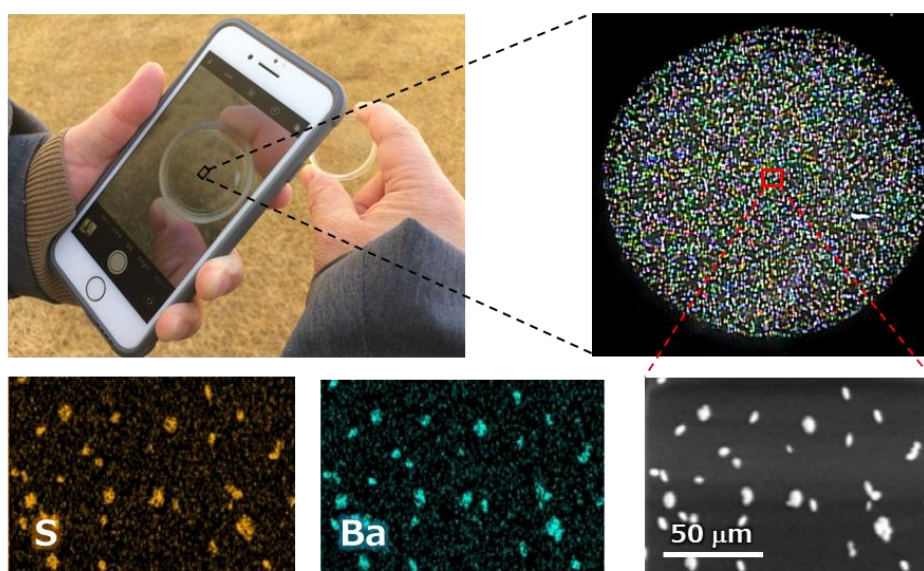


## 静岡理科大学 先端機器分析センター

### 平成 29 年度利用報告書



一滴ごとの雨分析ツール (左上: イメージ図, 右上: 疑似雨滴中 $\text{SO}_4^{2-}$ とゲル薄膜 $\text{Ba}^{2+}$ による硫酸バリウム結晶, 左下: EDS元素分析(硫黄), 中下: 同(バリウム), 右下: 800倍SEM画像)  
物質生命科学科 南齋研究室

# 目次

	ページ
巻頭言 — 静岡理工科大学 先端機器分析センター センター長 吉田豊 —	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.27
3. 機器利用状況報告	P.38
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 装置紹介	P.39
✓ 可視紫外分光光度計	
✓ フォトルミネッセンス分光分析装置	
5. 分析事例	P.40
✓ ヘッドスペース分析システムによるインスタントコーヒーの臭気成分分析	
✓ 全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いた X 線反射率測定による金薄膜の膜厚測定	
6. 機器分析講座実施報告	P.43
✓ 「金属・金型加工における表面分析技術」	
✓ 「高分子による生体関連センサーの開発と IoT 社会への貢献」	

編集後記

## 巻頭言

行く河の流れは絶えずして、  
しかも、もとの水にあらず。  
淀みに浮かぶうたかたは、  
かつ消え、かつ結びて、久しくとどまりたる例なし。  
世の中にある、人と栖と、またかくのごとし。

「方丈記」鴨長明



緑の山と谷に囲まれた先端機器分析センターからの眺めが工業団地整備のために大きく変わりました。当センターの運営・維持に開学から尽力されてきた早川一生技術課長がこの3月で退職となります。「機器センター」は平成3年の開学時に17機種の分析機器を集中管理・運転する目的で設立され、開学20周年の記念事業で機器更新を実施するために文部科学省「平成22年～26年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に申請し、採択されました。この事業によりセンターは地域の研究拠点「先端機器分析センター」に生まれ変わりました。分析機器数も大幅に増加し、現在では29機種を学内外のユーザー2000件/年間に提供しています。本年度は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)と高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が新たに納入・設置されました。

この間、設置分析機器の動作原理や応用例を学ぶための「機器分析講座」を40回近く実施し、地域企業や本学教員、学生に提供してきました。本年度は、8月の「金型・金属加工における表面分析技術」そして3月に「高分子による生体関連センサーの開発とIoT 社会への貢献」をテーマに開催することができました。このような多くの分析機器を維持管理し、ユーザーに提供することを可能にしたのは、間違いなく早川一生技術課長の高い能力と地域貢献への熱い想いです。センター長として心より感謝いたします。

来年度からは、脇川祐介技術職員に加えて早川課長の後任職員、そして早川一生さんも非常勤職員として勤務いただける予定です。今後とも皆様のご支援とご協力をお願いいたします。

平成30年3月吉日  
先端機器分析センター・センター長  
吉田 豊

# 1. 研究紹介

## 研究紹介リスト

「環境調和型超音波照射法による BDF の合成」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 3
「燃焼合成反応による Ti-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 複合材料の微細組織と機械的特性」	機械工学科	藤原 弘	教授	P. 6
「パルス放電による絶縁材料移送の研究 –皮膜中の Zn 低減の方法-」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P. 8
「Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> 蛍光体薄膜の作製と評価」	電気電子工学科	土肥 稔	教授	P. 10
「窒素プラズマを用いた AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の表面観察」	電気電子工学科	小澤哲夫	教授	P. 11
「顕微メスバウア分光データと画像処理」	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P. 12
「永久磁石の新材料探索と磁区構造の研究」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P. 14
「発泡ガラスの高機能化」	物質生命科学科	山崎誠志	准教授	P. 16
「ハイドロゲル薄膜における結晶生成を利用した一滴ごとの雨滴分析」	物質生命科学科	南齋 勉	講師	P. 17
「環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用」	物質生命科学科	桐原正之	教授	P. 19
「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	講師	P. 21
「リアルタイム PCR を用いたレジオネラ属菌の迅速検出法の高感度化およびニホンウナギを2分する遺伝的集団構造の解析」	物質生命科学科	常吉俊宏	教授	P. 23
「畑土壌での有機物分解や病原微生物の化学生態・分子生態学的研究」	物質生命科学科	齋藤明広	准教授	P. 24
「チャ根の微細構造の解析」	情報デザイン学科	奥村 哲	准教授	P. 26

## 「環境調和型超音波照射法による BDF の合成」

氏名 十朱 寧 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

### 1. 概要

本研究は、これまでの研究成果をもとに、液体のアルカリ性触媒の代わりに、水洗を必要としない固体触媒である塩基性ゼオライトを用いる超音波(2)BDF 合成法の提案と検証を目的とするものである。研究では、まず、様々なゼオライトを用いて塩基性を向上させる調製及び活性の比較を検証する。続いて調製されたゼオライトを用いて回分式 BDF 合成を試みる。次に、ゼオライトを長期使用による触媒の被毒を調査する。最後に、SolidWorks を使って、量産化を目指す循環型超音波反応装置内の流れ解析を行い、流路の最適化を図って、循環型ゼオライト触媒超音波 BDF 合成システム的设计・試作する。

### 2. ゼオライト触媒の設計・調製・触媒特性調査

調製の目的は、ゼオライトの微細孔内のナトリウム量を増やすことである。そのため、調製では、各種ゼオライト (A3, A4, A5, F9) 3g に 3, 6 と 9 mol の水酸化ナトリウム水溶液 65 ml をそれぞれ添加し、24 時間攪拌させてから、673 K で 2 時間焼成した。調製された触媒は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて各ゼオライトの表面観察および水酸化ナトリウム水溶液を吸着させた際の Na 原子増加率を確認する。最後に、粉末 X 線回折分析装置 (XRD) を用いてゼオライトの結晶骨格構造変化が判明する。結果はゼオライト表面に凹凸の構造 (微細孔) があることが分かり、反応を促進できることを推測する。図 1 を示すように、調製の時に使われた水酸化ナトリウムの濃度が大きいほど調製後のナトリウム増加量が多い。特に A5 の場合は、Na 原子の割合は一番多い。

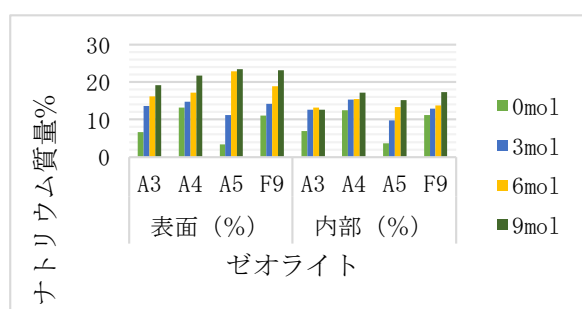


図 1 調製後のナトリウム増加量

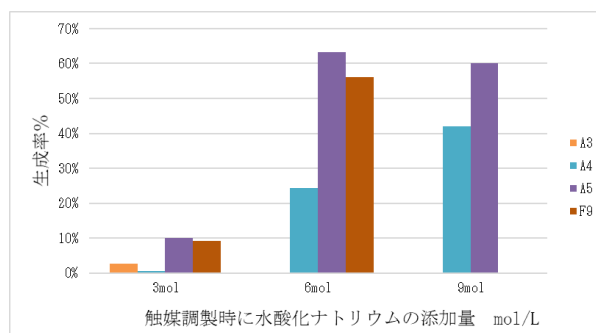


図 2 BDF の生成率

### 3. ゼオライト触媒を用いる超音波 BDF の合成実験

BDF 合成システム実験装置を図 2 に示す。合成条件と方法として、まず、メタノール 1ml と植物油 5ml を取り、3mol・6mol・9mol の固体触媒 (A3,A4,A5,F9) 1g を加えてから同じ分量で三つの試験管に入れる。次に、試験管を超音波反応装置に設置し、28kHz の超音波で照射した。

GCMS により検出した BDF の合成結果を図 2 に示す。6 mol の水酸化ナトリウム水溶液で合成された A5 による BDF の合成は最大約 63% の生成率に達した。

### 4. 長期使用による触媒被毒・活性の調査

現象が起こる原因には、毒物質（不純物、副生物）による被毒、活性成分析出、担体の変質・飛散、機械的・熱的破壊などがあると思われる。

本研究では、長期間に使った後ゼオライトに対して、SEM や XRD による表面分析を行うとともに、その塩基強度を調査し、BDF 再合成の実験を行った。

図3に示すように、BDF 生成率はBDF 合成回数ごとに減少することが分かった。また、4回目<3回目<2回目<1回目の順でBDF 生成率が低下することを確認した。これは、調製でゼオライトに含まれた水酸化ナトリウムの成分が減少し、ゼオライトの塩基強度が下がったと考えられる。

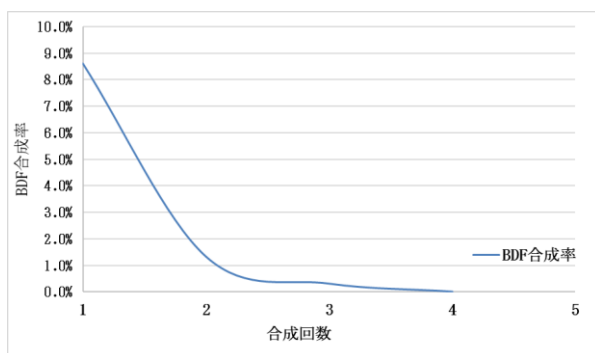
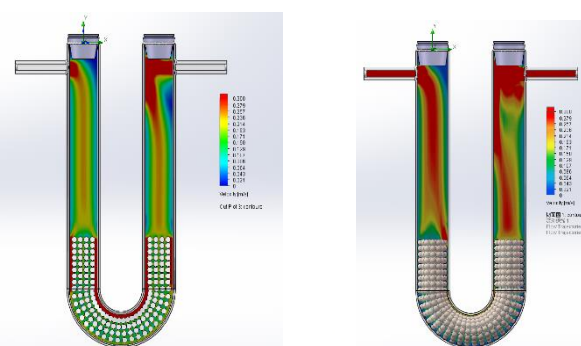


図3 触媒利用回数ごとのBDF 生成率



a. 温度 20°C

b. 温度 60°C

図4 温度変化における管内流速分布

## 5. 循環型ゼオライト触媒超音波 BDF 合成システムの設計・試作

量産化の実現を目的に、SolidWorks による循環型 BDF 合成システムを構築した。続いて Flow simulation による流れの解析を行い、合成の高効率化を図るための触媒および流路の配置方法の最適化を検討することにした。

主な解析条件を表1に示す。

表1 解析条件

直径	U字型管内部体積	流量	Re	触媒空隙率
20 mm	75 ml	$5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$	2326	0.7

なお、反応装置温度を 20°C、40°C および 60°C とし、層流設定で解析を行った。

図4に温度における管内流速分布変化を示す、温度の低い方は管内の流速が遅い。一方、温度の高い方は管内の流速が速くて、合成反応に適すると考えられる。これは、温度が高くなると、粘度が下がったからである。超音波を用いる BDF 合成では、音響エネルギーの影響によって、反応時間がながくなると、反応物の温度が高くなり、試験管を流れる反応物の流速が速くなることが予測される。

## 6. 結論

- (1) 固体触媒をとしたゼオライトを調製した結果、塩基性が向上した。
- (2) 調製したゼオライト A5 を用いる回分式 BDF 合成では、生成率が 63% に達したことが確認できた。
- (3) 周波数 28kHz 超音波を用いて回分式 BDF 合成した場合、生成率は最も高くなった。
- (4) ゼオライトを使えば使うほど、触媒としての性能が低下した。

## 7. 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早川一生氏ならびに脇川祐介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) No. 17K06213 の助成によって行われものである。

## 8. 利用機器

GCMS, XRD

## 9. 平成29年度研究業績

### (学会発表)

- (1) N. Zhu, M.-C., Kuo and T. Zhang “Bio-diesel Fuel(BDF) Synthesis by Using Solid Catalyst based on Ultrasonic Irradiation.” *Proceedings of The 8th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, AEC0017( 2017 Bangkok).
- (2) 十朱寧, Kuo M.-C, ”固体触媒による BDF の合成”, 2017 年度日本伝熱学会東海支部講演会, 岐阜

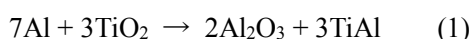


# 「燃焼合成反応による Ti-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料の微細組織と機械的特性」

氏名 藤原 弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

## 1. 緒言

現在、TiAl 合金は軽量で優れた高温強度を示すため、エンジンのタービンホイールなどに使用されている。しかしながら、TiAl 合金は金属間化合物を主構成とするので、常温の強度が乏しいという欠点がある。改善方法として、セラミックスなどで複合化させることが有効である。純 Al 粉末と TiO<sub>2</sub> 粉末をモル比 7:3 で混ぜた複合粉末を、燃焼合成反応を利用することで、式 (1) のような TiAl と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の複合材料ができる。



本研究では、まだ機械的特性が明らかになっていないモル比 7:3 の複合粉末で作製した複合材料の微細組織と機械的特性を調べることを目的とする。

## 2. 実験方法

高純度化学研究所製の純 Al 粉末（純度 99.9% 平均粒子径 40 μm）と TiO<sub>2</sub> 粉末（純度 99.9% 平均粒子径 50 μm）をモル比 7:3 となるように Ar 雰囲気中で FRITSCH 製のメカニカルミリング(MM)装置を使用し、300rpm, 86.4ks の条件で MM 処理を行い、複合粉末を作製した。得られた複合粉末を住友石炭鉱業株式会社製の放電プラズマ焼結機(SPS)を使用し、焼結温度 1023~1173K, 加圧力 50MPa, 昇温時間 1.8ks, 温度保持時間 0.6ks の条件で焼結を行い、焼結体を作製した。得られた焼結体を株式会社リガク製の X 線回折(XRD)装置を使用し、X 線光源 Cu, 電圧 40kV, 電流 20mA, 走査範囲 20° ~ 90° の条件で構成相分析を行った。日本電子株式会社製の走査型電子顕微鏡(SEM/EDS)を使用し、焼結体の組織観察をした。島津製作所製のビッカース硬さ試験機を使用し、試験力 4.903N, 加圧時間 5s の条件で硬さ試験を行い、JIS R 1607 を使用し試験力 19.61N の条件で破壊じん性測定も行った。

## 3. 実験結果および考察

得られた焼結体の XRD 結果を Fig. 1 に示す。XRD 結果から、1023~1173K の焼結体は主に、TiAl と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で構成されるが、少量の TiO も観察できた。1023~1173K の焼結体の構成相の変化は見られなかった。次に、1173K の焼結体の SEM 組織写真を Fig. 2 に示す。焼結体は、グレーのコントラストと黒のコントラストが混在しており、白い粒子も確認できる。1023~1173K で同様な組織になっている。EDS 結果より、グレーのコントラストは TiAl であり、黒のコントラストは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、白い粒子は、TiO であることが明らかになった。次に、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料のビッカース硬さ試験と破壊じん性値測定の結果を Fig. 3 (a), (b) にそれぞれ示す。また、同様に作製した TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もあわせて示している。Fig. 3 (a) より、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の硬さはほぼ同じであるが、Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は温度とともに増加していることが分かる。Fig. 3 (b) より、破壊じん性値は、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は硬さはほぼ同じであるが、じん性値は TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のほうが優れている。一方で Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、温度とともに低下していることが分かる。この結果より、1173K のときの硬さは、Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料が優れているが、破壊じん性値は、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料のほうが優れていることが明らかになった。



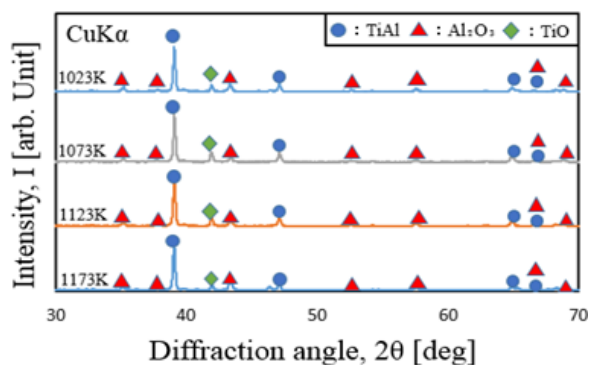


Fig. 1 XRD results for TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite.

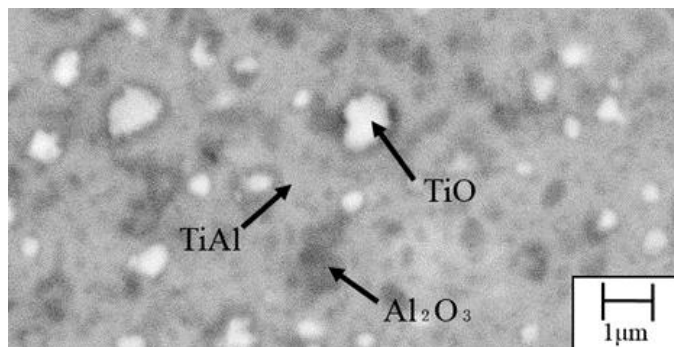


Fig. 2 SEM micrograph of TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite.

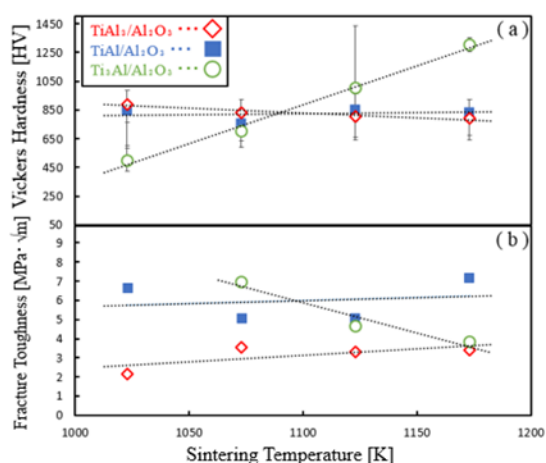


Fig. 3 Vickers hardness ( a ) and fracture toughness ( b ) of TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites.

#### 4. 結言

本研究では、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料と機械的特性の比較として TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料と Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料の作製を行った。硬さは、TiAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料と TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料はほぼ変化は見られなかったが、Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料は、1173K の硬さが 3 つの複合材料で優れており、破壊靱性値は、TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料が 3 つの複合材料で優れていることが明らかになった。

#### 5. 利用機器

SEM, XRD

#### 6. 平成 28 年度研究業績

(学会発表)

- (1) 杉山尚也, 藤原弘, “燃焼合成法により作製した TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料の微細組織” 第 3 回材料 WEEK
- (2) 藤原弘, 中山智太, 松本和也, 川森重弘, “Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反応を利用したナノ粒子分散複合材料の機械的性質に及ぼす焼結条件の影響” 粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会

## パルス放電による絶縁材料移送の研究 ―被膜中の Zn 低減の方法―

氏名 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授  
 藤原 弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授  
 土肥 稔 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

## 1. 概要

本研究では、金属材料に機能を持つ材料を入れ込むことで様々な機能を発揮させることを目指している。しかも剥離脱落がないように強固に入れ込むことを目指している。パルス状の放電を利用して導電性の材料を金属材料に強固に入れ込む技術はあるが、様々な機能を発揮させる材料の中には絶縁材料も多い。本研究では、図1に示すように、低沸点材料である Zn（亜鉛）を搬送媒体とすることを検討している。Zn により絶縁材料に導電性を付与し放電を発生させ、絶縁材料を工作物へ搬送させる。工作物に運ばれた後（搬送中も）、放電の熱により Zn は蒸発し工作物表面上には、絶縁材料のみが残るということを狙っている。これまでの報告で絶縁材料を工作物に移すことができることを示したが、工作物表面には Zn も大量に付着しており、絶縁材料だけを付着させることには成功していない。本報では、Zn を微細化することにより、電極の導電性を高め、さらには、Zn を放電の熱により蒸発しやすくすることを検討する。

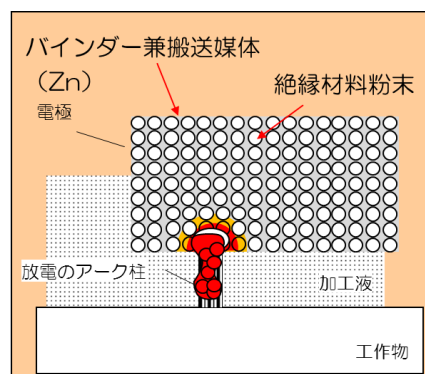


図1 絶縁材料搬送の手法

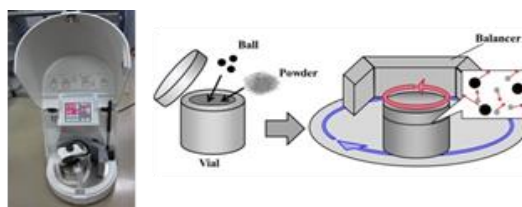


図2 遊星ボールミルによる粉砕混合

## 2. 電極の製造方法

以前の報告で、Zn 粉末（粒径約  $2\mu\text{m}$ ）と  $\text{TiO}_2$  粉末（粒径約  $0.1\mu\text{m}$ ）（ただし、粒径は SEM 写真から判断した概略値）を乳鉢で2時間混合し、電極を製造した。Zn の粒径が大きいため、 $\text{Zn}:\text{TiO}_2=8:2$  以上と Zn の量を多くしないと電極に十分な導電性を付与するには十分でなかった。そこで、少ない量の Zn で電極に導電性を付与するため、Zn を微細化することを検討した。粉末の粉砕に、フリッチュ製遊星型ボールミル P-6 を使用した。ポットに約 40g の混合した粉末と鋼球を入れ、Ar 封入し、300rpm の回転数で回転させた（図2）。図3に遊星ボールミルで2時間

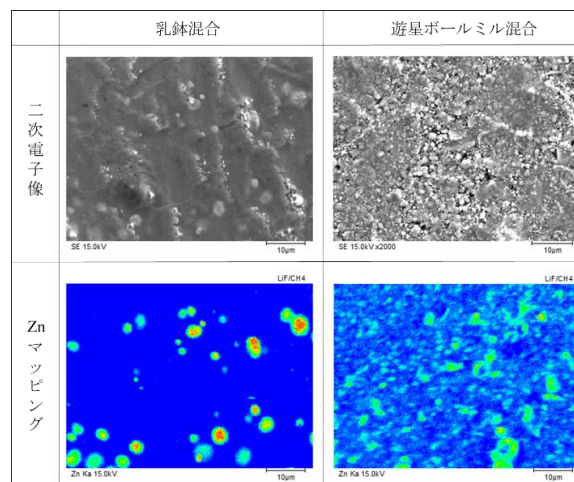


図3 混合方法の違いによる電極の差

粉砕混合した  $\text{Zn}:\text{TiO}_2=3:7$  の粉末をプレスして固めた電極（成形圧  $550\text{MPa}$ ）と、比較のために同じ比率で1時間乳鉢で混合した粉末をプレスして固めた電極の SEM 写真と同じ視野の Zn の元素マッピングの結果を示す。乳鉢で混合した電極は、Zn の粒が点在しているだけで接触していないため、導通はな

かった。遊星ボールミルで粉碎混合した電極は、ところどころまだ大きな粒径の粉末が存在しているが、Zn が微細化されており、導電性を付与することができた。図4に遊星ボールミルでの粉碎混合時間とその粉末で作成した電極の抵抗値を四探針法で測定した値との関係を示す。粉碎混合時間2時間で導電性は得られているが、4時間程度以上混合すると、さらに2桁ほど抵抗値が下がることがわかる。Zn粉末を微細に粉碎し、混合することで従来よりも少ないZn量で良好な導電性を付与できることがわかる。

### 3. 放電面の観察

製作した電極を用いて、鋼材の表面に放電を発生させ皮膜形成を行った。放電の条件は、ピーク電流値8A、放電持続時間約8 $\mu$ s、休止時間約128 $\mu$ sとし、約7分間放電を継続させた。Zn: TiO<sub>2</sub>=3:7の粉末を10時間粉碎混合した粉末により製作した電極を用いて放電を行った皮膜のSEM写真と、EDSの結果をそれぞれ図5、図6に示す。図6のEDSの結果はmass%でTi:45%, O:29%, Zn:1%, Fe:25%であった。TiとOの比率はほぼTiO<sub>2</sub>の中のTiとOの比率に等しいので、TiとOはTiO<sub>2</sub>として存在していると考え、皮膜中のZnとTiO<sub>2</sub>の比率は約1:74ということが出来る。皮膜中のZnを大幅に減らせることが確認できた。

### 4. 謝辞

本研究は、科学研究費助成事業（基盤研究（C））（課題番号15K05734）によって実施されました。ここに記して深く感謝いたします。

### 5. 利用機器 EPMA, SEM

### 6. 平成29年度研究業績

#### （原著論文）

(1) M. Hattori, Y. Suzuki, A. Goto, and M. Dohi,

Preparation of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> films by electrical discharge pulse method, physica status solidi C 14, No. 6, 1600179(2017)

#### （学会発表）

(1) 岡本真那斗, 水島永雅, 後藤昭弘, 藤原弘, 土肥稔, “パルス放電による絶縁材料位相の研究—皮膜中のZn低減の方法—”, 2018年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2018)

Q37

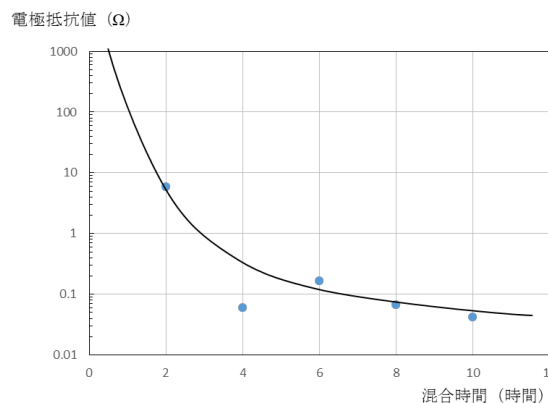


図4 粉碎混合時間と電極抵抗値との関係

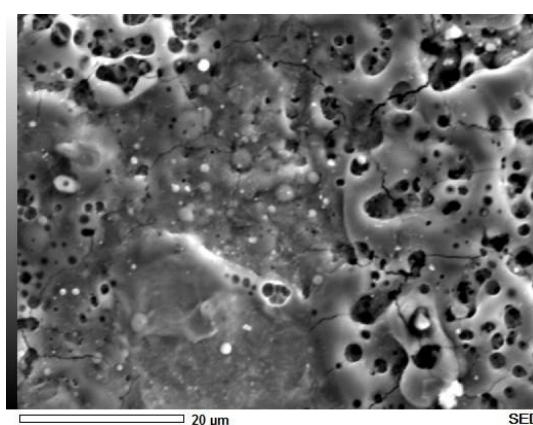


図5 放電面のSEM写真

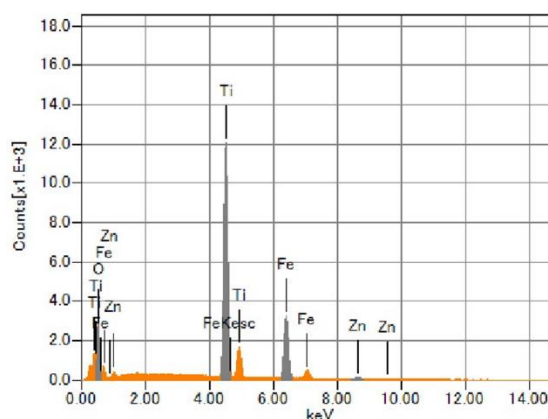


図6 放電面の元素分析結果

## 「 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体薄膜の作製と評価」

氏名 土肥 稔 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

### 1. 概要

蛍光体を薄膜化する技術として真空蒸着やスパッタリングがあるが、これらの方法は系を真空にする必要があり、また、成膜後のアニールなど面倒な過程が含まれる。後藤研究室が行っているパルス放電を利用した成膜法ではこれらの面倒な過程を省くことができ、後処理無しで光る蛍光体薄膜の作製が可能である。本研究では、蛍光体材料に  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  を用いてスパッタリング法やパルス放電法を用いて薄膜を作製し、その評価を行った。

### 2. 「パルス放電を利用した $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体薄膜の作製と評価」

原料にメタケイ酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩化マンガンを用い、それらの水溶液を混ぜ合わせることで  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  を合成した。これを空气中、 $950^\circ\text{C}$  で加熱することで、最大発光量子効率 74% の蛍光体粉末を作製した。得られた試料を、先端機器分析センターの XRD を用いて評価した。また、粉末試料を 450 MPa でプレスしてコイン状の電極を作製し、80V、10A のパルス放電を用いて、薄膜化した。作製した薄膜を先端機器分析センターの SEM、EPMA を用いて評価した。

### 3. 「 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ スパッタ膜の作製と評価」

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  を石英製シャーレに入れ、エタノールで溶いた後、十分に乾燥させターゲットとした。石英基板上に 400 W、1 時間スパッタし、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  膜を作製した。作製した試料を空气中、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$  でアニールし、緑色の蛍光を発することを確認した。試料は先端機器分析センターの SEM、XRD を用いて評価した。

### 4. 謝辞

本研究を遂行するにあたって、学生へのご指導を頂いた先端機器分析センターの早川様、脇川様に、深く感謝いたします。

### 5. 利用機器

EPMA, SEM, XRD

### 6. 平成29年度研究業績

#### (原著論文)

- (1) M. Hattori, Y. Suzuki, A. Goto, and M. Dohi, "Preparation of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  films by electrical discharge pulse method". *physica status solidi (c)* 14, No.6, 1600179 (2017).

#### (学会発表)

- (1) 服部誠、鈴木優弥、鈴木隆仁、三木貴広、渡井綾基、船山健吾、後藤昭弘、中川雅斗、山崎誠、土肥稔. “パルス放電を利用した  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  蛍光体薄膜の作製“, 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会 (2017.11.18)



## 「窒素プラズマを用いて作成した AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面観察」

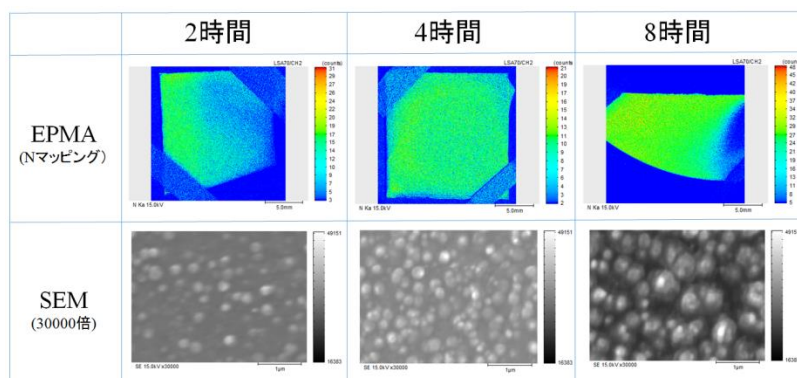
氏名 小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

### 1. 概要

窒化物半導体であるAlNは大きな禁制帯幅を有しているため、温度変化に対して安定な半導体材料であり様々な活用方法が期待される。しかし、窒化物半導体は一般に高温高压下でのみ生成するため、欠陥が発生しやすく、高コストとなる。本研究では窒素プラズマを用いることで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上へAlN単結晶を低温低圧下で成長させることに成功した。作成した試料は、SEM、EPMA、SPM、XRDを用いて分析した結果、AlN 転換層形成における酸素-窒素置換機構は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板へ窒素プラズマを照射することで空孔が生じ、空孔を利用してAl 原子が原子間距離を詰めてAlN 転換層が形成するモデルが構築できた。また、Al-O およびAl-N の結合関係から、極性面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板でのみAlN 転換層が単結晶成長することが分かった。

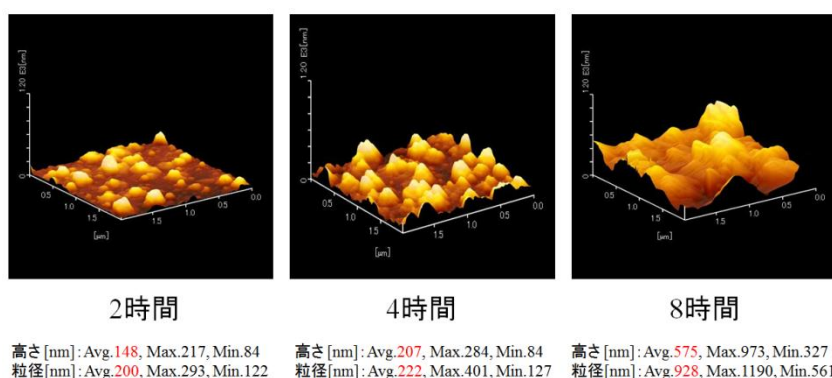
### 2. 「EPMA と SEM による表面観察」

500W の窒素プラズマを 1000Pa で 2~8 時間照射後の EPMA による窒素マッピングと同試料の SEM 画像である。2 時間の照射で、表面が窒化し始め、4 時間以降は全面が AlN に転換していることが分かった。また、SEM 画像から窒化初期に 100nm 以下のドットが形成され、その後凝集が始まり平坦面になることが分かった。



### 3. 「SPM による AlN ドットの観察」

SPM による AlN ドットの観察から、窒化初期ではナノドットが形成し、8 時間以上では、凝集が始まることが分かった。この現象から、酸素空孔発生に伴う AlN 転換層凝集モデルを構築した。



### 4. 謝辞

本研究は、学術研究助成金基板研究 (C) (15K04668) の支援を受けて行われた。

### 5. 利用機器

EPMA, SEM, SPM, XRD, CL

## 「顕微メスバウア分光データと画像処理」

吉田豊 静岡理科大学 理工学部 物質生命学科 教授

## 1. 概要

JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「太陽電池評価のための3D顕微メスバウア分光装置の開発（平成24～28年度）」で、 $\gamma$ 線集光技術とメスバウア分光を結合したマッピング技術により「鉄原子のみに敏感な顕微鏡」を実現した。この開発装置は、格子位置や化学状態を区別して鉄不純物の濃度分布を計測可能で、プロジェクトではこの開発装置を利用して、発電効率低下の大きな要因と考えられている多結晶シリコン太陽電池中の鉄不純物の拡散機構および格子欠陥との相関を明らかにすることを目的とした。ここでは、マッピング計測により得られる個々のスペクトル成分毎の強度分布から、統計誤差と $\gamma$ 線集光レンズのスポットサイズを考慮して各成分の分布を等高線表示する画像処理について検討したので報告する。この画像データを基に、走査電子顕微鏡、EDS/EBSD、EBIC、さらにはPLやラマン分光マッピング画像データなど、同一視野で得られる格子欠陥情報との相関を詳細に検討することが可能になる。

## 2. 顕微メスバウア・マッピングのデータ取得

メスバウア効果を利用した内部転換電子および透過 $\gamma$ 線によるマッピング同時計測では、以下の(1)～(8)のステップで特定のメスバウア・スペクトル成分に対応するFe濃度マッピングデータを生成する：(1) 個々のスペクトル成分のアイソマーシフト（スペクトル位置）に対応するドプラー速度で $^{57}\text{Co}$ 線源を等速度モードで運動させる。(2) 線源から放出される14.4keV $\gamma$ 線はキャピラリー・レンズで75または250 $\mu\text{m}$ φに集光され、吸収体試料中に含有するこのスペクトル成分を含む $^{57}\text{Fe}$ 核で共鳴吸収される。(3) その後100nsの寿命で $^{57}\text{Fe}$ 核から内部転換電子が放射され、内部転換電子（+オージェ電子）と透過 $\gamma$ 線を同時計測することで、共鳴条件を満たす $^{57}\text{Fe}$ の分布に対応するマッピングデータ $N_{\text{on}}(x, y)$ が得られる。(4) 吸収スペクトル成分が存在しないドプラー速度で $^{57}\text{Co}$ 線源を運動させることでバックグラウンド計数に対応する非共鳴条件の計数データ $N_{\text{off}}(x, y)$ が得られる。(5) 次に50 $\mu\text{m}$ ごとにx-yステージに固定された試料を移動しながら80 $\times$ 80点の計測位置で4 $\times$ 4mmの観測範囲をマッピング計測する。(6) 最後にメスバウア効果起因の計数データのみを得るために、 $N_{\text{on}}(x, y)$ と $N_{\text{off}}(x, y)$ の差分データを生成する： $\{N_{\text{on}}(x, y) \pm \Delta N_{\text{on}}(x, y)\} - \{N_{\text{off}}(x, y) \pm \Delta N_{\text{off}}(x, y)\}$ 。(6) 集光スポットサイズ75 $\mu\text{m}$ φのビームがガウス分布の広がりを持つと仮定し、ビーム強度の標準偏差 $\sigma = r/2$ と試料ステージの移動距離を考慮したスムージング処理を行う。(7) 最後に、測定と測定までの日数(3～4日)を考慮して $^{57}\text{Co}$ (半減期270日)の減衰率を求め、マッピングデータ全体に補正をかけて線源強度を考慮した差分を求める。(8) 鉄原子濃度を求めるためには、シリコンの表面2nmに $^{57}\text{Fe}$ を蒸着して標準試料とし、目的試料によるマッピングデータと比較することで、試料中の鉄原子の個数が算出可能となる。実際に、シリコン太陽電池のマッピングデータと比較して得られた鉄不純物濃度はICP発光分析で得られた値と良い一致が得られている。

## 3. 結果と考察

多結晶シリコンウエハに2nmの $^{57}\text{Fe}$ を真空蒸着し、430 $^{\circ}\text{C}$ で1時間の拡散熱処理後に得られた $^{57}\text{Fe}$ 不純物分布を、4 $\times$ 4mmの範囲、80 $\times$ 80分割でマッピング測定した置換格子位置の鉄不純物に対応する電子計数データを等高線表示で図1に示す。カラースケールは各点での計数の最大値から最小値までを示してい

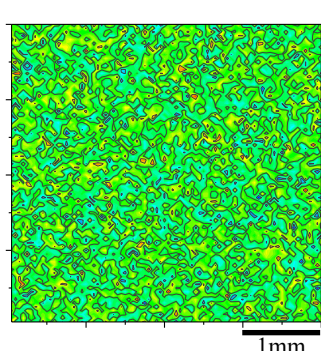


図1. メスバウア・マッピング

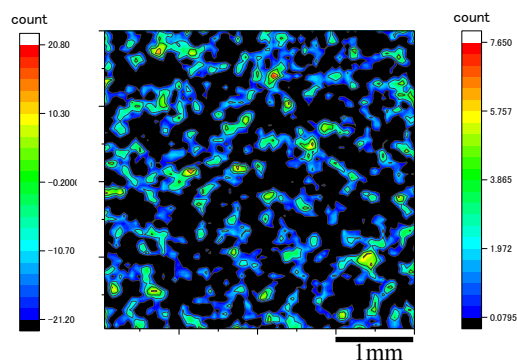


図2. スムージング処理後



る。図2は、スムージング処理後、カラースケールを最大値から統計誤差 $\{\Delta N_{\text{on}}(x,y)+\Delta N_{\text{off}}(x,y)\}$ に設定して示す。すなわち、図2のイメージ画像はMCXの集光スポットサイズを考慮し、統計誤差以上で優位に存在する $^{57}\text{Fe}$ 成分のマッピング画像に対応している。同じ視野を別のスペクトル成分に共鳴条件を合わせてマッピングし、同じ画像処理から得られたデータを比較することで、スペクトル成分間の相関も得られる。シリコン太陽電池の鉄不純物含有量(at%)は、マッピングの積分強度から評価してSi 98.1%, Fe 1.87%, ICP分光分析からSi 98.2%, Fe 1.79%であることが判り、メスバウア・マッピングの積分値から鉄原子の個数を算出できることを確認した。

#### 4. 利用機器

顕微メスバウア分光装置, XRD, PL, EPMA, ICP

#### 5. 謝辞

画像データは、物質生命科学科・藤田啓二君の卒業研究として計測・解析された。

#### 6. 平成28年度研究業績

##### (原著論文)

- (1) Y. Ino, T. Watanabe, K. Hayakawa, K. Yukihiro, K. Matsumuro, H. Fujita, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, H. Soejima, and Y. Yoshida, "A new set-up of Mössbauer Spectroscopic Microscope to study the correlation between Fe impurities and lattice defects in Si crystals", Journal of Crystal Growth 468, 489–492 (2017).

##### (学会発表)

- (2) 吉田豊, "顕微メスバウア分光装置の開発と応用：シリコン中の微量鉄原子と鉄鋼材料評価", 第5回先進的放射光メスバウア分光研究会, (2017年3月2日, 名古屋工業大学)。
- (3) 吉田豊, "顕微メスバウア分光による鉄鋼材料中の炭素原子の挙動", 日本鉄鋼協会軽元素シンポジウム, (2017年3月17日, 首都大学東京 南大沢キャンパス)。
- (4) 藤田浩享, 久保紘, 吉田豊, 田畑進一朗, 丸山直紀, "メスバウア分光法を用いた鋼中の炭素挙動の観察", 日本金属学会2017年春期講演大会 (2017年3月, 東京都八王子市)。
- (5) 伊野裕司, 副島啓義, 早川一生, 行平憲一, 藤田浩享, 渡辺富夫, 森口幸一, 小粥啓子, 原田芳仁, 吉田豊: "顕微メスバウア分光装置による多結晶Si太陽電池での鉄不純物と結晶欠陥の観察", 第64回応用物理学会春季学術講演会 (2017年3月, 神奈川県横浜市)。
- (6) 渡辺富夫, 伊野裕司, 吉田豊, "顕微メスバウア分光装置を用いた多結晶シリコン中の鉄不純物観察", 第64回応用物理学会春季学術講演会 (2017年3月, 神奈川県横浜市)。
- (7) T. Watanabe, Y. Ino, and Y. Yoshida, "Diffusion Studies of Fe impurities in Si crystals", International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, in St. Petersburg, September, 2017.
- (8) Y. Yoshida, "Mössbauer-Spectroscopic-Microscope Studies on Direct Observations of Microstructure Formation Processes in Si-solar cells and Fe-Steels with recoil-free  $\gamma$ -ray absorptions", September 12, 2017, an invitation to a seminar talk from Prof. Dr. Dr.h.c. Peter Fratzl, Director, Department of Biomaterials, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Research Campus Golm, 14424 Potsdam, Germany.
- (9) 吉田豊, "メスバウア分光顕微鏡によるシリコン中の鉄拡散：異なる格子位置と電荷状態の鉄原相関直接観察", 材料の微細組織と機能性第133委員会/第239回研究会"半導体材料における結晶欠陥・拡散薄膜の挙動", (2018年1月26日, 大阪府立大学・なんば)。

## 永久磁石の新材料探索と磁区構造の研究

氏名	小林 久理眞	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	教授
	鈴木 俊治	静岡理科大学			特別研究員
	漆畑貴美子	静岡理科大学			特別研究員
	久野 智子	静岡理科大学			特別研究員

### 1. 概要

経済産業省の高効率モーター用磁性材料研究プロジェクト (Mag-HEM) の (代表) トヨタ自動車 (株) の研究グループの一員として、2014 年以來 ThMn<sub>12</sub> 型新規磁石材料の研究を行ってきた。その研究は材料の基礎物性研究が一段落して、現在、バルク磁石としての保磁力発現手法の開発という段階に至っている。また、本研究グループは、従来から磁石材料物質の磁区構造の観察と、それと磁気測定結果を合わせた磁石の保磁力発現機構の解明について研究してきた。上述の新規材料の研究とは別に、この永久磁石の保磁力発現機構に関する研究も、Mag-HEM の別の研究テーマとして取り上げられ、IEC の国際規格制定と関連して重要な研究テーマである。

### 2. 「ThMn<sub>12</sub> 型新規磁石材料の研究」

ThMn<sub>12</sub> 型新規磁石材料の研究に関連しては、第一に磁気特性測定が重要である。これには振動試料型磁力計 (VSM) を用いるが、材料の組成、結晶構造、微構造の観察、解析も重要で、それには先端機器分析センター所有の装置では、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子線マイクロアナライザー (EPMA)、X 線回折装置 (XRD)、磁気力顕微鏡 (MFM) が用いられ、有用である。たとえば、ある組成の原料から焼結体を得る場合、原料粉体の結晶構造、組成、粒子径などを知ることが重要である。さらに、焼結体については、微構造内の組成分布、結晶粒子径、磁区構造などの情報は、その磁気特性を理解、改良するために、必須の情報である。

上述のように、この研究テーマにおいて、先端機器分析センター所有の装置群は重要な情報源である。

### 3. 「永久磁石の保磁力発現機構」

永久磁石の保磁力発現機構に関する研究では、本グループの研究室にあるカー効果偏光顕微鏡 (MOKE) が磁区画像の取得に重要であるが、センターにある MFM も、より感度良い磁区構造の画像を得るために用いる。さらに保磁力自体の測定や、磁気特性を測定、解析には前出の VSM が有用である。一方、永久磁石材料では、保磁力発現機構として「核生成型」と「(磁壁の) ピンニング型」がよく知られており、その分類には、初着磁時の磁化曲線や、減磁時のそれを精密に測定する必要があり、本グループでは、独自に開発した「ステップ法」で、それらの解析を行っている。これにも VSM が用いられる。もちろん、EPMA や SEM から得られる組成、微構造の情報は、このテーマにも重要な情報であり、よく活用している。

### 4. 謝辞

本報告の研究は、トピックス 1 は「国立研究法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料開発の研究助成 (Mag-HEM)」により実施している。また、トピックス 2 は、国際標準規格 (IEC) 関連の測定法開発であり、Mag-HEM プロジェクト内の別テーマとして、独立して研究している。

## 5. 利機器

XRD, EPMA, VSM, SEM, MFM

## 6. 平成 28 年度研究業績

## (原著論文)

- (1) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, and A. Manabe, “The stability of newly developed (R, Zr) (Fe, Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloys for permanent magnets” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.694, 914-920 (2017)
- (2) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, and A. Manabe, “The origin of high magnetic properties in (R, Zr) (Fe, Co)<sub>11.0-11.5</sub>Ti<sub>1.0-0.5</sub>N<sub>y</sub> (y=1.0-1.4 for R=Nd, y=0 for R=Sm) compounds” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.426, 273-278 (2017)
- (3) K. Kobayashi, Y. Nimura, K. Urushibata, and K. Hayakawa, “Reproduced multi-domain regions during demagnetization in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sintered magnets with different average grain sizes” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.451, 493-501 (2018)

## (学会発表)

- (4) 漆畑貴美子, 大塚瑞生, 小林久理眞, 松本信子, 山本日登志 ”ネオジム焼結磁石の表面磁区構造(c 面)と内部磁場状態との相関性” 日本金属学会 2017 年秋期講演大会(2017/9/6)
- (5) 漆畑貴美子, 小林久理眞, 松本信子, 山本日登志 ”永久磁石の実測内部磁場と計算機シミュレーション磁場の比較検討,日本金属学会 2017 年秋期講演大会(2017/9/8)
- (6) 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 木下昭人, 横田和哉, 矢野正雄, 庄司哲也, 加藤晃, 真鍋明 ” $\alpha$ -(Fe,Co)相析出量を抑制した(Nd,Zr)(Fe,Co)<sub>11.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>N<sub>x</sub> 化合物の磁気特性” 日本金属学会 2017 年秋期講演大会(2017/9/8)
- (7) K. Kobayashi, D. Furusawa, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe “High-temperature stability of ThMn<sub>12</sub> magnet materials” 日本磁気学会第41回 日本磁気学会 学術講演会 (2017/9/19)
- (8) T. Kuno, K. Muramatsu, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, A. Kinoshita, K. Yokota, M. Yano, T. Syouji, A. Kato, A. Manabe “Coercivity dependence on particle size in ThMn<sub>12</sub>-type magnetic materials” 日本磁気学会第41回 日本磁気学会 学術講演会 (2017/9/19)
- (9) 平口誠也, 小林久理眞, ”配向した Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 磁石粉体試料の磁化曲線の解析” 粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋期大会(2017/11/9)
- (10) 平口誠也, 石黒明德, 小林久理眞, ”Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 磁石粉体配向試料を用いた 2 段階初磁化挙動の解析” 電気学会マグネティクス研究会「永久磁石とその応用」(2017/12/21)
- (11) 小林久理眞, ”磁石の内部磁場分布と MFM 及び MOKE による表面磁区構造の相関性の検討” 科学技術振興機構 (JST) 産学共創基礎基盤研究プログラム 新技術説明会～解析・分析技術 (2018/2/22)
- (12) 漆畑貴美子, 久野智子, 鈴木俊治, 小林久理眞 ”Sm 系 ThMn<sub>12</sub> 型構造ホットプレス磁石の微構造と磁区構造の関係” 日本金属学会 2018 年春期講演大会(2018/3/19)
- (13) 平口誠也, 古澤大輝, 鈴木俊治, 小林久理眞 ”ThMn<sub>12</sub> 型磁性材料の高温安定性” 日本金属学会 2018 年春期講演大会(2018/3/21)、他 1 件

## 「発泡ガラスの高機能化」

氏名 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

廃ガラスを原料とした発泡ガラスに、フッ化物イオン吸着能を付与するために、①高比表面積化処理、および②後処理の効果について、村上開明堂と共同研究してきた結果である。研究を進める上で、組成を蛍光 X 線分析から、構造を X 線回折測定から明らかにしてきた。

## 2. 実験結果

図1に各試料へのフッ化物イオン吸着量の経時変化を示す。高比表面積化処理した試料Aでは、約11 mg/g程度の吸着量である。一方、高比表面積化処理と後処理した試料Bでは、約6倍の吸着量となった。また、高比表面積化処理を施さず、後処理のみの試料Cにおいても試料Bと同等の吸着量を示している。後処理前後およびフッ化物イオン吸着後の蛍光 X 線分析による組成を表1に示す。後処理することで、Caイオン量が増加していることが特徴であり、フッ化物イオン吸着後には、フッ素の含有量が増加していることがわかる。フッ化物イオン吸着後の XRD パターンが、図2である。図より、フッ化物イオン吸着により蛍石  $\text{CaF}_2$  が生成していることが確認できた。

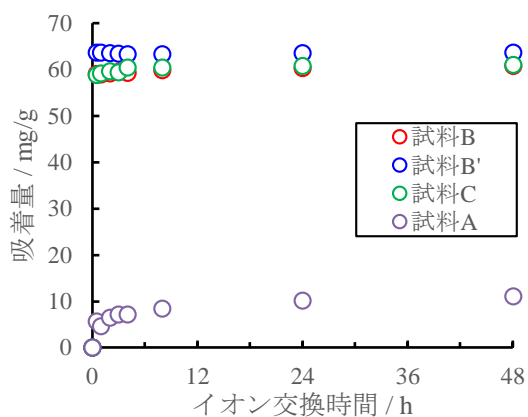


図1 各試料へのフッ化物イオン吸着量の経時変化

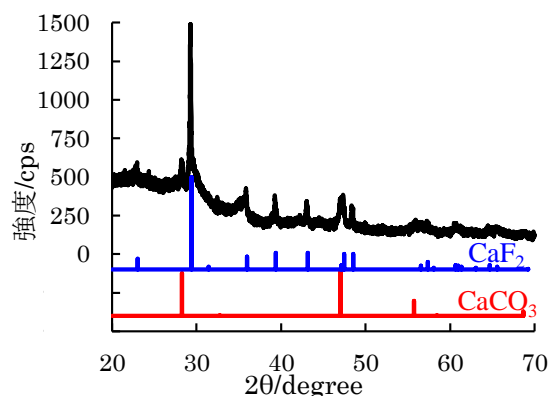


図2 フッ化物イオン吸着後の試料の XRD パターン

表1 各試料の定性・定量分析

元素	O	Na	Mg	Al	Si	F	Cl	Ca
後処理前	52.5	7.5	2.1	0.6	29.0	—	—	7.9
後処理後	15.5	6.3	—	0.02	2.1	—	45.0	31.1
F吸着後	28.9	2.7	2.2	0.9	30.0	23.9	0.9	10.6

## 3. 利用機器

XRF, XRD

## 4. 発表資料

特願 2018-014632 (陰イオン吸着剤および陰イオン吸着剤の製造方法)

## 「ハイドロゲル薄膜における結晶生成を利用した一滴ごとの雨滴分析」

氏名 南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

### 1. 概要

現在まで、雨一滴の成分定性や、液滴径の計測に関する報告はあるが<sup>1,2)</sup>、採取と計測の難しさから溶存成分の定量に関するものはほとんどない。現状の降水分析は、結果的に時間・空間的に平均化されたものであり、上空の気塊成分は常に変化していることや、液滴粒径によって成分濃度が異なることから考えると、一滴ごとの成分濃度や液滴径などの情報は、エアロゾルやガス成分からの雲核形成・液滴成長・液滴内における反応を考える上で非常に重要である。

本研究では、雨一滴ごとに含まれる成分を定量する新たな手法の開発を目的とする。対象成分と反応して結晶を生成する溶質を含んだゲル薄膜上に液滴をトラップし、溶存成分を結晶化させる(図1)。この結晶画像のピクセル数を画像解析ソフトで計測することで定量すれば簡便な分析が可能となる。これまで、疑似雨滴中の溶質である外部電解質が乾燥によって未反応のまま析出する問題があった。この原因がゲル膜厚にあると考え、本研究では、ゼラチンゲル薄膜の厚さの結晶生成に対する影響について検討した。

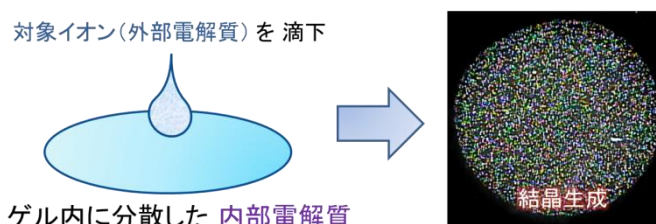


図1 ゲル内の内部電解質と滴下した外部電解質との反応による結晶生成の模式図

1) M. Kasahara, S. Akashi, C.-J. Ma, and S. Tohno, *Atmos.Res.*, **2003**, 65, 251.

2) C.-J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, and S. Hayakawa, *Anal.Sci.*, **2006**, 22, 415.

### 2. 「結晶画像の明瞭化」

5 mM の塩化バリウム水溶液に 5wt%ゼラチンを加えた溶液を、スピコーターを用いてポリスチレンシャーレに塗布した。疑似雨滴として 0.1~1.0 mM 硫酸ナトリウム水溶液をゲル薄膜上に滴下し、恒湿 80%のデシケーター内に 2 日間静置した。ゲル溶液の塗布量を 0.2 ~1.0 mL で変化させることで結晶生成への影響を検討した。析出した結晶の画像はデジタルマイクロスコープで撮影し、画像処理ソフトを用いて解析することで液滴体積と液滴物質質量について検量線をそれぞれ作成した。従来、ゲル薄膜はスライドガラス上に作製していたが、壁面を持つ皿状の容器に変更したことで厚みを保つことができた。また、マイクロスコープによる観察時、背景は平滑できめ細やかさが必要であることからメンブレンフィルターを用いていたが、これをシリコンウエハに変えたところ、白色ピクセルカウントのブランク値を大きく下げることができた。

### 3. 「結晶生成へのゲル膜厚の影響」

疑似雨滴である硫酸ナトリウム水溶液の滴下によってゲル薄膜中に白色の結晶が析出した。SEM - EDS によって元素分布を確認すると、結晶の位置に硫黄とバリウムが多く存在しており(本書表紙参照)、ハイドロゲル薄膜中に析出した結晶は反応生成物である硫酸バリウムであることが確認された。次に、滴下液量と液滴跡直径の関係を図 2 に示す。近似式は体積と長さの関係であることから 1/3 乗のべき関数となり、液滴はゲル中に垂直方向に浸透し、水平方向への広がりほとんどないことが示された。図



3 に液滴溶質の物質質量と結晶ピクセル数の関係を示す。疑似雨滴中のイオン濃度が増大するほど結晶生成量も増えるはずであり、直線的な近似式となることを予想したが、べき関数の近似式が得られた。これは、結晶が水平方向への成長だけではなく、垂直方向に重なって析出しているためと考えられる。この近似式は原点付近を通ることから、純水を滴下した場合でもピクセルカウントがあった従来の結果よりも検出限界が大幅に向上することが期待できる。しかしながら、溶解度積の関係から、本来の検出下限は内部電解質濃度に依存するため、今後、新たなハイドロゲルポリマーを合成することでゲル中のイオン濃度を増大させる必要がある。膜厚に関して検討した結果、膜厚が薄い場合は液滴溶質である硫酸ナトリウムがゲル溶質と反応しないままゲル薄膜上に析出した。これは液滴がゲル中へ浸透する前に水分が乾燥したため、溶質がゲル上に析出したと考えられる。膜厚が 20  $\mu\text{m}$  を超えると反応生成物である硫酸バリウムが均一に生成するが膜厚とともにピクセル数が減少した。これは深さ方向への溶質の拡散によりゲル中の溶質濃度が低下するため結晶の生成量が減少すると考えられる。以上のことから、ハイドロゲル薄膜の膜厚は液滴の浸透しやすさを支配することで、結晶生成に対する影響は顕著であり、本手法に 5wt% のゼラチンゲルを用いた場合、20  $\mu\text{m}$  付近に最適値が存在することが示された。

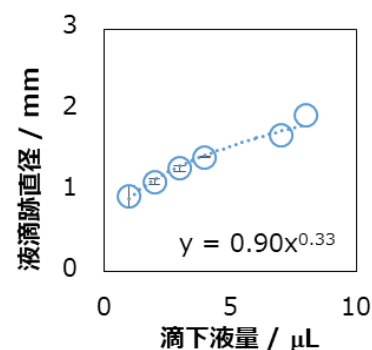


図2 雨滴体積と液滴跡径の関係

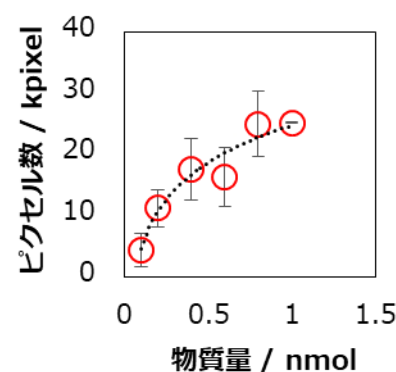


図3 雨滴溶質物質質量と結晶ピクセル数の関係

#### 4. 謝辞

本研究の一部は、神奈川県 井川学教授、帝京科学大学 石田良仁講師との共同研究として行われました。ここに謝意を表します。

#### 5. 利用機器

SEM

#### 6. 平成29年度研究業績

##### (原著論文)

- (1) M. Igawa, K. Kamijo, B. Nanzai, K. Matsumoto, "Chemical composition of polluted mist droplets" *Atmos. Environ.* 2017, *171*, 230-236.

##### (学会発表)

- (1) 鈴木和喜, 南齋勉, “ハイドロゲル薄膜における結晶生成に対する膜厚の影響” 第27回 非線形反応と協同現象研究会 (福岡工業大学 2017年12月)



## 「環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用」

桐原 正之 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 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、医薬品開発に繋がるような生物活性物質の合成研究を行っている。今年度も昨年度に引き続き、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・ハロゲン化反応の開発研究、過酸化水素を用いるアシル金属化合物合成研究および小員環の開裂を利用した新規反応の開発を行った。

### 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」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた環境調和型酸化反応 (論文 1, 2、学会 3, 4, 5, 8)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた含フッ素アルコールの酸化反応 (論学会 6,12)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた炭素-炭素結合切断反応 (学会 1,9)、および  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた有機化合物の求電子的ハロゲン化反応 (学会 7,10) を開発することに成功した。

### 3. 「過酸化水素を用いるアシル金属化合物の合成」

$\text{Fe}(\text{acac})_3$  または  $\text{NbCl}_5$  を触媒とし、 $\text{NaI}$  と過酸化水素を用いる脱ジチオアセタール化反応を応用して、アシルシラン合成法 (論文 3) およびアシルゲルマン合成法 (論文 4) の開発に成功した。

### 4. 「小員環の開裂を利用した新規反応の開発」

シクロプロピルメタノールやシクロプロピルカルバルデヒドの環開裂フッ素化反応 (学会 3,11,15) の特徴や反応機構を明らかにすることができた (学会 2,11)。

### 5. 利用機器

NMR, FTIR, GCMS

### 6. 平成 28 年度研究業績

#### (原著論文)

- (1) M. Kirihara, T. Okada, Y. Sugiyama, M. Akiyoshi, T. Matsunaga, Y. Kimura, Sodium Hypochlorite Pentahydrate Crystals ( $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Convenient and Environmentally Benign Oxidant for Organic Synthesis, *Org. Pro. Res. Dev.* 2017, 21, 1925-1937.
- (2) 木村芳一, 桐原正之, 杉山幸宏, 結晶ジアソー ( $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の工業化と有機合成への応用, *科学と工業*, 2017, 91, 57-62.
- (3) M. Kirihara, S. Suzuki, N. Ishihara, K. Yamazaki, T. Akiyama, Y. Ishizuka, Synthesis of Acylsilanes via Catalytic Dedithioacetalization of 2-Silylated 1,3-Dithianes with 30% Hydrogen Peroxide, *Synthesis* 2017, 49, 2009-2014.

- (4) 桐原正之, 山崎研人, 環境調和型アシルゲルマン合成反応開発の研究, 2-Germlyated 1,3-dithiane 類と過酸化水素との反応による触媒的脱ジチオアセタール化, 静岡理工科大学紀要 2017, 25, in press.

**(学会発表)**

- (1) 大杉梨栄, 須田大成, 前島由依, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム・五水和物を活用した炭素-炭素結合切断反応”, 日本薬学会第137年会, 3/26, 仙台
- (2) 吉川葉, 石原尚拓, 鈴木勝也, 村松由香里, 桐原正之, “シクロプロピルメタノールおよびシクロプロピルカルバルデヒドの環開裂フッ素化反応”, 日本薬学会第137年会, 3/26, 仙台
- (3) 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を用いた環境調和型酸化反応”, 技術情報協会セミナー, 5/10, 東京
- (4) 嶋津英夫, 岡田倫英, 桐原正之, 木村芳一, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶(SHC5)を用いるアルコール類の選択的酸化反応”, 日本プロセス化学会2017サマーシンポジウム, 8/3, 大阪
- (5) 外山高志, 伊東宏倫, 岡田倫英, 嶋津英夫, 桐原正之, 木村芳一, “高濃度ジアソー水溶液とその酸化反応”, 日本プロセス化学会2017サマーシンポジウム, 8/3, 大阪
- (6) 鈴木勝也, 嶋津英夫, 齋藤克哉, 仲倉佳那, 吉川葉, 木村芳一, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を用いる含フッ素アルコール類の効率的酸化反応”, 日本プロセス化学会2017サマーシンポジウム, 8/3, 大阪
- (7) 足立滉太, 松島諒二, 難波湧浩, 森彦光, 大杉梨栄, 木村芳一, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶とアセトニトリルによるアルケン類のクロロアミド化反応”, 日本プロセス化学会2017サマーシンポジウム, 8/3, 大阪
- (8) M. Kirihara, “Sodium Hypochlorite Pentahydrate (NaOCl·5H<sub>2</sub>O)”, New Oxidant and Halogenating Reagent, The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII), 9/13, Inuyama, Aichi
- (9) 大杉梨栄, 須田大成, 前島由依, 齋藤克哉, 森彦光, 足立滉太, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム五水和物による炭素-炭素結合切断反応”, 第43回反応と合成の進歩シンポジウム, 11/7, 富山
- (10) 足立滉太, 松島諒二, 難波湧浩, 大杉梨栄, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を用いたアルケン類への求電子付加反応”, 第42回反応と合成の進歩シンポジウム, 第43回反応と合成の進歩シンポジウム, 11/7, 富山
- (11) 吉川葉, 仲倉佳那, 齋藤克哉, 石原尚拓, 鈴木勝也, 桐原正之, “シクロプロピルメタノールならびにシクロプロピルカルバルデヒドの環開裂フッ素化反応および関連反応”, 第40回フッ素化学討論会, 11/14, 鳥取
- (12) 鈴木勝也, 嶋津英夫, 仲倉佳那, 齋藤克哉, 吉川葉, 木村芳一, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を用いた含フッ素アルコールの酸化反応”, 第40回フッ素化学討論会, 11/14, 鳥取

## 「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」

氏名 小土橋 陽平 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

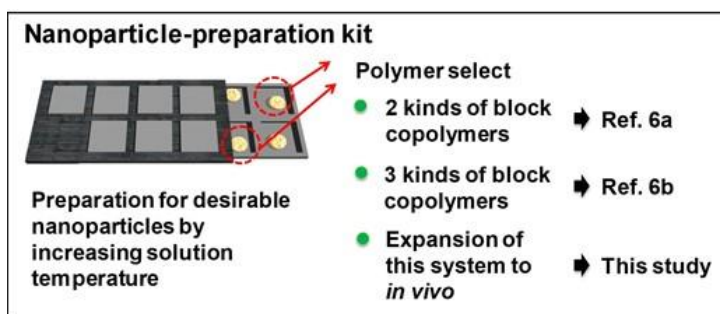
### 1. 概要

病気の早期診断や治療をサポートする機能性高分子は、40兆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. 研究成果

#### (1) ナノ粒子を自由にデザイン/調製することができるナノ粒子キットの開発

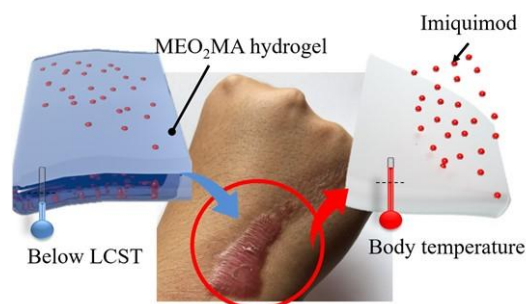
ナノ粒子の粒径や病巣部位の認識などを含めた特性を精密にデザインすることは、技術およびコストの面からも困難である。これらの問題を解決する為、あらかじめナノ粒子の材料となる高分子を別々に合成した。高分子はそれぞれ粒径の制御や、がん組織を光らせるなどの特性を備えている。目的に合わせた高分子を選択し、水に溶解、体温まで加温するのみで、自己集合を駆動力としたナノ粒子を10分程度で調製することができる。調製したナノ粒子を用いがん組織を選択的に光らせることに成功した。ナノ粒子を簡便にかつ低コストにて設計でき、個別治療への応用が期待される(学術論文(1))。



ナノ粒子の粒径や病巣部位の認識などを含めた特性を精密にデザインすることは、技術およびコストの面からも困難である。これらの問題を解決する為、あらかじめナノ粒子の材料となる高分子を別々に合成した。高分子はそれぞれ粒径の制御や、がん組織を光らせるなどの特性を備えている。目的に合わせた高分子を選択し、水に溶解、体温まで加温するのみで、自己集合を駆動力としたナノ粒子を10分程度で調製することができる。調製したナノ粒子を用いがん組織を選択的に光らせることに成功した。ナノ粒子を簡便にかつ低コストにて設計でき、個別治療への応用が期待される(学術論文(1))。

#### (2) ケロイド形成を防ぐ高分子被覆材の開発

やけどや切り傷により生じるケロイド形成を防ぐため、薬物(imiquimod)を内包した温度応答性ゲル被覆材を開発した。開発した被覆材により、ケロイド繊維芽細胞の増殖を抑制できることを確認した(学術論文(2))。本研究は、国立中山大学(台湾)のWei-Chih Lin 助教授と実施した。



#### (3) ポリビニルアルコール(PVA)の簡便な機能化方法について

PVAは世界にて年間500万トン生産される高分子であり、食品フィルムや接着剤などに応用されている。PVAのヒドロキシル基と可逆的に共有結合を結ぶ事ができるベンゾオキサボロル含有の温度応答性高分子を合成し、新規な機能性PVAフィルムを開発した。PVAとベンゾオキサボロル含有高分子は、混合することでゲル化を起こした。また、調製した複合フィルムの結晶性や水中での安定性を、ベンゾオキサボロル基含有高分子の一次構造により制御することに成功した。

**(4) 第36回機器分析講座「高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献」の開催**

2018年3月2日に本学にて開催する。講演内容を以下に示す。1. 松元 亮 准教授(東京医科歯科大学), “ボロノ-レクチン”を基盤とする生体計測とドラッグデリバリーシステム, 2. 小土橋 陽平, 機能性高分子によるセンサーの開発, 3. 本井 幸介 講師(本学), 無拘束・無意識生体計測技術を用いた暮らしの中に溶け込むIoTヘルスケアシステム, 4. 株式会社島津製作, 液体クロマトグラフィーの基礎講習, 5. 大塚電子株式会社, 光散乱法の基礎講習。

**3. 謝辞**

(1)の研究の一部は、科研費若手Bにより実施されました。(2)の研究は Sin-Han Liou 特別研究員(国立中山大学, 台湾)とともに実施しました。(3)の研究の一部は、文部科学省 地域イノベーション・エコシステム形成プログラム「光の先端都市「浜松」が創成するメディカルフォトニクスの新技術」次世代コア, ECOスマートポリマーの開発 により実施されました。(4)の開催について、吉田 豊 教授(先端機器分析センター長), 早川 一生 様, 脇川 祐介 博士および関係者の皆様にお礼申し上げます。

**4. 利用機器,**

NMR, UV-Vis, SEM, FTIR, DSC, プレートリーダー, 細胞実験室

**5. 平成29年度研究業績****(原著論文)**

- (1) Y. Kotsuchibashi, C. M. Lee, I. Constantinescu, L. E. Takeuchi, S. Vappala, J. N. Kizhakkedathu, R. Narain, M. Ebara, T. Aoyagi (2017) “A nanoparticle-preparation kit using ethylene glycol-based block copolymers with a common temperature-responsive block” *Polymer Chemistry* 8, 7311-7315.
- (2) W.-C. Lin, S.-H. Liou, Y. Kotsuchibashi (2017) “Development and characterisation of the imiquimod poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) hydrogel dressing for keloid therapy” *Polymers* 9, 579 (p.16).
- (3) K. Jiang, Y. Wang, G. Thakur, Y. Kotsuchibashi, S. Naicker, R. Narain, T. Thundat (2017) “Rapid and highly sensitive detection of dopamine using conjugated oxaborole-based polymer and glycopolymer systems” *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 15225-15231.
- (4) Y. Kotsuchibashi, T. Takiguchi, M. Ebara, T. Aoyagi (2017) “The effects of the photo-induced proton generation on the assembly formation of dual-temperature and pH responsive block copolymers” *Polymer Chemistry* 8, 295-302.

**(学会発表)**

- (1) S.-H. Liou, Y. Kotsuchibashi, W.-C. Lin “Synthesis and characterizations of temperature responsive drug delivery hydrogel for medical applications” *Transducers 2017* (2017年6月 高雄(台湾))
- (2) 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロル基によるヒドロキシル基含有ポリマーへの機能性付与について” 第21回次世代医工学研究会 (2017年9月 仙台)
- (3) 小土橋陽平. “ベンゾオキサボロル基による機能性高分子ゲルの開発” 第66回高分子討論会 (2017年9月 愛媛大学)
- (4) 小土橋陽平. “ナノ粒子キットの開発~自己集合ナノ材料による多機能性および高い薬物内包率の実現~” 地域創成フォーラム (2017年11月 静岡)

## 「リアルタイム PCR を用いたレジオネラ属菌の迅速検出法の高感度化 およびニホンウナギを2分する遺伝的集団構造の解明」

氏名 常吉 俊宏 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

### 1. 「リアルタイム PCR を用いたレジオネラ属の迅速検出法の高感度化」

温泉やプール水などに繁殖し感染症を引起すレジオネラ菌の分析はニーズが高いが、生菌増殖に時間がかかる。この段階を短くし、リアルタイム PCR により菌の DNA を微量迅速に検出する方法を開発する。(株)東海分析化学研究所の依頼による開発研究で、今回は第 2 報であり検出の高感度化を試みた。最近発表された文献の手法のプローブの感度を独自に向上させ、数十コピー程度のレジオネラ菌 DNA を高感度検出することに成功した。

### 2. 「ニホンウナギを2分する遺伝的集団構造の解明」

昨年度までにニホンウナギ 14 検体の mtDNA の 3147 塩基を共通に読み取ったところ、5 塩基が検体と同期して多型を示し、Fst 値は 0.428 ( $P < 0.01$ ) と、遺伝的に分化した集団構造と判定できた。2 集団 ( $\alpha$ 、 $\beta$ ) はほぼ 4 対 3 と 2 分される構造で、分岐は今から約 20–30 万年前と推定された。

この比率が川/海ウナギのと似ているため、今年度はそれらとの相関を調査した。愛知県碧南市の三河湾で海ウナギ 13 匹、同じく愛知県西尾市の北浜川で川ウナギ 10 匹を収集し、mtDNA 遺伝子中多型が 300 塩基長以内に 2 カ所ある COI で  $\alpha/\beta$  判定したところ、海ウナギ 13 匹中 10 匹が  $\alpha$ 、3 匹が  $\beta$  であった。一方川ウナギ 10 匹では 3 匹が  $\alpha$ 、7 匹が  $\beta$  と優勢タイプが逆転していた。これを Fisher's exact test で検定したところ、 $p=0.040$  となり、有意差を示した。川/海ウナギは生態の違いと考えられてきたが遺伝子に違いがあり、同所的分化が推測され、さらなる解明が必要である。

### 3. 謝辞

本研究の遂行につきましてご支援を頂いております、(株)東海分析化学研究所 大場恵史・取締役、夏目訓良・食品検査室長に感謝申し上げます。

### 4. 利用機器

リアルタイム PCR, DNA シークエンサー

### 5. 平成 29 年度研究業績

#### (学会発表)

- (1) 青島天音, 佐々木啓孝, 夏目訓良, 大場恵史, 常吉俊宏, ”リアルタイム PCR を用いた環境水中レジオネラ属菌の迅速検出法の開発 II 高感度化の検討” 第 23 回 LC テクノプラザ
- (2) 池田恵里, 有ヶ谷直樹, 川部祐也, 梶眞壽, 常吉俊宏, 得字圭彦, 夏目訓良, 大場恵史, 久保田隆之, 久保田裕明, ”ニホンウナギに見出した遺伝的集団構造が川/海ウナギで偏りを示した” 平成 30 年度日本水産学会春季大会 (平成 30 年 3 月 28 日, 東京海洋大で口頭発表予定)



## 「畑土壌での有機物分解や病原微生物の化学生態・分子生態学的研究」

齋藤 明広 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

### 1. 概要

畑の土壌に存在する微生物は、有機物を脱重合したり無機化することによって、微生物自身だけでなく植物にも栄養を供給する。土壌に棲む微生物の数や種類は、土壌に投入される有機物や栽培される植物の種類によって大きく変化し、植物の生長や発病、収穫量に影響する。筆者は、次世代の持続的畑作技術の基盤となる知見の蓄積と深化を目的として、土壌での物質の変化や微生物個体群および群集構造の変化を継時的にとらえ、その仕組みを解明している。

### 2. 研究テーマ1「畑土壌でのキチン分解の研究」

カニやエビの殻に含まれるキチン(アミノ多糖の一種)を土壌に添加すると病害抑止効果があることが50年以上前から報告されてきた。しかしながら、その仕組みについてはいまだ不明な点が多くあり、キチンの効果を利用した栽培技術はあまり普及していない。本研究テーマは、キチン分解の過程を化学的、微生物学的、生態学的に解明することにより、土壌におけるキチン分解と病害抑止の機能に関わる普遍性のある仕組みを明らかにすることを目的としている。以下、今年度の成果を列記する。

- (1) 土壌中の *N*-アセチグルコサミン (キチン構成糖) の検出・定量方法を確立した。
- (2) 畑土壌にキチンを添加することによっておこる細菌群集構造の変化をアンプリコン塩基配列解析によって観察した。その結果、病原抑止に関係することが報告されている2つの属の細菌群の割合が、キチン添加後の異なる時期に増加することを見出した。
- (3) キチン添加によってキチン分解細菌が増加したのち、非キチン分解細菌の割合が増していくことを明らかにした。

### 3. 研究トピック2「メロン毛根病の病原細菌の検出と定量」

メロンに毛根病を引き起こす細菌 *Agrobacterium rhizogenes* に固有な遺伝子の1つをターゲットとしたPCRによって、土壌中の *A. rhizogenes* を検出することに成功した。また、リアルタイムPCRによってその遺伝子数を定量することもできた。メロン苗定植前の、水蒸気消毒処理をした土壌では、*A. rhizogenes* の遺伝子は検出限界以下であったが、メロン毛根病が発病しているメロンの根付近の土壌では検出された。*A. rhizogenes* の遺伝子の数は、発病株のとなりの同じ畝で栽培されている健全なメロンの根付近の土壌よりも、発病したメロンの根付近の土壌で多い傾向が認められた。定植後の土壌での *A. rhizogenes* の混入や増加を防ぐことがメロン毛根病の予防のカギを握るものと考えられた。

### 4. 謝辞

「2」の研究の一部は、筆者への科研費基盤(C)の助成を受けて実施した。「3」の研究の一部はアグリニクス研究会の研究開発事業の一つとして実施した。「3」の研究で土壌採取にご協力くださった静岡県温室農業協同組合・鈴木和雄組合長に御礼申し上げます。



## 5. 利用機器

TG-DTA (土壌中のキチンの定量), 可視紫外分光光度計 (DNA 濃度の測定), リアルタイム PCR (特定 DNA 断片の定量), GC-MS (糖質の定量), マイクロプレートリーダー (酵素活性測定, アンモニア態・亜硝酸態窒素の濃度測定, タンパク質定量), AKTA (タンパク質精製), 超音波破碎装置 (細菌細胞の破碎), 凍結乾燥機 (土壌抽出液の処理)

(参考)これらの機器を用いて実施した修士論文研究および卒業研究

- (1) 岩崎由夏里 修士論文研究「キチン添加土壌での細菌群集構造の変化とその機構」(仮題)
- (2) 本間大智 修士論文研究「土壌での *N*-アセチルグルコサミンの検出・定量法の開発と土壌有機物の分析」(仮題)
- (3) 市野竜也 卒業研究「キチン添加土壌由来の細菌のキチン分解活性と抗菌活性」
- (4) 中谷皆穂 卒業研究「土壌酵素の精製と同定」
- (5) 本多克成 卒業研究「クラウンメロン栽培温室土壌での毛根病菌の検出と定量」
- (6) 矢部紘佑 卒業研究「微生物が付着した木質プラスチックによる海水中のアンモニア態窒素と亜硝酸態窒素の除去」

## 6. 平成 29 年度研究業績

(学会発表)

- (1) 岩崎由夏里, 齋藤明広, “キチン添加畑土壌でのキチン分解菌と非分解菌の挙動と相互作用” 環境微生物系学会合同大会 2017. 2017 年 8 月, 仙台 (ポスター発表)
- (2) 本間大智, 齋藤明広, “*Streptomyces coelicolor* A3(2)の推定 *N*-アセチルグルコサミダーゼの解析と土壌添加” 環境微生物系学会合同大会 2017. 2017 年 8 月, 仙台 (ポスター発表)

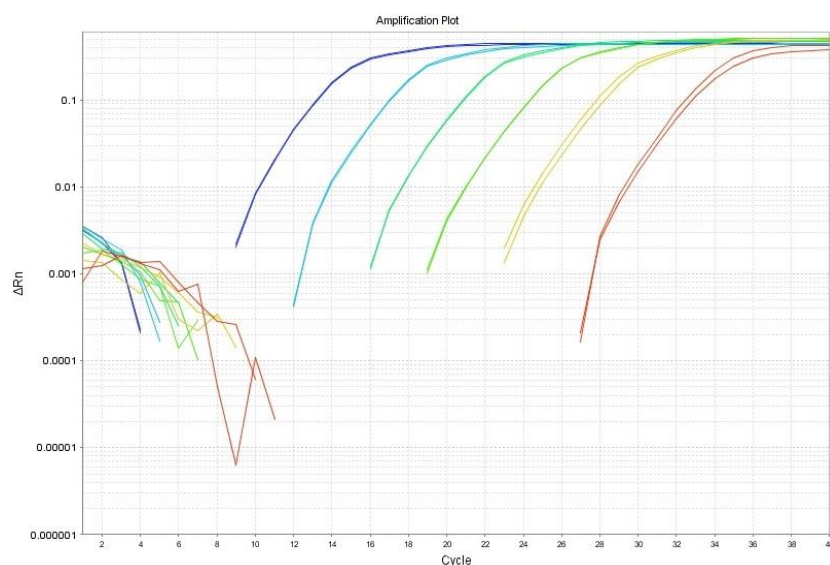


図. *Agrobacterium rhizogenes* 固有遺伝子の定量のためのリアルタイム PCR のチャート(生データ). 縦軸は蛍光強度の増加を, 横軸は反応サイクル数を示す. 青,  $10^7$  (copies/reaction); 水色,  $10^6$ ; 緑,  $10^5$ ; 黄緑,  $10^4$ ; 黄色  $10^3$ ; 赤, ブランク.

## 「チャ根の微細構造の解析」

氏名 奥村 哲 静岡理科大学 情報学部 情報デザイン学科 准教授

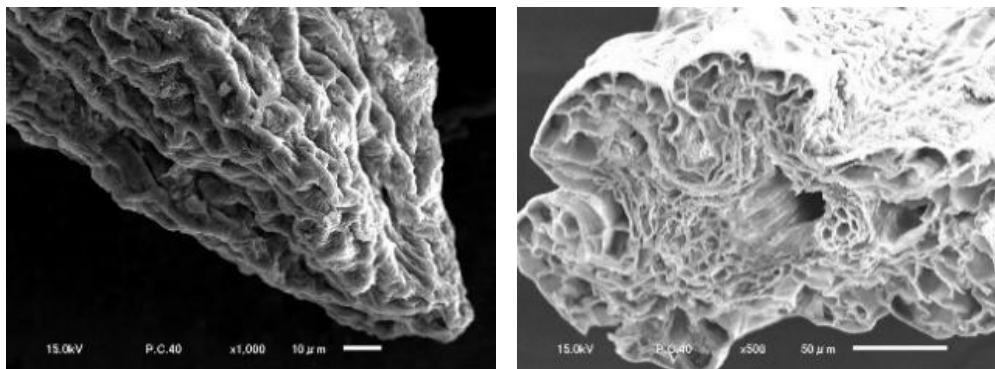
### 1. 概要

強酸性土壌では水に溶けだしたアルミニウムイオン( $Al^{3+}$ )が植物の根の伸張阻害を引き起こすが、チャに対しては  $Al^{3+}$ は有益性を示す。しかし、 $Al^{3+}$ による構造・形態の影響や  $Al^{3+}$ の動態等不明な点が多い。本研究は、将来 EPMA 等を用いた  $Al^{3+}$ のチャ根内分布について検討するための基礎として、先行研究の少ないチャ根の組織学的観察手法の確立及び、構造解析を目的として行った。

### 2. 「チャ根の微細構造解析」

本研究は、寒天培地とプランタ(土)で生育したチャの根を用いて、その組織学的観察と構造解析手法の確立を目的として行った。根は固定後、凍結ミクロトームで厚さ  $50\mu m$  に薄切した。その後、サフラン(S)液、ファストグリーン FCF(FG-FCF)液、ヘマトキシリン(H)液で染色を行い、光学顕微鏡観察を行うとともに細胞形態の解析をした。また主に毛根の表面構造を明らかにするために走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。SEM 様の試料の一部にはチャージアップを防ぐため、金蒸着を施した。3重染色ではS液でリグニン化した細胞、FG-FCF液で細胞質、H液で核が標識された。細胞の平均断面積は、根の内側より辺縁で小さい傾向を認めた。細胞の断面形態は六角形が多かった。構造を観察する中で切片の細胞間隙の数につ

いて寒天培地の試料では細胞間隙が多く、プランターの試料ではかなり少ないという違いがあった。今後実験では、比較実験を行う際は生育環境の統一が必要だろう。写真はSEM



電子顕微鏡の観察画像(左:毛根先端部(倍率1000倍),右:断面(500倍)) 像である。先端部分には他の場所にはなかったしわ状の構造が観察された。断面構造をみると、根の中央部分には維管束部分と考えられる空洞があり、その周囲の細胞は原形質がなく細胞壁のみになっていた。またSEM観察を行った際、脱水・乾燥処理によって原形質の水分が蒸発したと考えられる所見があったので、今後の観察では、低真空SEMを検討したい。

### 3. 謝辞

本研究の為に、機器分析センターの職員に、学生向けに丁寧なご指導をいただいた点に感謝する。

### 4. 利用機器

SEM

### 5. 平成28年度研究業績

(学会発表)

- (1) 堀周平、松尾竜太郎、奥村哲 ”チャ(茶)根の微小構造と解析手法の確立” 第19回静岡ライフサイエンスシンポジウム

## 2. 修士論文研究報告

### 修士論文研究リスト

平成29年度、先端機器分析センターの機器を利用して実施された修士論文研究は次の通りである。

- |  |                  |                |
|--|------------------|----------------|
| 1. 「超硬合金の電解加工の研究」  | システム工学専攻<br>指導教員 | 王 思聰<br>後藤 昭弘  |
| 2. 「環境調和型超音波照射法による BDF の合成」                              | システム工学専攻<br>指導教員 | 郭 銘騏<br>十朱 寧   |
| 3. 「パルス放電を利用した $Zn_2SiO_4$ , $Mn^{2+}$ 蛍光体薄膜の研究」         | システム工学専攻<br>指導教員 | 服部 誠<br>土肥 稔   |
| 4. 「次亜塩素酸ナトリウム五水和物を活用した炭素-炭素結合切断反応の開発」                   | 材料科学専攻<br>指導教員   | 大杉 梨栄<br>桐原 正之 |
| 5. 「シクロプロピルメタノール類ならびにシクロプロピルカルバルデヒド類の環開裂フッ素化反応およびその関連反応」 | 材料科学専攻<br>指導教員   | 吉川 葉<br>桐原 正之  |

## 超硬合金の電解加工の研究

## Study on Electrochemical Machining of Sintered Carbide

王 思聰

Sicong Wang

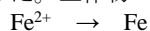
## 1. はじめに

超硬合金の高速加工の方法として、電解加工に注目している。過去の研究で、電解加工による超硬合金の高速加工の可能性が示された<sup>1)</sup>。しかし、①加工が進むにしたがい電解液の変質で加工ができなくなること、②塩素ガス等の有害なガスが発生すること、③加工精度が悪いこと、④Coが選択的に溶出されて材料強度が低下してしまう、等の問題があり<sup>2)</sup>、実用的に使用されることはなかった本研究では、超硬合金の高品位・高精度加工の実現することを目的とする。

## 2. 超硬合金の電解加工における鉄イオンを用いた品質低下の防止方法

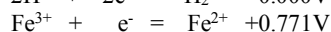
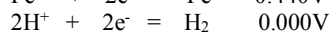
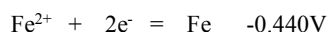
超硬合金の電解加工時には、金属であるCoが選択的に溶出しやすく、Coの少ない強度の弱い表面を作ってしまうという問題がある。それに加え、導電性の液体に超硬合金を触れさせることで、加工部分以外でもCoが溶出してしまうという問題が発生する。以前の研究<sup>3)</sup>によって、電解液の中にCoイオンを添加すると、超硬合金の成分あるCoの溶出が防止できることが確認された。しかし、Coイオンは高価であるため、実際の使用は困難であるという問題がある。そこで、本研究では、Coに比べ安価な他の金属イオンで同様の効果が得られるか検討した。

超硬合金の電解加工の方法については、前述の過去の方法をベースにする。今回は、電解液中にFe<sup>2+</sup>イオンを添加する方法を試みた。工作物マイナスの極性の際に、



として超硬合金表面に析出し、工作物プラスの極性の時に、析出したFeが、Coよりもイオン化傾向が高いために優先的に溶出し、Coの溶出を防止できると考えられる。この理論を検証するため、加工実験を行った。

表1の電解液を用いて、加工試験を行った加工面のCoの元素マッピングを図1に示す。図1(a)は比較のための研磨面の分析結果である。(b)はNaClで加工した面、(c)はNaCl+FeCl<sub>2</sub>電解液で加工した面である。(b)NaCl電解液で加工した面ではCoが少なくなっているのに対し、(c)では研磨面よりは減っているがCoの減少量を少なくできていることがわかる。(c)の液を1日放置すると、加工した面のCoのマッピング結果が図1(d)である。(b)NaCl電解液で加工した結果と比較して、ほとんどCoの減少を防止できていないことがわかる。Feイオンを利用して超硬合金の品質劣化を防止するには、Fe<sup>2+</sup>の状態を保つことが必要と考えられる。そこで、以下の標準電極電位の関係を利用する方法を検討した。



具体的には、FeCl<sub>2</sub>と同時にFe粉末を電解液に添加した。電解液中にFe粉末を添加することで、Fe→Fe<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>の反応を利用し、Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>+e<sup>-</sup>の反応を抑制し、Fe<sup>2+</sup>イオ

表1 電解液の種類

No	水	NaCl	CoCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	備考
(1)	12ℓ	1800g			
(2)	12ℓ	1800g		600g	混合直後
(3)	12ℓ	1800g		600g	1日放置後

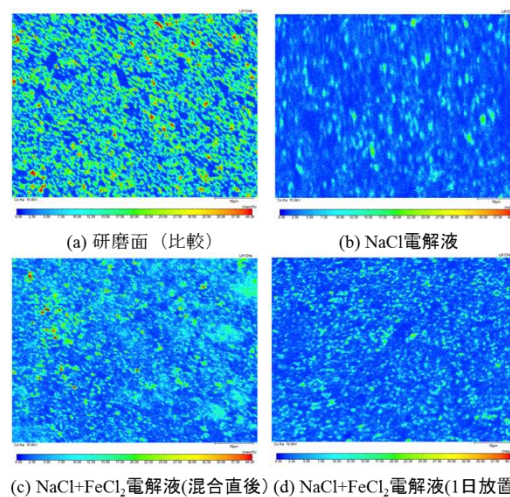


図1 Feイオン添加の効果 (Coのマッピング)

ンのFe<sup>3+</sup>イオンへの変化を防止できると考えられる。これにより、糸巻きカートリッジフィルタを利用して、電解液を鉄に触れさせるための「鉄フィルタ」を製作した。

FeCl<sub>2</sub>を添加した電解液を用いて、超硬合金を加工した面のEDSによる元素分析の結果を図2に示すように、電解液を混合してから時間を横軸、Na, Fe, Co, Wの合計mass%を100%としたときのCo, Feのmass%を縦軸としている。混合直後数時間は加工面のCo溶出を防止する効果があるが、時間が経過すると急激にその効果がなくなることがわかる。NaCl電解液で加工したときの加工面の分析結果は、青い線である。循環開始後70時間の電解液を使用して、加工実験を行った。加工面のEDSによる元素分析の結果を図2のA部分に示す。鉄フィルタを使用しない場合よりは若干Coの溶出が改善された(Coの量が多い)が、予想に反して、NaCl電解液で加工した場合よりも加工面のCo量が少ないという結果であり、Fe<sup>2+</sup>イオンによる超硬合金のCo保護効果はほとんど見られなかった。この実験では、大気中に露出した状態で攪拌したので、電解液に多くの酸素が溶け込んだと考えられる。そこで、密閉状態で循環試験を行った。密閉状態で約110時間循環させた電解液を用いて加工した。結果を図2のB部分に示す。加工面のCoを保護できたことがわかる。

以上の結果より、電解液に鉄イオンを添加して、加工面のCo減少を防止するためには、FeイオンをFe<sup>2+</sup>イオンの状態に保つことと、電解液中の溶存酸素を増加させないという2点が必要であることが分かった。



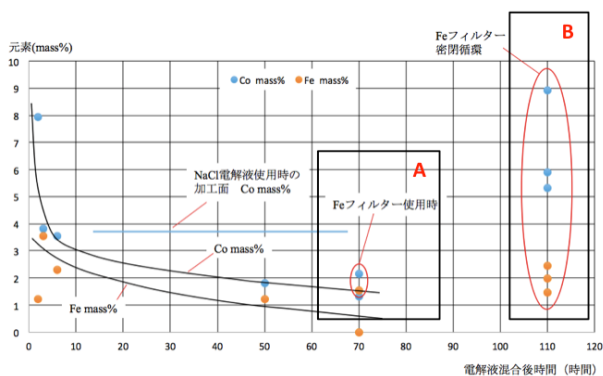
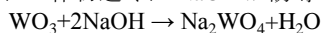


図2 加工面の元素分析結果(CoとFe)

### 3. 電解液電気分解を利用した単極性パルスによる超硬合金の電解加工

以前の方法<sup>1), 3)</sup>で超硬合金の電解加工ができることが示されたが、一方で、両極性の電源を使用することで、電解加工の利点の一つである電極の無消耗加工ができなくなるという問題が生まれている。電極消耗によって、電解加工する際に加工精度が低下してしまい、高精度の加工には適さなくなる。そこで、本研究では、超硬合金の電解加工においても電極の無消耗加工を目指し、中性の電解液を用いつつ、単極性の電流により超硬合金を加工する方法について検討する。

両極性の電源で超硬合金を加工する場合、工作物マイナスの極性の時に工作物近くに NaOH が誘導されて、



の反応でWが溶解される。この反応を利用して、単極性の電源で、超硬合金を加工することを検討した。図3に示すように、電解液タンクの電解液を電極を通してフラッシングする流路においてNaOHを生成させることを考えた。電極の直前、すなわち、電解液が極間に供給される直前に電極(Gr)を置いて電圧を印加する。マイナス極性側にNaOHが誘導され、アルカリ性になった電解液を極間に供給し、プラス側の液を、加工槽を通して、加工液タンクへと戻すという案である。アルカリ性の強さは、電解液の流量と電気分解の際に流す電荷により決まる。加工する部分の電解液をアルカリ性にし、加工槽・加工液タンクへと戻った電解液はほぼ中性に戻すことができると考えられる。電気分解された電解液が混ざらないように、陽イオン交換膜を使用することを検討した。図4に示すように、陽極のGr電極と陰極のGr電極の間に陽イオン交換膜を設置した。装置の電解液入口から2つに分けてNaCl電解液を導き、装置内で電気分解を行い、陽極側、陰極側から分けて、電解液を出す方式である。

単極性電源で加工する際の電極消耗の状況を調べるため、電気分解装置を利用して、単極性加工試験を行った。図5に加工に使用した電極のSEM写真(倍率60倍)を示す。それらの写真を見ると、電極の消耗がないことがわかる。以上、単極性電源で加工際には電極が消耗しないことを確認した。

### 4. まとめ

電解加工により超硬合金を品質劣化なく高精度に加工する方法の研究を行った。その結果、Feイオンを利用した安価な品質劣化防止方法を示すことができ、また、単極性電流により電極無消耗加工ができることを示した。

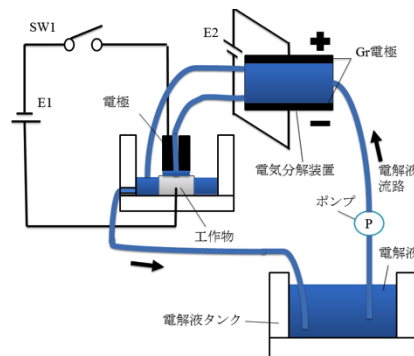


図3 単極性加工の構想

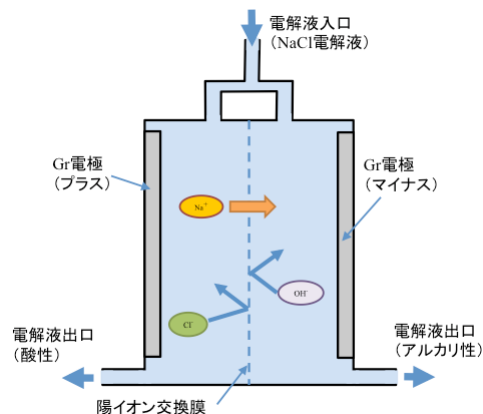


図4 陽イオン交換膜を利用した電気分解装置の概略

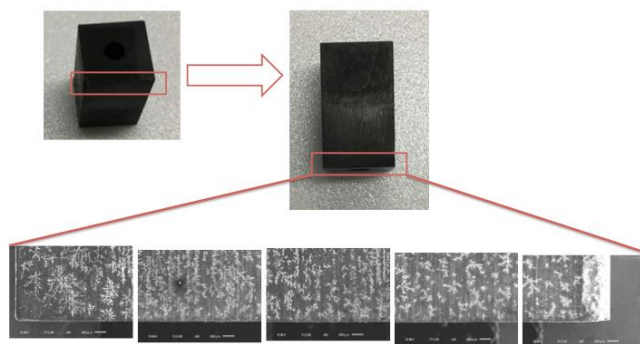


図5 単極性電源で使用した電極の拡大写真

### 謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的設計生産技術」(管理法人,NEDO)および、文部科学省地域イノベーション・エコシステム形成プログラムによって実施されました。ここに記して深く感謝いたします。

### 参考文献

1. 前田祐雄, 齋藤長男, 葉石雄一郎, 電解加工の加工原理と加工性能, 三菱電機技報, Vol.41, No.10 (1967)
2. Sakai, Y., Goto, A., Nakamura, K., Sato, S., Corrosion Problem and Prevention Technology in Wire Electrical Discharge Machining, International Journal of Electrical Machining (IJEM), No.11, (2006) 35-38
3. A. Goto, A. Nakata, N. Saito, Study on Electrochemical Machining of Sintered Carbide, Procedia CIRP 42 (2016) 402-406

## 環境調和型超音波照射法による BDF の合成

BDF Synthesis based on Environment-friendly Ultrasound Irradiation Method

郭 銘騏

Kuo, Ming-Chi

## 1. はじめに

近年,地球温暖化やエネルギーの問題が山積しており,地球温暖化対策をめぐる技術開発が一層加速する中で,再生可能なエネルギーに関する研究の重要性が高まり,ディーゼルエンジンやジェットエンジン用燃料の代替燃料としてバイオディーゼル燃料<sup>(1)</sup> (Bio-Diesel Fuel, BDF) が注目されている。

本研究は,これまでの研究成果をもとに,液体のアルカリ性触媒の代わりに,水洗を必要としない固体触媒である塩基性ゼオライトを用いる超音波<sup>(2)</sup>BDF 合成法の提案と検証を目的とするものである。

研究では,まず,様々なゼオライトを用いて塩基性を向上させる調製及び活性の比較を検証する。続いて調製されたゼオライトを用いて回分式 BDF 合成を試みる。次に,ゼオライトを長期使用による触媒の被毒を調査する。最後に,SolidWorks を使って,量産化を目指す循環型超音波反応装置内の流れ解析を行い,流路の最適化を図って,循環型ゼオライト触媒超音波 BDF 合成システム的设计・試作する。

## 2. BDF 合成原理

超音波 BDF 合成における化学反応式を図 1 に示す。この式は,植物油とメタノール・触媒に超音波を照射することで,BDF とグリセリンを生成する。

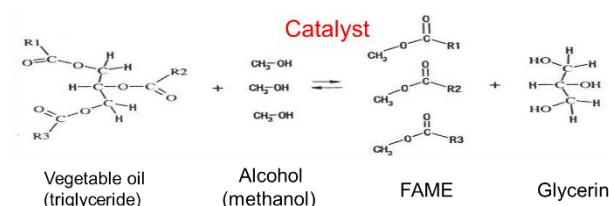


図 1 BDF の化学反応式

## 3. ゼオライト触媒の設計・調製・触媒特性調査

ゼオライトとはアルミナケイ酸塩のなかで結晶構造中に比較的大きな空隙を持つものの総称である。構成元素は,Al, Si, O, カチオン (陽イオン) で,  $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  四面体構造を基本としている。ゼオライトは特異な特性を有することから多くの産業分野で使用されている。近年ではさまざまな性質を持つ沸石が人工的に合成されており,工業的にも重要な物質となっている。

調製の目的は,ゼオライトの微細孔内のナトリウム量を増やすことである。そのため,調製では,各種ゼオライト (A3, A4, A5, F9) 3g に 3・6 と 9mol の水酸化ナトリウム水溶液 65 ml をそれぞれ添加し,24 時間攪拌させてか

ら,673 K で 2 時間焼成した。調製された触媒は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて各ゼオライトの表面観察および水酸化ナトリウム水溶液を吸着させた際の Na 原子増加率 (図 2) を確認する。最後に,粉末 X 線回折分析装置 (XRD) を用いてゼオライトの結晶骨格構造変化 (図 3) が判明する。

結果はゼオライト表面に凹凸の構造 (微細孔) があることが分かり,反応を促進できることを推測する。

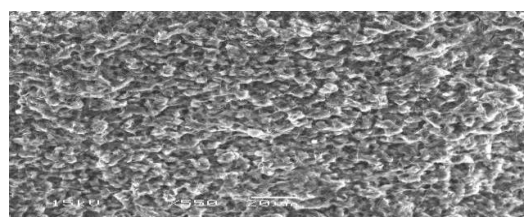


図 2 A5 9mol 表面観察

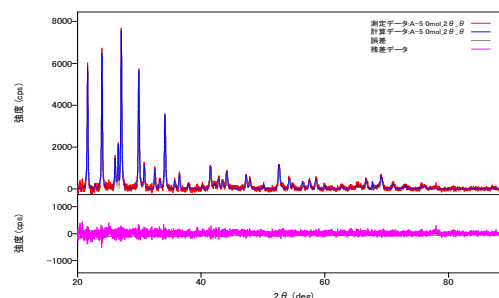


図 3 A5 結晶骨格構造

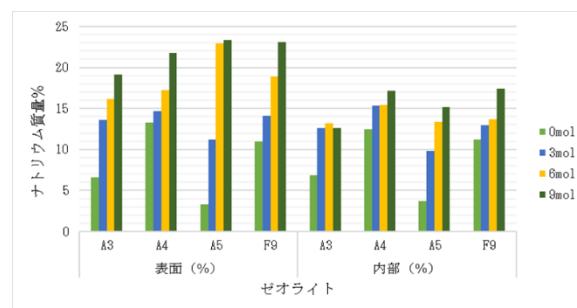


図 4 各ゼオライト Na 原子の割合の変化

図 4 を示すように,調製の時に使われた水酸化ナトリウムの濃度が大きいほど調製後のナトリウム増加量が多い。とくに,A5 の場合は,Na 原子の割合は一番多い。

## 4. ゼオライト触媒を用いる超音波 BDF の合成実験

BDF 合成システム実験装置を図 5 に示す。合成条件と方法として,まず,メタノール 1ml と植物油 5ml を取り,3mol



・6mol・9molの固体触媒(A3,A4,A5,F9)1gを加えてから同じ分量で三つの試験管に入れる。次に、試験管を超音波反応装置に設置し、28kHzの超音波で照射した。

GCMSにより検出したBDFの合成結果を図6に示す。6molの水酸化ナトリウム水溶液で合成されたA5によるBDFの合成は最大約63%の生成率に達した。

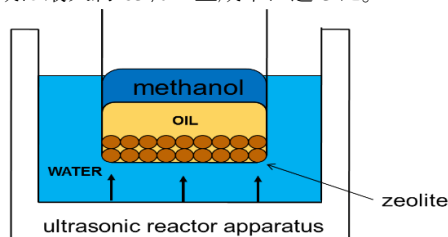


図5 実験装置の概略図

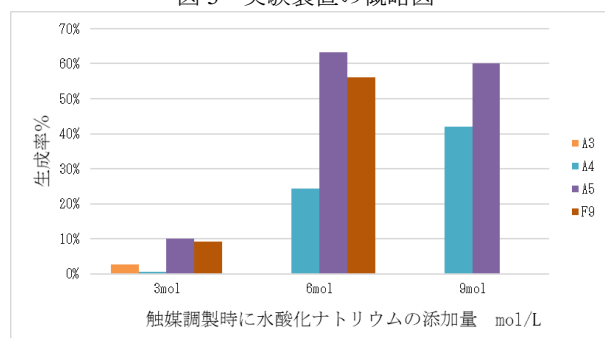


図6 ゼオライトの反応分層

### 5. 長期使用による触媒被毒・活性の調査

触媒を長期間に使うと、触媒性能の低下を含む触媒被毒の現象が起こる。原因には、毒物質（不純物、副生物）による被毒、活性成分析出、担体の変質・飛散、機械的・熱的破壊などがあると思われる。

本研究では、長期間に使った後ゼオライトに対して、SEMやXRDによる表面分析を行うとともに、その塩基強度を調査し、BDF再合成の実験を行った。

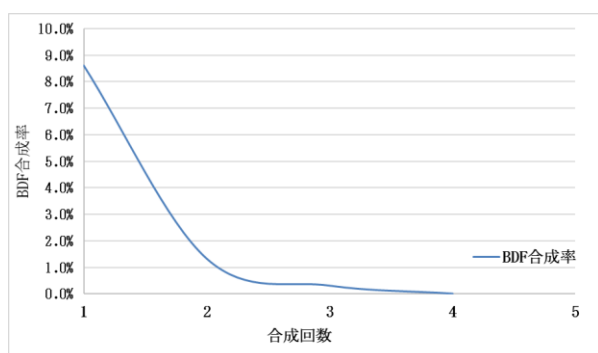


図7 BDF生成率

図7に示すように、BDF生成率はBDF合成回数ごとに減少することが分かった。また、4回目<3回目<2回目<1回目の順でBDF生成率が低下することを確認した。これは、調製でゼオライトに含まれた水酸化ナトリウムの成分が減少し、ゼオライトの塩基強度が下がったと考えられる。

### 6. 循環型ゼオライト触媒超音波BDF合成システムの設計・試作

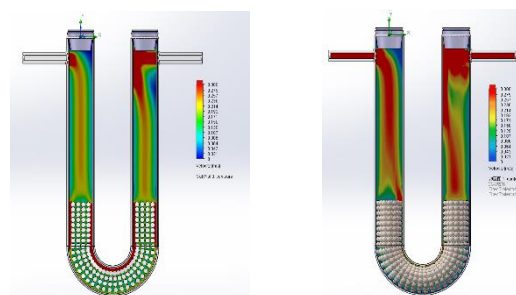
量産化の実現を目的に、SolidWorksによる循環型BDF合成システムを構築した。続いてFlow simulationによる流れの解析を行い、合成の高効率化を図るための触媒および流路の配置方法の最適化を検討することにした。

主な解析条件を表1に示す。

表1 解析条件

直径	U字型管内部体積	流量	Re	触媒空隙率
20 mm	75 ml	$5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$	2326	0.7

なお、反応装置温度を20℃、40℃および60℃とし、層流設定で解析を行った。



a.温度20℃

b.温度60℃

図8 温度変化における管内流速分布

図8に温度における管内流速分布変化を示す、温度の低い方は管内の流速が遅い。一方、温度の高い方は管内の流速が速くて、合成反応に適すると考えられる。これは、温度が高くなると、粘度が下がったからである。超音波を用いるBDF合成では、音響エネルギーの影響によって、反応時間がながくなると、反応物の温度が高くなり、試験管を流れる反応物の流速が速くなることが予測される。

### 7. 結論

- 1) 固体触媒をとしたゼオライトを調製した結果、塩基性が向上した。
- 2) 調製したゼオライトA5を用いる回分式BDF合成では、生成率が63%に達したことが確認できた。
- 3) 周波数28kHz超音波を用いて回分式BDF合成した場合、生成率は最も高くなった。
- 4) ゼオライトを使えば使うほど、触媒としての性能が低下した。

### 8. 文献

- 1) 坂志朗,バイオディーゼルのすべて,アイピーシー株式会社(2006)
- 2) 高木堅志郎,超音波便覧,丸善株式会社(1999)

パルス放電を利用した  $Zn_2SiO_4$ ,  $Mn^{2+}$  蛍光体薄膜の研究Preparation of  $Zn_2SiO_4$ ,  $Mn^{2+}$  films by electrical discharge pulse method

服部 誠

Makoto HATTORI

## 1. はじめに

蛍光体の薄膜化には rf スパッタリングやスピコーティングなどが用いられる。これらの方法では、蛍光させるためには成膜後にアニールする必要があり、基板には石英ガラスなどの高温に耐え得る材料を用いることになる。

そこで、後藤研究室によるパルス放電による材料移送の研究を用いて石英ガラスを基板として使用しない蛍光体薄膜の作製を試みた。図1にパルス放電による絶縁材料移送の概念図を示す<sup>1,2)</sup>。また、成膜に使用した放電表面処理装置(三菱電機, MS8)の概略図を図2に示す。油中で電極と基板間に放電を発生させることにより、加工油の気化爆発が起こる。その際に発生したエネルギーにより電極材料を基板側に移送させることで皮膜を形成する。

本研究の目的は、後藤研究室によるパルス放電による材料移送の研究を用いて蛍光体薄膜の作製を試み、パルス放電による蛍光体の薄膜化技術の確立を目指すことである。

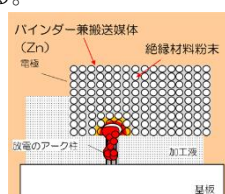


図1 パルス放電法の概念図

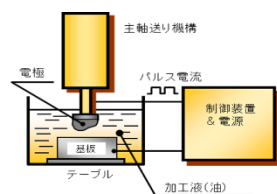


図2 放電加工機の概略図

## 2. 実験方法

2.1  $Zn_2SiO_4$ ,  $Mn^{2+}$  蛍光体の作製

発光中心の Mn が 2at% となるよう、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  をそれぞれ 47.3g, 32.9g, 0.54g 用意し純水に溶かし水溶液にした。その後、700rpm で攪拌している純水に等速で加えた。生成した沈殿物を濾別、乾燥、粉碎をした後、950℃でアニールを行った。作製した試料は PL および XRD によって評価した。

## 2.2 電極の作製及び評価

$Zn_2SiO_4$  蛍光体をメノウ乳鉢で粉末状にした。その後、Zn 粉末と  $Zn_2SiO_4$  蛍光体粉末を重量比 6, 4 になるようにメノウ乳鉢で混合した。そして、混合した粉末を直径 15mm の円筒状の金型に入れ 450MPa でプレスし、コイン状に成型した。成型後、四探針法にて表面抵抗値を測定した。

## 2.3 薄膜の作製及び評価

2.2 で作製した電極を用いて成膜を行った。成膜条件を

表1に示す。低抵抗の電極試料(電極試料 1)および高抵抗の電極試料(電極試料 2)を用いて作製した試料をそれぞれ薄膜試料 1 および 2 とする。作製した薄膜試料は、SEM, EPMA および XRD によって評価した。また、254nm で励起した発光の様子を観察した。

表1 成膜条件

POL (極性)	IP (電流) [A]	GAIN (電圧) [V]	ON (パルス幅) [μs]	OFF (休止時間) [μs]
Cathode	10	80	256	4096

## 3. 実験結果及び考察

3.1  $Zn_2SiO_4$ ,  $Mn^{2+}$  蛍光体試料の評価

2.1 で作製した蛍光体試料の発光スペクトルを図3に示す。ピーク波長は 524nm, 半値幅は 40nm であった。また、XRD 測定結果を図4に示す。 $Zn_2SiO_4$  の回折ピークが確認された。

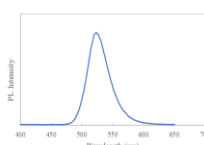


図3 発光スペクトル

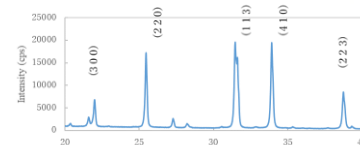


図4 XRD 測定結果

## 3.2 電極の表面抵抗値の測定結果

電極試料 1 および 2 はそれぞれ、 $9.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$  および  $6.62 \times 10^4 \Omega \cdot cm$  となった。電極試料 2 は、電極試料 1 より抵抗値が  $10^4$  倍大きくなっている。これは、メノウ乳鉢による混合のため、電極材料の混合状態がより不均一になり、抵抗率が増加してしまったと考えられる。

## 3.3 SEM による薄膜表面の観察

薄膜試料 1 および 2 の SEM 画像をそれぞれ図 5(a) および (b) に示す。薄膜試料 1 では、ステンレス基板表面を溶融させて埋め込む形となっており、放電エネルギーにより溶融され、表面が滑らかになっている。一方、薄膜試料 2 では、粒状の電極材料が堆積している。これは混合が不足しており Zn 粉末の分布が不均一であったため放電の際に電極表面で局所的に電圧の差異が生じ、電極が大きく消耗する箇所が発生することにより突起部が形成され、その突起部で放電が発生したため粒状で堆積したと考えら

れる。

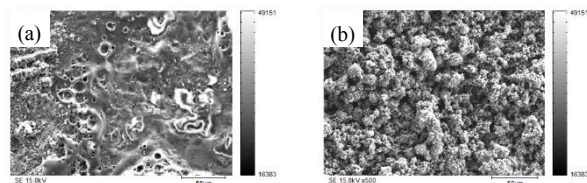


図5 作製した薄膜のSEM画像  
(a)薄膜試料1, (b)薄膜試料2

### 3.4 EPMAによる薄膜表面のマッピング

薄膜試料1および薄膜試料2のSiとFeのマッピング図をそれぞれ図6,7に示す。薄膜試料1では、Siは局所的に分布していることがわかった。また、Feの分布が確認されたことから、表面にステンレス基板が剥き出しになってしまっていることがわかった。

一方、薄膜試料2では、Siはまばらに分布しているように見えるが、EPMAの特性上、奥まっている部分は測定することが困難なためである。また、Feの存在は一部を除いて確認されなかったため、 $Zn_2SiO_4$  蛍光体を堆積させることができたと推測される。

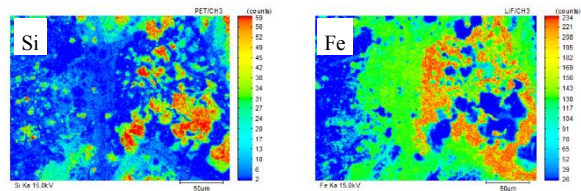


図6 薄膜試料1のEPMAによるマッピング図

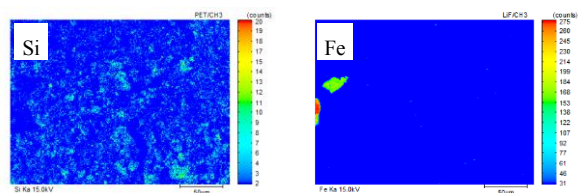


図7 薄膜試料2のEPMAによるマッピング図

### 3.5 XRDによるXRDパターン測定結果

XRDによる薄膜試料1のXRD回折パターンの測定結果を図8に示す。 $Zn_2SiO_4$ の回折ピークが見られたため、基板上に $Zn_2SiO_4$ 蛍光体が形成されていることが確認された。

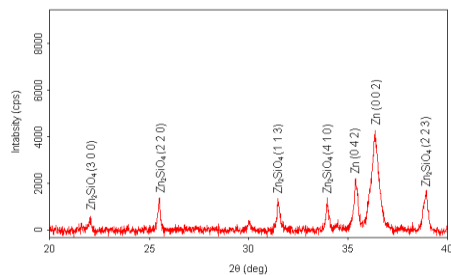


図8 薄膜試料1のXRD回折パターン

### 3.6 発光面の観察

薄膜試料1および2に254nmの紫外線を照射し、発光させた様子を図9に示す。薄膜試料1は、発光している箇所が点在しており均一に蛍光体材料を堆積できておらず、ステンレス基板が露出してしまっていることがわかる。一方、薄膜試料2は表面の凹凸により影が生じ、紫外線が照射されていない部分が発生しているため発光していない箇所があるが蛍光体層は全体的に発光が確認できた。

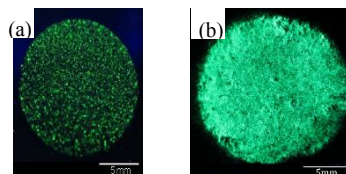


図9 作製した薄膜の紫外線励起発光の様子  
(a)薄膜試料1, (b)薄膜試料2

### 3.7 膜厚の測定

薄膜試料2を切断し、その断面をSEMおよびEDSを用いて膜厚の測定を行った。その結果を図10に示す。中央部は69µm、最も厚い箇所まで270µmとなった。

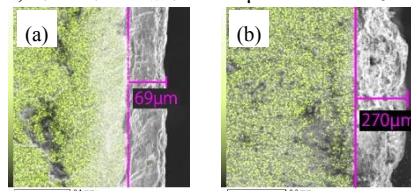


図10 膜厚の測定

(a)中央部, (b)最も厚い箇所

## 4. まとめ

パルス放電法によって制作された薄膜試料は緑色発光が確認できた。また、蛍光体層には結晶性が確かめられた。そして、表面抵抗値が $6.62 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ である電極を用いて製膜した薄膜試料2において蛍光体層が得られた。しかし、作製した蛍光体層の厚さは均等ではなく中央部で69µm、最も厚い箇所まで270µmと薄膜の実現には至っていない。今後、最も適したパルス幅や電極抵抗値の選定、加工面の均一化が成されれば、このパルス放電法は有用であると思われる。

## 文献

- 1) A. Goto, T. Magara, T. Moro, H. Miyake, N. Saito and N. Mohri, ISEM 12, (1998) p.271-278
- 2) M. Hattori, Y. Suzuki, A. Goto, and M. Dohi, Phys. Status Solidi C 14, No.6 1600179 (2017).
- 3) 谷田部純, 山田静夫, 伊香輪恒男, 影幽俊文, The Chemical Society of Japan, (5), p.565-569, (1992).



## 次亜塩素酸ナトリウム五水和物を活用した炭素-炭素結合切断反応の開発

## Carbon-Carbon Bond Cleavage Using Sodium Hypochlorite Pentahydrate

大杉 梨栄

Rie OSUGI

## 1. はじめに

炭素-炭素結合は、有機化合物において強固で安定な結合であり、これを切断して他の置換基へ変換することは、重要な反応の一つである。当研究室では、酸化炭素-炭素結合切断反応の研究<sup>1-2)</sup>を行ってきた。今回は、新たな酸化剤として、次亜塩素酸ナトリウム五水和物 (NaOCl・5H<sub>2</sub>O, SHC5) に着目した。近年、我々はこの試薬を用いた多くの酸化反応を開発している<sup>3-4)</sup>。この SHC5 を、炭素-炭素結合切断反応の試薬として用い、研究を行った。

## 2. ヨードベンゼン触媒を用いたグリコール開裂反応

グリコール開裂とは、1,2-ジオール体を酸化的に開裂させてアルデヒドやケトンを得る反応であり、有機合成化学上極めて有用な反応<sup>5)</sup>である。しかし従来法は、基質特異的な反応<sup>6)</sup>や、毒性の強い試薬を化学量論量以上用いる反応<sup>7)</sup>であった。

当研究室では、これらの問題点を解決する新たな方法として SHC5 とヨードベンゼン (PhI) 触媒を用いたグリコール開裂反応を見出していた<sup>8)</sup>。立体が固定化された二環性グリコールを基質とした場合、従来法では *trans* 体よりも *cis* 体の方が短時間で収率良く目的物が得られるのに対し、SHC5 を用いた場合、*cis* 体よりも *trans* 体の方が極めて短時間で反応が進行し、高収率で開裂体が得られるという全く逆の反応性がみられた。また、*cis* 体の場合でも、PhI を触媒として加えると効率良く反応が進行し、高収率で目的物が得られた。今回は、この反応条件の更なる検討を行い、この反応の詳細な特徴を掴むことにした。

SHC5 と 13% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (13%aq.NaOCl) による開裂の進行度を比較すると、13%aq.NaOCl では反応がほとんど進行しなかった。これら二つの試薬の大きな違いは pH である。13%aq.NaOCl は pH13 を示すが、水に溶かした SHC5 は pH10 を示す。NaOCl は、酸性から中性では次亜塩素酸 (HOCl)、塩基性では次亜塩素酸イオン (-OCl) が多く存在し、どちらも Cl<sup>-</sup> 等価体として働く。SHC5 を用いる条件では、より Cl<sup>-</sup> を出しやすい HOCl が含まれるため、SHC5 によるグリコール開裂では、Cl<sup>-</sup> が反応の進行を促進させるのではないかと考えられる。

本反応の機構は、まず、SHC5 由来の Cl<sup>-</sup> が酸素に付加することから反応が進行すると考えられる。*trans* 体では、二

つの置換基がアンチペリプラナーの形に固定化されているため、軌道が重なることで Grob 型の開裂反応が迅速に進行する。しかし、*cis* 体は *trans* 体のようなアンチペリプラナーの形をとることが出来ないため、反応の進行が遅くなる。しかし、そこに PhI を加えると、反応系内で超原子価ヨウ素が生成し、5 員環遷移状態を経て開裂反応を起こす。これにより、反応時間が短縮されて収率も向上した。(図 1)

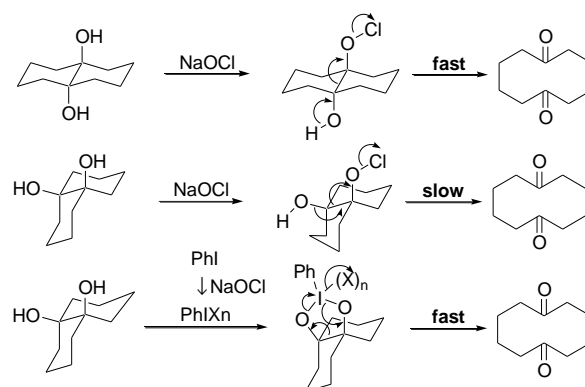


図 1 反応機構の考察

反応系で生成する超原子価ヨウ素は、ジクロロヨードベンゼン (PhICl<sub>2</sub>) とヨードキシベンゼン (PhIO<sub>2</sub>) である可能性が見出されていた。そこで、これらをそれぞれグリコール体と 1 時間反応させると、いずれも開裂体が得られた。このことから、反応系で生成した PhICl<sub>2</sub> と PhIO<sub>2</sub> が反応活性種として働いていると考えられる。つまり、今回の反応では、反応系内で発生した超原子価ヨウ素が開裂反応の活性種として働くルートと、次亜塩素酸ナトリウムが単独で開裂反応を起こすルートの 2 つの反応経路で進行していると考えられる。(図 2)

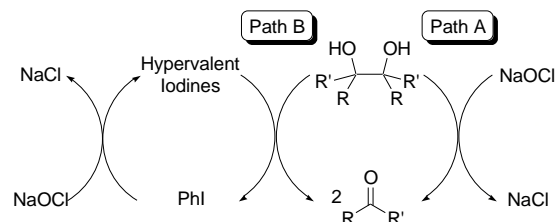


図 2 グリコール開裂反応の 2 つのルート

立体が完全に固定化された環状化合物であるコレステロールから合成した *trans* のグリコール体を基質として用いると、従来法ではほとんど反応が進行しなかったが、SHC5 を用いたときは、短時間で収率良く開裂体が得られ

た。つまり、SHC5での開裂反応は、従来法では反応しない基質を開裂させることができる画期的な方法であると言える。環状化合物だけでなく、鎖状化合物でも同様に短時間高収率で開裂反応が進行した。また、反応時間が長くなってしまいう基質も、**Phi**を加える、もしくはSHC5の当量を増やすことで、反応効率の向上がみられた。

### 3. $\alpha$ -ヒドロキシケトンおよびジケトンの開裂反応

当研究室では、バナジウム(V)触媒を用いた酸素酸化による環状の $\alpha$ -ヒドロキシケトンや1,2-ジケトン体の開裂反応について報告している<sup>1)</sup>。しかし、鎖状基質において同様の条件下で反応させた場合、長時間反応させなくては開裂しないという問題点があった。そこで昨年当研究室では、SHC5による開裂反応を見出した。今回は、この反応条件の詳細な検討を行った。

長鎖アルキル基をもつ鎖状基質を用いて、V触媒での反応と比較すると、V触媒での酸素酸化では開裂するのに何日かかかってしまうのに対し、SHC5を用いた場合は短時間で収率良く開裂体を得ることができた。

また、13%aq.NaOClとSHC5との反応性の比較を行うと、開裂反応にはpHが影響していることが分かった。 $\alpha$ -ヒドロキシケトンはpH10程度の方が効率良く反応が進行し、ジケトンはpH13程度の強塩基性の方が反応が進行しやすいことが判明した。(図3)

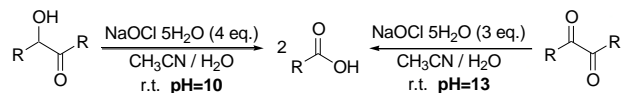


図3 SHC5による開裂反応

この結果から、反応機構を考察した。 $\alpha$ -ヒドロキシケトンの場合、カルボニルの炭素に塩素が付加して開裂反応が進行し、アルデヒド体とアシリウムイオンが生成する。アシリウムイオンには水が付加し、カルボン酸が得られる。また、アルコールの酸素に塩素が付加して、一度ジケトンになってから開裂反応が進行する機構も考えられる。ジケトンの場合、強塩基状態の方が速く進行することから、反応系内の水酸化物イオンの濃度が高いと反応効率が上がるのではないかと考えられる。このことから考察される反応機構は、水酸化物イオンがカルボニルの炭素に攻撃し、もう一方のカルボニルの酸素に塩素が付加すると、酸素のアニオンからの押し込みにより開裂反応が進行するという機構である。また、類似の強塩基性状態での開裂反応機構<sup>9)</sup>を参考にすると、 $\text{OCl}^-$ がカルボニルの炭素に付加し、挿入的[1,2]転移が起きて酸無水物が得られ、ここに水酸化物イオンが攻撃して開裂反応が進行する機構も考えられる。

### 4. フラン環のカルボン酸への変換反応

フラン環を三塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_3$ )と過ヨウ素酸ナトリウム( $\text{NaIO}_4$ )によってカルボン酸に変換する反応が

既に報告されている<sup>10)</sup>。この方法により、フリル基は、様々な合成においてカルボン酸前駆体として頻繁に使用されている。今回は、より安価な酸化剤であるSHC5を共酸化剤として用いても、同様の反応ができるのではないかと考え、検討を行った。

従来法の酸化剤をSHC5に変更して検討したところ、対応するカルボン酸が短時間で収率82%で得られた。SHC5の量を減らしていくと、比例して収率も低下してしまっていたが、この時の副生成物が中間体である可能性が考え、長時間反応させたところ、目的物の収率は向上した。

しかしこの条件では、同じ芳香族化合物であるベンゼン環も反応してしまった。今後の様々な基質への応用を考えると、フラン環のみが選択的に反応する条件が望ましい。そこで、水と混ざらずに二層系になる有機溶媒を用いれば、四酸化ルテニウムのみと選択的に反応してくれるのではないかと考え、検討を行った。酢酸エチルを用いた場合、最も収率良くカルボン酸が得られ、ベンゼン環では反応が全く進行しなかった。つまり、酢酸エチルと水との二層系溶媒ではフラン環のみを選択的に変換することが出来ると考えられる。(図4)

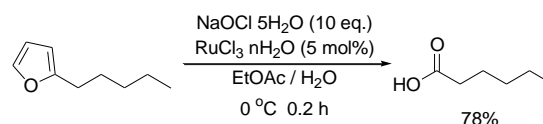


図4 フラン環のカルボン酸への変換反応

### 参考文献

- 1) M. Kirihara; S. Takizawa; T. Momose, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1*, **1998**, 7.
- 2) M. Kirihara, *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51, 3619.
- 3) Y. Kimura; M. Kirihara; Y. Sugiyama, *科学と工業*, **2017**, 91, 57.
- 4) M. Kirihara, *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, **2017**, 21, 1925.
- 5) A. C. Schmidt; C. W. Stark, *Synthesis*, **2014**, 46, 3283.
- 6) L. Malaprade, *Bull. Soc. Chim. France*, **1928**, 43, 683.
- 7) R. Criegee, *Ber.*, **1931**, 64, 260.
- 8) 松島 諒二 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2015年度修士論文.
- 9) S. Kang, *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **2011**, 52, 502.
- 10) B. Plietker, *Synthesis*, **2005**, 2453.



## シクロプロピルメタノール類ならびに

## シクロプロピルカルバルデヒド類の環開裂フッ素化反応およびその関連反応

Fluorinative Ring-Cleavage of Cyclopropylmethanols and Cyclopropanecarbaldehydes and related reaction

吉川 葉

You KIKKAWA

## 1. はじめに

フッ素は全元素の中で最も電気陰性度が高く、水素に次いで原子半径が小さい。また、炭素と非常に強固な結合をつくる。このような特徴から、生理活性物質にフッ素原子を導入することで、生理活性が向上することが知られている。しかし、有機フッ素化合物は合成でしか得ることができないため、フッ素原子の効率的な導入方法の開発が求められている。

## 2. シクロプロピルメタノールの環開裂フッ素化反応

当研究室の村松は、シクロプロパン環を有する含フッ素生物活性物質誘導体合成研究の過程で、含フッ素化合物合成のためシクロプロピルメタノールに対して、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリド(DAST)<sup>1)</sup>を反応させたところ、予想に反してシクロプロパン環が開裂し、フッ素原子の導入されたホモアリルフロライドのみが生成することを報告している<sup>2)</sup>。

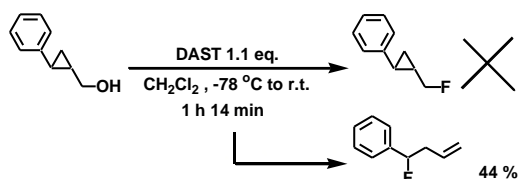


図1 シクロプロピルメタノールと DAST の反応

シクロプロピルメタノールの環開裂フッ素化反応の他の報告例は、清水、吉岡らによるフッ化水素を用いた反応のみであるが<sup>3)</sup>、この反応はフッ化水素を用いるためガラス器具が使用できない。今回、ガラス器具使用可能試薬である DAST を用いて、環開裂フッ素化反応の詳細を明らかにするため、検討をおこなった。

## 2-1 アルコール等級の検討

まず、アルコール等級が反応に影響を与えるのか検討を行った。いずれの場合も環開裂フッ素化反応が進行したことから、アルコールの等級は反応に影響を与えないことが判明した。

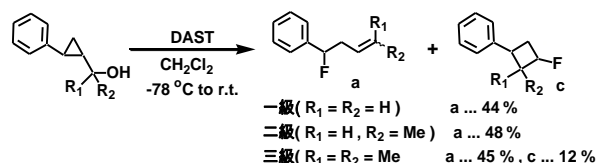


図2 アルコール等級での検討

## 2-2 シクロプロパン環上置換基の検討

次にシクロプロパン環上の置換基に注目し検討を行った。シクロプロパン環上に置換基および1位にメチル基が置換した場合、環開裂フッ素化反応は一切進行せず、置換反応によるフッ素化体のみが得られた。

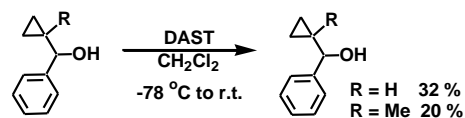


図3 無置換の場合での検討

そこで、シクロプロパン環の2位置換基にアルキル基を置換させ検討を行ったところ、開裂体とフッ素化体、そして転位反応によるシクロブタン体の混合物が得られた。これは、置換基の電子供与性が低くなったため、環開裂が起こりにくくなったと考えている。

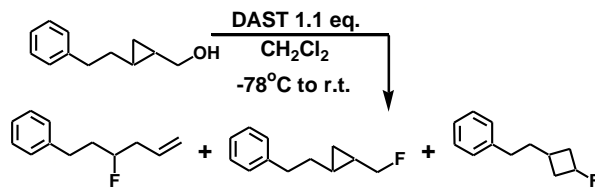


図4 アルキル基での検討

以上の結果から、環開裂フッ素化反応には、シクロプロパン環の2位置換基に強力な電子供与基が必要だと考えた。

## 2-3 ベンゼン環上の置換基効果

電子効果の影響を検討するために、ベンゼン環のp位に置換基が結合した化合物を合成し、検討を行った。強力な電子供与基であるメトキシ基や、電子供与性と電子求引性を併せ持つブロモ基では環開裂体のみが得られた。一方、強力な電子求引基であるニトロ基が置換した場合、環開裂体とフッ素化体の両方が得られた。

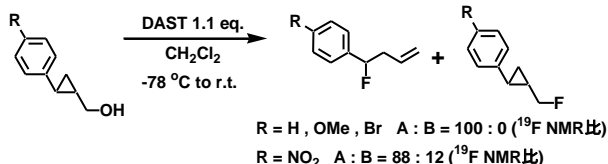


図5 ベンゼン環 p 位での検討

以上の結果から、環開裂フッ素化反応にはシクロプロパン環の2位置換基に強力な電子供与基が必要であることが判明した。

## 2-4 反応機構 (アルコール体)

反応機構解明のために、シクロプロピルメタノールを Furan 溶媒中で DAST と反応させたところ、ベンジル位に Furan が導入された化合物が得られたことから、カルボカチオン経路であると判明した。詳細な機構は、まず水酸基の酸素上のローンペアが DAST の硫黄を攻撃することで、水酸基の脱離性を高めた中間体を形成する。環上置換基の強い電子供与性により環開裂が促進され、水酸基の脱離と同時にカルボカチオンを生成する。その後、カルボカチオンにフッ化物イオンが攻撃し、目的の化合物が得られる。

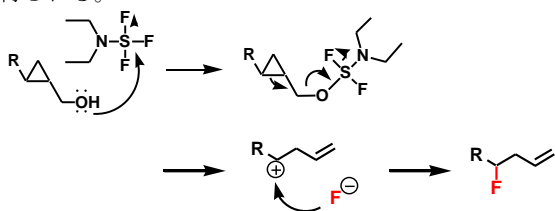


図6 反応機構 (アルコール類)

## 3. シクロプロピルカルバルデヒドの環開裂フッ素化反応

### 3-1 シクロプロピルカルバルデヒド体およびシクロプロピルケトンでの検討

次にシクロプロピルカルバルデヒド体やシクロプロピルケトン体に対して DAST を反応させた場合に環開裂フッ素化反応が進行するか興味を持ち検討を行った。フェニル基を有するアルデヒドに対して反応を行ったところ、環開裂フッ素化が進行し、離れた2カ所にフッ素原子が導入された化合物が得られた。一方、フェニル基を有するケトンでは反応は一切進行しなかった。

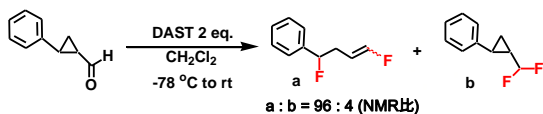


図7 アルデヒド体およびケトン体での検討

### 3-2 シクロプロパン環上の置換基効果

置換基効果を調べるために、シクロプロパン環上の置換基の検討を行った。強力な電子供与基である p-メトキシフェニル基では環開裂フッ素化が進行し、ジフルオロ

メチル体の生成は痕跡量程度であった。一方、強力な電子求引基である p-ニトロフェニル基では、環開裂せずにフッ素化された化合物が優先し、反応性は逆転した。

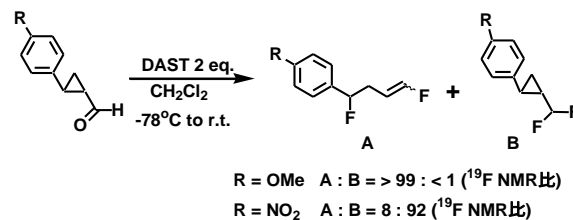


図8 シクロプロパン環上での検討

以上の結果から、シクロプロピルメタノール類と同様に環開裂フッ素化反応には、シクロプロパン環の2位置換基に強力な電子求引基が必要であることが判明した。

## 3-3 反応機構 (アルデヒド体)

こちらも反応機構解明のために、Furan 溶媒で DAST と反応させたところ、ベンジル位に Furan が導入された化合物が得られたことから、カルボカチオン経路であると判明した。詳細な機構は、水酸基の酸素のローンペアが DAST の硫黄を攻撃し、脱離能の高い中間体を形成する。この時、酸素原子が電子不足になるが、DAST から脱離したフッ化物イオンがカルボニル炭素に攻撃を行い、電子不足を解消する。シクロプロパン環の開裂と水酸基の脱離が同時に起こることで、ベンジル位にカルボカチオンが生成し、カルボカチオンにフッ化物イオンが攻撃すること目的の化合物が得られる。

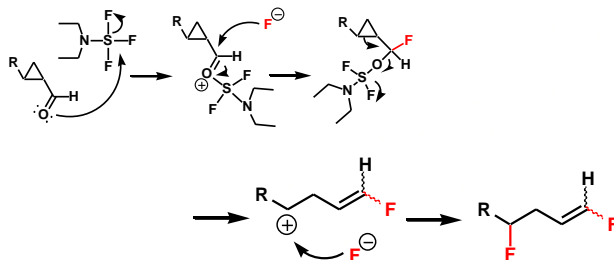


図9 反応機構 (アルデヒド体)

## 4. まとめ

シクロプロピルメタノール類およびシクロプロピルカルバルデヒド類でも、環開裂が進行するためにはシクロプロパン環の2位置換基に強力な電子求引基である必要があることが判明した。

## 文献

- 1) Middleton, W. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 574.
- 2) 村松由香利 静岡理工科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2017年度 修士論文
- 3) Kanemoto, S.; Shimizu, M.; Yoshioka, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, *62*, 2024

### 3. 機器利用状況

#### 1. 学内利用状況

平成29年度に機器利用した研究室数, 17 研究室 (平成28年度 19 研究室)  
 平成27年度から, 学内利用料金を一部変更した。

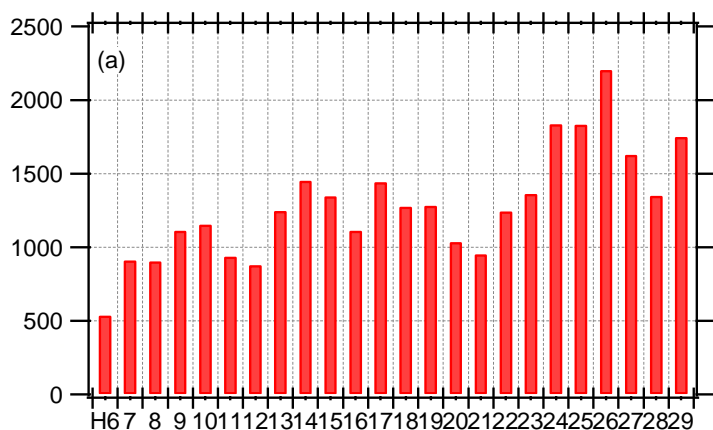


図1 (a) 学内利用件数の推移

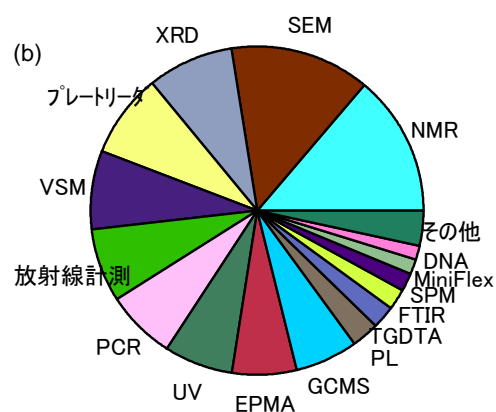


図1 (b) 機器別利用状況

#### 2. 学外利用状況

平成29年度に機器利用した事業所数, 36 事業所 (平成28年度 32 事業所)  
 平成27年度から, 学外利用料金を一部変更した。

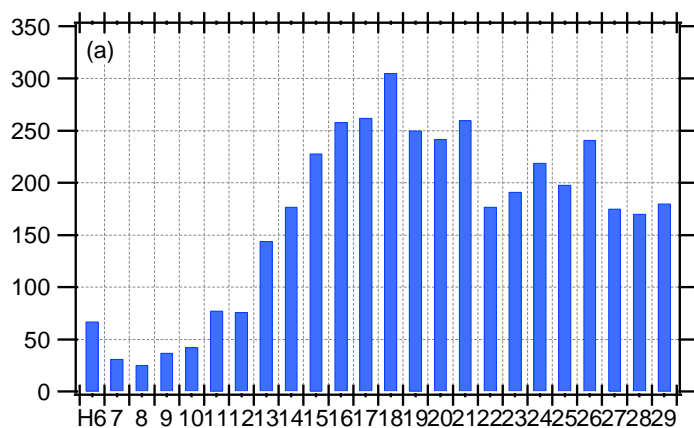


図2 (a) 学外利用件数の推移

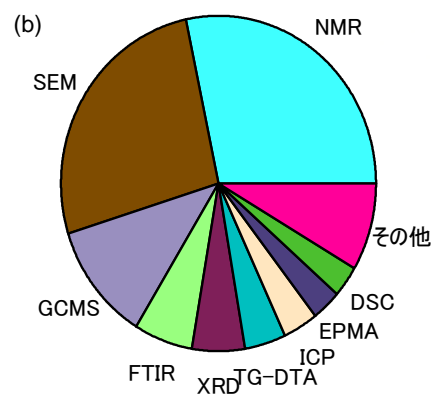


図2 (b) 機器別利用状況

## 4. 装置紹介

### 1. 紫外可視分光光度計(UV-Vis)

【機種】日本分光(株) V-650 (図1)

【原理】UV-Vis は、紫外可視領域における試料の光吸収を測定する装置である。測定では、重水素ランプもしくはハロゲンランプから測定に用いる波長の光を回折格子によって単色光に分光し、試料に入射させ、試料を透過した光の強度を検出する。本装置は、溶液測定で用いられる標準ユニットの他に、一滴測定、反射測定や温度可変できるペルチェセルホルダを付属している。

【測定例】図2に、有機薄膜太陽電池材料である光伝導性ポリマーPoly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)薄膜の吸収スペクトルを示す。600nm付近に、 $\pi$ - $\pi$ スタック構造を指示する吸収スペクトルが観測されたことから、P3HT 薄膜は配向積層構造を形成することがわかる。



図1 V-650 外観。

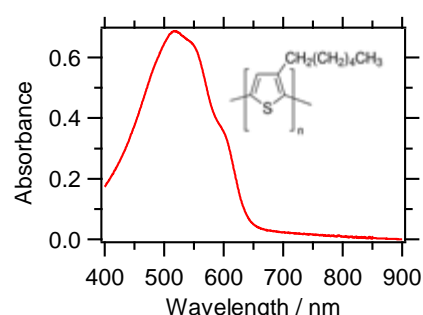


図2 P3HT 薄膜の吸収スペクトル

### 2. フォトルミネッセンス分光分析装置(PL)

【機種】(株)フロンテザイン MPL-800-SRD (図3)

【原理】PL は、光照射時に試料から生じる発光を検出する装置である。励起光には、波長 325nm の He-Cd レーザーと波長 532nm の半導体レーザーを使用することができ、種々の回折格子(1800, 600, 150 groves/mm)を測定条件に合わせて選択することができる。また、試料の任意位置におけるラマン分光測定も可能である。本装置は、PL およびラマン分光測定に対して、マッピング測定を行うことができる。

【測定例】図4に、P3HT 薄膜における PL マッピングを示す。測定では、波長 532nm 半導体レーザーを励起光に用いて、650nm における蛍光強度を検出した。石英基板と P3HT 薄膜の境界 1mm 四方をマッピング測定した。図4から、石英基板と P3HT 薄膜の境界を確認することができる。

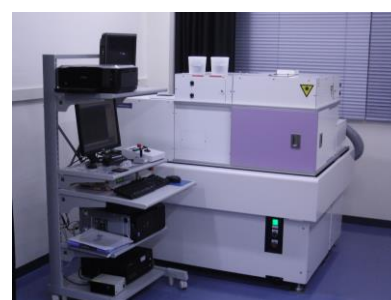


図3 MPL-800-SRD 外観。

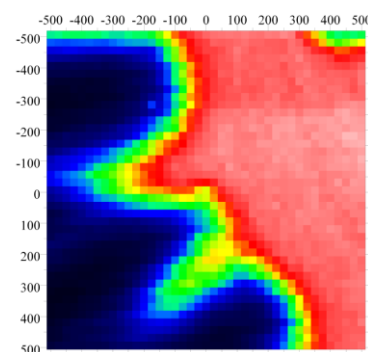


図4 P3HT 薄膜における PL マッピング

## 5. 分析事例

### 1. ヘッドスペース分析システムによるインスタントコーヒーの臭気成分分析

#### キーワード

- ✓ ヘッドスペース
- ✓ 食品分析
- ✓ 香気成分分析

#### 装置 HS-20, GCMS-QP2020



#### はじめに

平成28年度末に新規導入したヘッドスペース分析システム付きガスクロマトグラフ質量分析装置 HS-20, GCMS-QP2020 を用いて、コーヒーの香気成分を分析した事例を紹介する。

#### 実験

インスタントコーヒー約3gをヘッドスペース分析用バイアル瓶に入れ、キャップをクリンプし、測定用試料とした。分析条件を以下に示す。

#### HS

- ・ ループモード
- ・ オープン温度, 70°C
- ・ 保温時間, 20 min.
- ・ トランスファーイン温度, 150°C
- ・ サンプルライン温度 150°C

#### GC

- ・ カラム, DB-WAX  
(60m, 0.25 $\mu$ m, 0.25mm)
- ・ スプリットレス
- ・ オープン温度,  
70°C(2min)→ 5°C/min  
→220°C(5min)

#### MS

- ・ イオン源, 200°C
- ・ インターフェイス温度, 230°C
- ・ スキャンモード,  
40 ~ 400 m/z

#### 結果

図1にコーヒーのトータルイオンクロマトグラム, 表1に各ピークの香気成分を示す。酸味成分であるカルボン酸類の他に、甘い香りの成分であるフルフラールやピリジン, ピラジン類が検出された。

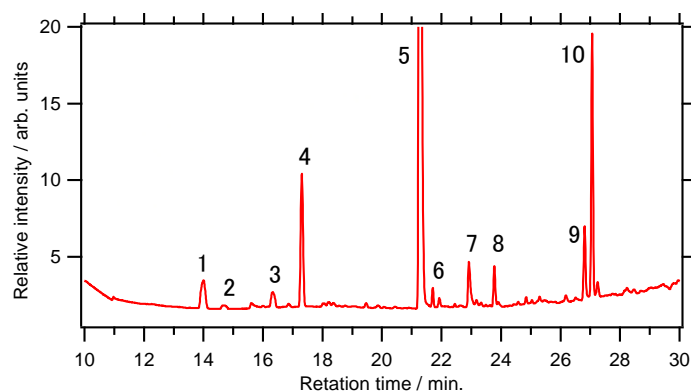


図1 インスタントコーヒーのトータルイオンクロマトグラム



表1 インスタントコーヒーの香気成分

ピーク No.	化合物名	ピーク No.	化合物名
1	Pyridine	6	Furfural
2	Pyrazine	7	Formic acid
3	2-methyl-prazine	8	Propionic acid
4	Acetol	9	Furfuryl alcohol
5	Acetic acid	10	Butanoic acid

## まとめ

ヘッドスペース分析システムを用いて、迅速かつ簡単に香気線分の定性分析を行えることを紹介した。本センターのヘッドスペース分析システムには、トラップモードで測定することも可能であり、微量成分を感度よく観測することができる。また、NIST14 ライブラリの他に、農薬、香料ライブラリを備えており、未知試料の同定に活用することができる。

## 2. 全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いた X 線反射率法による金薄膜の膜厚測定

### キーワード

- ✓ 膜厚測定
- ✓ X 線反射率
- ✓ X 線回折装置

### 装置 SmartLab, Rigaku



## はじめに

全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いて、イオンスパッタリング装置で作成した金薄膜の膜厚を測定した分析事例を紹介する。

## 実験

イオンスパッタリング装置(JFC-1100E, 日本電子, 図 1)を用いて、ガラス基板上に約 18 nm の金薄膜を形成した。イオンスパッタリングは、イオン電流 10mA, コーティング時間 2.5 分の条件下で行った。上記の条件では、金薄膜の換算膜厚は約 18 nm である[1]。X 線回折装置 SmartLab を用いて、X 線反射率測定を行った。測定した X 線反射率の X 線入射角度依存性に対して、膜構造を仮定したシミュレーションを行うことで、膜厚を評価した。



図1 イオンスパッタリング装置

## 結果

図1に金薄膜の反射率測定の結果を示す。金薄膜によるX線の干渉が観測された。薄膜総合解析ソフトウェア GlobalFit を用いたシミュレーションを行い、膜厚 16.4 nm を求めた。求めた膜厚値は、コーティング時間における換算膜厚 18 nm [1]と同様となった。

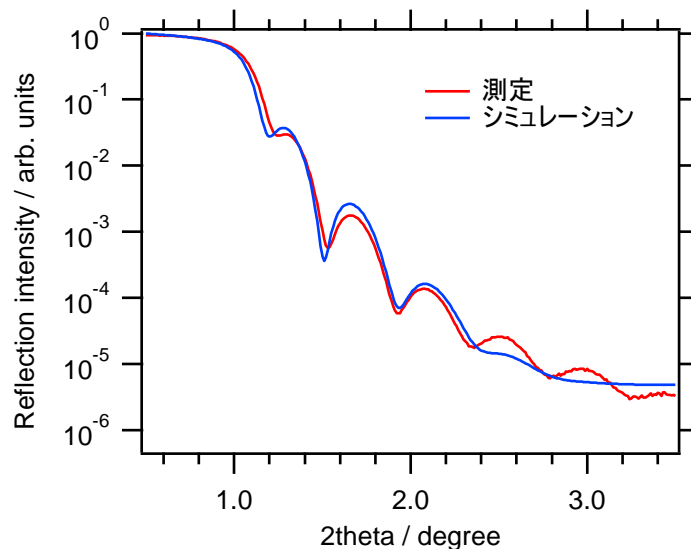


図1 金薄膜の反射率測定結果

## まとめ

全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab を用いたX線反射率測定による金薄膜の膜厚評価を紹介した。全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab は、集中法やX線反射率測定だけでなく、薄膜法・極点測定・残留応力測定等を行うことができる。また、ICDD ライブラリを備えており、未知試料の定性分析に活用することができる。

## 参考文献

[1] イオンスパッタリング装置 JFC-1100E 取扱説明書

## 5. 機器分析講座

### 1. はじめに

平成4年度から先端機器分析センターでは、学内の研究者や学生だけでなく地域の技術者を対象にした機器分析講座を開催しています。平成22～26年度の5年間、文部科学省・私立大学戦略的研究基盤支援事業「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」の採択を機に、1年に複数回の機器分析講座を行ってきました。また平成26年度から静岡県工業技術研究所と共催で機器分析講座を行っており、静岡県の試験研究機関と連携を深めています。本年度は、以下に示す機器分析講座を開催しました。

- ①金属・金型加工における表面分析技術      ②高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献

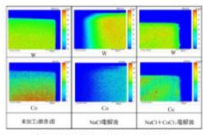
平成29年7月

**第35回機器分析講座**  
**金型・金属加工における表面分析技術**  
 - 走査電子顕微鏡とレーザー顕微鏡の基礎 -  
 講座のご案内

静岡理科大学  
先端機器分析センター 吉田 豊

本学では、地域成長戦略に基づく担い手企業の育成と次世代コア技術の確立を目的に、本年度から文部科学省の研究プロジェクト「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」を静岡大学と連携して実施しています。本学で実施している研究プロジェクトのテーマは「表面微細加工技術による次世代金型技術の開発」と「Ecoスマートポリマーの開発」です。

本研究プロジェクトの始動を契機に、金型・金属加工における表面分析技術を対象とした機器分析講座を、本学 工作センターと連携して企画しました。本講座では、静岡大学 工学部 機械工学科 准教授 酒井克彦氏に「切削加工状態解析への表面分析技術の活用」と題して、また本学 機械工学科 教授 後藤昭弘氏に「分析機器を用いた電気加工の研究 - 新しい金型加工技術を目指して-」と題して講演していただきます。さらに日本電子株式会社・キーエンス株式会社の協力により、走査電子顕微鏡・レーザー顕微鏡の基礎講習と学実演を実施します。ご興味のある方は是非、ご参加下さいませよう、ご案内申し上げます。



「超硬合金電解加工表面の元素分析」

第35回機器分析講座：「金型・金属加工における表面分析技術」  
 - 走査電子顕微鏡とレーザー顕微鏡の基礎 -  
 日 時：平成29年8月25日（金） 午前10時～午後5時30分まで

会 場：静岡理科大学 講 義 建築学科棟 203 室  
 実 習：先端機器分析センター、工作センター  
 定 員：30名程度（定員になり次第締め切りいたします。）  
 参加費：無料  
 申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい  
 お問い合わせ先 〒437-8555 袋井市豊沢2-0-2  
 静岡理科大学先端機器分析センター 脇川  
 TEL (0538-45-0176)  
 共 催：浜松工業技術支援センター 後 援：微量元素分析・マッピング技術研究会

平成30年1月

**第36回機器分析講座**  
**高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献**  
 - 液体クロマトグラフィーと光散乱法の基礎 -  
 講座のご案内

静岡理科大学  
先端機器分析センター 吉田 豊

本学では、地域成長戦略に基づく担い手企業の育成と次世代コア技術の確立を目的に、本年度から文部科学省の研究プロジェクト「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」を静岡大学と連携して実施しています。本学で実施している研究プロジェクトのテーマは「表面微細加工技術による次世代金型技術の開発」と「Ecoスマートポリマーの開発」です。

本研究プロジェクトの始動を契機に、高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献を対象とした機器分析講座を企画しました。本講座では、東京医科大学 バイオエレクトロニクス分野 准教授 松元亮氏に「ポロノレクチン」を基礎とする生体計測とドラッグデリバリーシステム」と題して、また本学 物質生命科学科 講師 小土健隆平氏に「機能性高分子によるセンサーの開発」、電気電子工学科 講師 本井 幸介氏に「無拘束・無意識生体計測技術を用いた暮らしの中に溶け込むIoTヘルスケアシステム」と題して講演していただきます。さらに株式会社島津製作所・大塚電子株式会社の協力により、液体クロマトグラフィー・光散乱法の基礎講習、高分子評価への応用例および学実演を実施します。ご興味のある方は是非、ご参加下さいませよう、ご案内申し上げます。



「体温を感知する機能性高分子ゲル」

第36回機器分析講座：「高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献」  
 - 液体クロマトグラフィーと光散乱法の基礎 -  
 日 時：平成30年3月2日（金） 午前10時30分より午後5時30分まで

会 場：静岡理科大学 講 義 建築学科棟 203 室  
 実 習：先端機器分析センター  
 定 員：30名程度（定員になり次第締め切りいたします。）  
 参加費：無料  
 申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい  
 お問い合わせ先 〒437-8555 袋井市豊沢2-0-2  
 静岡理科大学先端機器分析センター 脇川  
 TEL (0538-45-0176)  
 共 催：浜松工業技術支援センター 後 援：微量元素分析・マッピング技術研究会

### 2. 第35回機器分析講座「金属・金型加工における表面分析技術」

日時	【講義】平成29年8月25日（金）午前10時～午後4時10分 【実習】平成29年8月25日（金）午後4時20分～午後5時
会場	【講義】静岡理科大学 建築学科棟 203 講義室 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター2階、工作センター
講師	静岡大学 機械工学科 酒井 克彦 准教授 静岡理科大学 機械工学科 後藤 昭弘 教授 キーエンス株式会社 川崎 智之 氏 日本電子株式会社 中嶋 香織 氏
参加者	教職員 8名／学生 16名／学外参加者 20名／合計 44名

講義



3. 第36回機器分析講座「高分子による生体関連センサーの開発とIoT社会への貢献」

日時	【講義】平成30年3月2日(金) 午前10時～午後4時10分 【実習】平成30年3月2日(金) 午後4時20分～午後5時
会場	【講義】静岡理科大学 建築学科棟 203 講義室 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター
講師	東京医科歯科大学 バイオエレクトロニクス分野 松元 亮 准教授 静岡理科大学 物質科学生命科 小土橋 陽平 講師 静岡理科大学 電気電子工学科 本井 幸介 講師 株式会社島津製作所 大垣内 誠 氏 大塚電子株式会社 田中 克治 氏
参加者	教職員 12名／学生 15名／学外参加者 8名／合計 35名

講義





## 編集後記

開学から27年間、先端機器分析センター（旧機器センター）を担当させていただきました。この間、機器や制度が整備され、学生教職員が自由に使える共同利用施設として順調に発展してまいりました。機器数29台を擁し、年間2000件ほどの利用があり、しかもその1割以上が卒業生・外部企業の技術者という、この規模の大学の施設としてはどこにも無いような特徴を備えたものになりました。今後ともこの特徴を活かし、豊かな「研究力」を持つ学生の育成施設として、また地域の技術課題に答えられるような施設として、発展することを期待します。ご利用いただきました学生教職員の皆様、地域企業の関係者の皆様、長い間ご指導いただきましてありがとうございます。今後とも先端機器分析センターをご利用・ご指導いただけます様、お願い申し上げます。

技術課 先端機器分析センター担当課長 早川一生

### 変化の1年

先端機器分析センターに着任してから、まもなく3年が過ぎようとしています。着任から3年目となる本年度は、変化の1年でした。平成28年度3月末に走査型電子顕微鏡およびガスクロマトグラフ質量分析計が更新されました。最新型の装置は、旧装置と比較すると、利便性および装置性能が著しく向上しており、装置の変化に驚嘆しました。また、本年度から科研費 若手研究Bに採択され、研究支援だけでなく、自ら研究活動を行い始めました。一方、私生活では、12月末に第二子が誕生し、生活が一変したように思えます。

来年度も、先端機器分析センターの利便性や分析能力の向上・発展のために、日々「変化」していきたいと思います。

技術課 先端機器分析センター担当 脇川祐介







静岡理工科大学・先端機器分析センター

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

TEL: 0538-45-0175

FAX: 0538-45-0176

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2