 1 (a), $X = S, X' = H$) およびその関連化合物クロルプロマジン (図 1 (a), $X = S, X' = Cl$) に着目し、それらの化学修飾による機能化に取り組んでいる。本研究では、化学修飾の一環として、側鎖にアンモニオフェノチアジンを有する π 共役ポリマー (図 1 (b)) の合成を行い、得られたポリマーの特性評価を行った。

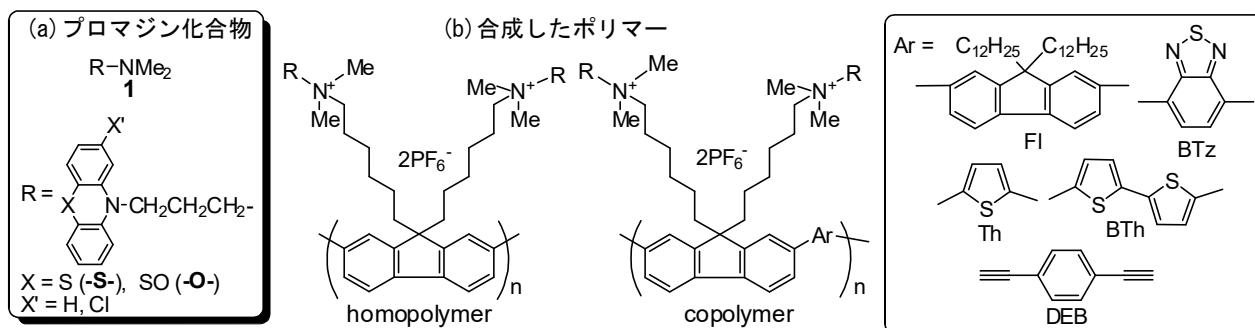
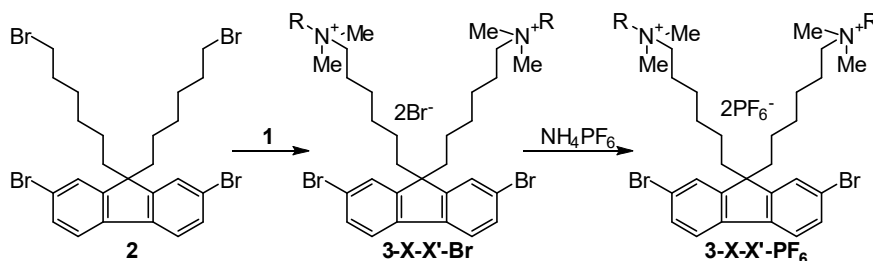


図 1 (a) プロマジン化合物の構造、(b) 本研究で合成したポリマー

2. ポリマーの合成

合成は以下の要領で行った。まず、**1** とフルオレン誘導体 **2** との反応により 9-位にアンモニオフェノチアジンを有するジブロモフルオレン **3-X-X'-Br** を合成した (図 2)。続いて、**3-X-X'-Br** のアニオン交換



により **3-X-X'-PF₆** をジブロモ体として得た。ここで、**3-X-H-PF₆** をモノマーとして種々の遷移金属錯体を用いるカップリング反応を行うことにより、図 1(b) に示すポリマーを得た。

合成した各ポリマーを表 1 にまとめた。ポリマーの可溶部の吸収極大波長 (λ_{max}) は、モノマー (**3-S-H-PF₆** および **3-S-H-PF₆**) の λ_{max} 値よりも長波長シフトしており、重合反応の進行が示唆された。ポリマーの吸収スペクトルでは、主鎖由来のピークと側鎖のフェノチアジン化合物のピークがそれぞれ独立して観測された。

3. ポリマーの分子量測定

合成した各ポリマーの分子量測定を GPC 法で試みたが、分子量を見積もることができなかった。これは、多価カチオン性ポリマーが GPC 法での分子量測定に適していない可能性があるためと考えられる。そこで、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム ELSZ-2000 を使い、光散乱法による分子量の測定を試みた。**Poly-S-a** および **Poly-S-b** の Debye プロットを図 3 に示す。このプロットから **Poly-S-a** の重量

平均分子量は 3.6×10^5 (重合度 300)、Poly-S-b の重量平均分子量は約 4.5×10^4 (重合度 27) と求められた。

4. ポリマーの電気化学特性の評価

Poly-S-b および Poly-O-b のサイクリックボルタメトリー (CV) を図 4 に示す。図中、○で示した側鎖のフェノチアジン化合物由来の応答が、関連するフェノチアジン化合物とほぼ同じ電位に観測されており、さらに、主鎖のポリマー由来の応答が、関連するポリマーのそれとも一致していた (図中△)。CV 測定の結果は、先に示したポリマーの分光測定の結果とも合致していた。

表 1 合成したポリマーと吸収波長

Compound	Polymer type ^a	X ^a	Ar ^a	UV $\lambda_{\max}$ / nm ^b
Poly-S-a	homopolymer	S	-	363, 310
Poly-O-a	homopolymer	SO	-	377, 344, 297
Poly-S-b	copolymer	S	Fl	388
Poly-O-b	copolymer	SO	Fl	387, 347, 297
Poly-S-c	copolymer	S	BTz	455, 314
Poly-O-c	copolymer	SO	BTz	450, 324, 299
Poly-S-d	copolymer	S	Th	427, 308
Poly-O-d	copolymer	SO	Th	429, 344, 297
Poly-S-e	copolymer	S	BTh	453, 304 ^c
Poly-O-e	copolymer	SO	BTh	451, 342, 297 ^c
Poly-S-f	copolymer	S	DEB	371, 314
Poly-O-f	copolymer	SO	DEB	382, 346, 298
3-S-H-PF ₆ ^d	-	S		314, 302, 283
3-O-H-PF ₆ ^d	-	SO		340, 314, 275

^a 図 1 を参照のこと ^b DMF 溶液 ^c DMF 可溶部 ^d 図 2 を参照のこと

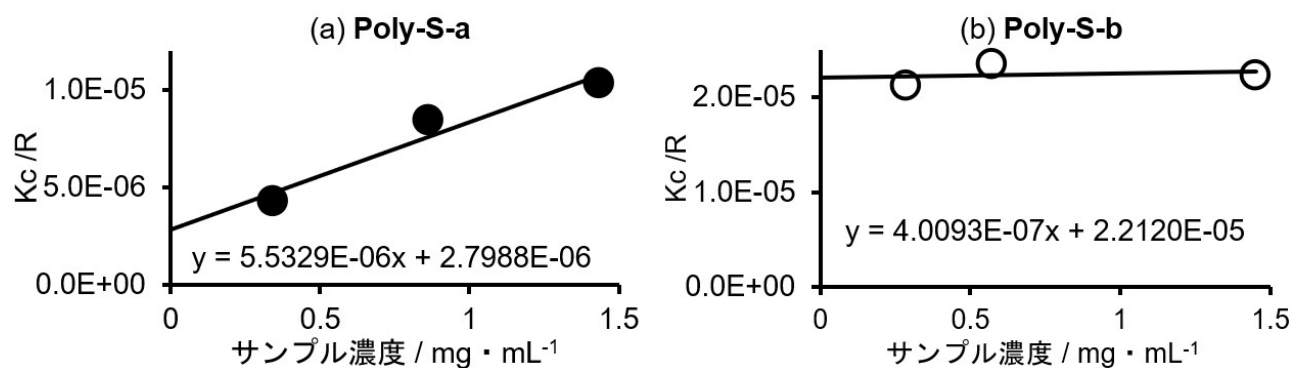


図 3 (a) Poly-S-a および (b) Poly-S-b の Debye プロット

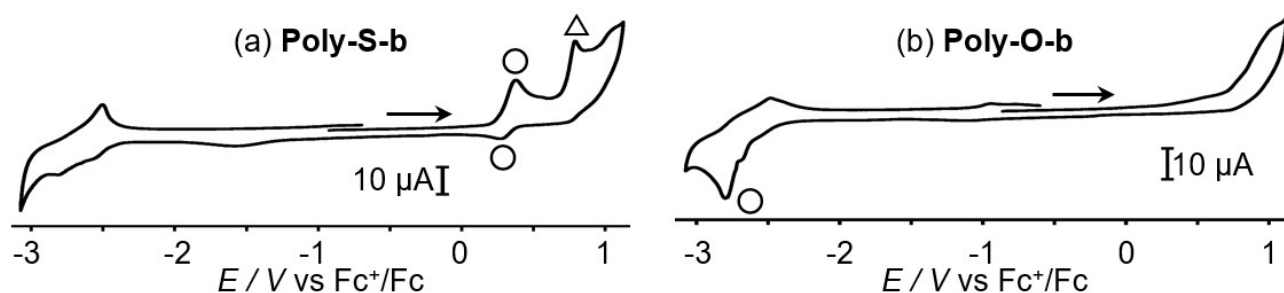


図 4 (a) Poly-S-b および (b) Poly-O-b の DMF 溶液中の CV

5. 利用機器

光散乱装置

6. 令和6年度研究業績

(外部発表)

- (1) 林英樹・小川匡之・妹尾洋・小泉武昭, “N-位にアミノプロピル基が導入された架橋ジフェニルアミン化合物とハロゲン化アルキル化合物との反応”, 第 55 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2024 年 11 月 2 日).

※現所属：愛知工業大学 工学部 応用化学科 教授

2. 修士論文研究報告

1. 金属部材の高強度化技術
システム工学専攻 奥田 貴登
指導教員 三林 雅彦
2. 反応性 RF スパッタリング法を用いた基板近傍の磁場印加による AlN 結晶成長
システム工学専攻 駒 知明
指導教員 小澤 哲夫
3. 反応性 RF スパッタリング法を用いた Si 基板上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 単相結晶成長
システム工学専攻 永田 隼也
指導教員 小澤 哲夫
4. 窒素プラズマを用いた III-V 属窒化物半導体の結晶成長に関する研究
システム工学専攻 山口 幸至
指導教員 小澤 哲夫
5. 四塩化ケイ素処理による骨格組成のフォージャサイトの調整と水吸着挙動
材料科学専攻 青野 俊
指導教員 山崎 誠志
6. PFAS の超音波分解による油相中キャビティ界面領域の解明
材料科学専攻 疋田 和也
指導教員 南齋 勉
7. 油水二相系の界面電位に及ぼす溶質キラリティーの影響
材料科学専攻 村松 真夕
指導教員 南齋 勉
8. 海産天然物と機能性高分子の共創による環境配慮型漁網の開発
材料科学専攻 長田 大輝
指導教員 鎌田 昂

9. セミの翅を模倣した抗菌性ナノ柱ハイドロゲルによる自己消毒型の医療機器被膜材の開発

材料科学専攻 内田 遥樹
指導教員 小土橋 陽平

10. 繊維への抗菌性高分子の修飾と抗菌性人工血管の開発

材料科学専攻 齊藤 俊介
指導教員 小土橋 陽平

11. 多孔質構造とカルボキシ基を持つスポンジ状高分子による銅イオンの吸着挙動について

材料科学専攻 中田 和希
指導教員 小土橋 陽平

金属部材の高強度化技術

Technology to Improve the Strength of Metal Components

奥田 貴登 *

Takato OKUDA

1. 緒言

近年、地球環境および省エネルギー問題を背景として電気自動車が目玉されており、自動車部品の小型化、軽量化が重要課題となっている。小型化と軽量化を満たすには部品強度を向上させることが有効である。金属は繰り返し負荷を受けると静的破壊応力より極めて低い応力で破壊される。この現象を疲労破壊と呼び、現状の部材破壊の多くの割合がこれに該当する^{1) 2)}。金属部材の高強度化技術は車両軽量化の観点から、燃費向上や航続距離延長など、全ての変革に貢献が可能で極めて重要な要素技術となっている。本研究は、この自動車部材の高強度化技術について、ショットピーニングにより得られる圧縮残留応力と表面研磨処理による面粗度向上の複合的な効果について、浸炭焼入材及び軟窒化材を対象として評価検討した結果を報告する。なお、ここでは疲労強度向上の効果が顕著な浸炭材について記し、軟窒化材における検討結果については割愛する。(詳細は修士論文参照)

2. 供試材

供試材成分を表1に示す。供試材にはSCr420H鋼を用いた。浸炭温度を940℃とし、865℃で30min保持した後、油焼入れを行い、180℃で120minの焼戻しを行った。図1に疲労試験片の形状を示す。疲労試験片の切欠き部の形状係数は $\alpha=1.4$ となるように設計した。

表1 供試材成分 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.22	0.24	0.78	0.016	0.01	0.12	0.05	1.08

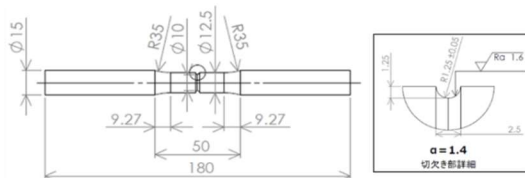


図1 疲労試験片の形状

3. 実験方法

3.1 ショットピーニング処理

ショットピーニング処理（以降SP処理と呼ぶ）には新東工業製のマイブラストMY-30BP-046を用いた。処理条件を表2に示す。噴射ノズルは供試材の切欠き部から100mmの位置にセットした。セット後、供試材をターンテーブルで回転させた状態でショット粒を投射した。回転速度は36rpmである。

表2 SP処理条件

	1 段目 SP	2 段目 SP
投射材	RCW06PS-W	AM-150B
ショット粒径 [mm]	0.6	0.2
ショット粒径硬度 [HV]	700	900~950
投射圧力 [MPa]	0.3	0.4
投射時間 [s]	60	120

3.2 バレル研磨

バレル研磨にはダイヤバレル工業有限会社製のDRS-10ST-CUを用いた。処理条件を表3に示す。研磨材には荒メディア、中メディア、仕上げメディアの3種類を用いた。バレル槽の容積が50%埋まるようにメディアを投入後、コンパウンドと水を投入した。詳細を表3に示す。

表3 バレル研磨処理条件

	粗	中仕上げ	仕上げ
メディア	HZC-4	EWA-2.0	SAC-4
コンパウンド	ECO-576L	LC-400	LC-400
回転数 [rpm]	250	250	250
研磨時間 [min]	40	50	70

3.3 疲労試験

本研究では回転曲げ疲労試験により、強度評価を実施した。設備回転数を1000rpm、応力比 $R=-1$ とし行った。実験は①浸炭材、②浸炭+SP処理材、③浸炭+SP処理+バレル研磨材、④浸炭+2段SP処理材の4水準とし、圧

* 2024年度修士論文概要

静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

縮残留応力と表面粗さが疲労強度に及ぼす影響について調査した。

4. 結果および考察

4.1 残留応力分布

圧縮残留応力測定の結果を図2に示す。縦軸は圧縮残留応力 (MPa)、横軸は表面からの深さ (μm) を示している。ショット材は表面からの深さは約 $60\mu\text{m}$ の位置でピーク値が約 1400MPa であり、SP 処理後にバレル研磨したものはピーク値がほぼ同等だが、そのときの表面からの深さは約 $40\mu\text{m}$ である。また、2 段ショット材は表面からの深さが約 $40\mu\text{m}$ のときにピーク値が約 1550MPa である。

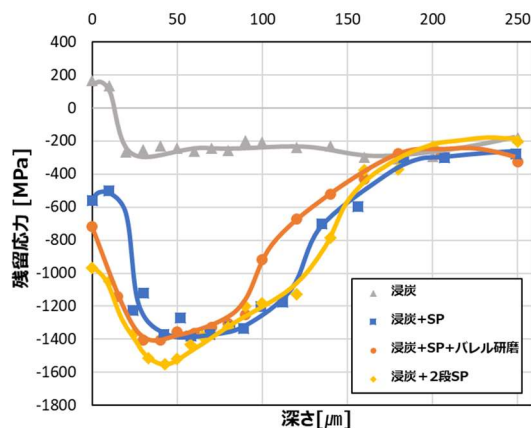


図2 各処理品の表面から深さ方向の残留応力分布

4.2 表面粗さ（切欠き底）

各処理品の表面粗さ測定結果を図3に示す。測定は各試験片において6回ずつ行った。ショットピーニングによって面荒れが起こしたが、バレル研磨によって大幅に表面粗さは改善され、鏡面仕上げを実現できた。表面粗さ向上の限界レベルについては、今回鏡面化したレベルが生産技術上もほぼ限界と考えられ、検討範囲としても適切と考える。

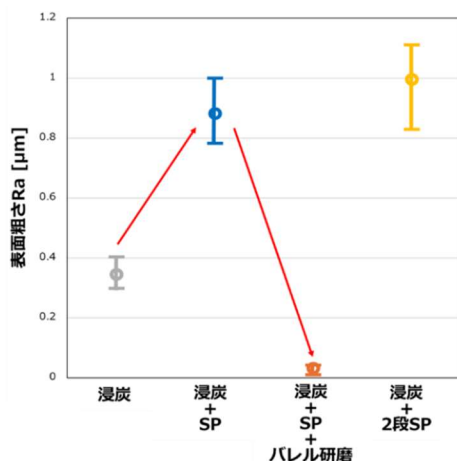


図3 各処理品の表面粗さ Ra（切欠き底）

4.3 疲労試験結果

疲労試験の結果を図4に示す。疲労耐久限は浸炭材に対して、疲労耐久限で、ショット材が約70%、バレル研磨材が約80%、2 段ショット材が約100%の向上が確認され、2 段ショットピーニングによる疲労強度向上に与える効果が最も大きかった。今回検討した条件範囲においては、浸炭材について、表面研磨処理による面粗度向上の効果よりショットピーニングによる圧縮残留応力付与の効果の方が疲労強度の向上に及ぼす影響は大きいといえる。

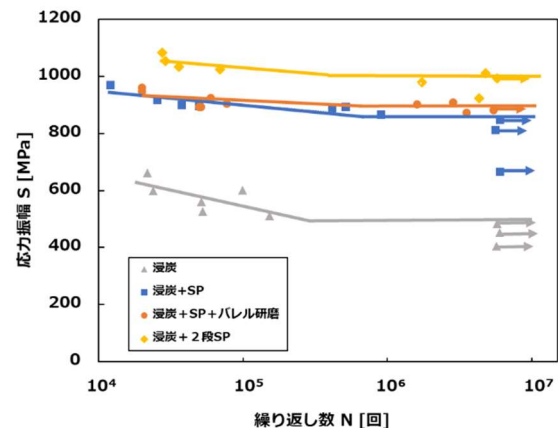


図4 疲労試験結果

5. 結言

浸炭材について、ショットピーニング、バレル研磨を用いて残留応力及び表面粗さの各因子の疲労強度への影響を調査し、以下の結論を得た。

- (1) ショットピーニング及びバレル研磨により疲労強度は大幅に向上した。とくに2 段ショット材の疲労耐久限は浸炭材に比べて100%向上した。
- (2) 実用的な処理の条件範囲において、疲労強度向上に与える影響は表面研磨処理による面粗度の向上よりもショットピーニングによる圧縮残留応力付与の効果の方が大きい。
- (3) バレル研磨による鏡面仕上げ ($Ra < 0.1$) の条件を確立できた。

6. 今後の進め方

- (1) 2 段 SP+バレル研磨材の疲労強度評価
- (2) 高圧縮残留応力付与による面粗度劣化を抑制する手法の検討
- (3) 圧縮残留応力付与の限界とその場合の疲労強度明確化

文献

- 1) 石橋正：金属の疲労と破壊の防止、養賢堂、(1954)
- 2) 西田新一：溶接構造物の疲労破壊と疲労強度因子 (1)、溶接学会誌、Vol. 62、No. 8 (1993)、pp595—598。

反応性 RF スパッタリング法を用いた 基板近傍の磁場印加による AlN 結晶成長*

Study of AlN crystals grown by reactive RF sputtering with applying magnetic field near substrate

駒 知明 †

Tomoaki Koma

1. はじめに

窒化物半導体である AlN は、現代のオプトエレクトロニクスやマイクロエレクトロニクスへの利用においてバンドギャップの広さや熱伝導率という明確な利点のため、次世代パワー半導体として注目を集めている。AlN 成膜の先行研究では、MOCVD 法や HVPE 法が存在するが、一般的に高い成長温度(750~2000℃)、高い成長圧力(1~6GPa)が必要となる。素早く AlN 膜を成長させることができるが、成膜過程において有毒廃棄物の発生や高性能デバイス製造のために内在歪みの低減や転位密度の削減が必要である。本研究では、低温(100℃以下)低圧(10Pa 以下)下で高品質な薄膜を成膜可能な反応性 RF スパッタリング法に着目した。反応性 RF スパッタリング法による AlN 結晶成長の先行研究では、スパッタ条件(スパッタ圧力、スパッタ電力、スパッタ時間、窒素流量比)を変化させることで高品質な AlN 結晶成長を試みていたが、未だに最適なスパッタ条件は明らかになっていない。本研究では、新たなアプローチとして基板近傍に永久磁石を配置することで基板表面付近に磁場を発生させることで AlN 膜の結晶性および成膜速度の改善を狙った。

本研究の目的は、基板近傍への磁場印加を用いた反応性 RF スパッタリング法による新たな AlN 結晶成長法の提案である。具体的には、1)磁場印加方法の変化による AlN 膜の結晶性および成膜速度、2) スパッタ時間変化と磁場印加方法の変化による AlN 結晶成長の依存性、3)反応性 RF スパッタリング法における磁場印加の優位性を調査した。反応性 RF スパッタリング法による AlN 結晶成長における基板近傍への磁場印加の報告は、現在まで報告されていない。

2. 実験方法

反応性 RF スパッタ装置を用いて、Al ターゲットを使用し、基板近傍へ永久磁石(Sm-Co 磁石)を配置し磁場を発生させ、Ar-N₂ 雰囲気中で Al₂O₃ 基板上へ AlN を成膜した。表 1 より、磁場印加の方法はそれぞれ a)磁場無、b)多磁場(磁石 4 個、磁石 16 個)、c)円型磁場(N 側、S 側)、d)穴あき磁場(N 側、S 側)、e)横磁場とした。スパッタ条件は、スパッタ圧力 2Pa、スパッタ電力 200W、窒素流量比 70vol%、

基板温度 100℃以下を一定の条件とし、スパッタ時間 30~60min、磁場印加条件を変化させた。磁場印加の優位性を明らかにするため、磁場無を用いてスパッタした試料と磁場印加を用いてスパッタした試料と比較した。磁場無は、基板裏面に永久磁石を配置した際に発生するターゲット-基板間の距離を合わせるために BN 盤を用いて高さを調整した。成膜した試料は XRD、SPM、SEM で評価した。

表 1. 永久磁石の配置による磁場の印加方法

名称	試料外観	名称	試料外観
a)磁場無		c)円型磁場(N 側, S 側)	
b)多磁場一磁石4個		d)穴あき磁場(N 側, S 側)	
b)多磁場一磁石16個		e)横磁場	

3. 実験結果

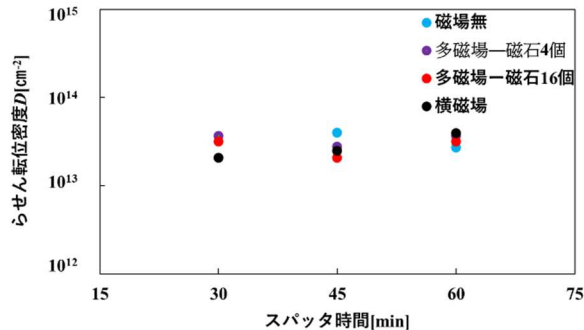
図 1 に磁場無、多磁場(磁石 4 個、磁石 16 個)、横磁場を印加条件とした場合の AlN 膜の結晶性について示す。ここでは、(a)らせん転位密度、(b)X 線回折強度比 α である。また、磁場無のスパッタ時間 30min では AlN

(0002)の回折ピークが得られなかったため、らせん転位密度は記載なし、X 線回折強度比 α は 0 とした。図 1(a)より、多磁場と横磁場を印加した場合、スパッタ時間に関わらず、らせん転位密度に大きな変化は見られなかった。スパッタ時間 45min と 60min において、磁場無のらせん転位密度と比較しても差異が見られないため、多磁場と横磁場を印加した場合において、AlN 膜の結晶性への依存性は無いと考察した。(b)より、磁場印加の有無にかかわらず、スパッタ時間の変化とともに X 線回折強度比 α が増大した。 α の増大はエピタキシャル成長の傾向が強まることを示す。特に、多磁場一磁石 4 個を印加した場合、スパッタ

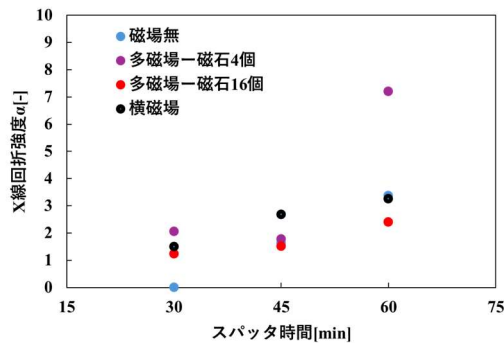
* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

時間 60min において、X 線回折強度比 α は増大し、エピタキシャル成長の傾向が非常に高まった。反応性 RF スパッタリングにおける AlN 結晶成長は、磁場印加の有無にかかわらず、スパッタ時間を変化させることでエピタキシャル成長の傾向を高められることが分かった。



(a) らせん転位密度

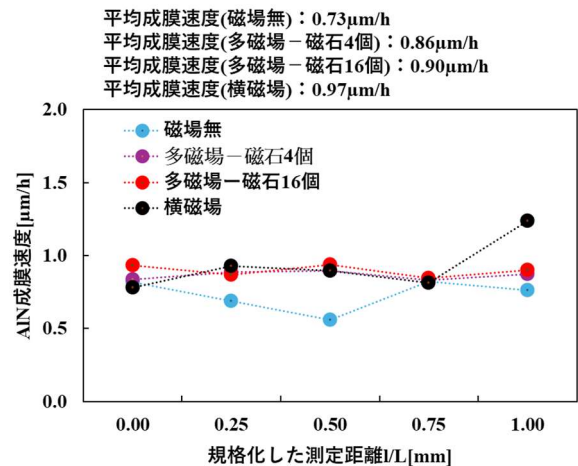


(b) X 線回折強度比 α

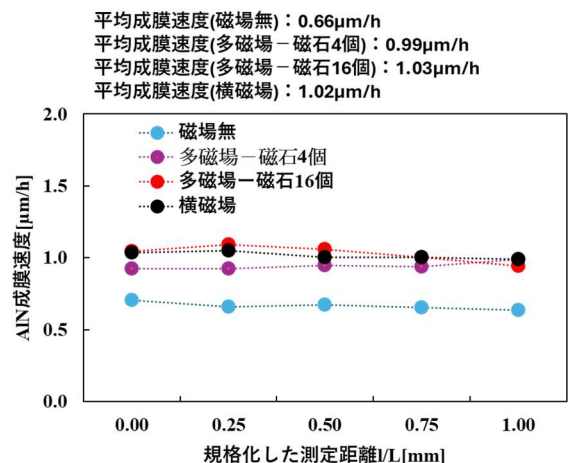
図 1. 磁場印加による AlN 膜の結晶性

図 2 に磁場無、多磁場（磁石 4 個、磁石 16 個）、横磁場を印加条件とした場合の AlN 成膜速度について示す。ここでは、(a)スパッタ時間 45min、(b)スパッタ時間 60min である。(a)より、スパッタ時間 45min で磁場印加した場合、磁場無と比較し平均成膜速度が上昇した。磁場無より、多磁場-磁石 4 個は 1.19 倍、多磁場-磁石 16 個は 1.23 倍、横磁場は 1.33 倍だった。AlN 膜の基板に対する均一性は、多磁場を印加した場合で得られた。横磁場と磁場無は、一部の測定距離で成膜に偏りが存在し、均一性が損失していた。(b)より、スパッタ時間 60min で磁場印加した場合、磁場無と比較して成膜速度を大幅に上昇させられた。磁場無より、多磁場-磁石 4 個は 1.50 倍、多磁場-磁石 16 個は 1.56 倍、横磁場は 1.55 倍であった。AlN 膜の均一性は、磁場印加の有無にかかわらず基板に対して均一に成膜されることが分かった。また、スパッタ時間が 45~60min へ変化した場合、磁場無は AlN 成膜速度が低下しているが、磁場印加した試料において成膜速度は低下することなく上昇する傾向が見られた。上述した内容より、多磁場と横磁場を印加した場合の反応性 RF スパッタリング法への効果は、AlN 膜の結晶性を損失することなく AlN 膜の成膜

速度を上昇させる効果と推察した。また、横磁場の磁場印加の効果は、多磁場-磁石 16 個を印加した場合と同等であると考察した。



(a) スパッタ時間 45min



(b) スパッタ時間 60min

図 2. 磁場印加による AlN 成膜速度

4. まとめ

反応性 RF スパッタリング法を用いた基板近傍の磁場印加による AlN 結晶成長は、多磁場および横磁場を印加した場合において、AlN 膜の結晶性を損失することなく、AlN 成膜速度を上昇させることができた。磁場印加により、AlN 膜の均一性が高まることや、AlN 成膜速度が上昇する（スパッタ時間 45min では約 1.2 倍、スパッタ時間 60min では約 1.5 倍）ことから、新たな反応性 RF スパッタリング法において基板近傍への磁場印加の有効性が明らかとなった。

参考文献

- 1) R. Togashi, T. Nagashima, M. Harada, H. Murakami, Y. Kumagai, H. Yanagi, and A. Koukitu, J. Cryst. Growth 360 (2012) 197.

反応性 RF スパッタリング法を用いた

Si 基板上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 単相結晶成長*The growth of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ single phase crystal on Si substrates by reactive RF sputtering

永田 隼也 †

Toshiya Nagata

1. はじめに

窒化物半導体 GaN, InN, AlN は次世代の光エレクトロニクス, パワーデバイスへの応用が期待されている. 特に, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶は近赤外から深紫外までの広いバンドギャップを持ち, 次世代太陽電池の材料として期待されている. しかし, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を成長させる上での問題点として InN と AlN の成長温度, 結合エネルギーの差異による非混和ギャップにより相分離が発生すること, 格子不整合により結晶性が低下することである. 本研究では非平衡状態で低温低圧下での成膜が可能な反応性 RF スパッタリング法に注目した.

本研究の目的は, In-Al 合金ターゲットを用いて反応性 RF スパッタリング法で Si(100) 基板, Si(111) 基板上に $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶の単相化と単結晶化の条件を調査した. 具体的には, 1) スパッタ時間変化 (30~180min), 2) 窒素流量比変化 (30vol%~70vol%), 3) 成長圧力変化 (1~6Pa), 4) 基板依存性 (Si(100), Si(111)) が $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶の単相化に及ぼす影響を調べた.

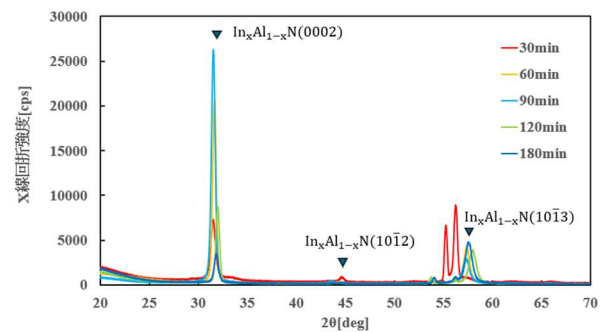
2. 実験方法

反応性 RF スパッタ装置を用いて, In:Al=80:20[mol%] の合金ターゲットを使用し, $\text{N}_2\text{-Ar}$ 雰囲気中で Si(100), Si(111) 基板上に $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を成膜した. 成長圧力 1~6Pa, スパッタ時間 30~180min, 窒素流量比 30~70vol%, スパッタ電力 20W とした. 作成した試料は XRD, SEM で評価した.

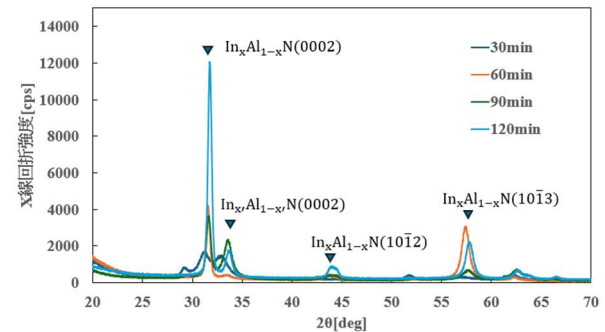
3. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶とスパッタ時間の依存性

図 1 に成長圧力 1Pa, 窒素流量比 50vol%, スパッタ時間を 30~180min と変化した場合の XRD 測定結果を示す. (a) より Si(100) では $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の回折ピークが 90min まで鋭くなり, 90min 以降強度が小さくなった. いずれのスパッタ時間でも $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の回折ピークは検出されず, 二相分離は発生しなかった. また, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(10\bar{1}3)$ の回折ピークはスパッタ時間の増加とともに強度が大きくなった. スパッタ時間 90min で最も単相化が促進された. (b) より Si(111) ではスパッタ時間増加とともに $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の回折強度が大きくなった. スパッタ時間 30min, 90min, 120min で $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の回折ピークが検出され, 60min では検出されなかった. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の回折ピークは二相分離が発生した

め検出されたと考えられる. スパッタ時間の増加とともに $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(10\bar{1}2)$ の回折強度が大きくなり, 120min ではブロード状の回折ピークが検出された. よって, スパッタ時間 60min で単相化が促進された.



(a) Si(100), スパッタ時間 30~180min



(b) Si(111), スパッタ時間 30~120min

図 1 スパッタ時間変化させた XRD 測定結果

図 2 に成長圧力 1~2Pa, スパッタ時間変化と X 線回折強度 α の関係を示す. ここで, X 線回折強度比 α は $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ を $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ で規格化したものである ($\alpha = \Delta\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N} / \Delta\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$). 成長圧力 2Pa, Si(100) 基板の場合では, スパッタ時間の増加とともに X 線回折強度 α は小さくなった. Si(111) の場合は 1Pa, 2Pa 共にスパッタ時間の増加とともに X 線回折強度 α は大きくなった. 以上のことから, スパッタ時間の増加とともに Si(111) の

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

優位性が示された。

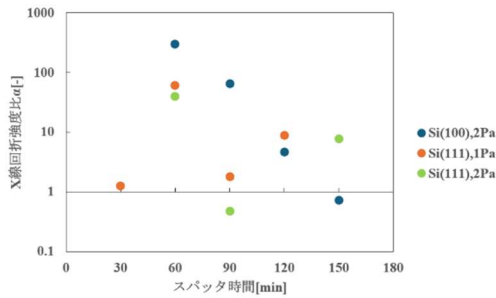
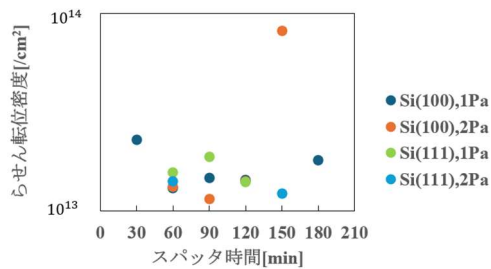
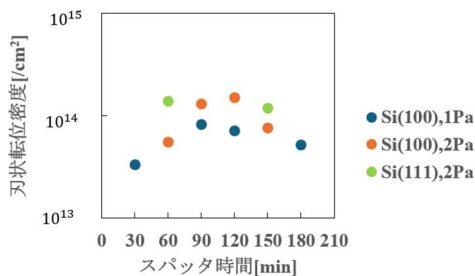


図2 スパッタ時間変化と X 線回折強度の関係

図3にスパッタ時間変化とらせん転位密度および刃状転位密度の関係を示す。(a)より, Si(100), 成長圧力 1Pa の場合, スパッタ時間が変化してもらせん転位密度はあまり変わらなかった。成長圧力 2Pa では 60~120min であまり変化しなかったが 150min で多くなった。一方, Si(111)では 1Pa, 2Pa 共にスパッタ時間の増加とともにらせん転位密度が減少した。よって, Si(111)にスパッタ時間の増加とともに優位性が大きくなる。(b)より, スパッタ時間が変化しても Si(100), Si(111)ともに刃状転位密度は $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 程度であり, 基板の差異はあまりないと言える。よって, 刃状転位密度は基板の依存性がみられないと考えられる。



(a) スパッタ時間とらせん転位密度の関係



(b) スパッタ時間と刃状転位密度の関係

図 スパッタ時間と転位密度の関係

4. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長と窒素流量比の依存性

図3に Si(100)と Si(111)基板上に窒素流量比 30~70vol% と変化させて混晶成長を行った場合の X 線回折強度比 α を示す。Si(100)の場合, 窒素流量比の増加とともに α は大きくなり, 特に 50vol% で X 線回折強度比 α が最も大きく, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ の単相化が促進された。Si(111)の場合, 窒素流量比の増加とともに X 線回折強度比 α が大きくなった。Si(100)と Si(111)共に窒素流量比の増加とともに X 線

回折強度比 α が大きくなった原因として, 窒素流量比が増加するとチャンバー内の Ar 原子が減少しターゲットから放出される In, Al 原子が減少する。その結果, In, Al 原子が基板上で整列するためだと考えられる。Si(100)と Si(111)の場合を比較すると, Si(111)の方が X 線回折強度比 α が大きく, Si(111)の優位性が示された。

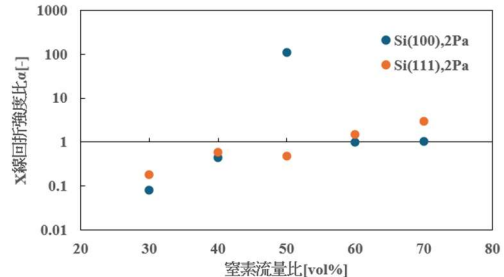


図3 窒素流量比変化と X 線回折強度比の関係

図4に窒素流量比変化と成長速度の関係を示す。Si(100)と Si(111)共に窒素流量比の増加とともに成長速度は小さくなった。窒素流量比の増加とともに成長速度は小さくなった原因として, 窒素流量比が増加するとチャンバー内の Ar 原子が減少し, ターゲットから放出される In, Al 原子が減少するためだと考えられる。Si(100)と Si(111)を比較すると, Si(111)の方が成長速度が大きいことがわかり, Si(111)の優位性が示された。

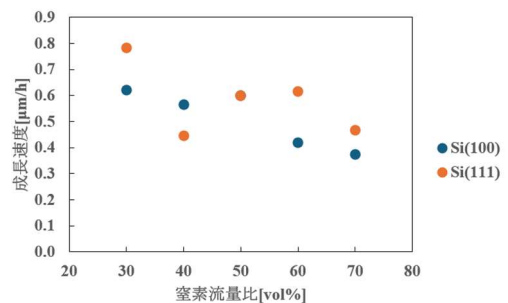


図4 窒素流量比変化と成長速度の関係

5. まとめ

スパッタ時間変化において, Si(100)ではスパッタ時間の増加とともに $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ 配向性が弱まり 1Pa, 90min で単相化が最も促進された。Si(111)ではスパッタ時間の増加とともに $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ 配向性が強まった。X 線回折強度比とらせん転位密度の結果からスパッタ時間の増加とともに Si(111)に優位性があると考えられる。窒素流量比変化では窒素流量比の増加とともに $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ 配向性が強まり, 結晶性と成長速度の結果から Si(111)基板を用いた $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 成長が優位であることがわかった。

参考文献

- [1] I.S.Ezubchenko et. al. : High-quality AlN Layers Grown on Si(111) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Crystallography Reports, 2020, vol.65, No.1, pp.122-125

窒素プラズマを用いたIII-V族窒化物半導体の結晶成長に関する研究 *

Study of III-V nitride semiconductors Grown by using Nitrogen Plasma Process

山口 幸至 †

Koji Yamaguchi

1. はじめに

III-V窒化物半導体はオプトエレクトロニクス分野で期待されている。InNは半導体主要材料であるSiに比べ電子移動度が高く、バンドギャップが0.7eVと半導体材料の中でも狭いため、多接合型太陽電池セルの赤色から近赤外光を吸収するボトムセルの材料として期待される。InNの育成上の問題点として、高い反応温度でも製造できるが、熱的に不安定なInNは低い反応温度(真空中で概ね600℃)を必要とするため、高温での成膜は困難であり、低温での成膜が必要である。加えて、格子整合する基板材料が存在しないため、ヘテロエピタキシャル成長によってInN結晶成長を行う必要があり、格子不整合による欠陥が生じやすい。

本研究では新しいInN成膜技術として、酸化インジウム(In₂O₃)にマイクロ波を用いた窒素プラズマを照射することでIn₂O₃の酸素を窒素に置換し、InN(転換層)を低温低圧で形成する手法を提案する。先行研究¹⁾において、サファイア(Al₂O₃)基板に窒素プラズマを照射することで0001配向のAlN転換層(単結晶)の育成報告はあるが、In₂O₃基板からInN転換層が形成された報告例は現在までにない。

また、AlNの生成には一般に約1000℃~2000℃の高い成長温度が必要とされる。そのため冷却器等の安全装置の導入や大型化が必要となり製造コストが高くなる。加えて高温高圧化の条件では成膜段階で構造的な欠陥が生じやすい。この問題に対する解決策は、窒素プラズマを用いることで、成長温度を低く抑えることができる。

本研究の目的は、窒素プラズマを照射することでIn₂O₃基板からInN転換層を形成することで、InN基板の育成技術を構築する。加えて、AlN/n-Si100基板作成の初期過程における条件を調査する。

2. 実験方法

InN転換層形成において、プラズマCVD装置を用いて窒素プラズマを石英ガラス基板の上に堆積したIn₂O₃/SiO₂基板に照射させた。反応容器内圧力600~1000Pa、窒素流入量100ccm、窒素プラズマ照射時間3min、5min、10min、電力45Wの条件で堆積させた。ここで、導波管に放出されるマイクロ波の中心の位置を0mmと定義し、基準0mmの条件で基板を配置した。作成した試料はXRD、SPMを用いて評価した。

またAlN形成では、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて、n-Si100基板の上にチャンバー内圧力4Pa、電力200W、Arガス4sccmの条件でAl/n-Si100基板を用意する。プラズマCVD装置を用いて窒素プラズマをAl/n-Si100基板の上に照射させた。反応容器内圧力500Pa、窒素流入量100ccm、窒素プラズマ照射時間1min、5min、10min、30min、電力45W、基板高さ0mmの条件で堆積させた。

5. InN転換層形成の初期過程の各条件の依存性

窒素流入量100ccm、反応容器内圧力600Pa、700Pa、800Pa、900Pa、1000Pa、基準0mmの条件で基板を配置し、窒素プラズマ照射時間3min、5min、10minと順次変化させ試料を作成した。図1に各窒素プラズマ照射時間のXRD測定結果を示す。(a)In₂O₃基板、(b)3min、(c)5min、(d)10minを示す。(a)のIn₂O₃基板ではIn₂O₃222が見られ、試料(b)、(c)、(d)の各窒素プラズマ照射時間の測定結果は、31℃付近にInN0002が見られた。(b)は窒素プラズマ照射時間3minの時点でInN0002のピークを確認できることから、3minにおいて酸素と窒素の置換反応が起こると考えた。(c)は反応容器内圧力1000Paの試料がInN0002のピークが一番強まることが分かった、(d)は反応容器内圧力800Paの試料がInN0002のピークが一番強まることが分かった。以上の結果から、反応容器内圧力の増加に伴いInN0002配向性が強まった。加えて、窒素プラズマ照射時間の増加に伴いIn₂O₃222からInN0002の共存状態を経てInN0002へと移行する過程を確認できた。

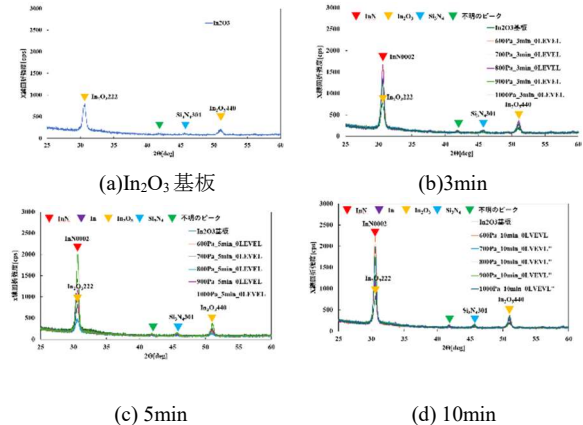


図1 各窒素プラズマ照射時間のXRD測定結果

* 2024年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

XRD 測定における回折ピーク In_2O_3 440 の強度で InN0002 の強度を規格化し、回折強度比 $\beta = \frac{\text{InN0002}}{\text{In}_2\text{O}_3 440}$ と定義した。X 線回折強度比 β が大きくなるほど InN0002 配向性が強まる傾向がある。X 線回折強度比 β と窒素プラズマ照射時間の関係を図 2 に示す。初期過程時間(3~10min)において 600Pa 時で X 線回折強度比 β が 1 を超えることから窒素プラズマ照射時間 3min の時点で InN0002 配向が強まることを確認できた。窒素プラズマ照射時間の増加とともに強度比 β に増加傾向が分かった。しかし、各窒素プラズマ照射時間における各反応容器内圧力と X 線回折強度比 β の関係において反応容器内圧力の増加に伴い X 線回折強度比 β の依存性はみられなかった。以上の結果から初期過程時間において強度比 β は 1 を超え、窒素プラズマ照射時間 3min の時点から InN0002 配向が強まることが分かった。また、X 線回折強度比 β は反応容器内圧力の依存性が見られなかった。

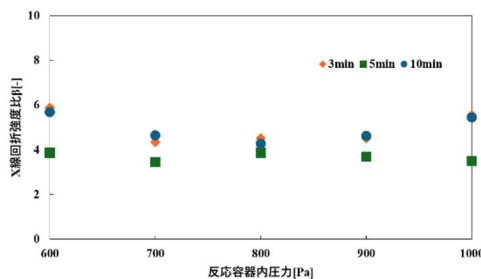


図 2 X 線回折強度比 β と窒素プラズマ照射時間の関係

6. AIN 層形成と初期過程

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、n-Si100 基板上にチャンパー内圧力 4Pa、電力 200W、Ar ガス 4sccm の条件で Al/n-Si100 基板を用意する。プラズマ CVD 装置を用いて窒素プラズマを Al/n-Si100 基板上に照射させた。反応容器内圧力 500Pa、窒素流入量 100ccm、窒素プラズマ照射時間 1min, 5min, 10min, 30min, 電力 45W、基板高さ 0mm の条件で試料を作成した。図 3 に各窒素プラズマ照射時間の XRD 測定結果を示す。窒素プラズマ照射時間 1min では AIN の面方位が見られず、5min~30min では AIN の面方位が検出された。また、窒素プラズマ照射時間の増加に伴い AIN0002 配向が高まることが分かった。以上の結果から、窒素プラズマ照射時間 5min 以上で Al/n-Si100 基板上に AIN が形成され、窒素プラズマ照射時間の増加に伴い AIN0002 配向が高まることから依存性があることが分かった。

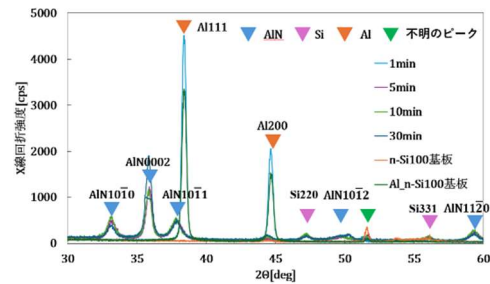


図 3 各窒素プラズマ照射時間の XRD 測定結果

XRD 測定における回折ピーク AIN1010 の強度で AIN0002 の強度を規格化し、回折強度比 $\gamma = \frac{\text{AIN0002}}{\text{AIN1010}}$ と定義した。X 線回折強度比 γ が大きくなるほど AIN0002 配向性が強まる傾向がある。図 4 に X 線回折強度比 γ と窒素プラズマ照射時間の関係を示す。各窒素プラズマ照射時間において X 線回折強度比 γ が 1 を超えることから窒素プラズマ照射時間 5min 以上で AIN1010 よりも AIN0002 配向が強まることが分かった。また、窒素プラズマ照射時間の増加に伴いさらに AIN0002 配向が強まる傾向が見られた。以上の結果から、窒素プラズマ照射時間は X 線回折強度比 γ に対して依存性があることが分かった。

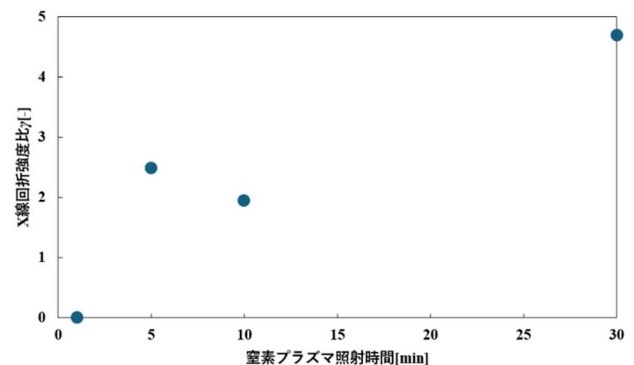


図 4 X 線回折強度比 γ と窒素プラズマ照射時間の関係

7. まとめ

InN 転換層形成の初期過程において、窒素プラズマ照射時間の増加に伴い In_2O_3 222 から InN0002 の共存状態を経て、窒素プラズマ照射時間 5min 以上で InN0002 へと移行することが分かった。

また、AIN 層形成において窒素プラズマ照射時間 5min 以上で Al/n-Si100 基板上に AIN が形成され、窒素プラズマ照射時間の増加に伴い AIN0002 の配向性が強まり、窒素プラズマ照射時間は X 線回折強度比 γ に対して依存性があることが分かった。

参考文献:1) Umar Bashir, Zainuriah Hassan, Naser Alrawi, J.Electronic Materials 47(8), (2018),

四塩化けい素処理による異なる骨格組成のフォージャサイトの調製と水吸着挙動*

Preparation and water adsorption behavior of faujasite with different framework compositions by treatment with silicon tetrachloride

青野 俊†

Shun AONO

1 背景と目的

ゼオライトは、触媒、イオン交換、脱水、気体分離など様々な用途で用いられる材料である。これらの用途で扱う分子の極性/非極性によって、親水性や疎水性のゼオライトが使い分けられている。しかし、親・疎水性の目安はなく、経験的に選択されているのが現状である。そのため、ゼオライトの親・疎水性を調べるために、種々の構造で異なる組成やカチオン種の水吸着量、吸着選択性、吸着熱などが研究されている^{1,2)}。しかし、我々の知る限りゼオライトの表面局所構造と親・疎水性の関連性についての研究例はない。本研究室の堀尾³⁾は、異なる Si/Al 比の EMT の浸漬熱測定から、Si/Al 比が 10 より大きくなると浸漬熱が低下して、疎水性に近づくことを明らかにしている。この起源解明のため、本研究室の森⁴⁾は、種々の Si/Al 比の ZSM-5 の表面局所構造の解析と極性/非極性分子の吸脱着測定を行った。そして、Si(2Al)サイトを持つ ZSM-5 について不可逆吸着が起こることを明らかにし、Si(2Al)の Al の近接したサイトがゼオライト細孔表面の親水性に寄与すると推測している。本研究では、四塩化けい素処理により異なる骨格組成の FAU を調製し、²⁹Si MAS NMR 測定による表面局所構造の解析、水吸着測定による水吸着挙動の評価および相互作用解析を行う。そして、親・疎水性の性質が、Si/Al 比と関連しているのか、表面局所構造に由来するのかを明らかにすることを目的とする。

2 実験方法

SiCl₄ 処理での反応促進のため、NaY を Li イオン交換した。続いて、異なる Si/Al 比の FAU 試料の調製のため、種々の SiCl₄ 流通条件で SiCl₄ 処理を行った。次に、Na⁺での再イオン交換の後、²⁷Al MAS NMR 測定により骨格外 Al の有無を確認した。骨格外 Al の存在が確認された試料についてアルカリ洗浄を行い、骨格外 Al を低減させた。一連の処理後、²⁹Si MAS NMR 測定により骨格の Si/Al 比と Si(nAl)サイト数を決定し、窒素吸着測定(77 K)により比表面積、細孔容積を評価した。各種キャラクタリゼーションの結果、水吸着に適した試料について、水吸着測定(303 K)による水吸着挙動評価および相互作用解析を行った。

3 結果と考察

3-1 異なる骨格組成のフォージャサイトの調製と評価

親試料の NaY を Li イオン交換し、異なる条件で SiCl₄ 処理し、続く一連の処理を行った試料の中で、次節の水吸着測定に適していると判断した試料の結果を以下に述べる。NaY とこれらの試料の格子定数と Si/Al 比を表 1 に示

す。いずれの試料も SiCl₄ 処理によって格子が小さくなっていることがわかる。骨格中の Si-O 結合と Al-O 結合の結合距離は、それぞれ 0.1510 nm と 0.1852 nm であり、格子定数が小さくなったのは、Si で Al が置換されたことを示唆している。以降で示す試料名で FAU0#までが SiCl₄ 処理を行ったロットを表し、ロット名以降の記号が変化しているのは、種々の後処理をしたことを示す。SiCl₄ 処理では、置換された Al が、骨格外 Al として残留することがあり、²⁷Al MAS NMR でその存在を確認した。FAU01C03-5 では、骨格外 Al は存在せず、FAU02C05-3 と FAU06B02 では、Al(oct)が検出され、骨格外 Al が存在していた。骨格外 Al が確認された両試料について、アルカリ洗浄を行った結果、FAU02C05-3(NaOH 10mM)では骨格外 Al が除去され、FAU06B02(NaHCO₃ 5mM-5)では水吸着に影響がないと考えられる程度に骨格外 Al が減少したことを確認した。これらの試料の Si/Al 比と局所構造を定量するため、²⁹Si MAS NMR 測定を行ったところ、表 1 に示す Si/Al 比となった。一連の処理後の試料が、吸着に適していることを確認するため、77 K での窒素吸着測定を行った。いずれの試料においても、IUPAC 分類の I-b 型の吸着等温線を示し、プラトー領域の傾きは NaY と同等であることから、二次細孔の形成や骨格外 Al による影響はないことを確認した。また、SiCl₄ 処理後の比表面積と細孔容積が親試料よりも小さくなったが、これは格子が小さくなったことに由来していると考えられる。

表 1 水吸着測定試料の格子定数と Si/Al 比

試料名	格子定数 a / nm	Si/Al
NaY	2.467	2.72
FAU02C05-3 (NaOH 10mM)	2.443	6.23
FAU01C03-5	2.429	22.1
FAU06B02(NaHCO ₃ 5mM-5)	2.428	31.1

3-2 水吸着測定結果

NaY_2.72、FAU02C05-3(NaOH 10mM)_6.39、FAU01C03-5_22.1、FAU06B02(NaHCO₃ 5mM-5)_31.1 の 303 K における水吸着等温線を図 1 に示す。各試料の水吸着等温線の低圧部を見ると、低 Si/Al 比の NaY_2.72 と FAU02C05-3(NaOH 10mM)_6.39 では、ミクロポアフィリングのような吸着量の急激な立ち上がりが見られ、細孔表面と水分子が強く相互作用していることがわかり、親水的な吸着挙動となっている。一方、高 Si/Al 比の FAU01C03-5_22.1 と FAU06B02 (NaHCO₃ 5mM-5)_31.1 では、ミクロポアフィリングはなく、吸着量の増加が緩やかであり細孔表面と水分子の相互作用が弱く、疎水的な吸着挙動となっている。次

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

に、中相対圧領域では、低 Si/Al 比においては、細孔がほぼ水分子により充填されているが、高 Si/Al 比では十分な細孔空間が残されているに関わらず、細孔充填の進行が緩やかであることがわかる。細孔充填の過程では、表面に吸着した水分子に、2 層目以上の水分子が吸着するため、表面からの相互作用だけでなく水分子間同士とも相互作用する。そのため、中相対圧領域における相互作用も親・疎水性に大きく影響していると考えられる。

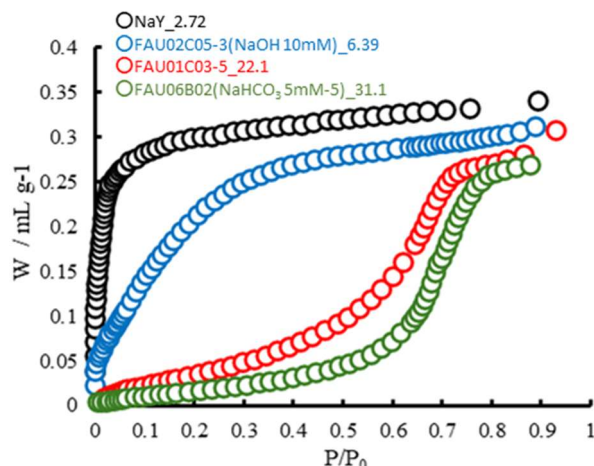


図 1 NaY_2.72、FAU02C05-3(NaOH 10mM)_6.39、FAU01C03-5_22.1、FAU06B02(NaHCO₃ 5mM-5)_31.1 の 303 K における水吸着等温線

3-3 BET プロット、DR プロットによる相互作用評価

図 1 の吸着等温線の吸着初期において BET プロットを行い、吸着質と細孔表面との相互作用を反映する吸着定数 C を算出した。また、中相対圧部の DR プロットから吸着層と吸着質の相互作用を反映する β^2/K を算出した。図 2 に吸着定数 C (a)と β^2/K (b)の単位胞あたりの Al 数との関係を示す。図 2 をみると、吸着定数 C と β^2/K 値はいずれも低 Si/Al 比試料では相互作用が強く、高 Si/Al 試料では相互作用が弱くなっていることがわかる。この相互作用の変化は、低 Si/Al 比と高 Si/Al 比では傾向が異なっており、骨格 Al 数だけでなく、表面局所構造による相互作用変化を受けている可能性が考えられる。

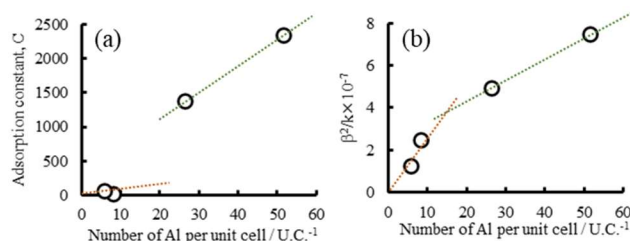


図 2 吸着定数 C (a)、 β^2/K (b)と単位胞あたりの Al 数の関係

図 3 に単位胞あたりの Al 数および Si(2Al)サイト数に対する吸着定数 C (a)、 β^2/K (b)の関係を示す。図 3 を見ると Al 数に対する吸着定数 C と β^2/K の変化は Si(2Al)サイト数に対する変化と対応しており、相関性が高いことが分かる。これらの結果から、Si(2Al)サイト数が少ないと表面との相互作用が非常に弱く、吸着層と吸着質分子間の相互作用も

弱いことがわかった。

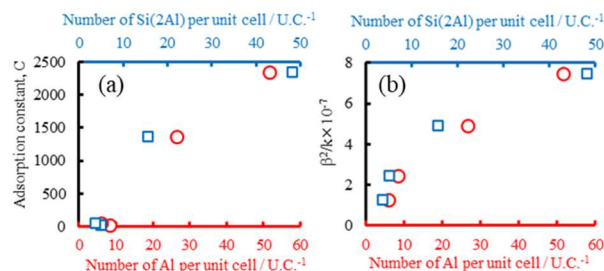


図 3 吸着定数 C (a)と β^2/K (b)の単位胞あたりの Al 数と Si(2Al)数に対する関係

以上のことを踏まえ、Si(2Al)数が多い試料で吸着定数 C が大きくなるのは、Si(2Al)サイトで隣接する Na⁺の水和層が重なり、水和層内の水分子同士の水素結合による相互作用が加わるためと考えられる。また、Si(2Al)数が多いと、Si(2Al)サイト同士が近接しているため、それぞれで成長した水和層同士が重なることで擬液体状態になり、凝縮による相互作用が加わることで、吸着層と水分子の相互作用を表す β^2/K が大きくなったと考えられる。一方、Si(2Al)数が少ない場合、Na⁺の水和層の重なりによる相互作用が起こっても、絶対数が少ないために寄与が小さく、そのため吸着定数 C が小さくなったと考えられる。さらに Si(2Al)サイト数が少ないと Si(1Al)サイト数も少ないことを意味しており、この場合、それぞれのサイトは、骨格内で独立して存在している。そのため、それぞれのサイトで成長した水和層は、互いに相互作用することができず、水和層と水分子の相互作用が小さくなったと考えられる。

4. まとめ

SiCl₄ 処理により種々の Si/Al 比の FAU を調製し、水吸着から相互作用と表面局所構造の関連性について検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- (1) 低 Si/Al 比の場合、Si(2Al)サイト内の Na⁺の水和層の相互作用が全体に与える寄与が大きく、表面との相互作用が強くなった。また、隣接する Si(2Al)サイトで成長した水和層が凝縮することで、擬液体状態となり、吸着層と水分子間の相互作用が強いことがわかった。
- (2) 高 Si/Al 比の場合、Si(2Al)数が少ないために、Si(2Al)サイト内の Na⁺の水和層の相互作用による寄与が小さく、表面との相互作用が弱い。また、Na⁺をとまなうサイトが独立して存在しているために、成長した水和層同士の相互作用が起こらないため、吸着層と水分子の相互作用が弱くなることがわかった。
- (3) 以上のことから、Si/Al 比は、親・疎水性の性質を大まかに表すことができるが、親・疎水性の起源としては、Si(2Al)サイトが関与している可能性が高いことが明らかとなった。

参考文献

- 1) T. Yamamoto *et al.*, *Chem. Eng.*, 443-448, (2012).
- 2) M. Tatlier *et al.*, *Thermochim. Acta.*, 1-8, (2022).
- 3) 堀尾朱見 1998 年度静岡理科大学卒業論文.
- 4) 森達城 2010 年度静岡理科大学修士論文.

PFAS の超音波分解による油相中キャビティ界面領域の解明*

Sonochemical degradation of PFAS to clarify cavity Interfacial region in oil phase

疋田 和也 †

Kazuya HIKIDA

1. はじめに

超音波によって誘起される局所的な高温高压の化学反応場である超音波キャビティは、水相中に比べて油相中により活性となることが、我々のこれまでの研究で明らかとなっている¹⁾。水相系におけるイオン性界面活性剤は、その両親媒性から、熱力学的に安定化するためにキャビティの気液界面領域に吸着しやすく、また、揮発性が極めて低いため、キャビティ内へ揮発しにくいという性質がある。そのため、超音波分解はキャビティの界面領域で起こり、その分解挙動から水相系のキャビティ気液界面領域についての情報を得ることができる²⁾。一方で、油相中では、気液界面吸着によるエネルギーの利得がないため、一般的なイオン性界面活性剤は気油界面に吸着濃縮しにくい。これに対して、フッ化炭素を疎水基とするペルフルオロアルキル化合物(PFAS)は、ペルフルオロアルキル基の撥油性から、油相中においても気液(油)界面に吸着する特性をもち、油相中のキャビティ界面領域の物理化学的性質についての解明が期待できる。本研究では、油相中の超音波化学反応場における PFAS の分解反応および、PFAS 存在下でのソノルミネッセンス(SL)強度について検討した。

2. 実験

照射対象の油相溶媒についてのキャビティ活性の予備的検討に基づき、油相溶媒として芳香族アルコールであるベンジルアルコールを用いて、溶媒にフッ素系界面活性剤 Perfluorodecanoic acid(PFDA)を溶解させ、20～2000 μM ($M=\text{mol/L}$)に調製し、照射ガラス容器にそれぞれ 60 mL 取った。アルゴン雰囲気下、20°Cの条件で、間接照射にて 200 kHz, 200 W で超音波を照射した。照射時間 0, 30, 60, 90, 120 min の間隔でそれぞれ 1 mL ずつ採取した試料について、GC-MS で定量し、濃度の経時変化から初期分解速度、反応速度定数 k_{measure} を算出した。また、界面活性剤存在下での超音波キャビティの状態を把握するため、同等の条件 (QUAVA mini ; 直接照射)で SL 強度についても検討した。分解生成物の影響を除くため、超音波照射直後の最大 SL 強度を光電子増倍管(230～700 nm)にて測定し、バルク溶液の濃度の影響について検討した。また、比較のため、PFDA と炭素鎖長が等しい炭化水素界面活性剤であるデカン酸の超音波分解および SL 測定についても検討した。

3. 結果と考察

PFDA の超音波分解の初期分解速度はバルク初期濃度の増大とともに分解速度の増加が見られるが、ある初期濃度付近で極大を迎えると、分解速度が減少に転じる傾向となった(図 1)。この極大を持つ傾向は、我々が行なってきた水相系における界面活性剤の超音波分解速度の傾向と一致した²⁾。水相系における分解速度の増加と極大値を迎えてから減少する要因として、我々はキャビティ界面領域における界面活性剤のミセル形成を提案している。そこで、ベンジルアルコール中の PFDA の臨界ミセル濃度(cmc)を見積もったところ 800 μM 付近となり、最大分解速度をむかえる初期濃度は cmc と一致した。このことから、油相系においてもミセル形成による分解効率の低下が考えられる。また、これまでの我々の研究から、水相系の超音波分

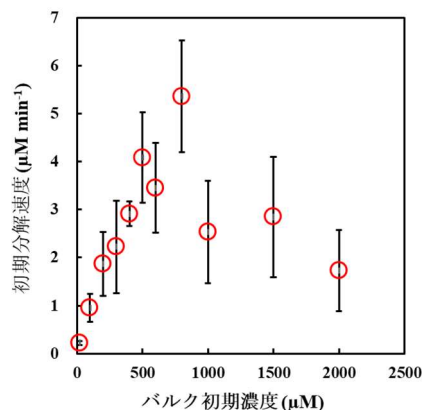
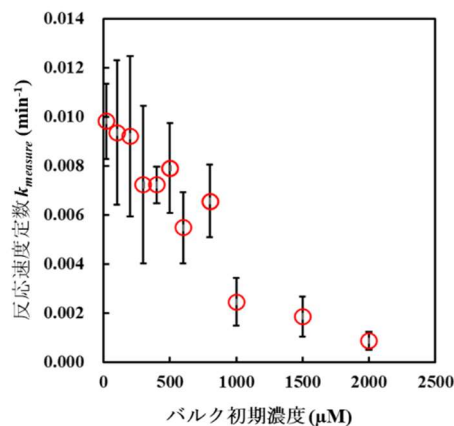


図 1. PFDA のバルク初期濃度と分解速度の関係

図 2. PFDA のバルク初期濃度と速度定数 k_{measure} の関係

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

解反応において、特に電荷を持たない非イオン、両性界面活性剤(分子内塩)は初期濃度が cmc に到達すると分解速度は減少に転じることを示した²⁾。今回の結果について、油相中において PFDA は非解離状態であることや、油相中のキャビティが表面電荷を持たない可能性を考えると、これまでに得られた知見と矛盾しない。次に、バルク初期濃度と分解効率の指標となる反応速度定数 k_{measure} との関係を図2に示す。本来、反応速度定数は、反応物の濃度には依存しないはずであるが、水相中イオン性界面活性剤の超音波分解反応の場合、キャビティに吸着した溶質同士の相互作用の影響によって、反応速度定数が低下していく結果が得られている³⁾。今回の油相系についても cmc より低い濃度において、バルク初期濃度の増大とともに反応速度定数の値が減少する傾向となったことから、ミセル形成だけでは、この現象の説明としては不十分である。 k_{measure} の減少には、界面活性剤分子の吸着によるキャビティ状態の変化や、吸着した界面活性剤分子間の相互作用が影響していると考えられる。そこで、キャビティの数やキャビティ平均温度の影響について検討するため、超音波キャビティの圧壊によって発生する励起発光である SL を測定した。SL 強度は分解生成物の影響により照射直後の強度が高く、照射時間が長くなるにつれて強度が減少していくことから、

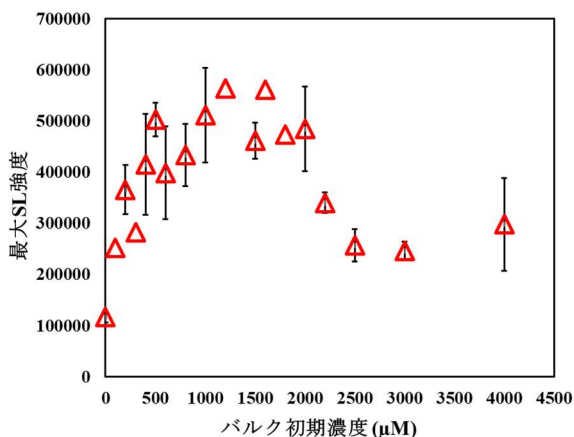


図3. PFDA のバルク初期濃度と最大 SL 強度の関係
 $\times 10^{-8}$

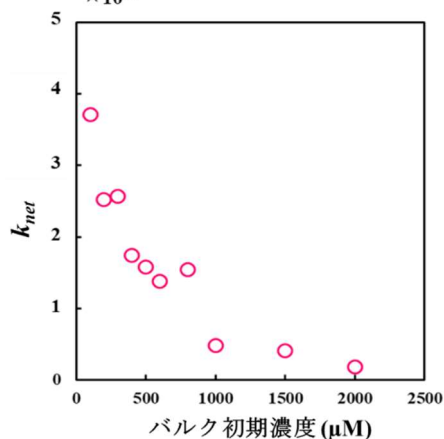


図4. PFDA のバルク初期濃度と k_{net} の関係

本研究では最大 SL 強度を採用した。バルク初期濃度と最大 SL 強度の関係を図3に示す。SL 強度は、バルク初期濃度の増大と共に増加し、1000~1500 μM でピークを迎え、その後、減少するが、2500 μM 以降ではプラトーとなった。バルク初期濃度の増大に伴う最大 SL 強度の増加は、PFDA の添加によりキャビティ温度もしくはキャビティ数が増大することを示しており、キャビティに吸着した界面活性剤分子間の相互作用によってキャビティ同士の合体が抑制され、キャビティが安定化することが考えられる。そこで、これらのキャビティ状態の変化が、前述した反応速度定数 k_{measure} に与える影響を除いて考えるため、本研究では、キャビティ状態を直接的に反映する SL 強度によって、反応速度定数 k_{measure} を除することで、正味の反応速度定数 k_{net} ⁴⁾ を評価した(図4)。 k_{net} は単調減少することから、吸着した界面活性剤分子同士に働く相互作用が反応効率を低下させていると考えられる。本研究では、炭化水素系の界面活性剤とフッ素系界面活性剤 PFAS の超音波分解挙動の比較についても提案する。

4. まとめ

本研究では、油相中の超音波化学反応場における PFAS の分解反応および、PFAS 存在下でのソノルミネッセンス (SL) 強度について検討した。PFDA の超音波分解における初期分解速度は、水相系での各界面活性剤の場合と同様に、界面活性剤の初期濃度の増大とともに増加し、極大値をむかえると減少に転じた。初期分解速度が低下した要因として、キャビティ界面領域におけるミセル形成が分解効率を低下させることが考えられる。しかし、分解効率の指標となる反応速度定数 k_{measure} は、 cmc より低い濃度において、バルク初期濃度の増大とともに減少する傾向となったことから、その変化にはキャビティの状態が反映されていると考えられる。キャビティ状態を直接的に反映する SL 強度では、バルク初期濃度の増大とともに増加する傾向となった。これらの結果は、PFDA の添加によりキャビティ温度もしくはキャビティ数が増大することを示しており、キャビティに吸着した界面活性剤分子間の相互作用により、キャビティが安定化することが考えられる。

参考文献

- 1) B. Nanzai, A. Mochizuki, Y. Wakikawa, Y. Masuda, T. Oshio, K. Yagishita, *Ultrason. Sonochem.* **2023**, *95*, 106357.
- 2) B. Nanzai, S. Suzuki, K. Okitsu, *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *71*, 105354.
- 3) 本田兼吾：イオン性界面活性剤の超音波分解によるキャビテーションバブルとその界面領域に関する解明，静岡理工科大学大学院修士論文，**2022**。
- 4) 石田優香：イオン性界面活性剤の超音波分解の速度論解析，静岡理工科大学大学院修士論文，**2023**。

油水二相系の界面電位に及ぼす溶質キラリティーの影響*

Effect of chirality on interfacial potential in oil-water two-phase systems

村松 真夕†

Mayu MURAMATSU

1. はじめに

物質には、キラリティーと呼ばれる組成は同じでも立体的な配置が異なるものがあり、物質の製造過程で混ざって生じる。キラルアミノ酸のような生体分子では、その異性体は生体内における機能について決定的な違いを示すことがあり、例えば、片方は薬効を示すのに対し、もう一方は人体に害を及ぼす。生体模倣の観点から、界面化学的アプローチによりキラル判別を目指した研究は多岐にわたり、液膜やミセル、ベシクルに代表されるソフト界面をキラルセクターとして利用したものが報告されている^{1,2)}。しかし、これまでに膜組成にキラル化合物を含まない系におけるキラル判別は報告されていない。

我々はこれまでに、濃度非平衡の油水二相系の界面において、濃度勾配によって誘起された周期的なマランゴニ対流の発生に伴い、液相間電位に自発的な振動現象が生じることを報告した。さらに、キラリティーをもつマンデル酸をこの二相系の油相に添加した場合、キラリティーの違いにより異なる電位振動挙動が得られることを示した。本研究では、同様の二相系から作製した O/W エマルションの界面ゼータ電位に及ぼす溶質キラリティーの影響について様々な溶媒種を用いて検討した。

2. 実験

O/W エマルション系の油相として、炭素鎖長の異なる芳香族アルコールであるベンジルアルコール、フェネチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールをそれぞれ溶媒とし、異なるキラリティーをもつマンデル酸(0.25～1.0 mol/L)と非イオン界面活性剤である Brij S2(500 mmol/L)を添加した溶液(20 mL)を調製した。また、水相(20 mL)として超純水を用いた。これらの油水二相系に対して、ホーン型ホモジナイザーSFX250(250 W, BRANSON)を用いて、3 分間の超音波攪拌を行うことで O/W エマルションを作製し、20 分の静置後にエマルション層を採取した。このエマルションの油水界面電位をゼータ電位測定システム ELSZ-2000(大塚電子)を用いて測定した。1 試料ごとに 50 回の反復測定を行い、測定開始からの油水界面電位の時間変化に対して、対数近似した曲線の切片から初期ゼータ電位を算出した。

分子動力学シミュレーションでは、グラフィカルユーザ

ーインターフェースソフト(GUI)として Winmostar を使用した。分子動力学プログラム(CUI)として数密度の算出には LAMMPS、相互作用自由エネルギーの算出には GROMACS を使用した。電荷は AM1-BCC、力場は GAFF でそれぞれ設定した。油相系として、マンデル酸 50 分子と、ベンジルアルコール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノールの各溶媒分子 50 分子をそれぞれ 1 つのセル内に配置した。水相として 500 個の水分子を別のセル内に配置した。界面から離れたバルク領域を再現するために、油相および水相のそれぞれについて $2.9 \times 2.9 \times 2.9$ nm のセルを 4 つずつ連続で配置し、油水界面はこれらを xz 平面上で重ねることで設定した。

8. 結果と考察

図 1 に、R 体と S 体のマンデル酸をそれぞれ含む油水二相系のエマルション化後の様子とゼータ電位の経時変化を示す。R 体を含む系のほうが S 体を含む系よりも初期ゼータ電位($n=1$)の絶対値が大きく、水相(上層)中のエマルションの安定性が高いことが示された。さらに、R 体、S 体いずれの系においても、水層中のエマルションの消失とともに、油水界面ゼータ電位も 0 mV に近づくことがわかった。このことから、このエマルションの安定化は、界面電位による静電反発に起因することが確認され、当研究室の電位振動系と同様にキラリティーによってゼータ電位に差が生じることが明らかになった。

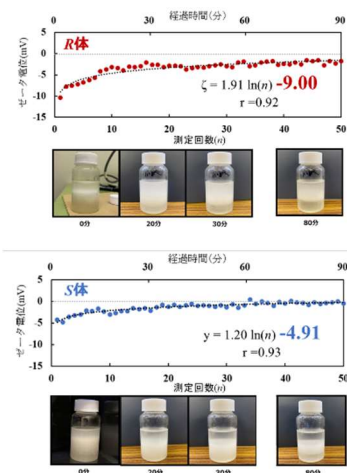


図 1. キラリティーの異なるマンデル酸を含む油水界面のゼータ電位と O/W エマルション状態の経時変化

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

各溶媒種における油水界面ゼータ電位のマンデル酸濃度依存性について図2に示す。いずれのマンデル酸においても、*R*体を含む系の方が、*S*体を含む系よりも負に大きな値を示し、溶媒種に関わらず油水界面ゼータ電位に有意なキラリティー差が見られた。炭素鎖が長い溶媒を油相とした系の方がゼータ電位は全体的に減少した。これらの結果から、キラル分子同士の相互作用の違いが界面における分子の存在状態に影響を及ぼし、それが界面電位の変化を引き起こす要因である可能性が考えられる。

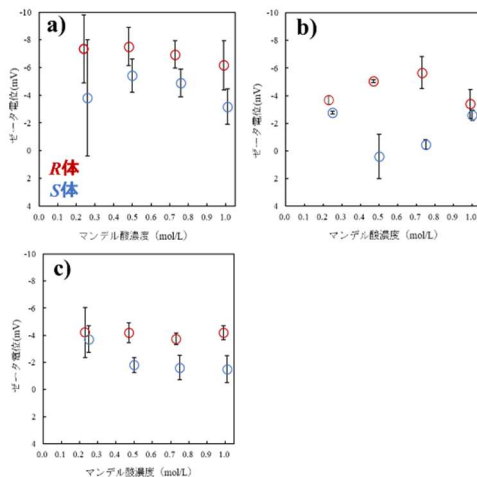


図2. 各油相溶媒におけるマンデル酸濃度と油水界面ゼータ電位の関係

a)ベンジルアルコール, b)フェネチルアルコール, c)3-フェニル-1-プロパノール

ゼータ電位系の実験結果より明らかになったキラリティーの違いによる分子の存在状態の変化について、分子動力学シミュレーションを用いて数密度を算出した。例として、3-フェニル-1-プロパノール系について、横軸をz軸方向の距離、縦軸を数密度分布とした結果を図3に示す。*R*体のマンデル酸を含む系と*S*体を含む系では、数密度の分布に違いが見られた。この傾向は、類似構造の油相溶媒であるベンジルアルコール系、フェネチルアルコール系においても一致していた。また、我々の予備的検討より、水相にマンデル酸を添加した場合、電位振動系とゼータ電位系のいずれにおいても、界面電位にはキラリティー差が生じないことがわかっている³⁾。これより、*R*体と*S*体でキラル分子同士の相互作用による分子クラスター形成の程度が、キラル分子と構造が似ている溶媒分子の介在によって異なる可能性が示唆された。

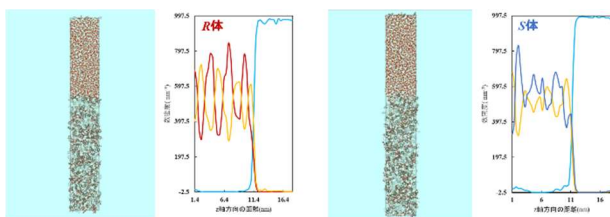


図3. 3-フェニル-1-プロパノール系におけるシミュレーションモデル図と数密度分布

さらに、油相中における溶質-溶媒分子の相互作用の強さを定量的に評価するため、分子動力学シミュレーションを用いて、相互作用自由エネルギーを算出した。横軸を相互作用自由エネルギー、縦軸を分布とした結果を図4に示す。*R*体・*S*体に共通する2つ目のピークが-7 kcal/mol付近に存在しており、このピークの大きさは*S*体よりも*R*体の方が大きいことから、*R*体の方が溶媒-溶質相互作用が顕著であり、溶液中で安定化しやすいと考えられた。

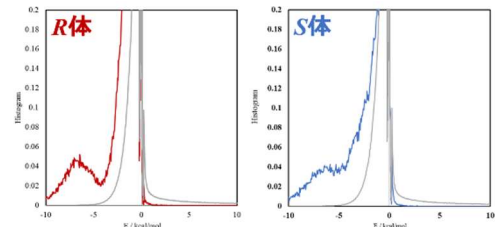


図4. ベンジルアルコール系における相互作用自由エネルギー

4. まとめ

本研究では、マンデル酸を添加した油水二相系において、油相溶媒種およびマンデル酸濃度を変化させた界面ゼータ電位を測定した。その結果、*R*体を含む系は*S*体を含む系よりも初期ゼータ電位の絶対値が大きく、目視観察においても、水相中のエマルションの安定性は高いことが確認された。さらに、エマルションの消失に伴い界面ゼータ電位が0 mVに近づくことが示された。これらの結果から、エマルションの安定化には界面電位が寄与し、その形成能がキラリティーによって異なることが明らかとなった。

さらに、溶媒種の炭素鎖長の増加に伴い、界面電位は全体的に減少する傾向が確認された。しかし、いずれの溶媒種においても、*R*体および*S*体それぞれの系の油水界面におけるゼータ電位には有意なキラリティー差が認められた。これらの結果は、キラル分子間の相互作用の差異によって界面での分子の存在状態が変化し、それが界面電位に影響を与えている可能性を示唆している。

また、分子動力学シミュレーションによるベンジルアルコール/水の油水二相系の界面における各分子の相互作用について、キラリティーの違いによる分子の存在状態の変化を数密度より検討した。いずれの溶媒系においても、キラリティーにより、数密度分布に違いが見られた。さらに、油相中の溶質-溶媒分子の相互作用自由エネルギーを解析した結果、*R*体は*S*体に比べて溶媒-溶質相互作用が強く、溶液中で安定化しやすいことが示唆された。本研究で得られた知見は、油水界面におけるキラル判別のメカニズムを解明するうえで有用な知見であり、この機構解明は生命起源を含むさまざまな分野への展開が期待される。

参考文献

- 1) Umakoshi, H. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 21065–21072(2015).
- 2) Umakoshi, H. et al. Langmuir 2017, 33, 3831–3838(2017).
- 3) 鈴木友也, 2020年度静岡理工科大学卒業論文

海産天然物と機能性高分子の共創による環境配慮型漁網の開発*

Development of environmentally friendly fishing nets through co-creation of marine natural products and functional polymers

長田 大輝†

Daiki Osada

1. はじめに

海洋生物の着底を阻害する技術として、過去には毒性の強い化学物質が使われていた。現在、環境への配慮から天然由来の付着阻害剤の研究が盛んに行われている。筆者は、過去にフジツボや藻類に対して付着阻害活性が認められていた紅藻ソゾ由来の海産テルペンに着目した。ミツデソゾ由来のハロゲンテルペンである laurinterol を用いてムラサキイガイの足糸形成阻害活性スクリーニングを実施したところ、顕著な活性を確認した。次いで、ポリビニルアルコール (PVA) とポリメタクリル酸 (poly(MAAc)) を熱架橋することで、低分子化合物を内包可能なハイドロゲル材料¹⁾に着目した。そして、laurinterol をハイドロゲル材料と組み合わせることで、環境配慮型漁網 (図1) を開発し、物理化学的な特性および防汚効果を検証することとした。

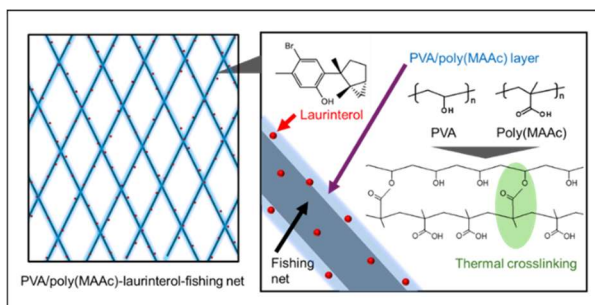


図1. 環境配慮型漁網のイメージ

2. Laurinterol の単離と足糸形成阻害活性の評価

静岡県御前崎市、三重県志摩市および佐賀県唐津市で採集したミツデソゾをメタノールで抽出したのち、酢酸エチルと水で二層分配を行い、脂溶性画分を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン/酢酸エチル系) で分画した (画分 1-5)。その後、画分 2 から分取用薄層クロマトグラフィーを用いて laurinterol を単離した。Laurinterol は、各藻体から高収率で得られた。これを、ムラサキイガイの足糸形成阻害活性試験に供した。その結果、 $0.16 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ という低濃度で 90% 以上の阻害率を示した。この値は、ポジティブコントロール (硫酸銅五水和物) と比して強かったため、laurinterol は環境配慮型漁網の原料

として有望であった。

3. ハイドロゲル高分子剤の性能評価

市販の漁網に PVA と poly(MAAc) からなるハイドロゲル層を構築した。PVA/poly(MAAc) の水溶液に、漁網を浸漬後、減圧乾燥を介して乾燥させた。その後、 135°C で 24 時間加熱し、PVA のヒドロキシ基と poly(MAAc) のカルボキシ基間の脱水反応を伴うエステル結合により架橋構造を導入した。これを、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いて評価した (図2)。その結果、市販の漁網に対するハイドロゲル層の構築に成功した。

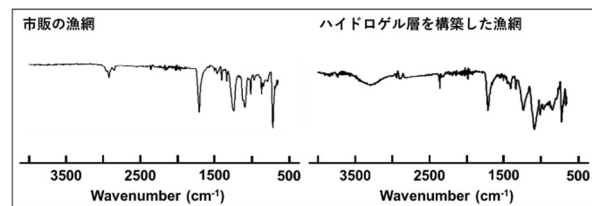


図2. FT-IR によるハイドロゲル層構築前後の比較

4. 環境配慮型漁網の開発

ハイドロゲル層を構築した漁網を、laurinterol を溶解させたジメチルスルホキシド (DMSO) へ浸漬した。その後、減圧乾燥を行うことで DMSO を除去し、laurinterol を内包した漁網を調製した。各漁網を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM/EDS) により評価した (図3)。

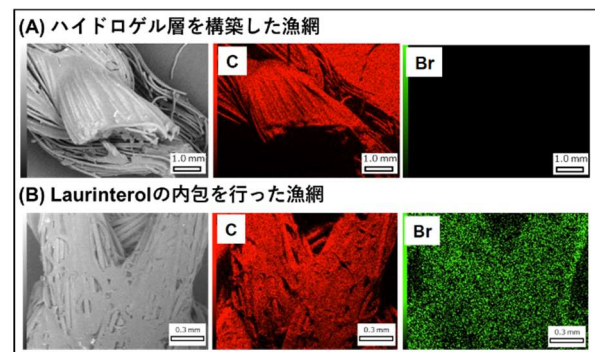


図3. SEM/EDS による laurinterol の内包前後の比較

Laurinterol を内包した漁網において、化合物由来の臭素が漁網全体に観察された。この結果、PVA/poly(MAAc) 層

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

をもつ漁網中に、laurinterol が均一に分散されたことを証明した。

5. 大型水槽への浸漬試験

作製した漁網3種（A：漁網、B：ハイドロゲル層を構築した漁網、C：Laurinterol の内包を行った漁網）を流水型の大型水槽に浸漬させ、防汚性能を評価した（図4）。浸漬期間中、日数経過ごとに写真撮影を行った（図5）。その結果、一ヵ月経過後の漁網Aでは、海洋生物の付着およびバイオフィームの形成が多く認められた。一方、漁網Bおよび漁網Cでは、A同様に植物プランクトンなどの付着こそ見られたものの、バイオフィームの形成量は少なかった。特に、漁網Cではバイオフィームの形成が少なかった。この結果は、ごく最近公表された laurinterol がバイオフィームの形成を抑制するといった報告と整合性がとれた²⁾。



図4. 流水大型水

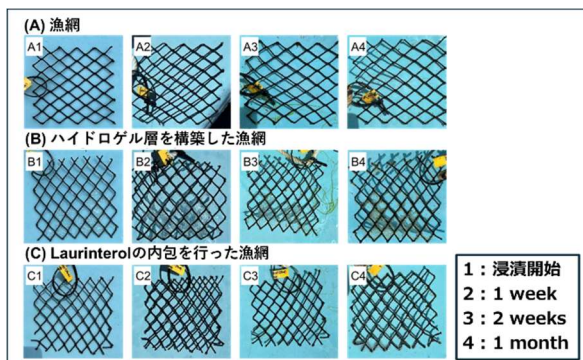


図5. 流水型大型水槽における日数経過ごとの浸漬結果

6. 漁網のリサイクル試験

浸漬試験の結果、漁網BとCに植物プランクトンなどの海洋生物の付着が確認された。そのため、polymer層を分解することで付着した海洋生物の除去を検討した。PVAは酸化条件や微生物により分解する分解性高分

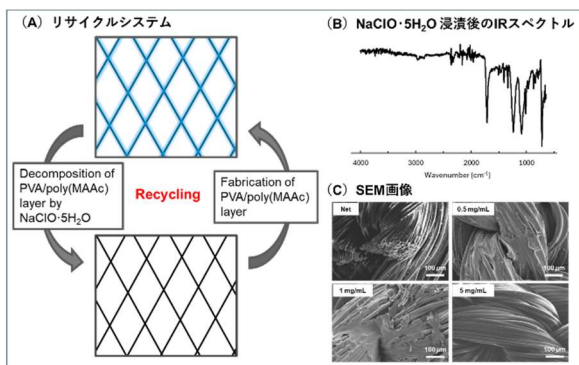


図6. 漁網のリサイクルシステム

子である。酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム五水和物（ $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を使用して、漁網上のPVA/poly(MAAc)層の分解挙動を評価した。 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に浸漬した後も、FT-IR スペクトルは修飾前の漁網のものと同様であった。また、SEM 画像より、分解後も表面特性に変化は認められなかった。以上の結果から、漁網の物理化学的な性質に影響をあたえることなく、繰り返しPVA/poly(MAAc)層を構築することが可能であることが分かった（図6）。

7. まとめ

本研究では、紅藻ミツデソゾから天然物であるlaurinterolを単離し、機能性高分子と融合させることで環境配慮型漁網の開発を行った。Laurinterolの収率は、天然物としては珍しく脂溶性画分の約3割と高かったため、大型の試験に適していた。さらに、これまで知られていたフジツボや付着珪藻とは異なる着生機構で付着するムラサキガイに対しても活性を示した。つまり、本化合物はバイオフィームを含む汚損生物全般に対して付着阻害活性を有し、環境配慮型漁網の原料として理想的であった。また、テトロン製の漁網とハイドロゲル高分子剤の相性が良好であること、高分子剤中にlaurinterolを内包させることが可能であることを明らかにした。開発した漁網を一ヵ月間、流水型の大型水槽に浸漬したところ、市販の漁網よりも生物付着は少なかった。漁網のリサイクル性の試験では、漁網自体の物理化学的性質を損なうことなくポリマー層を分解できた。すなわち、開発した漁網は廃棄せずにリサイクルが可能である。以上、海産天然物と機能性高分子の共創により、環境負荷が少ない漁網の試作品を開発することに成功した。研究成果は、国内学会で公表するとともに原著論文に投稿した³⁻⁶⁾。

謝辞

サンプル提供および藻体の同定でご協力いただいた柘植圭介博士（佐賀県工業技術センター）と山岸幸正教授（福山大学）に深謝する。また、足糸形成阻害試験および漁網浸漬試験においてご協力いただいた二村和視博士（静岡県水産・海洋技術研究所）に感謝申し上げる。

文献と成果

- 1) K. Fujimoto *et al.*, *ACS Omega*, 6, 17531, 2021.
- 2) M. P. A-Salas *et al.*, *J. Appl. Phycol.*, 1–6, 2024.
- 3) D. Osada *et al.*, *Polym. Chem.*, under review.
- 4) 第67回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 千葉, 2023年10月.
- 5) 第73回高分子学会年次大会, 仙台, 2024年6月.
- 6) 第73回高分子討論会, 新潟, 2024年9月.

セミの翅を模倣した抗菌性ナノ柱ハイドロゲルによる

自己消毒型の医療機器被覆材の開発*

Application of cicada-wing-inspired nanopillar hydrogels
as coating materials for self-disinfectant medical devices

内田 遥樹 †

Haruki UCHIDA

1. はじめに

医療用インプラント手術で起こる細菌による合併症や院内感染は、世界における社会課題のひとつである。対策として、抗生物質の投与や埋入物の表面処理などが行われるが、薬剤耐性菌の出現など、その感染抑制は十分ではない。

2012年に Ivanova らによって、セミの翅のナノ柱構造が細菌を物理的に破壊することで抗菌特性を発揮することが発見された[1]。同様の抗菌効果がトンボの翅やヤモリの足など様々な種についても報告され、これらの抗菌表面をブラックシリコン、チタン、金、高分子などで模倣した抗菌性材料が開発されている[2]。ナノ柱による抗菌特性は、用いた材料、ナノ柱の形状や直径などに依存することが明らかとなっている [3]。また近年、乾燥過程を経由することで抗菌特性を発揮するナノ柱が報告されているが[4]、その抗菌作用は十分に明らかになっていない。

手術服やグローブを始め、医療埋入物など、医療現場において感染源となる飛沫が付着するケースは多くみられる。この際、乾燥により抗菌特性が発揮できれば、医療分野における感染を減少させることが期待できる。乾燥過程による抗菌性のメカニズムを明らかにするためには、溶液中では抗菌性を示さず、乾燥をトリガーとして抗菌性を発揮するマテリアルのデザインが必要となる。

当研究室では、親水性の高分子であるポリビニルアルコール(PVA)とポリメタクリル酸(poly(MAAc))を化学架橋したナノ柱ハイドロゲルを調製し、抗菌特性を発揮することを報告した[5]。この際、ナノ柱の直径などは同一のものを使用しており、また乾燥過程における抗菌性は評価していない。

従って、本研究では、種々の直径やアスペクト比、高分子の混合比を有するPVAとpoly(MAAc)から構成されるナノ柱を調製し、乾燥過程における抗菌性の発揮について評価した。アスペクト比が高い柔軟なナノ柱が、乾燥をトリガーとしたランダムな凝集を介して、捕捉した細菌の細胞壁に強い歪みを与え、結果として高い抗菌効果を発揮する

ことを明らかとした。

2. 実験方法

ナノ柱の調製は、ナノスケールの細孔を持つ基盤にPVAとpoly(MAAc)の混合水溶液を注ぎ込み、乾燥させ、基盤からフィルムを回収することによって調製した。また、水への不溶化のため、熱架橋(135°C、48 h)を行った(Fig 1)。直径などパラメータの異なるナノ柱の調製は、PVAとpoly(MAAc)の混合比、細孔サイズが異なる2種類の基盤(Por40、Por180)、基盤の除去方法(物理的剥離、NaOH除去)を変化させることで調製した。また、本研究では、ナノ構造を持たないフィルムをFlat film、Por180の基盤で調製したナノ柱をNano pillar-L、Por40の基盤で調製したナノ柱をNano pillar-S、水酸化ナトリウムで基盤を除去したナノ柱をNano pillar-NaOH treatmentと表記した。

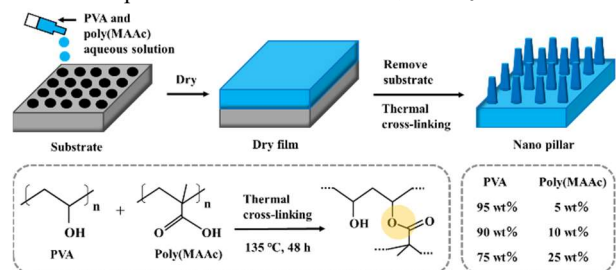


Fig 1. Preparation methods for nanopillar hydrogels.

調製したハイドロゲル表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、各種ナノ柱の高さ、直径、ナノ柱同士の間隔、アスペクト比を分析した。ナノ柱の特性評価として、水中安定性と乾燥によるナノ柱同士の凝集(kissing pillar 数)を評価した。抗菌性評価は、水溶液中と乾燥の2つの条件を評価した。水溶液中では、湿度が100%の条件化で大腸菌(*E.coli*)および枯草菌(*B.subtilis*)の細菌懸濁液とナノ柱を24時間接触させ、コロニー数により評価した。乾燥条件においては、*E.coli*および*B.subtilis*、メチシリン感受性黄色ブドウ球菌(*MSSA*)をナノ柱表面で乾燥させ、SEM観察とコロニー数よりその抗菌効果を評価した。また、SEM画像から細菌に対するナノ柱の接触長や細菌の形状変化量を評価した。

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理工科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻

3. 結果・考察

SEM 観察から PVA と poly(MAAc)からなるハイドロゲル表面へのナノ柱構造の構築が観測された。各種ナノ柱のパラメータを Table 1 にまとめた。

Table 1. Characterization of nanopillar hydrogels with different parameters (N=30).

	Height (nm)	Tip diameter (nm)	Spacing (nm)	Aspect ration (-)
Nano pillar_L_95wt%	393 ± 70	200 ± 14	470 ± 31	1.98 ± 0.40
Nano pillar_L_90wt%	430 ± 94	208 ± 16	470 ± 40	2.08 ± 0.52
Nano pillar_L_75wt%	424 ± 77	199 ± 13	456 ± 42	2.14 ± 0.41
Nano pillar_S_95wt%	587 ± 93	74 ± 14	N.D.	8.29 ± 2.42
Nano pillar_S_90wt%	621 ± 89	73 ± 9	N.D.	8.58 ± 1.52
Nano pillar_S_NaOH treatment_90wt%	401 ± 40	74 ± 9	N.D.	5.47 ± 0.83
Nano pillar_S_NaOH treatment_75wt%	321 ± 31	78 ± 7	N.D.	4.13 ± 0.55

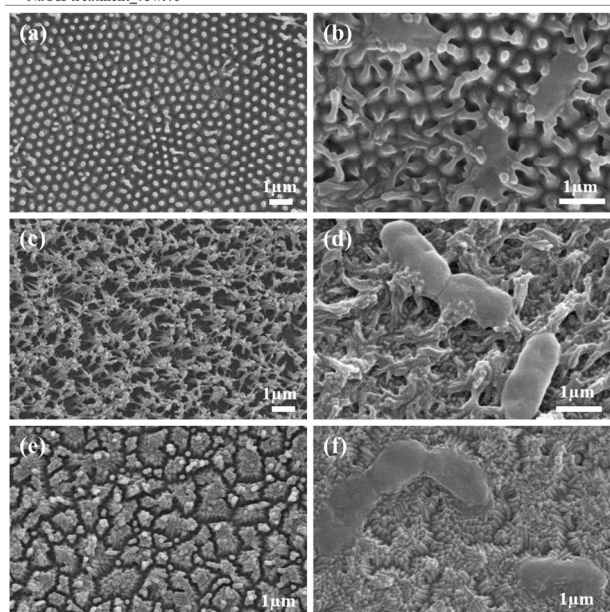


Fig 2. SEM images of *E. coli* on nanopillar hydrogels with different parameters (a) and (b): Nano pillar_L_90wt%, (c) and (d): Nano pillar_S_90wt%, (e) and (f) Nano pillar_S_NaOH treatment_75wt%.

特性評価より、水溶液中でもナノ構造を維持することが観測された。また乾燥過程により、ナノ柱同士の凝集 (kissing pillar 現象) が観測された。Nano pillar-L_75wt%においてナノ柱同士の凝集が抑制されることが観測された。これは、poly(MAAc)の含有量が増加することにより、ナノ柱が硬くなり、柔軟性が減少した為であると考えられる。

次に、水溶液中での抗菌特性評価より、水溶液中では、細菌の生存率の減少が観測されなかった。これは、細菌表面とナノ柱が負に帯電していることによる静電的反発力に起因し、結果として抗菌効果を発揮しにくい為であると考えられる。以上の結果より、水中では抗菌効果が弱く、乾燥過程をトリガーにして凝集するナノ柱の調製に成功した。

次に、細菌懸濁性を乾燥させたナノ柱上の大腸菌

(*E. coli*)は、ナノ柱による細菌の伸長および穿刺に伴う、形状の変化が観測された(Fig 2)。またコロニー数評価より、ナノ柱による細菌の生存率の減少が観測された(Fig 3)。

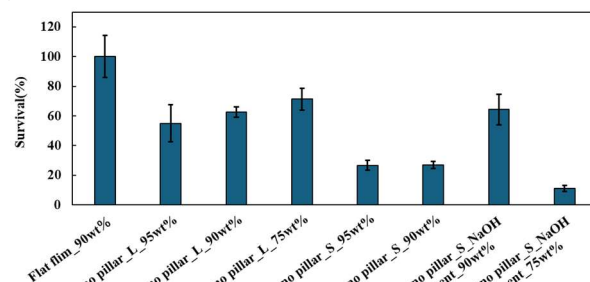


Fig 3. Survival rate calculated from colony number of *E. coli* dried on flat film and nanopillar hydrogels with different parameters.

メチシリン感受性黄色ブドウ球菌(MSSA)においてもナノ柱による細菌の形状変化が観測された(Fig. 4)。また、アスペクト比が高い柔軟な Nano pillar-S が、乾燥をトリガーとしたランダムな凝集を介して、捕捉した細菌の細胞壁に強い歪みを与えることも明らかとした。

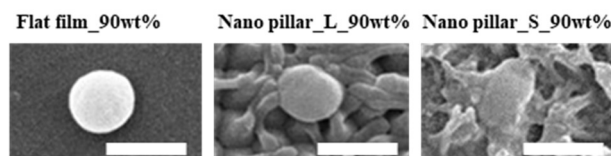


Fig 4. SEM images of MSSA on nanopillar hydrogels with different parameters (Scale bar: 1 μm).

以上の結果から、ランダムな凝集が、細菌に大きな応力を加え、結果として高い抗菌特性を発揮することがを示唆した。唆された。当日は、製品化を目的においた量産化の手法と環境への分解性についても発表する。

4. 結論と展望

PVA と poly(MAAc)から構成されるサイズや柔軟性が異なるナノ柱ハイドロゲルのデザインと調製に成功した。調製したナノ柱ハイドロゲルは、溶液中では、抗菌特性が低く、乾燥をトリガーとして抗菌特性を発揮することが観測された。医療用インプラントを覆う被覆材としての応用が期待される。

5. 参考文献

- 1) E. P. Ivanova *et al.*, *Small*, **2012**, 8, 2489–2494.
- 2) D. P. Linklater *et al.*, *Nature Reviews Microbiology*, **2021**, 19, 8–22.
- 3) Q. Cui *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 5, 4599–4609.
- 4) Z. Chen *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, 6, 20, 19508–19516.
- 5) K. Fujimoto *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2022**, 11, 6, 727–732.

繊維への抗菌性高分子の修飾と抗菌性人工血管の開発*

Modification of antimicrobial polymers to fibers and development of antimicrobial artificial blood vessels

齊藤 俊介 †

Shunsuke SAITO

1. はじめに

近年、細菌による感染症は、少子高齢化や生活習慣病などの基礎疾患人口の増加などから増加傾向にある。特に、手術部位や医療デバイスとの接合部は細菌の感染源となっており、感染を起こすと重篤な症状の誘発や再手術を要することになる¹⁾。現状、材料表面を抗菌剤で覆うことで対策を取っているが、完全に感染症を防ぐことはできない。また、医療分野におけるもう一つの課題として、既存の抗菌薬への耐性を獲得した薬剤耐性菌による脅威が挙げられる。世界保健機関 (WHO) は、今後人類の脅威に成り得る薬剤耐性菌をリストアップしており、2050 年までに関連する死者数が世界中で 1,000 万人にのぼると予測している²⁾。これまでに、低濃度で広範囲の細菌に対し抗菌活性を示し、毒性が比較的低いのが特徴で、人間の皮膚に接触させても使用できるカチオン性高分子に注目してきた。カチオン性高分子である[2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethyl ammonium chloride (METAC) は、その構造により、静電的相互作用および疎水の相互作用による菌の物理的な膜破壊を引き起こし、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) を始めとした様々な細菌に対して抗菌性を示す³⁾。本研究では、カチオン性高分子を化学修飾したマイクロファイバーの調製方法および抗菌性について報告する。また、同修飾方法を用いる事でカチオン性高分子を化学修飾した人工血管の調製方法や抗菌性についても報告する (Fig. 1)。

2. 実験方法

モノマーとしてカチオン性基を有する METAC と架橋部位となる methacrylic acid(MAAc)を用い、フリーラジカル重合にて poly(METAC-co-MAAc)共重合体を合成した。紡糸加工により調製した PVA/poly(MAAc)マイクロファイバー繊維を 135℃の条件にて 24 時間熱架橋し、PVA のヒドロキシ基と poly(MAAc)のカルボキシ基の間に共有結合を導入し、水に不溶な繊維を得た³⁾。マイクロファイバーの物理化学的な特性を示唆走査熱量計 (DSC)、熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、マイクロ스코ープにより評価した。また、合成した共重合体

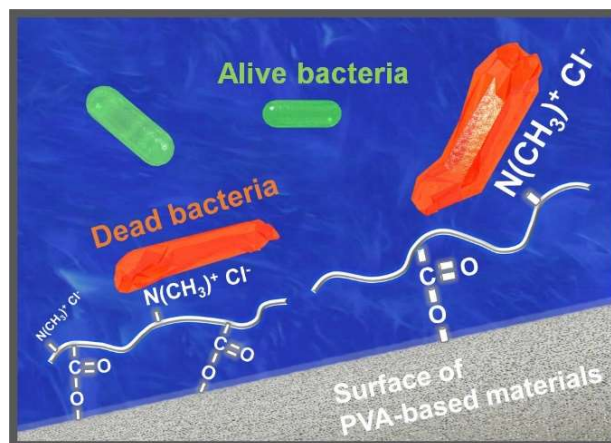


Fig. 1 Schematic representation of the modification of antibacterial poly(METAC-co-MAAc) on the surface of PVA/poly(MAAc) microfibers via thermal cross-linking.

である poly(METAC-co-MAAc)を水に溶解させ、熱架橋後の繊維を 24 時間浸漬、乾燥後、135℃の条件で熱架橋することにより、繊維表面に poly(METAC-co-MAAc)を化学的に修飾した。作成した poly(METAC-co-MAAc)修飾繊維の物理化学的な性質について、抗菌性試験や血液適合性試験を行った。抗菌試験後の繊維を、4%パラホルムアルデヒド-リン酸緩衝液に浸漬し、繊維表面上の細菌を固定した。PVA/poly(MAAc)繊維とは異なり、人工血管はヒドロキシ基を持たないため、poly(METAC-co-MAAc)との反応基を構築する為、PVA と poly(MAAc)の水溶液に浸漬した。浸漬後、乾燥し、135℃の条件で熱架橋することで、人工血管の表面に PVA/poly(MAAc)層を構築した。この PVA/poly(MAAc)層のヒドロキシ基と poly(METAC-co-MAAc)が有するカルボキシ基を反応させる為、修飾した人工血管を poly(METAC-co-MAAc)の水溶液に浸漬、乾燥後、135℃の条件で加熱した。作成した poly(METAC-co-MAAc)を修飾した人工血管について、SEM 観察や血液適合性試験、抗菌性試験などを評価した。

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

3. 結果・考察

調製した PVA/poly(MAAc) 繊維 (PM-fiber) と poly(METAC-co-MAAc) 修飾繊維 (PM-METAC-fiber) について、DSC の結果から、未修飾繊維 (PM-fiber) に比べ、化学修飾した繊維 (PM-METAC-fiber) は融点がわずかながら減少することが観測された。これは、熱架橋の時間が増加するためであると考えられる。ガラス転移温度等、その他の熱力学的な性質については、PM-fiber と PM-METAC-fiber において統計的な差が観測されなかった。各繊維についてマイクロスケール測定により、マイクロスケールの繊維の形状を観察し、化学修飾前後において繊維の膨張率に変化がないことを確認した。SEM より、PM-fiber と PM-METAC-fiber の元素分析を行った。PM-METAC-fiber には、カチオン性を発揮する第四級アンモニウムカチオン基の導入により、塩素元素が確認された。これらの結果は、PM-fiber に、大きな物理化学的な変化を与えず、poly(METAC-co-MAAc) を共有結合にて修飾することに成功したことを示唆する。

PM-fiber および PM-METAC-fiber の枯草菌(グラム陽性菌)と大腸菌(グラム陰性菌)に対する抗菌性評価を示す (Fig. 2)。各細菌懸濁液と繊維を接触させ、接触後の懸濁液を寒天培地に接種、その後コロニー数を評価した。両細菌について、PM-METAC-fiber に接触されることで、PM-fiber と比較して、コロニー数が減少していることが観測された。また、両細菌を poly(METAC-co-MAAc) 水溶液と接触させることで、コントロールと比較し顕著な細菌増殖の抑制が観測された。さらに SEM 観察により、PM-METAC-fiber の大腸菌および枯草菌において、菌膜の変形と破壊が観測された。これらの結果は、PM-METAC-fiber が抗菌性を示すことを示唆している。ウサギの赤血球を用いた血液適合性試験では、PM-METAC-fiber は溶血率が 5% 以下であることを確認した。

次に、調製した poly(METAC-co-MAAc) を修飾した人工血管について、元素分析を行った。Poly(METAC-co-MAAc) を修飾した人工血管には、第四級アンモニウムカチオンに由来する原子が確認された。この結果より、ヒドロキシ基が存在

しない表面においても足場を構築することで抗菌成分である共重合体を化学修飾できることが示唆された。抗菌性試験より、poly(METAC-co-MAAc) を修飾した人工血管は未修飾の人工血管と比較し、細菌のコロニー数が減少することが観測された。また同様に行った血液適合性試験では、や溶血率が 5% 以下であった。本修飾方法を用いて、蛍光分子を有する poly(MAAc) を、PM-fiber やナノ構造を有するスポンジ材料、フィルムの一部に修飾すると、UV 照射により蛍光が観測された。市販の PVA スポンジにおいても同様の手法により、蛍光特性を付与することに成功している。これらの結果は、PVA を含有するあらゆる材料に、抗菌性を付与できることを示唆する。

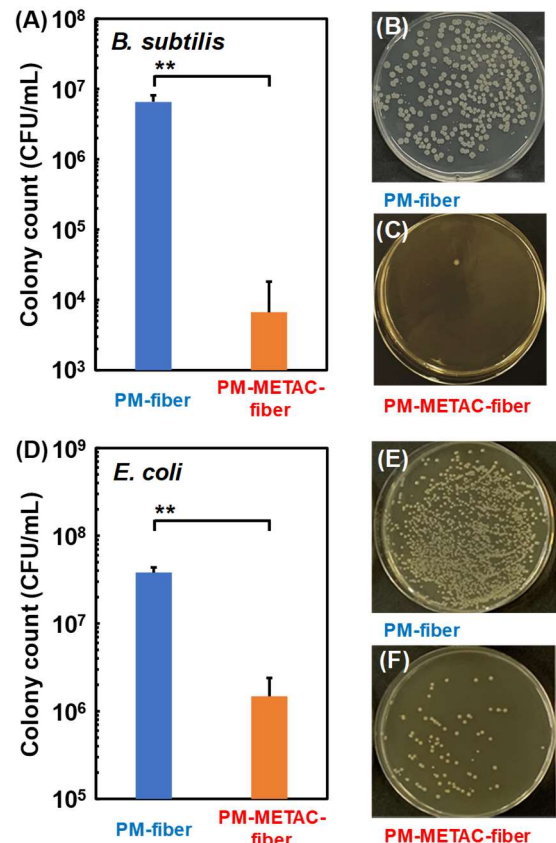


Fig. 2 (A-C) Colony counts of PM-fibers and PM-METAC-fibers against *B. subtilis* (**: $p < 0.01$). (D-F) Colony counts of PM-fibers and PM-METAC-fibers against *E. coli* (**: $p < 0.01$).

4. まとめ

PVA/poly(MAAc) のマイクロファイバー繊維に、抗菌性を付与することに成功した。また同様の修飾方法を用いて、様々な形状の PVA 材料に抗菌性を付与することに成功した。Poly(METAC-co-MAAc) を修飾した繊維である PM-METAC-fiber は、METAC の抗菌成分により、枯草菌および大腸菌に対し抗菌性を示した。一方で、poly(METAC-co-MAAc) の修飾により、もともとの繊維の熱力学的な特性や膨潤度などに大きな差異を与えなかった。また、人工血管に足場となる PVA/poly(MAAc) 層を構築することで、poly(METAC-co-MAAc) を修飾することに成功し、枯草菌および大腸菌に対し抗菌性を示すことが示唆された。これらの成果は、抗菌性の人工血管としての応用が期待される。

5. 参考文献

- 1) K. E. Manouras et al., *Langmuir* 2020, 36, 3482.
- 2) C. Willyard, *Nature* 2017, 543, 15.
- 3) T. Shiga et al., *Polymers* 2019, 175, 1.
- 4) T. Momose et al., *Polymer* 2023, 283, 126236.

多孔質構造とカルボキシ基を持つスポンジ状高分子による

銅イオンの吸着挙動について*

Adsorption behavior of copper ions by sponge-like polymers with porous structure and carboxyl groups

中田 和希†

Kazuki NAKADA

1. はじめに

重金属イオンによって引き起こされる水質汚染は、人類や水生生物にとって深刻な脅威となっている。銅イオンはヒトを含む生物にとって不可欠な元素であり、少量の摂取により健康を維持している。しかしながら、過剰摂取は嘔吐、下痢、腹痛、吐き気、さらには死に至ることもある。世界保健機関(WHO)と米国環境保護庁(USEPA)は、飲料水中の許容可能な銅イオンの最大濃度を、それぞれ 1.5 mg/L と 1.3 mg/L に設定している¹⁾。重金属イオンの除去方法として、イオン交換や化学沈殿、電気化学的な処理が挙げられるが、効率性や経済面から十分ではない。吸着は、重金属イオンを除去する為の最も効率的で簡便な方法として研究され、活性炭や粘土、金属酸化物、シリカ、高分子など様々なナノ材料が吸着材として応用されている²⁾。我々はこれまでに、親水的な高分子である poly(vinyl alcohol) (PVA) と poly(methacrylic acid) (poly(MAAc)) の混合溶液が、凍結乾燥の過程においてナノシート構造を形成し、スポンジ状の材料として回収できることを発見した³⁾。また熱処理により、スポンジ材料を不溶化することにも成功している。ナノ構造由来の大きい表面積と、銅イオンと相互作用を起こす poly(MAAc) 内のカルボキシ基により、効率的な銅イオンの吸着に成功した。本研究では、銅イオンの初期濃度やスポンジ材料の浸漬時間などを変化させ、銅イオンの吸着量について評価した。

2. 実験方法

Poly(MAAc) と PVA を混合した水溶液を調製し、凍結乾燥を行うことでスポンジ状の材料を回収、その後 135℃にて 72 時間加熱した。凍結乾燥によりナノ構造を形成し、大きな表面積を得ることに成功した。また加熱により、poly(MAAc) のカルボキシ基と PVA のヒドロキシ基が脱水により熱架橋され、水に不溶なスポンジ材料を得ることに成功した(Fig. 1)。銅イオンの吸着実験では、スポンジ材料を硫酸銅五水和物水溶液に浸漬させ、スポンジ材料回収後に水溶液を希釈した。銅イオンの呈色キットを用い呈色後、水溶液の吸光度を紫外可視分光法(UV-vis)にて測定することでスポンジ材料 1 g あたりの銅イオン吸着量や吸

着率を解析した。実験条件としてスポンジ材料の浸漬時間、硫酸銅五水和物水溶液の初期濃度を変更し、各条件での吸着能力を比較した。またスポンジ材料をイオン交換水に浸漬させることで、スポンジ材料に含まれる酸性物質の除去を行った。初期濃度別銅イオン吸着実験では、酸性物除去処理前と後のスポンジ材料にて、吸着能力の比較を行った。

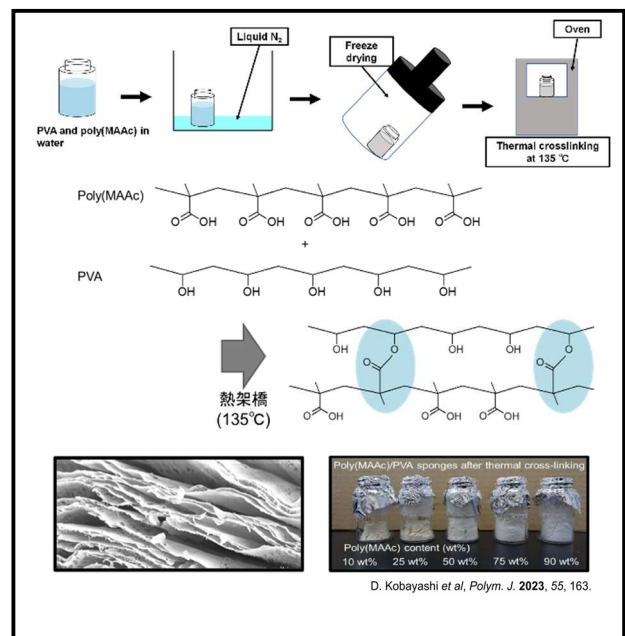


Fig. 1 Preparation method of poly(MAAc)/PVA sponges.

9. 結果・考察

浸漬時間を変更した銅イオン吸着実験では、硫酸銅五水和物水溶液の初期濃度を 100ppm に設定し、スポンジ材料の浸漬時間をサンプル別に 30 分～20 時間に設定した。スポンジ材料 1 g あたりの銅イオン吸着量を、検量線を用いて算出した。Fig. 2 より、浸漬時間が長いほど銅イオン吸着率は高くなり、3 時間でプラトーになっていることが確認できた。3 時間以降の浸漬時間でも吸着率は上昇しており、最大吸着率は 20 時間での 71.5%であった。20 時間では標準偏差が小さく安定していることから、以降の銅イオン吸着実験では、スポンジ材料の浸漬時間を 20 時間に設定することとした。

* 2024 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

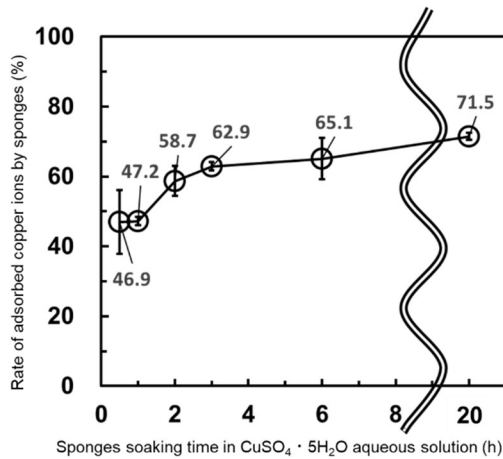


Fig. 2 Rate of adsorbed copper ions by poly(MAAc)/PVA sponges at different immersion time in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution.

スポンジ材料を溶液に浸漬させると pH 低下が起こることを確認した。これは PVA に含まれる酢酸等の酸性不純物の影響などが考えられる。pH 低下により、スポンジ材料のカルボキシ基がプロトン化を起し、吸着能力が低下することが考えられる。スポンジ材料をイオン交換水に 2 回 20 時間浸漬させることで、酸性物質を取り除き、pH 低下を防止することに成功した。この酸性物質除去処理を行ったスポンジ材料と通常のスポンジ材料にて銅イオン吸着実験を行い、比較を行った。以下の実験では硫酸銅五水和物水溶液の初期濃度を変更し、各条件でのスポンジ材料 1 g あたりの吸着量を算出した。低濃度条件 (10~1000ppm) と高濃度条件 (5~50 mg/mL) の結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。

低濃度条件 (Fig. 3) では、酸性物質除去処理前後で有意な差は得られなかった。一方で 10ppm 条件では、両者 90% 以上の吸着率を示し、非常に高い吸着効率を示した。この結果は WHO や USEPA が設定した飲料水の銅濃度を下回っており、飲料水として可能性な濃度まで銅イオンを除去することに成功した。

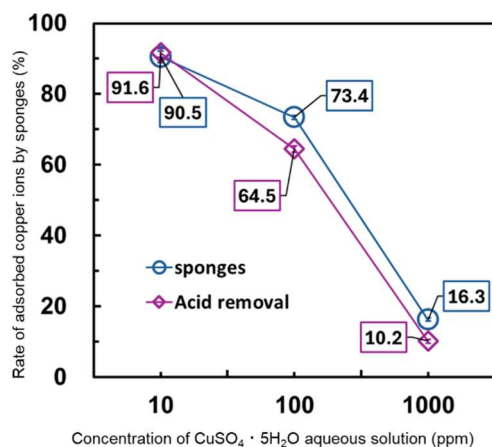


Fig. 3 Rate of adsorbed copper ions by poly(MAAc)/PVA sponges at different first concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution (low concentration conditions).

高濃度条件 (Fig. 4) では、酸性物質除去前のスポンジ材料の方が多くの銅イオンを吸着することが明らかになったこの原因に関しては不明であり、調査を検討中である。得られた吸着量結果より、スポンジ材料 1 g あたり最大で 66.5 mg の銅イオンを吸着することに成功した。この吸着量は他の吸着剤⁴⁾ (Tab. 1) と比較しても同等またはそれ以上の結果である。

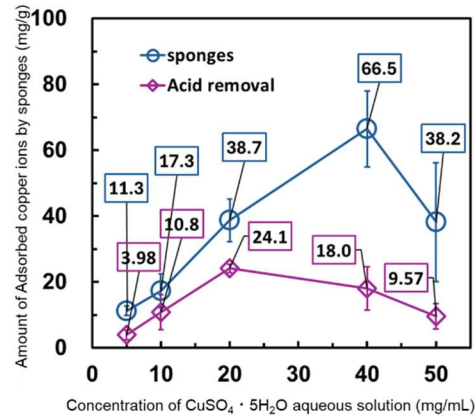


Fig. 4 Amount of adsorbed copper ions by poly(MAAc)/PVA sponges at different first concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution (high concentration conditions).

Tab. 1 Comparison with other copper ion adsorbents⁴⁾.

Adsorbent	Conditions	Adsorption(mg/g)
poly(MAAc)/PVA sponges	pH 2.9~4.0, T = 298 K	66.5
PAN-DR-EDTA	pH 6.0, T = 298 K	47.6
MWCNT	pH 5.0, T = 298 K	24.5
Graphene oxide	pH 5.0, T = 298 K	46.6
Go-PAMAM	pH 5.6, T = 298 K	38.4

10. まとめ

PVA と poly(MAAc) からなるナノシート構造を有するスポンジ材料を調製することに成功した。浸漬時間を変更した銅イオン吸着実験 (初期濃度 100ppm) では、20 時間で吸着率 71.5% を示し安定した。スポンジ材料をイオン交換水に 2 回 20 時間浸漬させることで酸性物質の除去処理を行ったが、吸着能力は向上せず、高濃度の銅イオン吸着実験ではむしろ低下した。初期濃度 10ppm では、90% 以上の銅イオン吸着率を示し、飲料水レベルまで銅イオン濃度を低下させることに成功した。また初期濃度 40 mg/mL では、スポンジ材料 1 g あたり 66.5 mg の銅イオン吸着量を示し、他の吸着剤に引けを取らない吸着能力を示した。今後はスポンジ材料の表面積の測定や吸脱着実験も行いたい。

参考文献

- 1) H. N. M. E. Mahmud et al., RSC Advances 6, 14778 (2016).
- 2) G. Zhao et al, Polym Chem 9, 3562 (2018).
- 3) D. Kobayashi et al., Polym J 55, 16 (2023).
- 4) Zhang X, Yang S, Yu B, Tan B, Zhang X & Cong H et al, Scientific Reports 8, Article number: 1260 (2018).

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

令和6年度は、計1541件（機器利用した研究室数: 18研究室）の学内機器利用がありました。

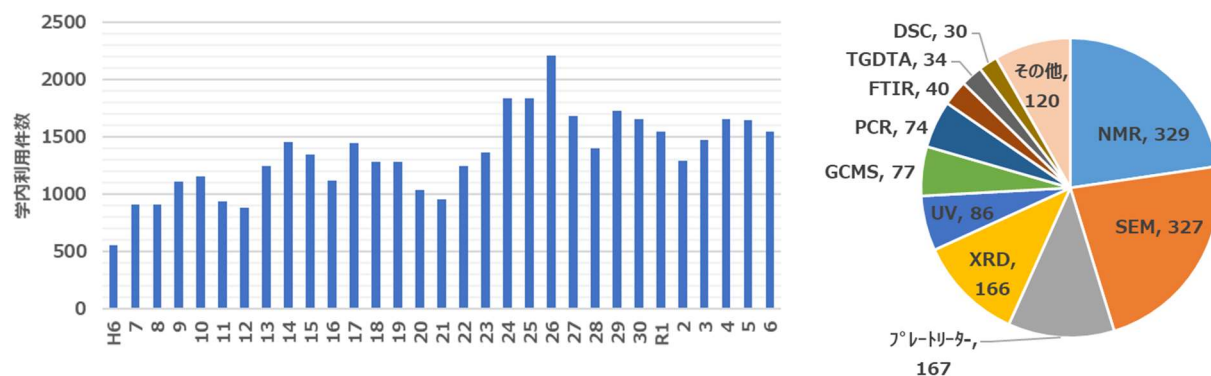


図1 (a) 学内利用件数の推移

(b) 機器別利用件数

2. 学外利用状況

令和6年度は、計168件（機器利用した事業所数: 33事業所）の学外機器利用がありました。

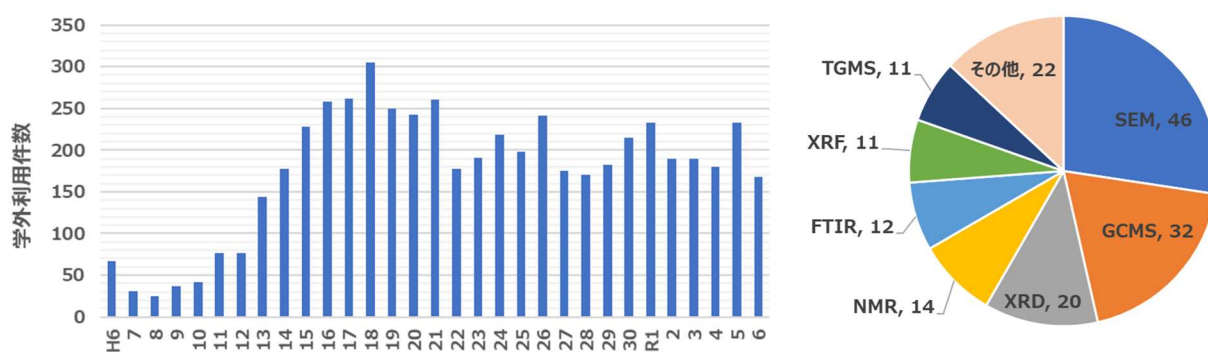
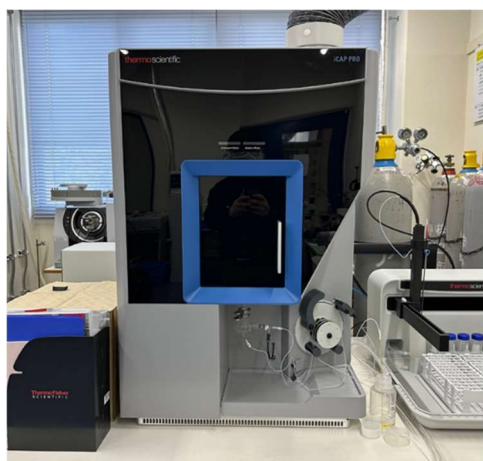


図2 (a) 学外利用件数の推移

(b) 機器別利用件数

4. 装置紹介

静岡理工科大学 先端機器分析センターでは、分析ニーズの多様化と高度化に対応するため、令和7年3月に ICP 発光分析装置を更新し、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「iCAP PRO XP DUO」を導入しました (図 1)。



仕様	
測光方式	ラジアル・アキシャル ツインインターフェイス
分光器	エシエル方式
試料導入系	水溶液用、高マトリックス用、揮発性有機溶媒用
波長範囲	167 nm ~ 852 nm
波長分解能	8 pm (165 nm ~ 285 nm)、 16 pm (>285 nm)

図 1 iCAP PRO XP DUO の外観と装置スペック

この装置は、エシエル方式の分光器を搭載したマルチタイプの ICP 発光分析装置です。最新の CID 検出器を採用しており、広帯域・高感度・高速なマルチエレメント分析が可能です。アキシャル / ラジアルツインインターフェイス構造により、目的に応じて最適な測定モードを選択でき、微量成分から高濃度領域まで高精度な定量が可能です。さらに、半定量モードでは標準試料なしでもおおよその元素組成を把握でき、未知試料の分析に有効です (図 2)。酸素ラインも標準で搭載されているため、有機溶媒中に含まれる微量元素の測定にも対応できます。初めてご利用される方には、センター職員が操作方法を丁寧にご指導いたします。ぜひ積極的なご利用をご検討ください。

Li 0.044 ppm	Be 0.013 ppm																	B 0.053 ppm	C	N	O
Na 9.2 ppm	Mg 2.0 ppm																	Al 0.008 ppm	Si 4.0 ppm	P 0.007 ppm	S 6.3 ppm
K 4.0 ppm	Ca 17 ppm	Sc 0.006 ppm	Ti 0.004 ppm	V 0.007 ppm	Cr 0.007 ppm	Mn 0.011 ppm	Fe 0.004 ppm	Co 0.005 ppm	Ni 0.033 ppm	Cu 0.005 ppm	Zn 0.97 ppm	Ga 0.019 ppm	Ge 0.011 ppm	As 0.009 ppm	Se 0.041 ppm						
Rb 0.47 ppm	Sr 0.15 ppm	Y 0.004 ppm	Zr 0.004 ppm	Nb 0.009 ppm	Mo 0.007 ppm	Tc	Ru 0.007 ppm	Rh 0.019 ppm	Pd 0.018 ppm	Ag 0.014 ppm	Cd 0.025 ppm	In 0.10 ppm	Sn 0.012 ppm	Sb 0.021 ppm	Te 0.011 ppm						
Cs	Ba 0.040 ppm	La	Hf 0.005 ppm	Ta	W 0.008 ppm	Re	Os	Ir 0.010 ppm	Pt 0.034 ppm	Au 0.010 ppm	Hg 0.001 ppm	Tl 0.019 ppm	Pb 0.010 ppm	Bi 0.031 ppm	Po						

図 2 半定量モードで水道水を測定した結果 (Na、Mg、Ca、Si 等が検出された)

5. 機器分析講座

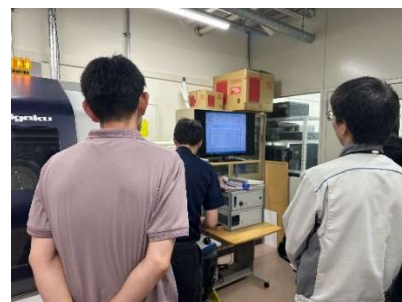
静岡理工科大学 先端機器分析センターでは、平成4年度から、学内の研究者や学生だけでなく、地域の技術者を対象とした機器分析講座を開催しております。本年度は、株式会社日立リガクの長尾様を講師としてお招きし、「X線回折装置を用いた材料分析の原理と実践」と題して、講義と実習を合わせた講習を実施しました。

日時	令和6年9月12日（木） 10時00分-16時00分
会場	静岡理工科大学 先端機器分析センター303室
講師	株式会社 リガク 長尾 圭悟 氏
参加	学外参加者 10名/学生 11名

X線回折装置は、材料に照射したX線の回折ピークを解析することで、未知試料の定性分析から既知の物質の精密な構造解析まで、広範囲な応用が可能です。当センターでも多くの方々にご利用いただいております、新規利用の問い合わせも多い分析機器です。

講習会当日の講義では長尾様に、X線回折装置を使用した基本的な測定から応用測定まで幅広い内容を解説していただきました。各種スリットなど装置ハード面に関する詳しい解説があり、日ごろから装置を利用している学生にとっても新たな発見が多かったようです。特殊測定については、動画を交え、分かりやすく説明していただき、参加者からは非常に好評を得ました。

講義の後は、当センターが保有する「Smart lab」を用いて、材料の定性・定量分析の実演を行いました。参加者の半数以上がX線回折装置を使用したことがありませんでしたが、サンプル調製から解析に至るまで実際に体験することで、装置に対する理解が深まったと好評でした。



講習会当日の様子

編集後記

2024 年度版の利用報告書をお届けします。2011 年に先端機器分析センターが設立されてから早 14 年が経過し、センターの多くの装置において経年による老朽化が問題となっています。今後センターを持続的に運営していくためには、装置の更新が不可欠で、利用者の皆様のご協力を必要としています。2024 年度は幸いなことに ICP 装置と XRD 装置の更新が叶いました。今後ともセンターのご支援を宜しくお願い致します。

この原稿は入学式後の 4 月 3 日に書いています。桜の花はほぼ満開を迎えていますが、野花はこれからで、まだちらほらといった感じです。その中で、思いがけずクサイチゴが咲いている場所を見つけました。興味のある方は探してみてください。静岡理工科大学は小さいですが、様々な出会いがあるところですよ。たまには足元に視線を落としてみるのも一興かと思います。



小泉

本年度も、先端機器分析センターをご利用いただき誠にありがとうございました。着任から 1 年が経ち、装置の操作や測定支援を通じて、より多くのユーザーの皆様と関わる機会をいただきました。昨年度は操作方法を学ぶことに精一杯でしたが、今年度は装置の特性をより深く理解し、測定結果の考察や最適な分析手法の提案など、一歩踏み込んだ支援ができるよう努めました。

また、企業ユーザーの皆様とお話する中で、実際の製品開発や品質管理の現場で分析結果がどのように活かされているのかを知ることができ、センターの役割の重要性を改めて実感しています。今後も、より円滑で有意義な測定環境を提供できるよう、機器管理や技術支援に尽力してまいります。引き続き、どうぞよろしくお願い致します。

菅澤



静岡理科大学・先端機器分析センター

<https://www.sist.ac.jp/kiki/>

TEL: 0538-45-0175

e-mail: kiki@sist.ac.jp

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2