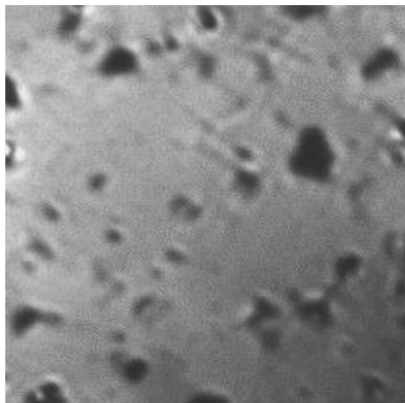


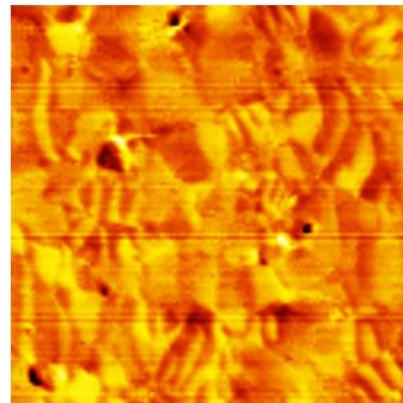
静岡理科大学 先端機器分析センター 令和2年度利用報告書

Kerr効果偏光顕微鏡像



5 μ m

磁気力顕微鏡像



5 μ m

Nd-Fe-B焼結磁石でも観察が難しいa-b面の磁区構造である。
左が従来のKerr効果偏光顕微鏡像で、磁区構造が判別し難い。
一方、右は磁気力顕微鏡像で、磁区構造が鮮明に観察できる。
(物質生命科学科 小林研究室)

目次

	ページ
巻頭言 — 静岡理科大学 先端機器分析センター センター長 齋藤明広 —	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.34
3. 機器利用状況報告	P.43
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 装置紹介	P.44
✓ 熱重量示差熱分析装置	
✓ 蛍光 X 線分析装置	
5. 分析事例	P.45
✓ ヘッドスペース分析システム HS-20 による食用油の臭気成分の分析	
6. 機器分析講座実施報告	P.47
✓ 「熱分析の基礎」	
編集後記	

巻頭言

“IR (アイアール)”と聞いて、皆さんは何の略語と思いますか？この記事を読んでくださっている方の多くは「赤外線 (Infrared Ray)」と思います。報道に出てくる IR といえば、カジノを含む「統合リゾート (Integrated Resort)」でしょうか。IR を Google で検索すると「Investor Relations」もでてきます。本学の学内の会議でここ数年頻繁に出てくるようになった IR は「Institutional Research」です。大学における IR (Institutional Research) とは、大学の経営改善や学生支援、教育の質向上のため、学内データを収集・分析し、改善施策を立案、施策の実行・検証を行うといった広範な活動を指す (大友ら, 2014), のだそうです。本学にも IR 委員会が設けられています。

さて、前置きが長くなりましたが、コロナ禍で先端機器分析センターの利用が制限される中、2020年3月に専任教職員と相談し、先端機器分析センターの IR をしてみよう、ということになりました。まず、本センターで持っている、保有装置・機器の利用状況と利用者協議会の会員様の情報をまとめてみたところ、以下がわかりました。

(1)「学外利用件数は平成29年度以降増え続け、令和元年度は233件であった。」

(2)「利用者協議会の会員様の数は毎年増えつづけており、平成30年度には100を超えた。令和元年度は112の会員のうち、静岡県西部に事業所を置く企業の会員が60であった。」

これらの情報を合わせると、本センターが静岡県西部地域の分析拠点としても機能している、といってもよいのではないかと、思います。また、「(1)」については、学外利用をこれ以上受け入れるのであれば専任教職員数の増員が必要であろうこと、また、これ以上受け入れると学内利用との調整の必要性がでてくる可能性があること、がセンター教職員との議論でわかりました。

本取り組みでは、さらに、学内の他の部署が保有する情報も用いました。1つは社会連携課の持つ、本センターの利用者協議会会員企業様からの研究費 (共同研究、受託研究、寄付金) の受入れ件数に関する情報、もう1つは、キャリア支援課が持つ、同協議会会員企業様への就職者数に関する情報です。それぞれについて、平成23年、26年、令和元年度について比較したところ、

(3)「利用者協議会会員の企業様からの本学への研究費受入れ金額と件数が増えている。」

(4)「利用者協議会会員の企業様への本学卒業生の就職者数が増えている。」

ということもわかりました。本センターを利用させていただくことと「(3)(4)」の因果関係は不明です。利用者協議会の会員様が増えたから「(3)(4)」が増えたのかもしれませんが、単に景気の影響とも考えられます。が、うれしい傾向であるのは間違いありません。該当する会員企業の皆様にはこの場を借りて御礼申し上げますとともに、本学及び本学学生への益々のご支援をよろしくお願い致します。

今回の IR の取り組みの詳細はまた改めて報告する機会を作りたいと思います。まとめられた興味深いアウトプット資料をもとに、アウトカムにどうつなげていくのか？コロナ禍で得た新たな経験と技術も活かしつつ検討し、さらなる発展へ向けて本センターをますます盛り上げていきたいと思っています。皆様、今後とも先端機器分析センターをどうぞよろしくお願いいたします。

令和3年3月吉日
静岡理工科大学 先端機器分析センター
センター長 齋藤 明広

(引用文献) 大友愛子, 岩山豊, 毛利隆夫 (2014) 学内データの活用 ～大学における IR (Institutional Research) への取り組み～. FUJITSU, 65: 41-47.

1. 研究紹介

研究紹介リスト

「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.3
「固体触媒によるBDFの合成と応用」	機械工学科	十朱 寧	教授	P.4
「電界現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P.6
「複合調和組織制御した高エントロピー合金の微細組織と機械的特性」	機械工学科	藤原 弘	教授	P.8
「窒素プラズマを用いた50nmのAlNロッドの成膜」				
「有機半導体C60MC12における成膜プロセスとダイオード作成」	電気電子工学科	小澤哲夫	教授	P.11
「二価イオン電池用正極材料の構造解析」	電気電子工学科	東城友都	講師	P.14
「有機単膜ダイオードにおける光キャリア再結合の電流検出磁気共鳴研究」	先端機器分析センター	脇川祐介	講師	P.16
「先端機器分析センター内機器を用いた研究（含む共同研究）の報告」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P.18
「メスバウア分光の画像化技術：大気中の金型破壊モニター開発」	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P.20
「XRDを活用した無機結晶の構造確認」	物質生命科学科	山崎誠志	教授	P.22
「キラリティーによる電位振動現象の違いと油水界面ゼータ電位の関係」	物質生命科学科	南齋 勉	准教授	P.23
「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.25
「静岡県牧之原市地頭方産のアメフラシに含まれるアリ忌避活性物質」	物質生命科学科	鎌田 昂	講師	P.27
「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.29
「骨芽細胞分化過程における糖化ストレスの影響に関する研究」	物質生命科学科	高部稚子	准教授	P.31
「畑土壌でのキチン分解物の消費と細菌群集構造の変化」	物質生命科学科	齋藤明広	教授	P.32

「各種金属材料の破面解析と表面分析」

氏名 三林 雅彦 静岡理科大学 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. 「CVTベルトのリング強度に関する研究」

機密保持契約のため詳細非公開

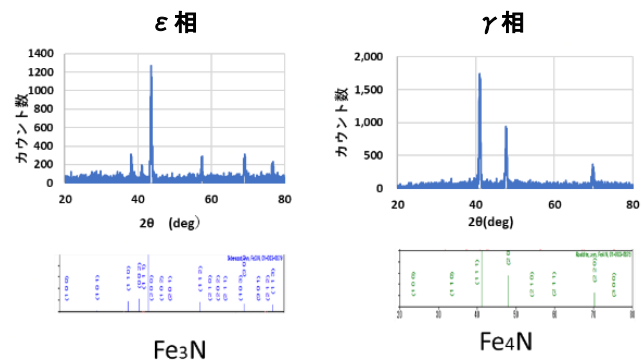
3. 「破壊解析による金属部材の高強度化」

① アルミホイール鋳造型の破壊解析

機密保持契約のため詳細非公開

② 回転曲げ試験片の破面解析

機密保持契約のため詳細非公開。



<窒化処理材の表面化合物組成分析 (XRD) >

4. 「窒化処理材の疲労強度」

機密保持契約のため詳細非公開

5. 「各種表面処理材の表面組成に関する研究」

浸硫窒化処理、低温浸硫処理によって生成する表面の固体潤滑層の組成をEPMA面分析によって測定した。部位による処理ばらつきがほとんど見られず、均一に処理が行われていることを確認した。

6. 「高強度ボルト生産工程の研究」

機密保持契約のため詳細非公開

7. 謝辞

脇川先生、早川課長をはじめとして、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。

8. 利用機器

SEM, XRD, EPMA

9. 令和2年度研究業績

新型コロナの影響で、ほとんどの学会発表は中止となった。上記、6について次年度「ねじ学会」にて発表予定。

「固体触媒によるBDFの合成と応用」

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

バイオディーゼル燃料(BDF)は、有害物質の排出を低減できることから近年その利用が注目されている。BDFの工業的な製造は主にNaOHやKOHなどのアルカリ性触媒を用いた均一相方法が利用されている。しかし、この方法は反応後の触媒の回収が困難であり、また生成物の中和や洗浄といった工程が必要なため、近年では固体触媒の利用が注目されている。本研究では、中和や洗浄工程の必要のない固体触媒(ゼオライトと卵の殻)を用いたBDF合成を行い、合成率の向上を図ることを目的とする。また、BDF燃焼実験を行い、BDFの燃料としての特性を確認する。

2. 実験

2.1 触媒調製

塩基性を強めるためゼオライトに6molの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌装置で24時間攪拌させる。その後メタノールで洗浄し、乾燥させたゼオライトを小型電気炉に入れて673Kで2時間焼成する。この際、砕けてしまった物は後の超音波合成実験で悪影響を及ぼすため取り除く。次に、卵の殻は卵殻膜を取り除き、純水で洗浄する。その後小型電気炉に入れ378Kで2時間乾燥させる。乾燥させたら1173Kで2時間焼成する。出来上がった固体触媒は走査型電子顕微鏡(SEM)にて表面観察と成分測定を行い、触媒内のナトリウム含有量を測定する。

2.2 サラダ油を用いるBDF超音波合成実験

ゼオライトを用いるBDF合成実験ではサラダ油を5ml、メタノールを1ml、ゼオライトを1g試験管に入れる。また、卵の殻を用いた合成でも同様に、サラダ油を5ml、メタノールを1ml、卵の殻を1g試験管に入れる。比較として、サラダ油と卵の殻の量は変えずにメタノールの量を2ml試験管に入れたものも同時に合成する。超音波発生装置の水温をヒーターを用いて約60℃に保ち、パワフルを選択し28kHzの超音波を2時間照射する。合成後、卵の殻を用いた方は遠心分離器にかける。

2.2 BDF燃焼実験

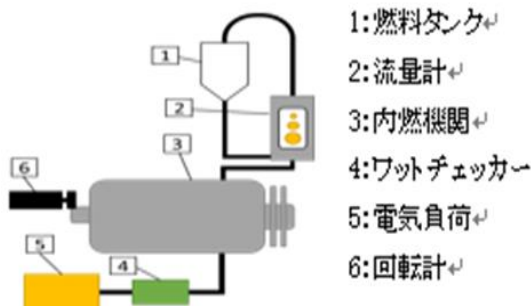


図1 燃焼実験装置図

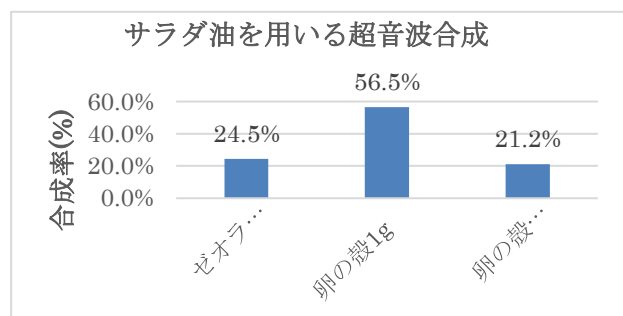


図2 BDF合成率の比較

図1にBDFを燃料とするエンジン性能試験の実験システムを示す。汎用ディーゼル発電エンジン(株式会社パワーテック:KDE2.0E)を用いて0Wから1500Wまで500Wずつ増やしていき、その都度、計測

項目(電圧、電流、燃料流量)を計測して熱効率と黒煙評価を算出する。この際燃料は軽油 100%、軽油 50%と市販の BDF50%、市販の BDF100%を燃焼し、熱効率を比較する。

3. 実験結果と考察

BDF合成実験の合成率の比較を図2に示す。卵の殻 1g を用いた方法が最も高く 56.5%、次に水酸化ナトリウム水溶液 6 ml で調製したゼオライトを用いた方法が 24.5%、卵の殻 1g メタノール 2ml を用いた方法が 21.2%であった。卵の殻の量が同じで、メタノールを 2ml に増やしても合成率は上がるどころか下がってしまうという結果になった。メタノールが過剰に入ったことで油との反応が完了しているにも関わらず、未反応メタノールが残ってしまったことで合成率が下がったと考えられる。合成率を上げる方法として、合成後に未反応メタノールの回収が挙げられる。また、今回卵の殻は粉末状であり表面積が大きかったことや、卵の殻の成分である炭酸カルシウムを焼成して酸化カルシウムになり、より反応を促進させることで 56.5%という結果になったと考えられる。

図3に燃焼実験で得られた熱効率の比較を示す。負荷が 1500W のとき熱効率は軽油 50%市販の BDF50%で 31%、市販の BDF100%で 30%、軽油 100%で 21%という結果になり、軽油と BDF の混合燃料、BDF、軽油の順に熱効率が高くなった。軽油 100%よりも BDF 関連のほうは熱効率が高く、熱効率の観点からすれば軽油の代替燃料として十分利用可能であることが分かる。

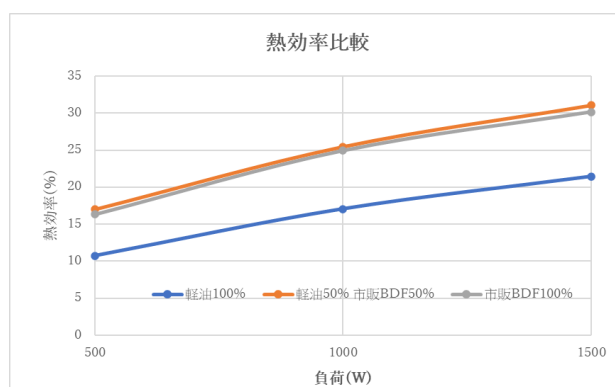


図3 燃焼実験で得られた熱効率

4. 結論

卵の殻を用いる BDF 生成率は 56.2%に達した。ゼオライトよりも卵の殻を用いて合成することで、高い合成率を得ることが出来る。BDF 燃焼実験では軽油と近い数値の熱効率が得られたため、BDF が軽油の代替燃料として実用できる範囲だと分かった。

5. 利用機器

GCMS、SEM

6. 令和2年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Toake, Mingchi Kuo and Chung Hsin Han, Biodiesel Fuel (BDF) Synthesis by using Ion Exchange Resin Based on Ultrasonic Irradiation and Its Application, Materials Science and Engineering, Volume 886, 012004(April, 2020)

電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究

氏名 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 中田 篤史 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 准教授
 陳 俊達 静岡理科大学 理工学部 機械工学科
 白井 康介 静岡理科大学 工作センター
 脇川 祐介 静岡理科大学 先端機器分析センター 講師

1. 概要

本研究では、超硬合金の高速・高精度な加工方法として、電解現象を利用したミーリング加工の研究を行っている。図1に示すように、導電性の本体と絶縁性の切れ刃を持つ工具を使用して、超硬合金表面のCoを電解反応により溶出させ、Coが溶出して脆くなった部分を切れ刃により低負荷で除去加工しようとする方法である。これまでの報告⁽¹⁾で、電解の反応で最初に起きる反応がCoの溶出であること、電解を利用してミーリング加工を行うと切削抵抗が低減できること、電解の条件により切削抵抗を下げられること等を示してきた。

本加工方法は、高速加工のために電解の反応を用いるが、電解現象により超硬合金表面に起きる反応は複数であり、どのような条件が適しているか見極めることは重要である。本報告では、電解反応により工作物である超硬合金表面に起きる反応について、Coの溶出現象を中心に調べた。

2. 電解現象の調査

本方法で使用する電解の条件で起きる超硬合金表面の現象について調べた。試験装置の概略を図2に示す。11mm×11mm超硬合金に10mm×10mmのグラファイト電極を0.1mmの間隙を空けて対向させ、約13% NaNO₃電解液を電極から噴出させながら、ごく短時間電解加工を行った。印加電圧を5V、10V、15Vの3種類、印加時間を1s、3sの2種類で実験した。今回使用した超硬合金の試験片は、電解後にCoの溶出深さを正確に測定するため、電解試験前に11mm×11mmの電解を行う面を鏡面にまで仕上げた。

それぞれの条件で電解加工した超硬合金のCoの溶出深さを測定した。Coの溶出深さの評価方法の概略を図3に示す。研磨装置により、電解加工面を5°の角度で研磨加工し、Coの溶出痕を調べた。研磨の際に、電解反応をさせていない工作物の端の部分にできた研磨の線を延長した線と、研磨された電解面のCoの溶出が見られる領域の線との距離を測定して「溶出距離」とした。(延長線は電解面にできる研磨の跡であるのでぼけた線であるため、未電解部分に形成された研磨痕の線の正確な延長線の位置を確認する必要がある。)この距離は、Coの溶出深さを $1/\tan 5^\circ$ 倍(約11倍)した距離になるので、 $\tan 5^\circ$ を乗じて溶出深さとした。

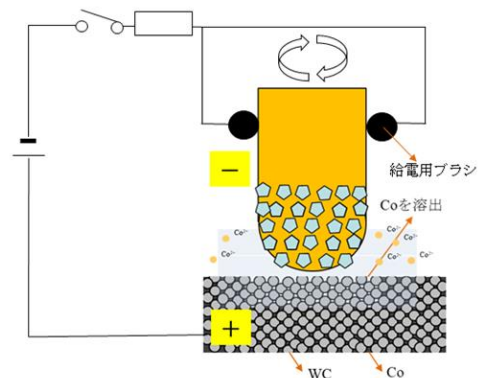


図1 加工方法の概略

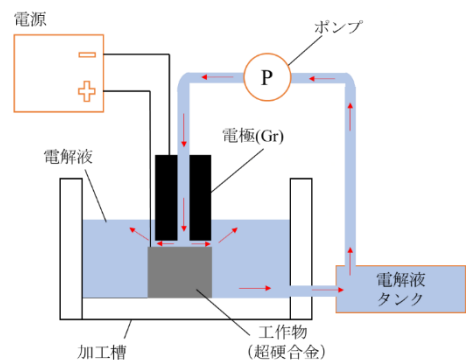


図2 電解現象の調査実験装置

図4は、印加電圧5V、印加時間1sの条件で電解を行った超硬合金の研削面のSEM写真(a)と同一視野のCoのマッピング像(b)である。図4(b)の中の曲線は、マッピング像の水平方向に平均化しCo量の多寡を示した線であり、右にあるほどCoが少なく、左にあるほど多いことになる。Coの研磨の延長線と溶出痕が観察される範囲の距離である溶出距離が約 $30\mu\text{m}$ であることがわかるので、電解によるCoの溶出深さはおよそ $3\mu\text{m}$ ($30 \times \tan 5^\circ$)であることになる。他の条件の電解面についても同様の測定を行ったが、すべてCoの溶出深さは2~ $3\mu\text{m}$ であった。すなわち、印加電圧を上げても、電圧の印加時間を長くしても、Coの溶出深さはあまり変わらないことがわかった。

以上の結果から、本加工方法では、工具での加工前に電解反応によりCoを深くまで溶出させてその後一気に脆弱化した部分を削り取るのではなく、

Coを浅く溶出させながら、同時並行的に工具により除去していく加工方法であるといえる。その状態を実現していた要因が、装置の剛性の弱さ（装置の持つばねの要素）であったと考えられる。今回の結果を踏まえて、剛性の高い装置を使い、加工状態を適切な状態に制御するという方法を目指すことになる。

3. 結論

電解現象を利用したミーリング加工方法の電解現象について調査した。Coの溶出深さは $3\mu\text{m}$ 程度と浅く、これまで本方法の加工が成立していた理由が装置の剛性の弱さであったことがわかった。今後、装置の剛性を高め、適切な制御方法を見出していく予定である。

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業（基盤研究（C））（課題番号18K03884）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

SEM, EDS, EPMA

6. 令和2年度研究業績

（論文）

- (1) Akihiro Goto, Sicong Wang, Atsushi Nakata, Kosuke Shirai, Yusuke Wakikawa, Koki Sakabe, Junda Chen, Kunio Hayakawa : Milling of Sintered Carbide using Electrochemical Reaction – Measurement of cutting force and investigation of machining phenomena –, International Journal of Electrical Machining (IJEM), No.26, (2021)

（学会発表）

- (1) 陳俊達, 後藤昭弘, 中田篤史 : 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 – Coの溶出現象の調査 –, 電気加工学会全国大会2020講演論文集, (2020)
- (2) 焦思琦, 陳俊達, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介 : 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工-加工原理に対する考察-, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2021)

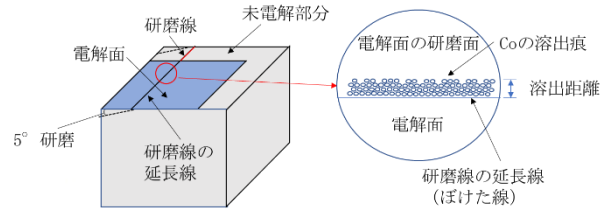
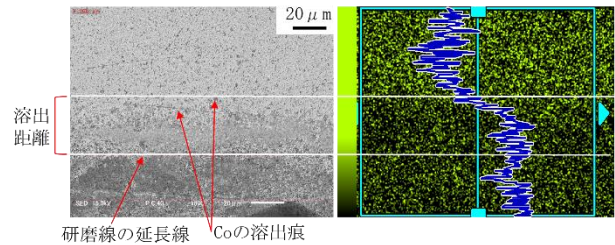


図3 Coの溶出深さの測定方法



(a)SEM写真

(b)Coのマッピング像

図4 Coの溶出深さ（印加電圧5V、印加時間1s）

「複合調和組織制御した高エントロピー合金の微細組織と機械的特性」

氏名 藤原 弘 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 緒言

金属材料において、強度と延性は二律背反の関係にあり、高強度と高延性の両立は難しいとされてきた。そこで、これらの性質を両立しうる金属材料として、ハイエントロピー合金(High Entropy Alloy 以下 HEA)¹⁾が近年注目されている。また、HEA と同様に強度と延性を両立するとされる調和組織制御法が知られている^{2,3)}。本研究では、常温下での強度と延性の両立を目指すため、FCC 型 HEA の CrMnFeCoNi(以下: Cantor)合金を調和組織材料の超微細結晶粒領域(以下 Shell)に配置し、CoCr 合金を粗大結晶領域(以下 Core)に配置した複合調和組織材料を作製し、微細組織と機械的特性を評価した。

2. 実験方法

本研究での Cantor 合金/CoCr 合金複合調和組織材料の作製には、Cantor 合金粉末 0~25 μm と CoCr 合金(80:20atm%)粉末 100~212 μm を使用した。メカニカルミリング(以下 MM)処理によって Cantor 合金粉末と CoCr 合金粉末の混合粉末を作製した。Ar 雰囲気中で Cantor 合金と CoCr 合金の粉末が 3:7 の重量比、粉末と SUJ2 製ボールの重量比が 1:10 で容器に封入し、200rpm、50h で MM 処理をした。MM 処理を行った粉末はグラファイト製のパンチとダイスに充填し、加圧とパルス通電加熱により焼結する放電プラズマ焼結装置(以下 SPS)で焼結体を作製した。本研究では 100MPa で 1223K までを 1.8ks で昇温、1223k で 1.8ks 保持し、その後室温まで冷却した。

作製した焼結体は走査型電子顕微鏡(以下 SEM、JSM-IT100、JSM7200F)を使用して、組織写真を撮影し、エネルギー分散型X線解析(以下 EDS)や、電子線後方散乱回折(以下 EBSD)で調べた。さらに、ビッカース硬さ試験機 (HVM-G) を使用し、Shell と Core 部のビッカース硬さを測定した。

3. 結果および考察

Cantor 合金/CoCr 合金複合調和組織材料の断面の SEM 写真を図 1 に示す。図 1(a)より、この焼結体はネットワーク状の Shell 部と、100~200 μm の Core 部が島状に分布している組織で構成されていることが分かる。図 1(b)の拡大 SEM 写真では、Core 部の結晶粒は細長い形状をしており、Shell 部の結晶粒は微細であることが分かる。

複合調和組織材料の EDS 結果を図 2 に示す。(a)は測定範囲の SEM 写真であり、(b)、(c)はそれぞれ Fe、Co の元素分布を示している。図 2 より、Cantor 合金に含まれている Fe がネットワーク状に分布しており、CoCr 合金に多く含まれる Co がそのネットワークの間に分布していることがわかる。このことより、図 1 に示す調和組織材料は、Cantor 合金を Shell 部、CoCr 合金を Core 部に配置した複合調和組織構造を形成していることが明らかである。また、図 3 の逆極点図マップより、各結晶粒が多結晶方位を有していることが確認でき、shell 部の Cantor 合金は結晶粒径 3 μm 程度の微細結晶粒組織であり、Core 部の CoCr 合金は結晶粒径 30 μm 程度を有することがわかる。図 4 は、この複合調和組織材料の相分布図であり、赤色は HCP 構造を、青色は FCC 構造を示している。この結果より、Shell 部の Cantor 合金が FCC 構造で構成されているのに対して、Core 部の CoCr 合金の大部分は HCP 構造で構成されていることが分かった。この Cantor/CoCr 複合調和組織材料の引

張試験を行った結果、0.2%耐力で 750MPa、引張強さで 1030MPa、破断ひずみは 0.12 であった。

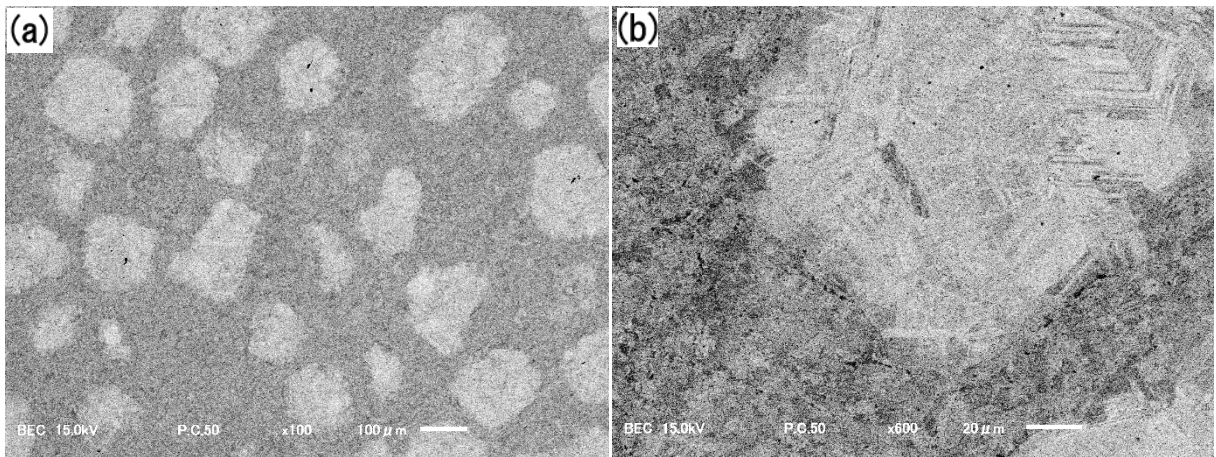


図1 Cantor 合金/CoCr 合金複合調和組織材料(a)とその拡大組織写真(b)

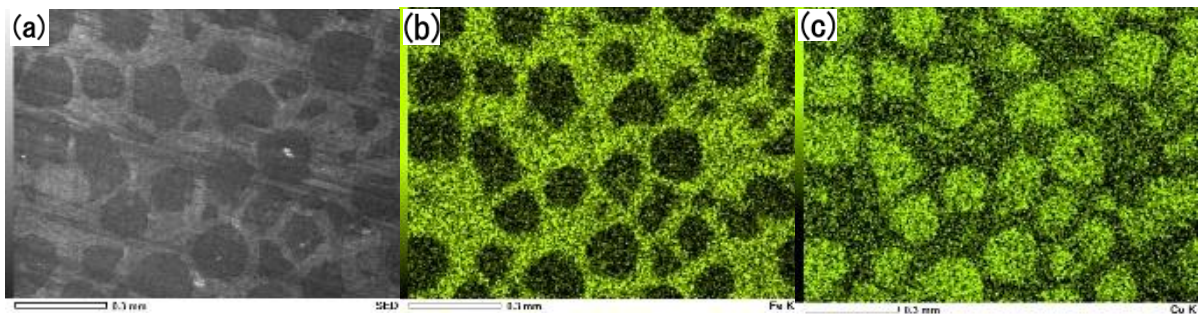


図2 Cantor 合金/CoCr 合金複合調和組織材料の元素分布結果

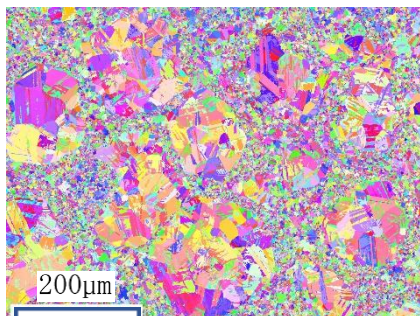


図3 Cantor/CoCr 複合調和組織材料の逆極点図マップ

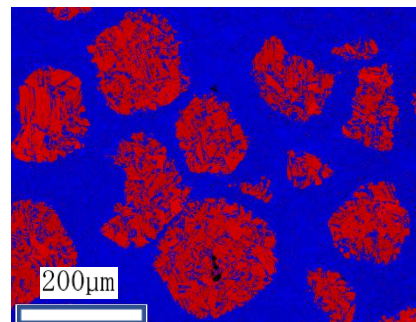
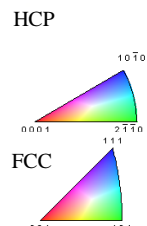


図4 Cantor/CoCr 複合調和組織材料の相分布図

Color Coded Map Type: Phase

	Total Fraction	Partition Fraction
HCP	0.341	0.341
FCC	0.659	0.659

4. 謝辞

本研究は科研費（19H02466）の助成を受けたものである。

5. 参考文献

- 1) J. W. Yeh, S.-J. Lim and T.-S. Chin, et al.: Metall. Mater. Trans. A, 35(2004),2533-2536.
- 2) H. Fujiwara, R. Akada, A. Noro, Y. Yoshita and K. Ameyama: Mater. Trans. 49(2008) 90-96.
- 3) T. Sekiguchi, K. One, H. Fujiwara and K. Ameyama: Mater. Trans. 51(2010) 39-45.

6. 利用機器

SEM

7. 令和2年度研究業績

(原著論文)

- (1) H. Fujiwara: “Mechanical and Thermal Properties of Harmonic Structured Composites by MM/SPS Process”, Materials Science Forum, vol.1016, (2021), pp.113-118.
- (2) B. Sharma, K. Nagano, K. K. Saxena, H. Fujiwara, K. Ameyama: “Application of Hydride Process in Achieving Equimolar TiNbZrHfTa BCC Refractory High Entropy Alloy”, Crystals, vol. 10, (2020), 1020 (12 pages)

(学会発表)

- (1) 藤田佳佑, 藤原弘, 菊池将一: “放電プラズマ焼結を用いた周期構造制御ハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の創製”, 日本材料学会東海支部 第 15 回学術講演会, 2021 年 3 月 4 日
- (2) 松村 翔, 赤田 英里, シャルマ ブペンドラ, 川畑 美絵, 藤原弘, 飴山 恵: “CoCrMo/CrMnFeCoNi 高エントロピー合金複合組織材料の作製と力学特性評価”, 粉体粉末冶金協会, 2020 年度秋季大会(第 126 回講演大会), 2020 年 10 月 29 日
- (3) 増山 湧士, 川畑 美絵, 藤原弘, 山末 英嗣, 飴山 恵: “純 Ni 調和組織材料の回復・再結晶挙動の EBSD による解析”, 粉体粉末冶金協会, 2020 年度秋季大会(第 126 回講演大会), 2020 年 10 月 29 日
- (4) 堀 憲太, 川畑 美絵, 藤原弘, 飴山 恵: “調和組織制御された Cu-10mass%Ge 合金の特異な変形挙動” 粉体粉末冶金協会, 2020 年度秋季大会(第 126 回講演大会), 2020 年 10 月 29 日
- (5) 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原弘, 菊池将一: “四点曲げ疲労試験におけるハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の疲労き裂発生・進展挙動のその場観察”, 第 6 回材料 WEEK 材料シンポジウム「ワークショップ」, 2020 年 10 月 13 日
- (6) 齋藤達希, 感本広文, 藤原弘: “MM-SPS 法により作製した TiAl-Al₂O₃ 複合材料の微細組織と衝撃特性”, 第 6 回材料 WEEK 材料シンポジウム「若手学生研究発表会」, 2020 年 10 月 13 日
- (7) 松村翔, 梶本尚聖, Sharma Bhupendra, 川畑美絵, 藤原弘, 飴山恵: “CoCrMo-CrMnFeCoNi 高エントロピー合金調和組織材料の創製”, 第 6 回材料 WEEK 材料シンポジウム「若手学生研究発表会」, 2020 年 10 月 13 日
- (8) 藤原弘, 松浦 友哉, 感本 広文, 川畑 美絵, 飴山 恵: “CrMnFeCoNi 高エントロピー合金調和組織材料の衝撃特性と微細組織変化”, 日本金属学会 2020 年秋期(第 167 回)講演大会, 2020 年 9 月 18 日
- (9) 藤田佳佑, 中澤謙太, 藤原弘, 菊池将一: “放電プラズマ焼結により作製したハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi の四点曲げ疲労特性評価”, 日本材料学会第 69 期学術講演会 2020 年 5 月 29 日

窒素プラズマを用いた 50nm の AlN ロッドの成膜

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

Al₂O₃(0001)基板に代わり、成長速度が早いとされるAl₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)基板を使用し、50nm の AlN ロッドを作成した。50nm クラスの AlN ロッドを作成するために、照射時間を短くし、磁場を印加することによって窒素プラズマに影響を与え、AlN ロッドの成長に影響があるか検討した。AlN 転換層形成のためにマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。成膜条件として、窒素流入量 100ccm、反応容器内圧力 500Pa、出力 300W とし、5min~120min プラズマ照射を行った。加えて、成膜時にAl₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)基板裏面に磁石を配置することでさらに小さな AlN ロッドを形成することを試みた。具体的には Sm-Co 磁石を用いて、出力 200W で成膜した。

2. Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)基板上に作成した AlN ナノロッドのへ形状評価

図 1 にプラズマ照射時間 5min で作成した試料の SPM 画像を示す。針状の AlN ロッドの形成が確認でき、平均直径 60nm の AlN ロッドであった。各照射時間における AlN ロッドの高さと径を 10 点計測し、箱ひげ図にまとめた結果を図 2 に示す。ここで、(a) AlN ロッドの径、(b) AlN ロッドの高さを表す。(a) において、プラズマ照射時間の減少とともに AlN ロッド径は減少する傾向が見られた。(b) において、プラズマ照射時間の減少とともに急激な減少が見られた。両者ともに照射時間が短くなるほどばらつきは小さくなる傾向があった。5min ごとに径は約 10nm ほど成長し、高さは 5~10nm ほど成長している。つまり AlN ロッドの大きさは照射時間と比例しているため、より小さい AlN ロッドを成膜するためには、さらに短い照射時間にすればよいと考えられる。

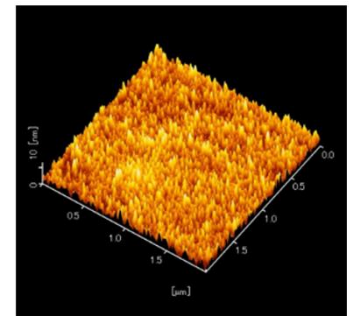
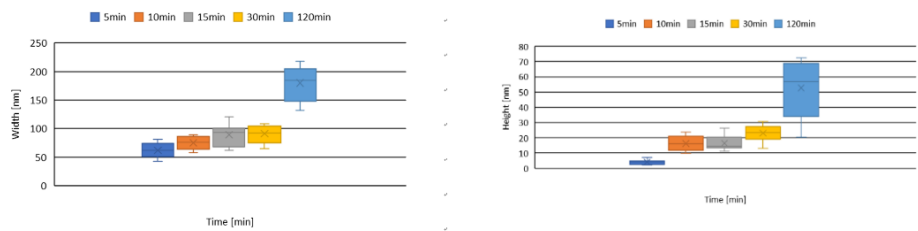


図 1 プラズマ照射時間 5min



(a) 径

(b) 高さ

図 2 AlN ロッドの高さ及び径の 10 点による箱ひげ図。

3. AlN ナノロッド作成に

おける磁場印加効果

図 3 に磁場印加して作成した AlN ロッドの成長模様を示す。図 1 と比較すると、AlN ロッドの成長が抑制されておりことが分かった。窒素プラズマが磁場の影響を受けて基板上に到達していないことが考えられる。これによってさらに成長を抑えることができることが推測された。

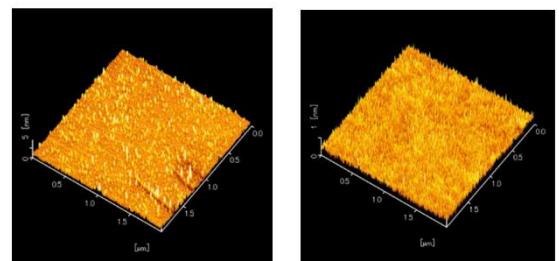


図 3 磁場を利用した AlN ロッド成膜。

4. 謝辞

本研究は、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

XRD, SPM, PL

有機半導体C60MC12における成膜プロセスとダイオード作成

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

有機半導体には、P型有機半導体とN型有機半導体があり、両者を比較するとN型有機半導体材料は、有機溶剤への溶解度が低く、均一な膜が得られにくいことが挙げられている。

本研究では、成膜困難なN型有機半導体に注目し、フラーレン誘導体PC61BM（フェニルC₆₁バイタリックアシッド）と問題改善に官能基を変えたC60MC12（C₆₀縮合N-メチルピロリジン-*m*-C₁₂-フェニル）と比較し、成膜プロセスを検討し、PN接合ダイオードの作製を試みた。

有機溶剤は、クロロベンゼンおよび*o*-ジクロロベンゼンを加え、1.0 [w/v%]の濃度で溶解させた。その後、ガラス基板にスピコート法にて作製をした。作製試料は、XRDとSPMを用いて基板表面の結晶性と厚膜の測定を行った。更に、真空蒸着装置によるAl電極蒸着および窒素封入による封止にてITO基板にP型材料であるP3HTを用いたバルクヘテロ接合型有機ダイオードの試料を作製し、I-V特性評価を行った。

2. C60MC12における成膜プロセスの研究

C60MC12とPCBMによるXRDの結果をFig1に示す。C60MC12は、001, 002, 006の回折ピークが確認できた。よって、PCBMに対してC60MC12は結晶性が向上していると分かった。C60MC12はPCBMに比べ、C₆₀に付加しているアルキル基の-C₁₂H₂₄が長鎖であるため、ファンデルワールス力が強く働いたためである。Jackson理論を適用すると、規格化したGibbs自由エネルギーによる支配パラメータ α は、

$$\alpha = \frac{L_0}{kT_E} \frac{\eta_1}{v}$$

v : 原子が結晶内部に存在する場合に持つ最近接原子数

η_1 : 1個の原子が吸着された場合、周囲に存在する原子数

k : ボルツマン定数 [J/K] T_E : 平衡温度（融点）[K] L_0 : 潜熱 [K]

の関係式で与えられ、PCBMでは $\alpha = 5.1 \times 10^3$ 、C60MC12では $\alpha = 1.4 \times 10^4$ となり、両者を比較するとC60MC12は2.75倍の α を得られることができ、成長界面の平坦性が高いことが分かった。また、SPMによる膜厚測定の結果をFig2に示す。PCBMでは、滴下量で膜厚にばらつきが生じC60MC12では、滴下量によって膜厚制御できることが分かった。

3. 有機半導体ダイオード作成

バルクヘテロPN接合型有機ダイオードを作製した。その構造をFig3(a)、実際写真をFig3(b)に示し、電流密度と電圧の特性結果をFig4に示す。PCBM/P3HTでは約10.0[V]、C60MC12/P3HTでは約3.0[V]、の閾値電圧を得た。両者を比較すると、順方向特性は明らかに結晶性の良いC60MC12/P3HT

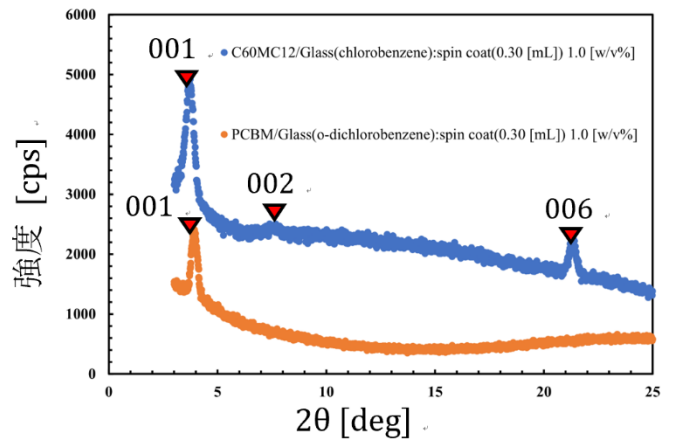


Fig1. XRD測定結果

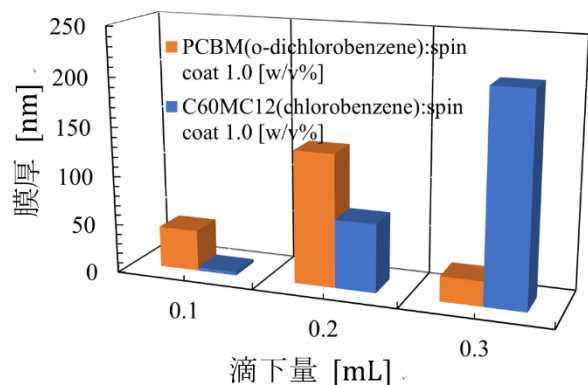


Fig2. SPM測定による滴下量と厚膜の関係

のダイオードが優れていることが分かった。

フラーレン誘導体において官能基を変化させた C60MC12 では、スピコート法で困難とされていた成膜状態を均一にさせることが可能となり、滴下量によって膜厚制御させることができた。また、蒸着等の成膜プロセス無しに、有機半導体において PN 接合ダイオードが作製可能であることを示すことができた。

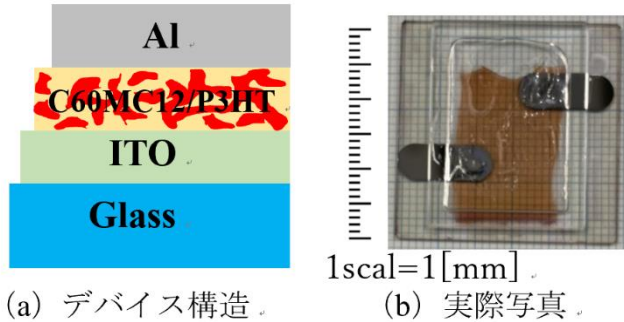


Fig3. バルクヘテロ接合型有機ダイオード。

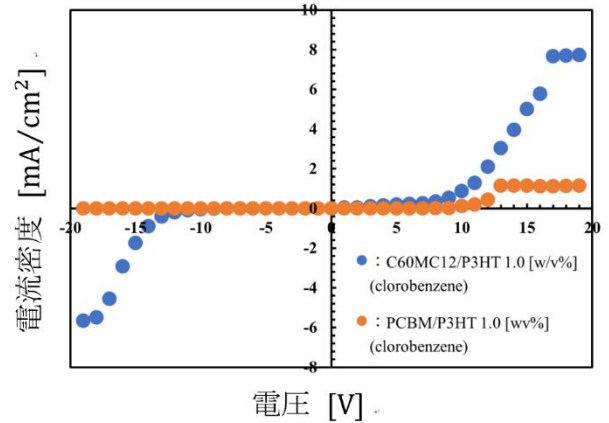


Fig4. 作製した OD の I-V 特性。

4. 謝辞

有機半導体薄膜の作成並びに測定において、多大なるご助言をいただきました先端機器分析センター 脇川祐介講師に感謝申し上げます。

5. 利用機器

XRD, SPM

「二価イオン電池用正極材料の構造解析」

氏名 東城 友都 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 講師

1. 概要

リチウムイオン電池 (LIB) は、小型モバイル機器や電気自動車の主電源、再生可能エネルギーの電力調整用電源等として利用されており、今後のスマートシティを実現しうるシステム要素の一つとしても注目を集めている。一方で、LIB の製造原料の価格高騰や電池容量の向上限界等の課題が挙げられており、この課題を克服するための電池開発が求められている。LIB に替わりうる次世代電池として、二価イオン電池、特にマグネシウムイオン電池とカルシウムイオン電池が注目を集めている。しかし、これらの電池の可動イオンは、リチウムイオンに比して大重量、または大重量かつ大径であるため、可動イオンを可逆的に挿入脱離できる電極材料が限定される。そのため、二価イオン電池の実現には、電極材料の開発が急務である。今年度は、マグネシウムイオン・カルシウムイオンの収容可能サイトを有する結晶構造に着目し、正極・負極材料の合成、構造解析、電池性能評価を行なった。今回は、正極材料について報告する。

2. 二価イオン電池用正極材料の合成と構造解析

昨年度、過マンガン酸カリウムを出発原料として、カリウムバーネス鉱型-層状酸化マンガン (K-Bir MnO_2) を合成し、K-Bir MnO_2 が二価イオン電池の正極材料として機能することを確認できた。しかし、K-Bir MnO_2 の結晶性が低いために、層状構造を保持するための核であるカリウムの不規則配列が問題となり、充放電時に電極劣化 (電池容量低下) が進行しやすいことが判明した。そこで今年度は、K-Bir MnO_2 の合成条件を変更し、K-Bir MnO_2 の結晶性向上を目指した。一般的に、合成温度を上げることで結晶性を向上できるが、一次・二次粒子の粒子径も熱反応性に関係するため、原料粉体の分級も行なった。目開き $75 \mu\text{m}$, $25 \mu\text{m}$ のふるいで粉碎原料を分級し、加熱処理時の熱反応性を向上させた。加熱温度を変更し、目的の K-Bir MnO_2 を合成した際の XRD パターンおよび SEM 像を図 1 に示す。

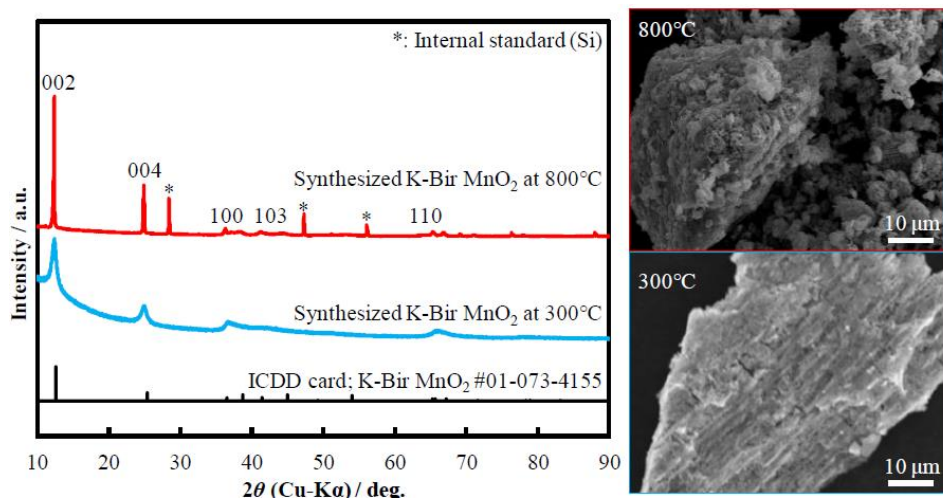


図 1 正極材料の構造解析 (左 ; XRD パターン, 右 ; SEM 像)

図 1 の XRD パターンにおいて、K-Bir MnO_2 合成時の加熱温度上昇により、各回折ピークが先鋭となったことから、結晶性の向上が確認された。また、異相の生成がないことが確認された。図 1 の SEM 像観察から、原料粉末の分級により、粒径の小さい粒子が多く観察されたが、高温熱処理により一次粒子

同士の融着も観察された。高結晶化が確認された試料を電池正極活物質に用いて、電池性能評価を行なったところ、二価イオンの挿入脱離反応に起因する充放電曲線が観測された。充放電を繰り返し行なった場合、K-Birnessite から Hausmannite に相転移していくことが Raman 分光分析より明らかとなった(図2)。放電時(二価イオン挿入時)に電解液の分解と共に、Mnが3,4価から2,3価に還元された。Hausmannite に相転移後、ヤーンテラーイオンを含むにも関わらず、充放電効率(クーロン効率)は95%以上と高く、可逆な充放電反応を示した。この反応過程について、今後詳細に調査を進めていく予定である。

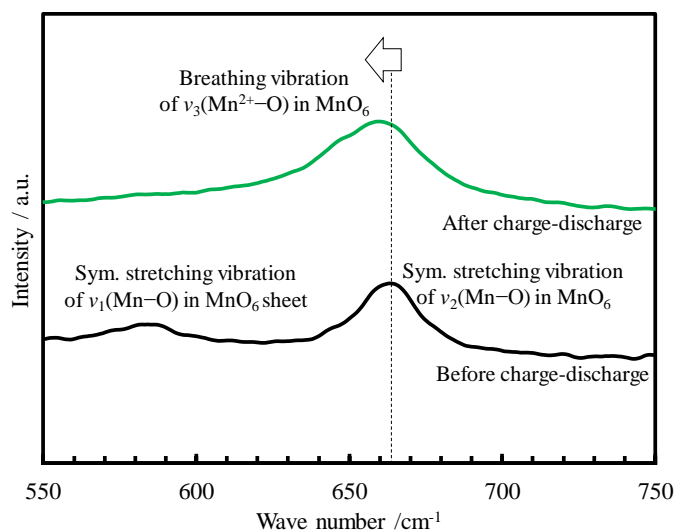


図2 正極材料の充放電前後の構造解析 (Raman 分光分析)

3. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種装置の操作方法をご指導頂きまし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。

4. 利用機器

XRD, SEM-EDX, PL (Raman)

5. 令和2年度研究業績

- (1) 眞鍋 佳暉, 東城 友都. ”アルカリ金属含有層状マンガ氧化物を正極としたカルシウムイオン電池の基礎特性評価” 2020年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会, 2020/12/5.
- (2) 土屋 直之, 東城 友都. ”カルシウムイオン電池用チタン-ニオブ酸化物負極の基礎検討” 2020年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会, 2020/12/5.
- (3) 大川 環, 東城 友都. ”カリウム含有層状マンガ氧化物正極へのマグネシウムイオン挿入脱離の基礎検討” 2020年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会, 2020/12/5.
- (4) Tomohiro Tojo, Hiromitsu Ito. “Reversible Lithium Alloying States on a Red Phosphorus / Carbon Nanotube Composite Anode for Lithium Ion Batteries” Pacific Rim Meeting on Electrochemical & Solid-Sate Science 2020 (PRiME2020), 2020/10/6.

「有機単膜ダイオードにおける光キャリア再結合の電流検出磁気共鳴研究」

氏名 脇川 祐介 静岡理科大学 先端機器分析センター 講師

1. 概要

炭素社会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エレクトロニクス素子の高性能化にとって、電子正孔対が前駆体となる光キャリアの再結合（図1）は素子性能を左右する重要な素過程である。したがって、材料・素子開発において、素子動作条件下で再結合を評価することが重要である。そこで本研究では、P型有機半導体における電子正孔対ダイナミクスを解明するために、Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, 図2)の単膜ダイオードにおける電流検出磁気共鳴(EDMR)の研究を行った[1]。EDMRは電子デバイス動作と電子スピン共鳴を結び付けた手法であり、マイクロ波吸収・放出による電子正孔対の電荷再結合量の変化に由来した電流値の増減を測定する。

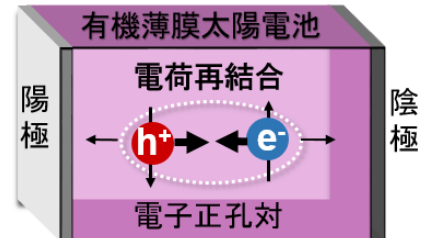


図1 有機薄膜太陽電池における光キャリアの再結合

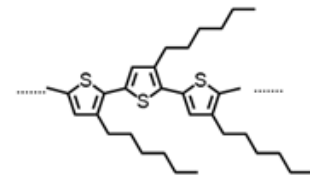


図2 P3HTの分子構造。

2. 実験方法

電極材料の異なる2種類の素子(ITO|P3HT|AlとITO|P3HT|ITO)を作製した。厚さ120 nmのP3HT薄膜は、P3HTのクロロホルム溶液からスピンコート法で製膜した。各試料素子は、大気暴露防止のために、窒素雰囲気下のグローブボックス内で、石英基板による封止とESR試料管への封入を行い、静磁場掃引用のヘルムホルツコイルの中央に置いたLC並列共振回路（共振周波数 $f_{RF} = 179$ MHz、 $Q \sim 150$ ）のコイル内に挿入した。関数発生器とシンセサイザーを用いてAM変調（ $f_{AM} = 200$ Hz~100 kHz）したラジオ波を試料素子に照射した。一定の電圧を試料素子に印可し、波長520 nmの半導体レーザーを照射したときに回路に流れる電流（ I ）の変調成分を、二位相ロックインアンプを用いて位相検出した。

3. 結果と考察

図1 aに、|ITO|P3HT|Al|素子で観測された短絡条件下ならびにAM変調周波数（ f_{AM} ）500 HzにおけるEDMRスペクトルの同位相成分を示す。ITO|P3HT|ITO素子も同様なスペクトルを示した。スペクトル線形は、共鳴磁場と線幅の異なる2成分（ C_i, C_h ）の信号の重ね合わせによって再現できた。XバンドEDMRから、 C_i, C_h はそれぞれ電子正孔対の電子および正孔のESRに由来する。

図2 bに、EDMRの同位相成分強度のAM変調周波数依存性を示す。ITO|P3HT|ITO素子で観測されたEDMR強度は、 f_{AM} の増加とともに単調に減少し、寿命13 μ sの電子正孔対を考慮した速度論的モデル計算で再現することができた。一方、ITO|P3HT|Al|素子では、高周波領域に

における EDMR 強度の減少に加え、低周波数領域でも強度が減少した。

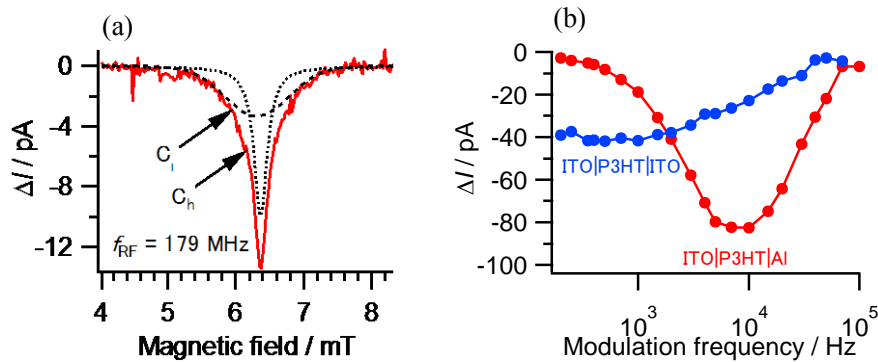


図1 (a) EDMR スペクトルの同位相成分。破線は C_i , C_h を示す。(b) EDMR の同位相成分強度の AM 変調周波数依存性。

ITO|P3HT|Al 素子で観測された低周波数領域における同位相成分強度の減少を解明するために、 $f_{AM} = 500$ Hz における EDMR の照射光強度依存性を測定し、べき乗関数でフィッティングした (図2)。EDMR が単一の電子正孔対に由来する場合、べき乗関数の指数は同位相と逆位相成分で一致する。同位相成分の指数が逆位相成分よりも小さいことから、寿命の異なる2種類の電子正孔対が存在することが分かる。それぞれの電子正孔対の ESR は電流を増加させたり減少させたりする。寿命が短く ESR による電流減少を示す電子正孔対は、電極材料の異なる2種類の素子で観測されたことから、P3HT 薄膜内部に再結合に由来すると考えられる。一方、寿命が長く ESR による電流増加を示す電子正孔対は、ITO|P3HT|Al 素子でのみ観察されたことから、P3HT|Al 界面における空間電荷の再結合を表していると考えられる。

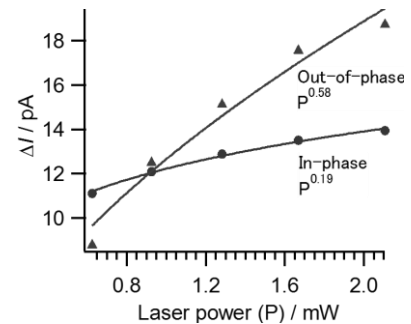


図2 ITO|P3HT|Al 素子 EDMR の同位相および逆位相成分の照射光強度依存性。

4. 利用機器

ESR, XRD, SPM, UV-Vis

5. 令和2年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Wakikawa and T. Ikoma “Recombination of Free Carriers and Space Charges in Poly(3-hexylthiophene), as Revealed by Electrically and Capacitively Detected Magnetic Resonances” *J. Phys. Chem. C*, 124, 19945-19952 (2020).

(学会発表)

- (1) 脇川祐介、生駒忠昭. ”P3HT 単膜ダイオードにおける光キャリア再結合の電流検出磁気共鳴研究” 第59回電子スピン共鳴サイエンス学会年会

先端機器分析センター内機器を用いた研究（含む共同研究）の報告

氏名 小林 久理眞 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授
久野 智子 本学総合技術研究所 特別研究員（博士研究員）

1. 概要

本研究グループは、本年度、これまでと同様に卒業研究生（2名）を受け入れ研究を継続したので、XRD、SEM、VSM、MFMなどの機器を例年どおり使用した。基本的には、それらの装置群を用いて、従来からの本研究室開発の（ ThMn_{12} 型構造）新磁石材料の研究を継続している。

それ以外に、トヨタ自動車（株）とは、本研究室所属の久野研究員と小林の共同で、永久磁石の「磁気余効」現象の研究を行っており、主に振動試料型磁力計（VSM）を使用した。同磁力計はコロナ禍の初期から磁場発生部が不調となり、夏まで使用不能となった。部品を米国の製造元に送付、修理するとともに、玉川製作所（株）から代用機器を借用して、秋口から測定を再開したが、各所の部品が故障を繰り返し、最終的には同製作所の佐々木信生取締役自ら修理に来学され、なんとか後期から測定を再開した。その後は、ほぼ順調に測定が出来ている。

磁気力顕微鏡（MFM）については、信越化学工業（株）磁性材料研究所（同所中村 元所長が直接窓口）と共同で磁石の磁区構造の観察を行っており、上記の久野智子研究員と、すでに他所に移動した漆畑貴美子（前）研究員が協力して、観察の困難な永久磁石焼結体の結晶 a-b 面の磁区構造の観察を行った。次年度は、久野智子研究員を中心に MFM の使用を継続する予定である。

2. ThMn_{12} 型構造永久磁石の研究

上記永久磁石材料（Co と Zr 置換で、Ti 含有量を $\text{Ti}_{0.7}$ まで減少させることで、高い磁気特性を達成した）は 2014 年に初めての国際誌（*AIP Advances*）に成果を報告して以来、すでに 10 報以上の国際誌掲載論文があるように、本グループで継続して研究して来た。先年度、本研究室の久野研究員が東北大学で博士（工学）の学位を取得（主査：杉本 諭教授）したが、その学位論文の内容は、まさに、この磁石材料について、同材料がそうである等方性磁石の磁気特性を精密に測定する飽和漸近測（LAFS 法）の改良と、同法を用いて、同磁石材料の組成と磁気特性の相関を明らかにするものであった。現在は、粉体の保磁力が 5 kOe に達することから、その粉体を放電プラズマ焼結（SPS）法により焼結磁石とする研究を行っている。調製した焼結体でも保磁力は 5 kOe に達するが、その場合、試料が比較的磁気異方性の小さな 1-9 相と、大きな 1-12 相の混合相で、磁気異方性磁場が 6 T 程度の、同磁石材料の磁気異方性磁場としては中間的な値（最大の 1-12 相単相試料では 9 T）の試料であることに注目して、その保磁力発現機構の解明を目指して研究を進めている。

上述の（SPS）法による焼結磁石については、 ThMn_{12} 型構造永久磁石の応用で、特に、工業的な重要度が高いと判断され、本大学法人からの独自出願特許として令和2年8月に特許出願し、さらに、同年12月には、補正データも追記してさらに再出願を行った。

3. 磁気余効現象の研究

トヨタ自動車（株）提供の永久磁石試料の磁気余効現象を測定、解析している。従来、本グループは独自に開発した Step 法測定の測定方法を転用することで、磁石材料の「磁気余効」の測定、解析を行ってきた。しかし、近年は従来から広く用いられてきた磁気余効測定法と解析手法を踏襲し、

それと Step 法によるデータを比較検討している。その結果、測定時間が比較的短かった Step 法のデータと、今回の研究用データ（比較的長時間測定）の解析結果は、心配したほど大きくは異なることが判明した。ただし、磁気粘性（従来 S と記載）値は、測定時間内で段階的に少しずつ変化することが明らかになった。今後は、試料の相違、測定温度の変化も含めて、解析を広げて行く予定である。

（試料と測定条件の詳細は、共同研究の制約上、本報告書では伏せる）

4. 磁気力顕微鏡（MFM）による磁区構造の研究

久野智子研究員を中心に、信越化学工業（株）磁性材料研究所と共同で磁石の磁区構造の観察（MFM を使用）を行っている。従来品と改良品（試料と測定条件の詳細は、共同研究の制約上、本報告書では伏せる）における磁区構造の相違に注目して観察を行っている。

5. 謝辞

上述の研究の内、 ThMn_{12} 型構造永久磁石の研究は、経済産業省管轄の略称 Mag-HEM プロジェクトからの研究助成を受けて、トヨタ自動車（株）グループと推進してきたものである。同社には上述した磁気余効に関する現在の研究テーマでも研究助成をいただき深く感謝している。また、信越化学工業（株）には、近年、継続した研究助成をいただき大変感謝している。

6. 利用機器

振動試料型磁力計（VSM）及び磁気力顕微鏡（MFM）、XRD、SEM

7. 令和2年度研究業績

（原著論文）

- (1) K. Kobayashi, K. Urushibata, T. Kuno, S. Suzuki, N. Sakuma, T. Shoji, A. Kato, “Determination of domain wall energy (γ) and critical radius of single-domain particle (R_c) based on domain structure observations of ThMn_{12} type magnet particles”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 513, 1 November (2020), 167244, doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167244

（学会発表）

- (1) 小林 久理眞、久野 智子「放電プラズマ焼結法による ThMn_{12} 型焼結磁石の調製」、MAG-20-129、マグネティックス研究会資料（（社）電気学会）、(2020/12/22) pp. 13-16.

（受賞）

（一般社団法人）粉体粉末冶金協会 2019 年度研究功績賞（令和2年度表彰）

小林 久理眞；永久磁石の保磁力発現機構の解析及び ThMn_{12} 型構造新規磁石材料の研究

（特許）

特願 2020-209589（磁性材料及びその製造方法）出願人：静岡理科大学

発明者：小林 久理眞、久野 智子

「メスバウア分光の画像化技術：大気中の金型破壊モニター開発」

氏名	小林 正	静岡理科大学大学院 材料科学専攻
	原田健太郎	静岡理科大学 物質生命科学科 4年
	早川 一生	静岡理科大学 先端機器分析センター 技術職員
	吉田 豊	静岡理科大学理工学部 物質生命科学科 教授
	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

1. 概要

鉄原子が関与する物質中のパターン形成を無攪乱でその場観察するために、 γ 線の無反跳核共鳴吸収（メスバウア効果）を利用して世界で初めて鉄原子の状態分析可能な「メスバウア分光カメラ」を構築した。このカメラ計測技術は破壊金型の微細組織、鉄鋼材料の炭素原子拡散、強磁性体の磁区、さらにはBZ反応など鉄を含有する幅広いパターン形成過程のその場観察に応用することが可能である。このメスバウア分光カメラは、JST機器開発により本学で開発された「顕微メスバウア分光装置」にX線CMOSカメラ（浜松ホトニクス）を搭載して、高分解能（数 μm ）、短時間（数時間）計測を実現した画像計測技術である。顕微メスバウア分光装置は γ 線集光によるマッピング技術で、数 $10\mu\text{m}$ の空間分解能、1画像当たり数日の計測時間が必要でパターン形成過程を追跡することは極めて困難であった。一方、CMOSカメラ（400万画素）は γ 線をシンチレータで光に変換した後に2次元画像計測を行う技術であるが、 γ 線に対するエネルギー分解能を有しない。そこで「メスバウア分光カメラ」では、高いS/Nを実現するために、リニアアクチエータに固定された ^{57}Co 線源から放射される 14.4keV - γ 線のON-OFF共鳴条件を精密に制御し、リニアアクチエータ周期とカメラ露光タイミングを8秒周期で同期させ、メスバウア効果だけに敏感な画像計測を実現した。

2. 破壊金型の微細組織観察

自動車部品用金型はマルテンサイトを含む複雑な微細組織を有しており、その強度は微細組織に強く依存する。昨年度、我々のグループで反射型メスバウア分光とその画像化技術を利用して、破壊した金型に圧力誘起オーステナイトが見出され、これが破壊過程と密接に関連していることを報告した。この計測技術は図1に示すように大気中で測定可能で、製造現場で運転中の金型を直接

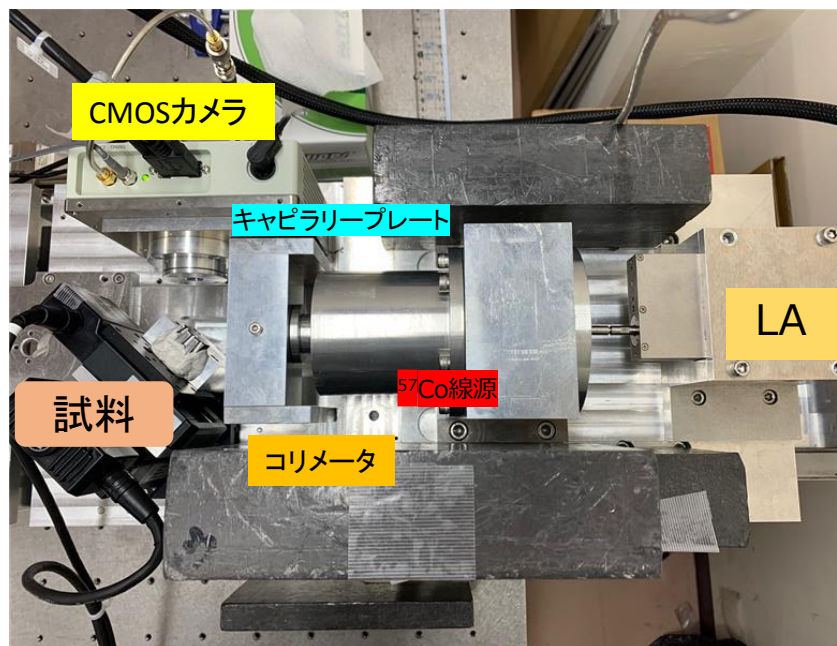


図1 大気中メスバウア分光カメラ測定

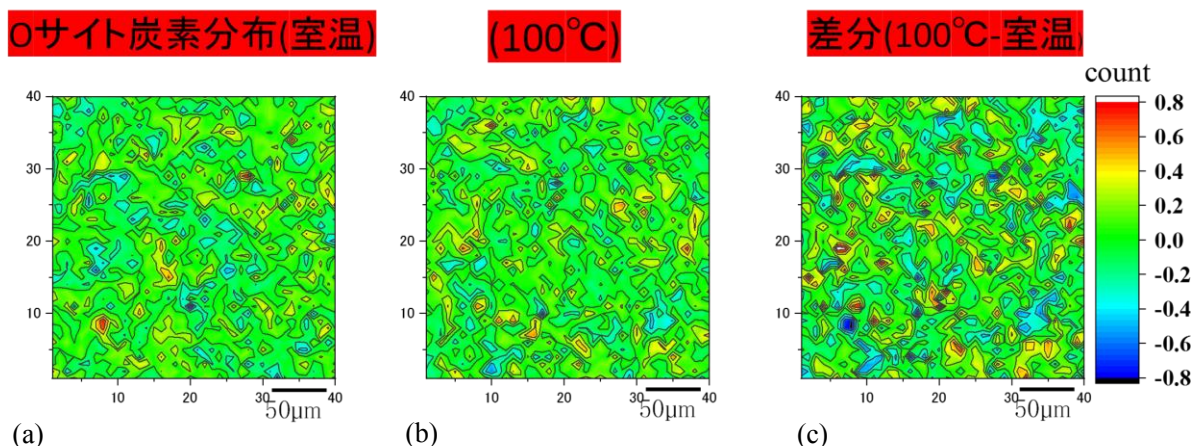


図2 室温および100°Cで測定した鉄鋼材料中の炭素原子分布(a), (b), およびそれらの差分(c) : 八面体格子間位置の炭素原子の第1近接鉄原子のスペクトル成分に共鳴条件を合わせて, 炭素原子分布を「メスバウア分光カメラ」で撮影.

モニターすることが可能である. 計測画像は現在解析中であるので, この報告書では, 金型鉄鋼材料中のオーステナイト出現の原因を探るために, 鉄鋼材料中の炭素原子の拡散・クラスタリングを空間分解能が6μmの透過型メスバウア分光カメラによりその場観察したのでその結果を紹介する.

鉄鋼材料薄膜の八面体格子間位置(0サイト)の炭素の第1近接Feスペクトル成分に対応する透過型メスバウア分光カメラ画像で, 図2(a)が室温, (b)が100°C, 260×260μmの同一視野でそれぞれ3日間の測定から得られた結果である. 炭素が存在する場所は黄色から赤色で示されている. 図2(c)は100°Cから室温測定画像を引いて作成した差分画像で, 100°Cの拡散で炭素原子が増えた領域を黄色から赤色, 減少した領域を青色で示す. 青色から赤色領域の距離は10μm以上の距離があり, 100°Cで炭素原子が大きな距離を拡散していることが示唆される. 炭素原子近傍には斥力相互作用および大きな格子歪が存在すると考えられ, 観察された大きな強度変化は何らかの歪誘起拡散・クラスタリングではないかと考えられる. さらに1時間ごとのデータ積算で得られた動画でも同様の炭素原子移動が観察されている. 従来の電子顕微鏡などによる炭素原子の観察では, 電子線の影響が大きく, このような測定は不可能であった. 本研究では, 無反跳核共鳴吸収(メスバウア効果)を利用した画像化技術を利用しており, 系への攪乱はない.

3. 謝辞

本研究の一部は, 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」によって実施されました. 貴重な議論をしていただいた久保紘客員教授に感謝いたします.

4. 令和2年度研究業績

(総合解説)

- (1) Yoshida Y. (2021) Mössbauer Spectroscopic Studies on Atomic Diffusion in Materials. In: Yoshida Y., Langouche G. (eds) Modern Mössbauer Spectroscopy. Topics in Applied Physics, vol 137. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9422-9_9.

「XRD を活用した無機結晶の構造確認」

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

XRD は、結晶性の化合物の構造確認に有用な手法である。今年度の報告では、XRD を用いた無機系結晶の構造に関する研究事例を紹介する。

2. ゼオライトによる室温での Ar 吸着の可能性

ゼオライトは、交換可能なカチオンを有しており、カチオン種によって吸着能が変化する。ゼオライト A について、各種金属イオンでイオン交換したサンプル 1~3 の XRD パターンを図 1 に示す。サンプル 1 と 2 は、カチオン種が異なるが、格子定数はほぼ同じであり、Ar 吸着能は低かった。一方、格子定数の最も小さいサンプル 3 は、サンプル 1 と 2 に比べて、吸着能が高いことがわかった。

3. 硫化亜鉛導入ゼオライトの調製

Zn イオン交換および硫化水素処理したゼオライトと合成 ZnS 粉末の XRD パターンを図 2 に示す。イオン交換試料では、結晶性の高いパターンが観測された。硫化水素処理したゼオライトでは、ピークの鋭さから、結晶性を保っていることが確認できる。また、 28° 付近に、合成 ZnS 粉末に見られるピークが観測された。このことから、ゼオライト細孔内に ZnS を導入したことが確認された。

4. 無機系塗料の調製と生成物の構造確認

調製した無機系塗料の XRD パターンを図 3 に示す。塗料に混合したフィラー 1~4 に加えて、未知のピークが検出された。データベースで同定した結果、同定種 1 と 2 の 2 種類の化合物が、生成していることが確認された。

5. 利用機器

XRD

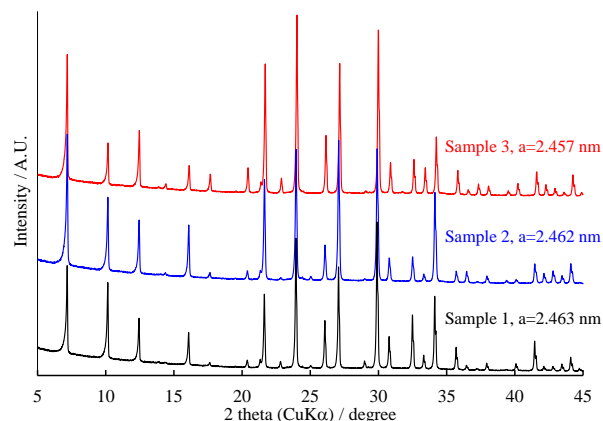


図 1. イオン交換ゼオライトの XRD パターン

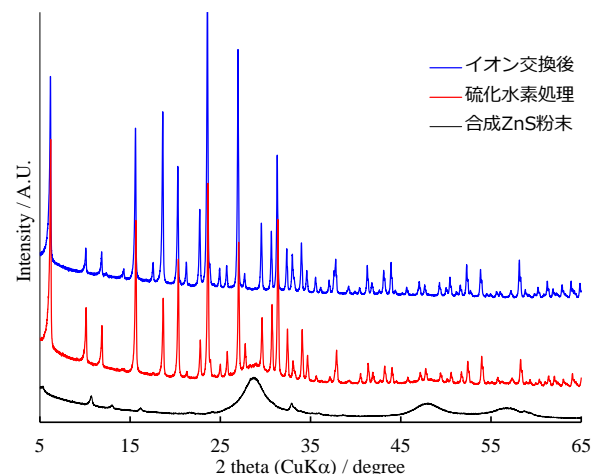


図 2. 硫化水素処理前後の XRD パターン

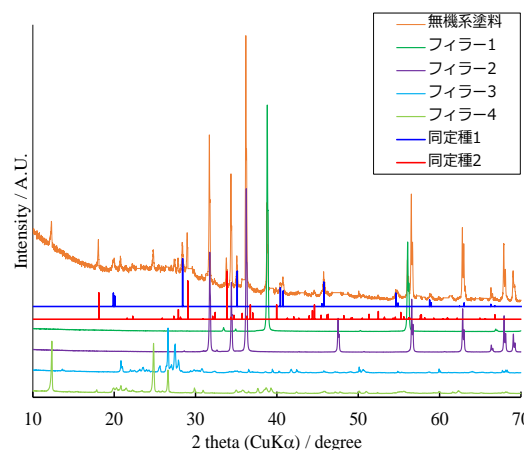


図 3. 無機系塗料の生成物の XRD パターン

「キラリティーによる電位振動現象の違いと油水界面ゼータ電位の関係」

氏名 南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

油水界面において、温度や化学ポテンシャルの勾配が自発的に生み出されるような系では、これらの勾配に起因する界面張力勾配が生じると、この界面張力差は周囲の液体を巻き込んだ対流を引き起こす。この現象は Marangoni 効果と呼ばれ、この Marangoni 対流による攪乱により界面の状態が均一になると、再び勾配を形成する方向に系内エネルギーは変化する。これにより、周期的な界面对流現象が発現する。この周期的な Marangoni 対流の発生に伴う液相間電位の振動現象について、多くの研究が報告されている。当研究室のこれまでの研究から、この電位振動現象は、相間の溶質拡散に伴って生じる液-液界面における界面張力差に起因する周期的対流が原因であることが解明された^{1,2)}。また、光学異性体をもつマンデル酸を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た。本研究では、キラリティー化合物を含む電位振動系での電位振幅と油水界面ゼータ電位の関係性を検討し、この現象の原因解明を試みた。

2. 「富士山測候所における集中サンプリングと雲粒から生成した結晶の成分組成分析」

PFA 直管（内径 4.35 mm、長さ 80 mm）内に、油相として 2 mol/L EtOH と 100 mmol/L ポリエチレングリコール-モノ-4-ノニルフェニルエーテル（POE n=2）、さらに所定濃度のマンデル酸（L 体または D 体；図 1）を添加した油相（400 μ L）として、ベンジルアルコール溶液、フェネチルアルコール溶液、3-フェニル-1-プロパノール溶液、水相として超純水（400 μ L）を管の中央で接するように水平方向に二相を形成した。その後、油相及び水相に電極として白金線を挿入し、油-水相間の電位差をエレクトロメーターによって測定した。また、上記の油水各相によって、O/W エマルションを作製し、水相内での油滴界面がもつゼータ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。

L 体と D 体の各マンデル酸を含む系において、異なる電位振動が見られる原因について考えるため、系の構成の影響について検討した。まず、溶質拡散の方向が振動現象に与える影響について確認するため、油相に添加していた EtOH やマンデル酸（L 体または D 体）を水相に添加した系について検討した。この結果、従来の油相に添加した系でのみ L 体と D 体による電位振動現象がみられた。EtOH の拡散方向が、Marangoni 対流の発生に重要であることは、これまでの研究から明らかになっており、従来の結果と一致した³⁾。

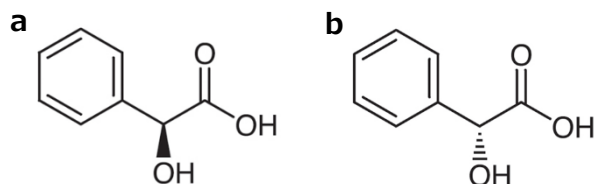


図 1 マンデル酸の光学異性体（a:L-体，b:D-体）

また、マンデル酸と油相溶媒であるベンジルアルコールの相互作用を検討するために油相溶媒種を、フェネチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールに変えたところ、振幅値は低下したが、キラリティーによる違いはみられた。このことから、溶媒がその中に含有されたマンデル酸に影響を及ぼすことが伺えるが、ベンジルアルコール特有の現象ではないことが確認された。さらに界面活性剤 POE を含まない系についても実験を行なったが、同様にキラリティーの違いが確認された。これらのことから、界面活性剤は界面電位に影響を与えるが、マンデル酸に直接作用していると

は考えにくい。

これまでの我々の研究から、電位振動は油水界面における界面電位の形成と崩壊によって引き起こされることが示唆されてきた。このことから、油相に添加したマンデル酸濃度や溶媒種を変えた様々な系における電位振動の振幅値と油水界面ゼータ電位の関係について検討した。これらの相関関係を図2に示す。電位振幅は油水界面電位の増大に伴って直線的に増加したことから、マンデル酸のキラリティーによって油水界面電位に違いが生じ、それが電位振動の振幅として表れていることが分かる。マンデル酸濃度の影響についてみると、マンデル酸の添加によって油水界面電位が急激に低下していることから、界面活性剤 POE が吸着している油水界面に対して、マンデル酸が競争吸着していると考えられる。

また、マンデル酸の添加濃度に対して、油水界面電位が極大値を持つことから、ベンジルアルコールとマンデル酸で構成される溶液構造の変化が考えられ、D 体と L 体で油水界面における分子配列が異なると考えられる。キラリティーの純度も含めて、この現象の詳細説明には、さらなる検討が必要である。

- 1) B. Nanzai, T. Funazaki, M. Igawa, *J. Phys. Chem. B* 2010, *114*, 11778-11783.
- 2) B. Nanzai, D. Terashita, Y. Koyano, H. Kitahata, M. Igawa, *Colloids Surf. A* 2018, *553*, 496-502.
- 3) B. Nanzai, D. Terashita, M. Igawa, *Chem. Lett.* 2015, *44*, 1530-1531.

3. 謝辞

本研究の一部は、科研費 基盤研究 C 19K05572 の助成を受けたものです。

4. 利用機器

ELSZ—2000

5. 令和2年度研究業績

(原著論文)

- (1) B. Nanzai, S. Suzuki, K. Okitsu “Sonochemical degradation of surfactants with different charge types: Effect of the critical micelle concentration in the interfacial region of the cavity” *Ultrason. Sonochem.* 2021, *71*, 105354.
- (2) K. Okitsu, I. Kurisaka, B. Nanzai, N. Takenaka, H. Bandow, “Mechanism for sonochemical reduction of Au(III) in aqueous butanol solution under Ar based on the analysis of gaseous and water-soluble products” *Ultrason. Sonochem.* 2020, *69*, 105241.
- (3) T. Tanabe, T. Tanikawa, K. Nakamori, S. Ueda, B. Nanzai, Y. Matsubara, F. Matsumoto “Solar hydrogen evolution over native visible-light-driven Sn₃O₄” *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2020, *45*, 28607.

(学会発表)

- (1) 望月彬光、南齋勉、置塩直史、八木下和宏「潤滑油モデル溶媒中ソノルミネッセンス強度の支配要因の検討」2020年度 第29回ソノケミストリー討論会 1B07

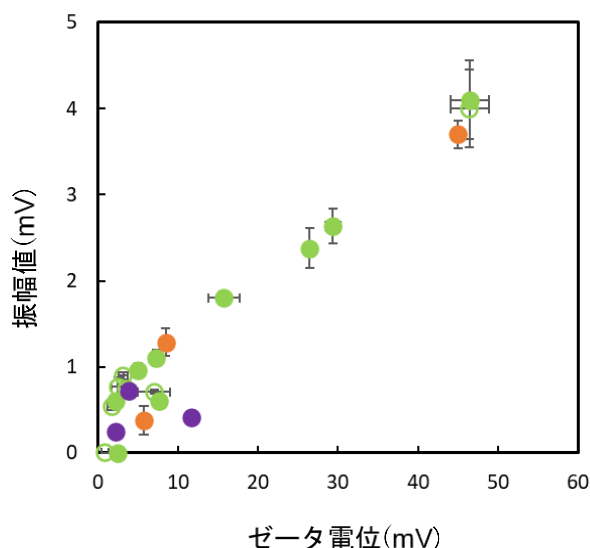


図2 自発電位振動の振幅値と界面電位の関係

「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」

氏名 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、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、含フッ素液晶物質の効率的合成、小員環の開裂を利用した新規反応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」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた環境調和型酸化反応として、含フッ素アルコールの効率的酸化反応 (論文1)、含フッ素スルフィドのスルホンへの効率的酸化反応 (学会1) を開発することに成功した。また小土橋研究室との共同研究において、機能性高分子化合物を $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いて分解できることも見出した (論文3)。この分解反応では、マイクロプラスチックが生じないので、海洋汚染防止にも繋がると考えている。さらに、鎌田研究室との共同研究において、テルペン類と $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を反応させると、通常の炭素-炭素結合切断反応は起こらず、塩素化反応が進行するという、極めて興味深い反応を発見することもできた (学会3)。

また、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた環境調和型アルコール酸化反応を、高校生対象のグリーンケミストリー体験実験として行い、成功を収めた結果を論文として発表することもできた (論文4)。

3. 「含フッ素液晶物質 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の効率的合成」

2-Fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl は、我々によって合成された化合物で、優れた液晶特性を示すことが見出されていた。しかし、その合成法は収率が悪く、この化合物を大量に合成するには不向きであった。昨年度までの検討で、多くの欠点は解決されていたが、フッ素原子導入反応での試薬が高コストであることが、問題点として残っていた。

今回、フッ素化剤としてスルホニルフルオリドを用いることを計画し、まずスルホニルフルオリドの安全かつ低コストである合成法の開発を行った。その結果、安価に調達できるスルホニルクロライドに対して、含水有機溶媒中で、低毒性かつ安価なフッ化カリウムを反応させると、スルホニルフルオリドが高収率で得られることを見出した。

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類や、シクロプロパンカルバルデヒド類の、脱酸素的フッ素化剤 DAST との反応による、環開裂フッ素化反応を精査して、国際学術雑誌に論文発表することができた (論文2)。

また、(1位置換シクロプロピル)メタノールの環開裂ハロゲン化反応の検討を開始した。まずは出発物質となる、(1位置換シクロプロピル)メタノール類の効率的合成法の開発を行い、アリル位臭素化体からの簡便合成法を確立した。さらに、この方法で調製した(1位置換シクロプロピル)メタノール類を、TEMPO 触媒- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で酸化することによって、1位置換シクロプロパンカルバルデヒドや、1位置換シクロプロパンカルボン酸を、効率的に合成できることも見出した。これ

らの化合物は、医薬品等の合成中間体として有用なため、有機合成化学的に重要であると考えている。

また、(1位置換シクロプロピル)メタノール類や、1位置換シクロプロパンカルバルデヒドとDASTとの反応により、環拡大フッ素化反応がおこり、フルオロシクロブタン類が得られることも見出すことができた(学会1)。

5. 利用機器

NMR, FTIR, GCMS

6. 令和2年度研究業績

(原著論文)

- (1) M. Kirihara, K. Suzuki, K. Nakakura, K. Saito, R. Nakamura, K. Tujimoto, Y. Sakamoto, Y. Kikkawa, H. Shimazu, Y. Kimura “Oxidation of Fluoroalkyl Alcohols Using Sodium Hypochlorite Pentahydrate” *J. Fluorine Chem.* 243, 109719 (2021).
- (2) M. Kirihara, Y. Kikkawa, R. Nakamura, K. Nakakura, Y. Suzuki, Y. Muramatsu “Ring-Opening Fluorination of Cyclopropylmethanols and Cyclopropanecarbaldehydes with Diethylaminosulfur Trifluoride” *Tetrahedron Lett* 64, 152655 (2021).
- (3) N. Hakuto, K. Saito, M. Kirihara, Y. Kotsuchibashi “Preparation of cross-linked poly(vinyl alcohol) films from copolymers with benzoxaborole and carboxylic acid groups, and their degradability in an oxidizing environment” *Polymer Chem.* 11, 2469-2474 (2020).
- (4) 桐原 正之, 吉川 葉, 齋藤 克哉, 岸田 真里, “グリーンケミストリー実験: 次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いた環境調和型酸化反応と重金属試薬を用いた酸化反応” *静岡理科大学紀要* 28, 73-75 (2020).

(学会発表)

- (1) 中村里帆、仲倉佳那、桐原正之 “シクロプロパン環の開裂を伴うハロゲン化反応” 日本化学会第100春季年会、3/24/2020、誌上開催.
- (2) 坂本侑吾、齋藤克哉、足立滉太、青島奈津子、桐原正之 “次亜塩素酸ナトリウム5水和物によるトリフルオロメチルスルフィドの酸化反応” 日本化学会第100春季年会、3/24/2020、誌上開催.
- (3) 齋藤克哉、坂本侑吾、鎌田昂、桐原正之 “次亜塩素酸ナトリウム5水和物に対するテルペン誘導体の反応性” 第64回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会(TEAC2020)、10/24/2020、誌上開催.
- (4) 趙浴竹、鎌田 昂、桐原正之、宮地竜郎 “*Serratia nematodiphila* H11株の産生するヤマトヒメミズ殺傷活性物質” 日本食生活学会 第61回大会、11/28/2020、オンライン開催

「静岡県牧之原市地頭方産のアメフラシに含まれるアリ忌避活性物質」

氏名 鎌田 昂 静岡理科大学 理工学部 講師
二村和視・市川稜 静岡県水産・海洋技術研究所

1. 概要

海洋環境に生息するアメフラシがもつ化合物は、新奇で多彩な化学構造を有する。中でも、皮膚に含まれる海藻由来の二次代謝産物の多くは、多様な生物活性と顕著な毒性を示す。体内に蓄積されているこれらの化合物は、彼らが食べる藻類の種類によって異なるため、たとえ同一種であったとしても、摂餌した藻類に応じて異なる化学構造と特徴をもつ。つまり、分布する地域によって餌となる藻類が変化するため、含まれる化合物も様変わりする。以上の知見を受け、これまでに調査・研究が行われていなかった静岡県牧之原市の浅海でアメフラシ (*Aplysia kurodai*) を採集した。その後、サンプル内に蓄積されていた化合物を明らかにするため、種々の化学成分分析を実施した。そして、この地域に生きるアメフラシと餌になる藻類との関係性の解明を試みた。最終的に、アリ忌避活性試験の検討と評価も行った。

2. 「二次代謝産物の単離と構造決定」

静岡県水産・海洋技術研究所と共同の野外調査により、牧之原市地頭方の岩礁にてアメフラシ 1 個体を採集した (2020 年 5 月 26 日)。標本を 500 mL のメタノールに浸透し、25℃、暗所で 3 日間静置し、抽出を行った。この抽出液をロータリーエバポレーターによる減圧により、乾固した。その後、メタノール抽出物を 500 mL の水に懸濁させた後、酢酸エチル (750 mL) を用いて二層分配を行った。酢酸エチル層の乾固を行い、酢酸エチル画分を得た。その内、1 g をシリカゲルオープンカラムクロマトグラフィーに供し、ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒系 (9:1、8:2、7:3、5:5、酢酸エチル 100%) で 150 mL ずつステップワイズ溶出を行い、5 画分 (Fr. 1-5) に分画した。各溶出液をエバポレーターにて減圧濃縮し、重量を測定後、冷暗所にて保存した。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確認された Fr. 3 および 5 に対して、分取用の TLC を用いて単離・精製を行った。その結果、Fr.3 から化合物 **1** (16.3 mg) と化合物 **2** (8.6 mg) を単離した。また、Fr.5 より化合物 **3** (8.2 mg) を単離した。これらの化合物は、NMR を主とした各種スペクトルデータの解析により、C15-acetogenin の *okamurallene* (**1**)、アロマデンドラン型セスキテルペンの (+)-cyclocolorone (**2**) およびトリテルペンの *intricatetraol* (**3**) であると構造決定された。化合物 **1-2** の構造を下図に示す。化合物 **1** は臭素を、また化合物 **3** は塩素と臭素を含むハロゲン化合物であった。一方、化合物 **2** にはハロゲン原子が含まれていなかった。化合物 **1** は過去に、北海道積丹町産のモツレソゾ (*Laurencia intricata*) から、また主要二次代謝産物としては九州地方 (佐賀県と長崎県) のモツレソゾから発見されていた。化合物 **2** は、陸上の植物から多く見つかっていたが、ごく最近の報告で、千葉県勝浦市産のモツレソゾからも発見された。なお、化合物 **1** と **2** がアメフラシから発見されたのは今回が初めてであった。化合物 **3** は、その名の由来の通り、モツレソゾの主要二次代謝産物として有名な化合物である。本研究室の卒業研究 (亀川, 2019) において、静岡県南伊豆町産のモツレソゾから見出されていた。以上の結果から、本研究で扱ったアメフラシは、採集地点に生育するモツレソゾを好んで摂餌していると推定された。この一帯では、モツレソゾよりもミツデソゾが多く分布しているにも関わらず、モツレソゾを選んで食していたことは興味深い。

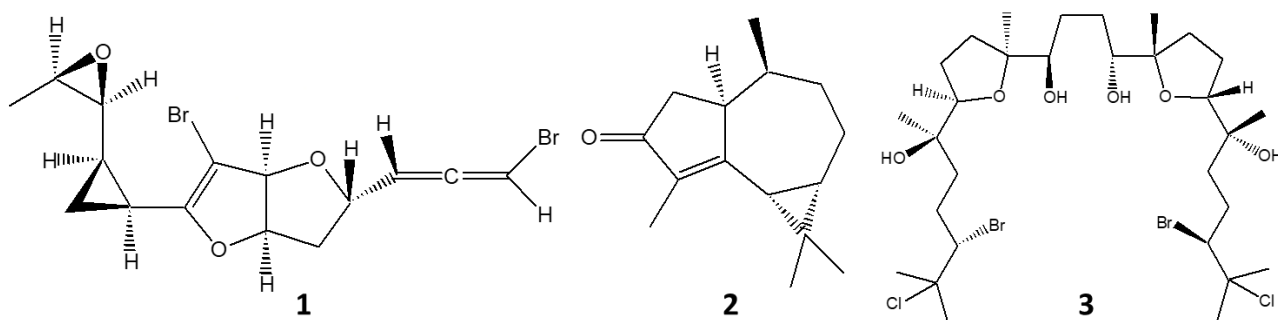


図1：化合物1-3の構造

3. 「アリ忌避活性の評価」

世界の侵略的外来種に選ばれているヒアリが、本学の位置する静岡県静岡市および浜松市で報告されており、大きな社会問題となっている。ヒアリを対象とした生物試験と、海産の天然物を活用した環境にやさしい忌避剤開発に向けての予備実験として、本学のキャンパスに生息するヒメアリの一種を対象とした忌避活性試験の評価・検討を行った。化合物1-3を染み込ませたろ紙（100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）と、溶媒であるアセトンのみを染み込ませたろ紙（対照区）を、29.0 cm \times 36.0 cmのプラスチック容器の四隅にそれぞれ配置した。全てのろ紙の中心に砂糖入りのはちみつを塗布した。溶媒が乾燥した後、捕獲したアリ30匹をプラスチック容器の中心に放ち、各ろ紙上にいるアリの数を30分ごとに測定した。試験は2時間継続して行った。その結果、化合物1は顕著な忌避活性を、そして化合物2は殺虫活性を示した。他方、化合物3には活性が認められなかった。化合物2はハロゲン原子を含んでいないが、過去に強力なコクゾウムシ忌避活性が認められたという報告がある。以上の知見より、化合物1-2はアリやコクゾウムシを含む外来の昆虫に対して有効な忌避剤開発に向けたリード化合物として期待がもてる。

4. 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人大下財団の「感染症媒介動物及び外来動物の研究等」に関する研究助成により実施されました。感謝申し上げます。主体的に実験に取り組んで頂いた本学大学院修士課程1年の佐藤光将氏および学部4年生の赤澤遼氏に謝意を表します。

5. 利用機器

NMR

6. 令和元年度研究業績

（原著論文）

- (1) Minamida, Yu., Matsuura, H., Ishii, T., Sato, K., Kamada, T., Kato, A., Yamagishi, Y., Abe, T., Kikuchi, N., Suzuki, M. (2021) “Chemical composition of *Laurencia* spp. collected from the Seto Inland Sea of Japan.” *Biochemical Systematics and Ecology*, Article in Press.

（学会発表）

- (1) 佐藤光将・金子賢介・亀川剛・阿部剛史・田場郁奈子・石上慎之甫・石井貴広・鈴木稔・鎌田昂.“紅藻ウラボソ由来の新規含臭素セスキテルペンの構造と生物活性” 第64回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会（2020年10月，浜松）

「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 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、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) 新規な生分解性高分子フィルムの開発

新しい機能性ポリビニルアルコール(PVA)フィルムを開発した。PVAは水溶性の合成高分子であり、食品包装フィルムや接着剤、繊維、化粧品など様々な場面で利用されている。これまでに水に不溶なPVAフィルムを開発する為、様々な方法が試みられてきたが、有毒な化合物の添加や特殊な装置の使用などが問題点であった。また、機械的な強度や使用後の分解についても改善の余地があった。

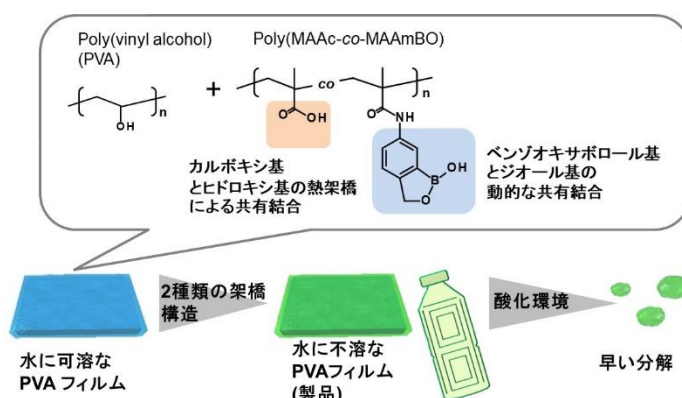


図1. 新規な生分解性高分子フィルム

今回開発した機能性PVAフィルムは、カルボキシ基とベンゾオキサボロール基を含有する合成高分子を添加し、2種類の架橋構造を与えることで、不溶化と機械的特性の向上に成功した。機能性PVAフィルムは80℃の水に3時間浸漬してもほぼ100%残存した。また機械的な強度は架橋構造により、PVA単独と比較し1.3倍増加した。混合する高分子の構造により、強度をさらに向上できることが期待される。さらに次亜塩素酸ナトリウム五水和物の水溶液を酸化剤として用いることで、機能性PVAフィルムが25℃にて25時間以内に分解することが観測された。次亜塩素酸ナトリウム五水和物は反応後に水と塩化ナトリウムを生産する環境にやさしい化合物である。製品としての使用後に、環境条件による迅速な分解が可能である本システムは、マイクロプラスチックなどの問題を解決できる材料として期待される(図1)。

(2) 多段階の温度応答性高分子

多段階の温度応答性を有する高分子材料について総説を発表した。温度応答性高分子は溶媒の温度により、可溶と不溶を可逆的に起こす。このユニークな性質から、薬物キャリアやタンパク質の活性制御、細胞工学、分離システム、センサー、吸着材など様々な分野にて応用されている。今回、複数の温度応答性高分子を同一構造内に有する「多段階の温度応答性高分子」について、近年の研究をまとめた。例えば二つの温度応答性を有するブロック共重合体は、通常温度応答性高分子が発揮する可溶/不溶だけでなく、自己集合(または自己組織化)に伴う可溶/集合体形成/集合体の凝集/不溶など複雑な構造変化を

組み込むことができる。多段階の温度応答性ブロック共重合体の応用が予想される分野として、薬物キャリアやセンサー、モデルタンパク質、記憶装置についても取り上げた。

3. 謝辞 研究の一部は、文部科学省 科学研究費助成事業 (16K16402, JP23590024)、公益社団法人 JFE21 世紀財団研究助成、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、一般財団法人 東海産業技術振興財団研究助成により実施されました。

4. 利用機器 核磁気共鳴装置、紫外可視吸光度計、走査型電子顕微鏡、赤外分光光度計、示差走査熱量計、プレートリーダー、細胞実験室、細菌実験室

5. 令和2年度研究業績

(学術論文)

- (1) N. Hakuto, K. Saito, M. Kirihara, Y. Kotsuchibashi (2020) “Preparation of cross-linked poly(vinyl alcohol) films from copolymers with benzoxaborole and carboxylic acid groups, and their degradability in an oxidizing environment” *Polymer Chemistry* 11, 2469-2474.
- (2) Y. Kotsuchibashi (2020) “Recent advances in multi-temperature-responsive polymeric materials” *Polymer Journal* 52, 681-689.
- (3) Y. Shimoi, D. Honma, A. Kurematsu, Y. Iwasaki, Y. Kotsuchibashi, Y. Wakikawa, A. Saito (2020) “Effects of chitin degradation products N-acetylglucosamine and N,N'-diacetylchitobiose on chitinase activity and bacterial community structure in an incubated upland soil” *Soil Science and Plant Nutrition* 66, 1-9.
- (4) C.-H. Hsieh, N. A. M. Razali, W.-C. Lin, Z.-W. Yu, D. Istiqomah, Y. Kotsuchibashi, H.-H. Su (2020) “Development of Thermo-Responsive Polycaprolactone–Polydimethylsiloxane Shrinkable Nanofibre Mesh” *Nanomaterials* 10, 1427.

(学会発表)

- (1) 小土橋陽平, 白頭菜帆, 石羽根美咲, 齋藤克哉, 桐原正之 “ベンゾオキサボロール基とカルボキシ基を含有する共重合体によるポリビニルアルコールの架橋と酸化環境における分解について” 第 69 回高分子学会討論会 (2020 年 9 月 岩手大学(オンライン))
- (2) Y. Kotsuchibashi, K. Fujimoto, H. Hagita, K. Uemura, A. Ogata, Y. Narita, A. Saito “Preparation of cross-linked poly(vinyl alcohol) films via copolymers with cationic, benzoxaborole, and carboxylic acid groups, and their antimicrobial properties” 第 69 回高分子学会討論会 (2020 年 9 月 岩手大学(オンライン))
- (3) 藤本一磨, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール基およびカチオン基を含有する高分子によるポリビニルアルコールフィルムへのカチオン性の付与” 第 69 回高分子学会討論会 (2020 年 9 月 岩手大学(オンライン))
- (4) 勝部皓太, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール系薬剤の為のジオール基を含有する高分子キャリアの調製” 第 69 回高分子学会討論会 (2020 年 9 月 岩手大学(オンライン))
- (5) 田光伸也, 望月智文, 仲山昌宏, 小土橋陽平, 田代雄彦 “塩化ニッケルめっき浴によるラフネス構造を利用した撥水性皮膜の作製” 日本材料科学会 70, 696-702.
- (6) 王思聰, 後藤昭弘, 小土橋陽平, 中田篤史, 陳俊達, 陳彦東, 早川邦夫 “Cr を含む鋼材の電解加工における鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究” 電気加工学会誌 54, 2-9.

「骨芽細胞分化過程における糖化ストレスの影響に関する研究」

氏名 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

糖分とタンパク質との非酵素的な反応である糖化反応は血液中をはじめ全身で起こり、結果、様々なタンパク糖化最終産物(AGEs)を産生する。生体中の AGEs はタンパクの機能不全や炎症惹起を介し様々な疾病の発症に関わるとされているが、中でも我々は、高血糖状態を呈し AGEs の顕著な蓄積がみられる糖尿病患者において骨折の罹患率が高いことに着目している。骨は通常、骨リモデリングと呼ばれる「破骨細胞による骨吸収」と「骨芽細胞による骨新生」を繰り返すことで機能の恒常性を保つが、これらのバランスが崩壊すると骨質に影響を与え骨折リスクの増大に繋がる。本研究では破骨細胞分化モデルを用い、AGEs が骨を形成する細胞に与える影響について解析を行うとともに、AGEs 産生抑制作用を持つ植物素材の効果を検証した。

2. 実験

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における AGEs の影響について、破骨細胞分化マーカーの遺伝子・タンパク質発現レベルを指標とし検証した。また、植物素材の熱水抽出物を同時添加することにより、AGEs による破骨細胞分化阻害を軽減できるかについて検証した。

3. 結果と考察

破骨細胞分化は、主に前駆細胞からの Tartrate-resistant acid phosphatase (TRAP)陽性細胞への分化と、その後の細胞融合による多核化からなる。AGEs の添加により、破骨細胞分化過程に上昇する複数の遺伝子発現及び、成熟した破骨細胞の特徴である Tartrate-resistant acid phosphatase (TRAP)活性の上昇が低下した。そのメカニズムとして破骨細胞分化の主要転写因子とされる NFATc1 及び MitF-E について検証したところ、どちらの転写因子も AGEs により抑制された。RNA 干渉(siRNA)法を用い MitF-E の発現を抑制すると、TRAP 活性の低下及び細胞融合に関する遺伝子の抑制がみられた。更に植物素材の熱水抽出物を加えると、MitF-E によって制御される遺伝子については、植物素材の抽出液添加による有意な回復が認められたが、それ以外の遺伝子に関しては顕著な効果は見られなかった。

4. 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講師にご協力をいただいたことに感謝いたします。また、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (C)No. 18K05510 の助成によって行われました。

5. 利用機器

リアルタイム PCR、プレートリーダー、食品機能評価室、食品安全評価室

6. 令和元年度研究業績

(原著論文)

なし

(学会発表)

なし

「畑土壌でのキチン分解物の消費と細菌群集構造の変化」

氏名 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

土壌中の有機物は、微生物の栄養源・エネルギー源として代謝されることで無機化され、植物の栄養となる。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、植物の栄養供給や病害防除に関わる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、畑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、土壌微生物による有機物の無機化や病原微生物抑制の仕組みを解明している。

2. 研究成果

キチンはアミノ糖である *N*-アセチルグルコサミン（以下、キチン単糖、とする）が直鎖状に連なった多糖である。昆虫のクチクラ層や糸状菌の細胞壁の構成成分である。キチンの畑土壌への添加によって農業植物の真菌病害が低減されることが知られている¹⁾。また、植物への窒素供給源にもなり得る。筆者の研究室では、畑土

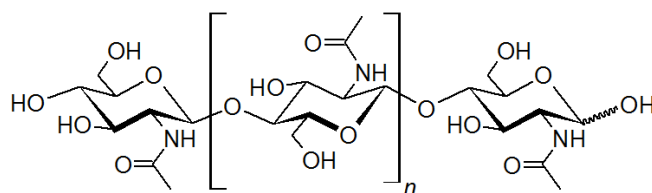


図. キチンの構造式。

キチンは *N*-アセチルグルコサミンが β -1,4 グリコシド結合で連なったアミノ多糖である。

壌中でのキチン分解過程を機器分析によってとらえつつ²⁾、微生物による分解機構を細胞レベル³⁾、および群集レベル⁴⁾で解析してきた。一方、分離されてきたキチン分解細菌の研究によって、キチン分解産物である *N,N'*-ジアセチルキトビオース（以下、キチン2糖、とする）がキチナーゼの生産を誘導し、キチン単糖がキチナーゼ生産を抑制することが明らかにされてきた^{5,6)}。本研究では、キチン単糖とキチン2糖の土壌微生物の数と種類、およびキチナーゼ活性への影響を明らかにすることを目的として行った。その結果、キチン単糖とキチン2糖（いずれも 0.2%(w/w)）は培養畑土壌（30℃）で1日で完全に消費されること、また、細菌数が優位に増加することがわかった。また、キチン単糖の添加によってバチルス目が顕著に増加した。一方、キチン2糖を添加した場合には、バチルス目の他、ストレプトミセス目も有意に増加した。キチン添加土壌ではバチルス目の増加は観察されなかったことから、キチン単糖とキチン2糖は、土壌細菌群集に対してキチンとは異なる影響を持つことが明らかとなった。土壌中のキチナーゼ活性は、キチン2糖添加によって一過的に誘導されたが、キチン単糖によっては誘導されなかった。キチン2糖添加土壌で誘導されたキチナーゼ活性は、キチン2糖添加によって増加したペニバチルス属（バチルス目）やストレプトミセス属（ストレプトミセス目）に由来することが考えられた。

キチン由来の機能性農業用素材として、低分子化したキチン（低分子量キチン）を含むものが市販されている。この資材は、病害防除効果がキチンとは異なることが知られている⁷⁾が、その機構は不明である。本研究の結果を踏まえると、キチン単糖やキチン2糖を含むことによって土壌微生物による影響が異なることが、病害防除効果がキチンとは異なる理由の一部かもしれない。次年度は、この機能性農業用素材の土壌での分解と微生物への影響に関する研究結果を報告する予定である。

3. 利用機器

①可視紫外分光光度計 (DNA 濃度の測定), ②リアルタイム PCR (特定 DNA 断片の定量), ③GC-MS (糖質およびアミノ酸の定量), ④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), ⑤AKTA (タンパク質精製), ⑥超音波破碎装置 (細菌細胞の破碎), ⑦凍結乾燥機 (土壌抽出液の処理), ⑧大型冷却高速遠心分離機, ⑨蛍光 X 線分析装置, ⑩安全キャビネット, ⑪蛍光顕微鏡

(参考) 筆者の研究室で実施した修士論文研究と卒業研究のタイトル一覧と使用機器

- (1) 飯山 愛理 (①②) 「畑土壌でのメチオニンの消長と微生物への影響について」
- (2) 坂間 椋介 (①③④⑤⑥⑦⑧) 「N-アセチルグルコサミンの定量による土壌真菌・細菌バイオマス評価法の開発」
- (3) 萩田 宙夢 (④⑩⑪) 「高分子フィルムの抗菌性の評価」
- (4) 早川 陸 (①④⑦⑧) 「畑土壌でのキチン分解細菌と非分解細菌の相互作用現象の探索と解析」

4. 令和2年度研究業績 (①～⑦は先端分析センターの利用機器を示す)

(原著論文)

- (1) Yusuke Shimoi, Daichi Honma, Airi Kurematsu, Yukari Iwasaki, Yohei Kotsuchibashi, Yusuke Wakikawa, Akihiro Saito (2020) Effects of chitin degradation products *N*-acetylglucosamine and *N,N'*-diacetylchitobiose on chitinase activity and bacterial community structure in an incubated upland soil. *Soil Science and Plant Nutrition*. **66**: 429-437. doi: <https://doi.org/10.1080/00380768.2020.1767488>. (①②③④⑦)

(学会発表)

- (1) 岩崎由夏里, 飯山愛理, 長谷川夕記, 齋藤明広. キチン添加土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加とその要因. 日本土壤微生物学会 2020 年度大会. 2020 年 6 月, Web 開催. (①②③④⑦)
- (2) 大塚恵巳, 岩崎由夏里, 高木研治, 齋藤明広. キチンと低分子量キチンの土壌微生物への影響の相違に関する考察. 日本キチン・キトサン学会 2020 年度大会.
- (3) Y. Kotsuchibashi, K. Fujimoto, H. Hagita, K. Uemura, A. Ogata, Y. Narita, A. Saito “Preparation of cross-linked poly(vinyl alcohol) films via copolymers with cationic, benzoxaborole, and carboxylic acid groups, and their antimicrobial properties” 第 69 回高分子学会討論会. 2020 年 9 月, 岩手大学(オンライン開催)

(その他)

- (1) 森田明雄, 廣野祐平, 切岩祥和, 齋藤明広, 甲斐 剛, 小池 誠, 中野敬之, 二川雅登, 名田和義, 平塚 伸 (2020) 静岡のスマート農業の今とこれから. 日本土壤肥科学雑誌 91: 106-111.

5. 引用文献

- 1) Mitchell, R., and M. Alexander. 1962. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:556-558.
- 2) Kumeta, Y., K. Inami, K. Ishimaru, Y. Yamazaki, R. Sameshima-Saito, A. Saito. 2018. *Soil Sci. Plant Nutr.* 64:512-519.
- 3) Iinuma, C., A. Saito, T. Ohnuma *et al.* 2018. *Microbes Environ.* 33, 272-281.
- 4) Iwasaki, Y., T. Ichino, and A. Saito. 2020. *Microb. Environ.* 10.1264/jsme2.ME19070.
- 5) Saito, A., M. Ishizaka, P.G. Francisco, Jr., T. Yoneyama, T. Fujii, and K. Miyashita. 2000. *Microbiology* 146:2937-2946.
- 6) Miyashita, K., T. Fujii, and A. Saito. 1999. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 64:39-43.

2. 修士論文研究報告

修士論文研究リスト

令和2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. 「メスバウア分光の画像化技術開発によるパターン形成観察」

材料科学専攻 小林 正
指導教員 吉田 豊

2. 「超音波キャビテーション温度とソノルミネッセンス強度に及ぼす溶媒物性の影響」

材料科学専攻 望月 彬光
指導教員 南齋 勉

3. 「ケイ酸カリウムを用いた無機系塗料の調製と性能評価」

材料科学専攻 トラン シュアン チュウ
指導教員 山崎 誠志

4. 「rf反応性スパッタリング法による AlN 単結晶成長技術に関する研究」

材料科学専攻 佐々木 達也
指導教員 小澤 哲夫

メスバウア分光の画像化技術開発によるパターン形成観察

Pattern formation observations by developing Mössbauer spectroscopic imaging technics

小林 正

Masashi KOBAYASHI

1. はじめに

自然界でのパターン形成は、磁区構造や無機材料の微細組織形成などさまざまな現象として出現し広く観察がされている。これらは電子線などによって観測されており、系に与える攪乱を無視できない場合がある。従って、無攪乱で電子状態や原子配列などさまざまな原子スケール情報を得られる観測技術が不可欠である。本研究室では⁵⁷Feメスバウア分光のγ線集光技術を利用し、内部転換電子による表面測定と透過γ線によるバルク測定を同時に実施できる顕微メスバウア分光マッピング技術が開発されてきた^{1,2,3)}。しかし、空間分解能が数10μmにとどまり、微量な鉄では2週間程度の測定時間が必要である点が課題である。パターン形成をその場観察するためには少なくとも数時間程度の時間分解能と数100nm程度の空間分解能が必要とされる。そこで、本修士論文では外部攪乱無しにその場観察可能なメスバウア分光法によるX線sCMOSカメラを利用した画像計測技術「メスバウア分光カメラ技術」の開発した。さらに、顕微マッピング技術を利用した表面およびバルク磁区同時観察とカメラ技術を利用した磁区観察、さらにはマッピング技術による「太陽電池中の微量鉄原子の電圧印加オペランド観察」を実施した。

2. 電圧印加時のシリコン太陽電池中の鉄不純物のオペランド観察

鉄不純物はシリコン太陽電池の発電効率低下の大きな要因と考えられ数多くの研究が行われてきた。太陽電池の電氣的に活性な欠陥評価には系に大きな攪乱を与える電子線誘起電流法 (EBIC) やフォトルミネッセンス法 (PL) など電子線や光照射による評価法が普及している。しかしながら、発電中の鉄不純物によるキャリア捕獲過程をオペランド観察するためには、無攪乱の評価法が不可欠である。そこで、γ線無反跳核共鳴吸収 (メスバウア効果) を基礎にする「顕微メスバウア分光マッピング装置^{1,2,3)}」により多結晶Si太陽電池中に存在する鉄不純物原子の動的挙動を、印可電圧によるキャリア注入下でオペランド観察した。印可電圧はn領域側を基準にp領域側に0V, -5V, 0V, 0.2V, 0.6V, 0.9V, 0Vの順で変化させ、置換格子位置のFe_s⁰と格子間位置の電荷の異なるFe_i⁰, Fe_i⁺, Fe_i²⁺成分に共鳴条件を合わせ測定した。マッピングと同視野の光学顕微鏡像、およびSEM, EBIC像を一連の測定後に観察した (Fig. 1)。

シリコン太陽電池中の表面n層およびバルクp層中に

存在する微量鉄不純物のマッピング結果を Fig. 2 に示す。電圧印可前において表面数100nmの領域 (主にn層) ではFe_i²⁺, Fe_i⁺の格子間鉄成分が多く観測される。一方、バルク (主にp層) でもFe_i²⁺, Fe_i⁺の成分がわずかに多い。さらに、-5Vの電圧を逆方向に印可するとn領域ではFe_i²⁺, Fe_i⁺が減少し、格子間Fe_s⁰が増加した。これは電圧印可によって電子が正電荷を持った鉄原子に捕獲されたためと考えられる。さらに、順方向に電圧印加を行うと、異なる結晶粒ごとの濃度の偏りが認められるようになる。濃度の偏りはFe_s⁰, Fe_i²⁺, Fe_i⁺において電氣的に活性な領域との相関が見られる。

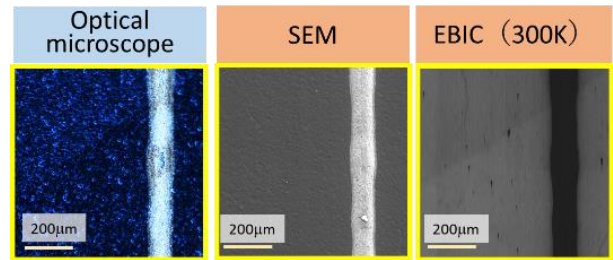


Fig. 1 Optical microscope and SEM, EBIC observations of solar cell measured under external voltages.

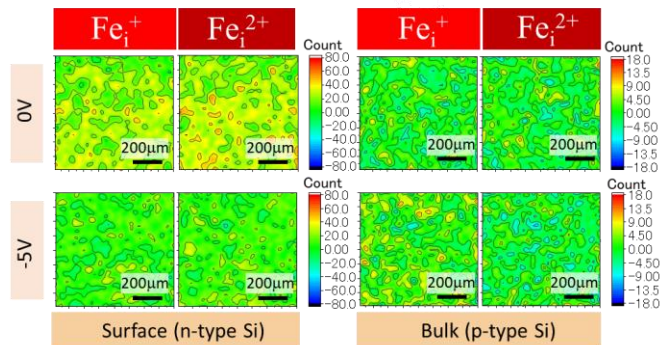


Fig. 2 Mössbauer mappings of interstitial Fe_i⁺ and Fe_i²⁺ under external voltages.

3. sCMOSカメラを利用したメスバウア分光カメラ技術

X線用sCMOSカメラ (浜松ホトニクス社製) による画像計測技術の開発を行った (Fig. 3)。リニアアクチュエータを用いて⁵⁷Co-γ線源の速度を変えるとドップラー効果によりγ線のエネルギーが変化する。試料中の⁵⁷Fe原子核は各状態 (価数や内部磁場の大きさや向きなど) ごとに異なるエネルギーのγ線で励起するため、各サイトに対応するγ線エネルギーの条件で透過γ線強度をマッピングすることで、原子核の電子状態のマッピングが可能となる。

このとき、キャピラリープレートを用いて平行成分の γ 線のみを選択することで、X線カメラによる位置情報を保持した画像化ができる。このX線カメラは $^{57}\text{Co}/^{57}\text{Fe}$ 線源用に開発されたものではないため低エネルギー14.4keV- γ 線に対する検出効率が低く、室温変動による影響も伴ってS/Nの低下が顕著に現れる。そこで、リニアアクチュエータと同期して2048×2048画素のカメラ露光を行うことでS/Nの向上に成功し、空間分解能数 μm 、計測時間数時間のメスバウア成分ごとの画像化が可能になった。

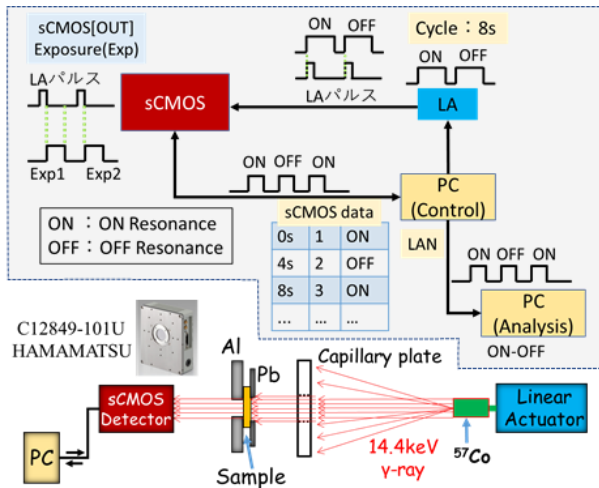


Fig. 3 Setup of sCMOS camera

4. マッピング技術による鉄薄膜の表面およびバルク磁区の同時観察

α - ^{57}Fe 箔中の原子核は、核周囲の内部磁場が γ 線の入射方向に並行な場合と垂直な場合で共鳴条件(励起エネルギー)が異なる。従って、それぞれ共鳴条件のガンマ線で透過強度マッピングを行うことで、内部磁場の向きのマッピングを行うことができる、それぞれ(a)内部転換電子によ

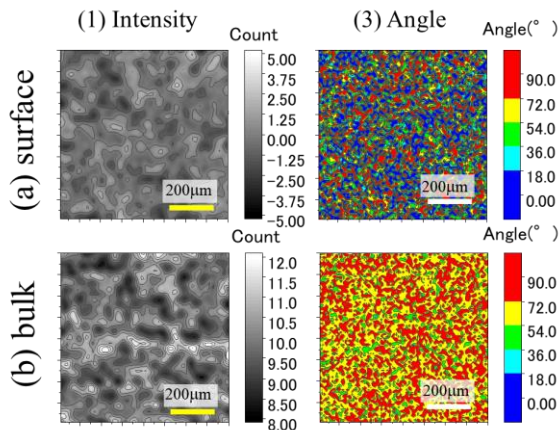


Fig. 4 Magnetic domain structures of α -Fe surface and bulk observed by Mössbauer spectroscopic mappings

る表面マッピング画像および(b)透過 γ 線によるバルク画像を計測した (Fig. 4). (1)は面内磁化方向を示す成分の

マッピング強度分布, (2)は磁気モーメントと γ 線入射方向の角度分布で、表面100nmとバルク内部の磁化方位分布を示している。

5. メスバウア分光カメラによる磁場印加下の鉄箔の磁区観察.

無磁場下での測定 (Fig. 5 (a)) と面内に磁場を印加した条件でのイメージング観察 (Fig. 5 (b)) をそれぞれ行った。Fig. 5 (1)は面内磁化方向を示す成分のイメージング強度分布(2)は磁気モーメントと γ 線入射方向の角度分布である。磁化方位の平均値を求めると、無磁場では33.4°, 磁場印加時には40.7°となり、外部磁場によって面内(90°方向)に磁化方向が変化したことを示している。

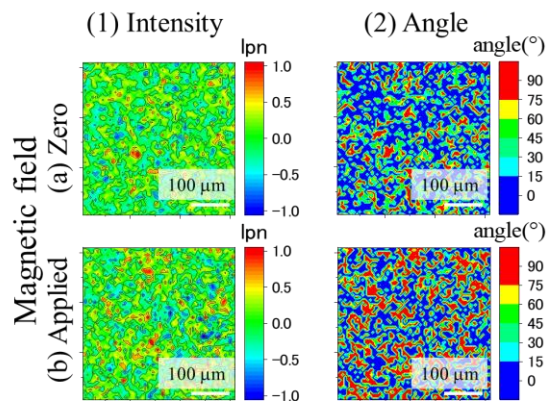


Fig. 5 Magnetic domain of α -Fe foil with/without external magnetic field observed by Mössbauer Spectroscopic

6. まとめ

無攪乱の条件で、長期にわたる電圧印加時のSi太陽電池中の微量鉄不純物パターン形成のオペランド観察やメスバウア分光カメラ技術の開発による、鉄薄膜試料に形成された磁区パターン観察を行った。このカメラは数 μm の空間分解能・数時間ごとの“動画観察”が可能で、様々なパターン形成を追跡できると期待できる。

参考文献

- 1) “Mössbauer Spectroscopic Microscope Study on Diffusion and Segregation of Fe Impurities in mc-Si wafer”, Y. Yoshida, T. Watanabe, Y. Ino, M. Kobayashi, I. Takahashi, N. Usami, Hyperfine Interactions 240, 114 – 121, (2019).
- 2) “Defects and Impurities in Silicon Materials- An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering”, Y. Yoshida, G. Langouche Ed., Lecture Note in Physics, Springer, p.392-429, (2016).
- 3) “Modern Mössbauer Spectroscopy”, Yoshida Y., Langouche G. (eds), Topics in Applied Physics, vol 137. Springer, Singapore, p.445-515, (2021).

超音波キャビテーション温度とソノルミネッセンス強度に

及ぼす溶媒物性の影響

Effect of solvent properties on ultrasonic cavitation temperature and sonoluminescence intensity

望月 彬光

Akimitsu MOCHIZUKI

1. 背景

有機溶媒中の超音波反応場は、溶媒自体の分解生成物が複雑であることや、その分解生成物のキャビテーションバブル(キャビティ)への影響が大きいことから解明の余地が大きい。本研究のこれまでの研究から、各溶媒の分解生成物であるガス状炭化水素の生成量からメチルラジカル再結合(MRR)法を用いて見積もったキャビティ温度は溶媒によって異なり、溶媒自体の蒸気圧や生成物の蒸気圧、溶媒の粘度など、複数の支配要因があると考えられる。本研究では、有機溶媒中で生成する超音波反応場の高温状態の把握を目的として、対象溶媒である30種の有機化合物に超音波を照射した。高温高压反応場の評価方法として、MRR法を用いたキャビティの平均温度の見積もりに加え、キャビティ圧壊時に放出される光(ソノルミネッセンス; SL)の強度を測定し、溶媒の蒸気圧や粘性などの物性がキャビティ平均温度とSL強度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

照射対象溶媒として直鎖アルカン、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、芳香族炭化水素、酢酸エステル、不飽和炭化水素を用い、照射容器(55 mmφ、底厚1 mm)にそれぞれ60 mL取った。雰囲気ガスとしてアルゴンを100 mL/minで30分間バブリングした。暗室内に設置した超音波照射装置(KAIJO製、QUAVAmimi 200 kHz, 100 W)を用いて、25°Cの恒温水槽中で30分の照射を行い、光電子増倍管(浜松ホトニクス製、H11890-110)でSL強度を測定した。ガスクロマトグラフ(SHIMADZU製、GC-2025 FID)を用いて生成したエタン、エチレン、アセチレンを定量した。これらのガス成分について各溶媒における気液平衡定数から正味の分解生成量を求め、これらの生成量比(エチレン+アセチレン)/エタンからMRR法によりキャビティ平均温度を見積もった。

3. 結果・考察

Fig.1に溶媒蒸気圧とキャビティ平均温度の関係を示す。直鎖アルカン、脂肪族アルコール、酢酸エステルを対象溶媒として超音波照射した結果、溶媒の蒸気圧の増加にともなうキャビティ温度が低下することが確認された。これはキャビティ内部の溶媒分圧が増えることで気相内の比熱比が低下し、圧壊時のキャビティ温度を低下させるためと考えられる。しかしながら、溶媒種を芳

香族アルコールとした場合は、前出の溶媒種と異なり、溶媒蒸気圧の増加に伴いキャビティ温度が上昇し、さらに他の溶媒に比べ温度が高く見積もられるといった傾向が見られた。MRR法は、C2炭化水素の生成量比から見積もるため、対象溶媒の構造依存性があると報告されており²⁾、今回の結果についても同様の要因を考えた。

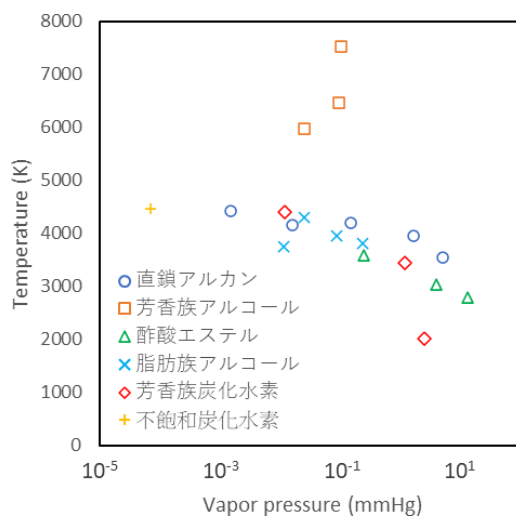


Fig. 1 溶媒蒸気圧とキャビティ平均温度の関係

Fig.2に溶媒蒸気圧とSL発光強度の関係を示す。蒸気圧の増加にともなう発光強度が低下していることから、キャビティ内部へ溶媒が揮発することでキャビティが低温化していることがわかる。また、発光強度は10 mmHg付近から横ばいになり、octane(14.1 mmHg)より蒸気圧の高い溶媒では低級炭化水素の生成は確認されなかった。超音波分解の起こらない系においても発光が見られることについて、冷却水の代わりにmethanol(127 mmHg)で満たした系では発光が見られなかったことから、溶媒からの発光に加えて冷却水からの発光を捉えており、蒸気圧の高い溶媒は発光していないと考えられる。

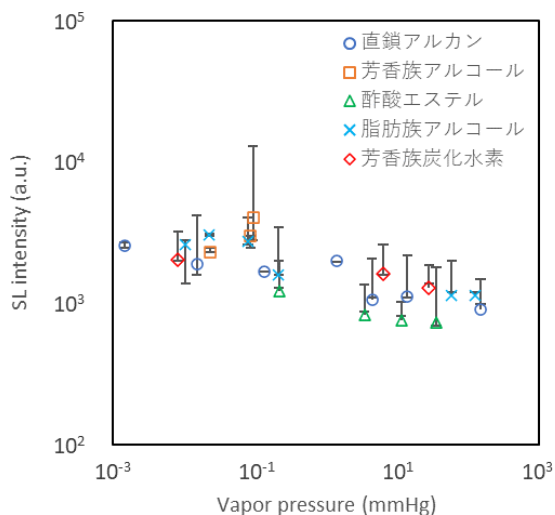


Fig.2 溶媒蒸気圧と SL 強度の関係

Fig.3に各溶媒中で測定したSL強度とMRR法により見積もったキャビティ平均温度との関係を示す。正の相関が得られ、芳香族アルコールを対象溶媒とした場合は直鎖アルカンなどの溶媒種に比べて強い発光を示すことが確認された。このことから、MRR法から得られた特異的なキャビティ温度は対象溶媒の構造によるものではなく、実際にキャビティ温度が高温になっていることが考えられる。芳香族アルコールが高温になる理由として、粘度や蒸気圧などの物性の差は小さかった。分子構造から考えても、脂肪族アルコールは直鎖アルカンと同程度の強度が出ているためOH基によるものではなく、比較的長い炭素鎖がついた芳香族炭化水素のキャビティ平均温度はアルカンなどと同等であることからベンジル基の

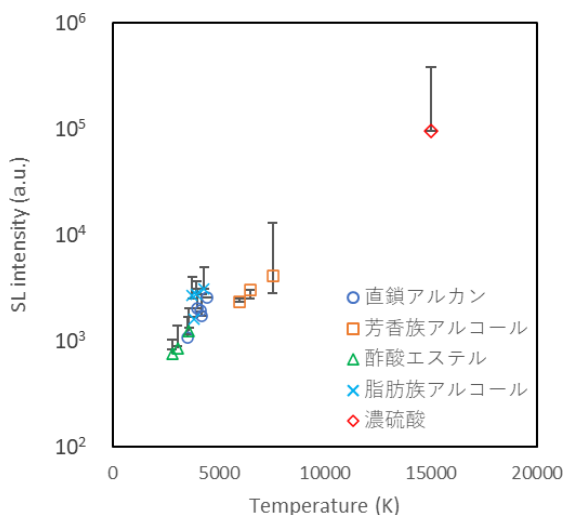


Fig.3 キャビティ平均温度と SL 強度の関係
(濃硫酸のキャビティ平均温度は文献値)

影響も考えにくい。phenolの超音波照射では、エチレンやアセチレンの生成が見られたことから芳香環が開裂していることが分かる。しかし、蒸気圧に対して他の芳香族アルコールほど高いSL強度は見られなかった。芳香族アルコールの誘電率が比較的高いことから、さらに高い誘電率を有する

nitrobenzene (2.45×10^{-1} mmHg) に対して超音波照射し、SL強度を検討したが、得られた平均強度は1800程度と Fig.2 の傾向と一致した。そのため、芳香族アルコールの化学構造から、高温条件でベンジル基とOHラジカルに由来する反応生成物が発光している可能性が考えられるが、今回の結果からのみでは解明には至らなかった。この要因について検討するために、別の手法を用いたキャビティ温度の見積もりなど、さらなる検討が必要である。また、極めて蒸気圧が低く高温のキャビティが生成される濃硫酸から得られたSL強度と、既に報告されている濃硫酸中のキャビティ温度³⁾も本研究で得られた相関と一致する。このことから、超純水など、メチルラジカル発生源を持たない液体中のキャビティ温度見積もりにも適用可能である。

4. まとめ

これまでの研究から、水中の有機化合物の超音波分解による生成物の比から、MRR法を用いたキャビティ温度の推定は、メチルラジカルの生成を前提とするため、aniline や phenol のようなメチルラジカル発生源を持たない化合物については適用が難しいとされてきた。しかし、今回、有機溶媒に直接超音波照射した結果から、MRR法によって見積もられたキャビティ平均温度とSL強度との間に相関関係が見られた。本研究で得られた結果を応用すれば、高压油圧機器に用いられるような多様な添加物を含む潤滑油など、分解生成物が極めて複雑でMRR法の適用が難しい液体でもSL強度からキャビティ温度を見積もることが期待できる。

謝辞

本研究は ENEOS株式会社との共同研究として行われました。同社潤滑油カンパニーの八木下和宏氏、置塩直史氏に深く感謝いたします。

Reference

- 1) E.J. Hart, C.-H. Fischer, A. Henglein, *Radiat. Phys. Chem.*, 36 (1990) 511-516.
- 2) E. Ciawi, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9779-9781.
- 3) C. Eddingsaas, S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3838-3839.

ケイ酸カリウムを用いた無機系塗料の調製と性能評価

Preparation and characterization of inorganic paints using potassium silicate

トラン シュアン チュウ

TRAN XUAN TRIEU

1. はじめに

近年、耐久性・耐候性に優れた無機系塗料が市販されているが、すべての塗料に多少の有機物が含まれている。有機物は経年劣化するため、無機物の利点を活かし、有機物を含まない無機系塗料を開発することを目的とする。本研究では、ケイ酸カリウムをバインダーとして、各種添加物を加えて塗料を調製している。コンクリートと並び、近年、注目されているジオポリマーは、各種ケイ酸塩とメタカオリンの反応で生成する¹⁾。ジオポリマーは、緻密な構造のため、耐候性に優れた硬化体である。そのため、メタカオリンを添加した塗料を調製し、塗膜の緻密化を検討する。また、モルタル含浸補強材であるケイ酸ナトリウムのモル比が、生成物の構造に影響することが報告されている²⁾。そのため、ケイ酸カリウムのモル比を変化させた検討も報告する。

2. 実験方法

2-1 メタカオリンを添加した塗料の調製と塗膜の評価
これまでの検討で、CaCO₃、ZrO₂、NaF が添加するフィラーとして適当であることがわかっている。ここでの検討では、各種添加物にメタカオリンを追加する。TXT130~138 はケイ酸カリウム 2 号(MR=3.53)を用い、TXT139 ~154 は MR=1.0 のケイ酸カリウムを用いて塗料を調製した。塗料をモルタル板に塗布し、設定温度 25°C のエアコンで空調した室内に静置して乾燥させた。

2-2 ケイ酸カリウムイのモル比が塗膜に与える影響の検討
これまで、2 種類のモル比のケイ酸カリウムを用いてきたが、その中間のモル比である MR=1.52 のケイ酸カリウムで塗料を調製する。添加物の種類は、2-2 節と同じとし、表 1 のような検討課題について、再現性を確かめるために複数の試料を調製した。

表 1 検討課題の要点

試料名	NaF 添加	メタカオリン添加
TXT155 シリーズ	○	○
TXT156 シリーズ	○	×
TXT157 シリーズ	×	○
TXT158 シリーズ	×	×

塗料の調製は、各種添加物を先に混合し、ケイ酸カリウムを最後に加えて攪拌機で混合した。モルタル板には、刷毛を用いて塗布し、先に示した乾燥条件で乾燥させた。

2-3 XRD 測定

乾燥した試料の XRD 測定は、SmartLab(リガク)を用い、管電圧 40 kV, 管電流 20 mA, K β フィルター法, 高速検出器使用でスキャン速度 4 degree/min, 測定範囲 2 θ =10~70 degree で行った。

2-4 耐水性試験

JIS 法に従って作蔵した耐水性試験装置に試料を最大 6 個設置し、40 \pm 1°C で 24 時間の浸漬処理を行った。所定の時間後に試料を取り出し、25°C で 24 時間の乾燥後に評価した。

3. 結果と考察

3-1 メタカオリンタカオリンを添加した塗料の調製と塗膜の評価
ケイ酸カリウム 2 号を用いた TXT130~138 では、硬くて緻密な塗膜が得られた。しかし、これらの試料について、耐水性試験をしたところ、すべての試料でチョーキングが認められた。

MR=1.0 のケイ酸カリウムを用いた TXT139~154 では、大きなひび割れや剥離が認められ、モルタルとの反応性が低かった。しかし、剥離した塗膜は、非常に緻密でチョーキングが認められなかった。調製した塗膜の中で、唯一 TXT140 だけは、剥離やひび割れが観察されなかった。比較対象物と耐水性試験前後の TXT140 の XRD パターンを図 1 に示す。耐水性試験前の XRD パターンは、添加物由来のピークと全く異なるプロファイルとなっている。同定の結果、図中の炭酸塩であることがわかり、これは、空気中の二酸化炭素の影響で生成したと考えられる。耐水性試験後の XRD パターンでは、不純物相のピークが消失した。これは、炭酸塩は、表面のみに生成し、水に溶解したと考えられる。耐水性試験後の TXT140 では、高い耐水性を示すことがわかった。このことから、ケイ酸カリウムのモル比が低いと緻密な塗膜になるが、MR=1.0 では低すぎると考えられる。

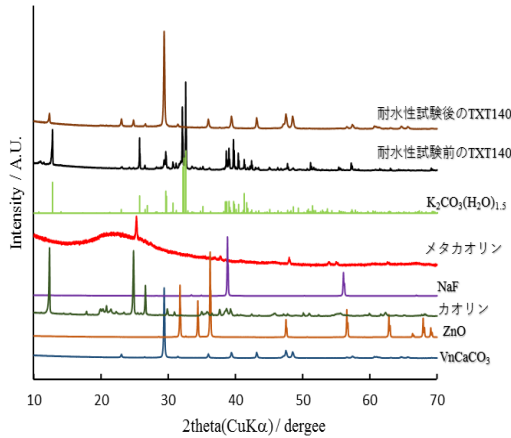


図 1 比較対象物と TXT140 の XRD パターン

3-2 ケイ酸カリウムイ酸カリウムのモル比が塗膜に与える影響の検討 乾燥後の塗膜の目視観察において、すべての塗膜で剥離や大きなひびが無いことを確認した。しかし、TXT156 シリーズの一部の試料において、モルタルまでは貫通していない微細なひびが観察された。

各シリーズの乾燥後の塗膜の XRD 測定の代表例として、TXT155 シリーズと TXT157 シリーズの XRD パターンを図 2 に示す。TXT155 シリーズでは、再現性を示すものもあるが、一部の試料で SiO₂ や炭酸塩の生成が認められた。SiO₂ は、ケイ酸カリウム由来の析出物であり、炭酸塩は、空気中の二酸化炭素との反応生成物と考えられる。TXT157 シリーズでは、11°付近に不純物相のピークが現れている。情報量が少ないが、TXT155 シリーズで確認され SiO₂ であると考えられる。同一シリーズの再現性を比較すると、NaF を添加していない TXT157 と TXT158 シリーズの方が、再現性が良いことがわかった。

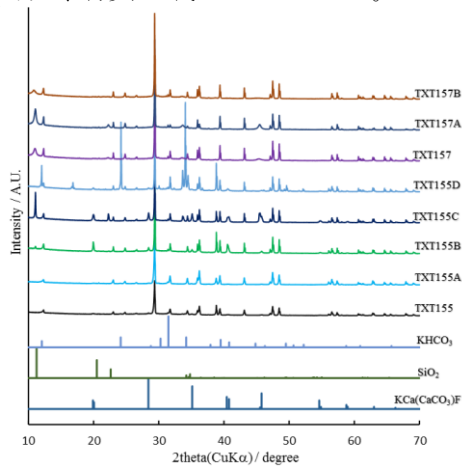


図 2 比較対象物と TXT155 と 157 シリーズの XRD パターン

耐水性試験後の各シリーズの XRD 測定から、得られた XRD パターンは、NaF およびメタカオリンの添加の有無や、実施回によらず、すべて同じであった。不純物相である炭酸塩や不溶性の SiO₂ は、水への溶解や、溶出成分とともに脱離したと考

えられる。図 3 に代表例として、TXT157 シリーズの耐水性試験前後の塗膜量の変化を示す。図から、1 回目の耐水性試験で塗膜量が減少するが、1 回目と 2 回目では、ほとんど変化しない。これは、他のシリーズでも同じ傾向であり、1 回目の減少は、不純物相の溶出と考えられる。また、繰り返しの試験で塗膜量が変化しないのは、耐水性が高いことを示している。

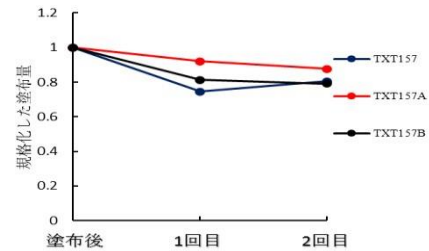


図 3 TXT157 シリーズの塗膜量変化

4. まとめ

メタカオリンの添加効果、そして、ケイ酸カリウムのモル比の影響について検討した結果、以下の結論が得られた。

- メタカオリンを添加すると、高い耐水性の緻密な塗膜が得られ、ジオポリマーの生成が有効であることがわかった。
- ケイ酸カリウムのモル比が低い方が、より緻密で重合性の高い塗膜が得られた。
- 本研究の検討の中では、MR=1.52 のケイ酸カリウムがバインダーとして最適であった。
- 卒業研究からの検討で、NaF の添加効果が認められていたが、最終的には、NaF を添加しない方が再現性の有る塗膜になることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、富士化学株式会社の奨学寄付金により実施し、その遂行にあたり、数々の助言を頂いた同社テクニカルセンターの西野英哉氏と松山雄司氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 恩田陽介、佐々木亘、谷口秀明、“ジオポリマーの研究の動向の調査と基礎実験結果—アルカリ水比がジオポリマーモルタルの圧縮強度に与える影響—”, 三井住友建設技術研究開発報告, (2016) 55-62.
- 2) 大嶋俊一, 黒岩大地, 西野英哉, 宮里心一, “けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比とモルタルの改質効果に関する検討”, コンクリート工学会年次論文集, **41** (2019) 1577-1582.
- 3) 山崎誠志, 西野英哉, 黒岩大地, 大嶋俊一, “けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響”, コンクリート工学会年次論文集, **41** (2019) 1583-1588.

rf 反応性スパッタリング法による AlN 単結晶成長技術に関する研究

Study of AlN single crystal growth by using rf reactive sputtering method

佐々木 達也

Tatsuya SASAKI

1 はじめに

持続可能な社会形成のために、パワーエレクトロニクスの分野では省エネルギー化が重要である。現在の主流は Si であるが、性能向上は頭打ちに近づいている。そこで注目されている電子材料は SiC, GaN であり、パワー半導体材料として開発、普及している。さらに、次世代のパワー半導体材料として AlN が近年注目されている。AlN は直接遷移型であることから深紫外領域 LED としても期待されている。しかし、AlN 薄膜の成膜には高い成長温度(1000 °C以上)と圧力(1 GPa)が必要とされ、単結晶膜の育成には困難が多く、結晶品質の向上は大変難しい。

本研究では AlN 結晶成長において、低温低圧下での成膜が有利である rf 反応性スパッタリング法に着目した。具体的には、高純度 Al と N₂ ガスを用いて Al₂O₃ 基板上に rf 反応性スパッタリング法により AlN を堆積させ、チャンパー内圧力、窒素流量比率と AlN 結晶成長状態の依存性を調べた。さらに、Al₂O₃ 基板上に形成した AlN 転換層(0002)を基板とした成膜についても検討した。

2 実験方法

rf スパッタ装置を用いてチャンパー内を 4.0×10^{-4} Pa 程度まで真空引き後、ターゲットに Al を使用し、アルゴン-窒素雰囲気中で Al₂O₃(0001)基板上に AlN を堆積させた。スパッタ電力 200 W、スパッタ時間 5 ~ 240 min、チャンパー内圧力 2~14 Pa、窒素流量比率 30~70 vol% とした。成膜した試料は XRD, SPM, EPMA, SEM で評価した。

3 AlN 結晶成長とチャンパー内圧力の関係

窒素流量比を 50 vol% 一定とし、チャンパー内圧力を 2~14 Pa の間で変化させて AlN 薄膜を作成した。XRD 測定結果を図 1 に示す。

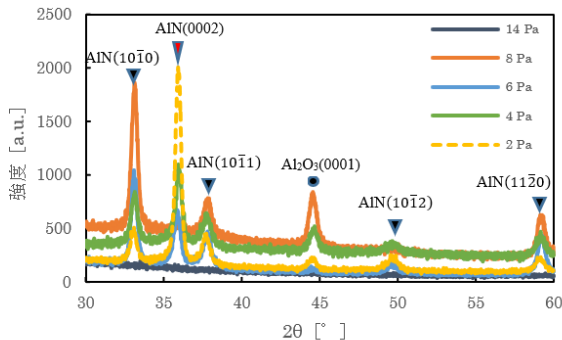


図 1 窒素流量比 50 vol% で圧力変化させたときの XRD 測定結果

圧力 14 Pa では XRD の回折ピークが見られなかった。

8 Pa では AlN(10 $\bar{1}$ 0) の回折ピークが鋭く現れ、6 Pa から 2 Pa まで圧力が減少するにつれて小さくなった。反対に AlN(0002) の

回折ピークが増加する傾向がみられた。

圧力 14, 8, 2 Pa で作成した試料の SPM 測定による表面模様を図 2 に示す。XRD でピークが見られなかった圧力 14 Pa では、SPM において結晶粒が確認できずアモルファス状態になっていることが分かる。圧力 8, 2 Pa では表面に結晶粒のように見えるステップが確認でき、図 1 の結果を考慮すると AlN(0002) の配向が強くなるにつれて輪郭がはっきりする傾向があることが分かった。

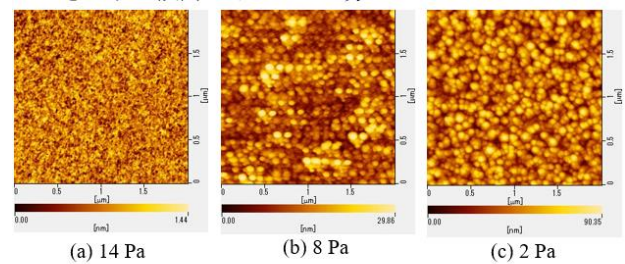
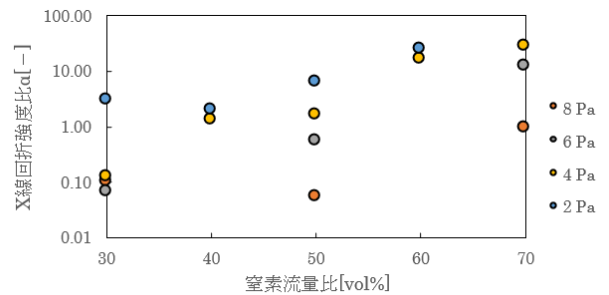


図 2 チャンパー内圧力変化させたときの SPM による表面模様

4 窒素流量比と AlN 結晶性の関係

チャンパー内圧力を 2~8 Pa、窒素流量比を 30~70 vol% の間で変化させて AlN を作成した。ここで、XRD 測定で現れた回折ピーク AlN(10 $\bar{1}$ 0) の強度 $\Delta_{(10\bar{1}0)}$ で AlN(0002) の強度 $\Delta_{(0002)}$ の強度を規格化した。ここでパラメータ $\alpha = \Delta_{(0002)} / \Delta_{(10\bar{1}0)}$ と定義した。 α を X 線回折強度比として縦軸にとり、横軸を窒素流量比とした X 線回折強度比 α と窒素流量比の関係を図 3 に示す。ここで α が 1 より大きくなればなるほど AlN(0002) 面の寄与が大きくなり、Al₂O₃ 基板の面方位と一致し、エピタキシャル成長の傾向が強まることを示すことになる。

図 3 X 線回折強度比 α と窒素流量比の関係

各圧力で窒素流量比を増加させると、X 線回折強度比 α は増加する傾向があり、窒素流量比と AlN(0002) 面の配向性には依存性があることが分かる。特に、チャンパー内圧力 6 Pa 以下で、窒素流量比 60 vol% 以上の過剰な窒素プラズマ下では AlN(0002) 面の配向性が顕著に現れ、エピタキシャル成長モードに移行することが示唆された。

5 スパッタ時間、窒素流量比の変化と AlN 膜厚の関係

チャンパー内圧力 2 Pa, 窒素流量比 70 vol%においてスパッタ時間を 30~240 min の間で変化させ, AlN を作成した. AlN 断面 SEM 画像を図 4 に示す.

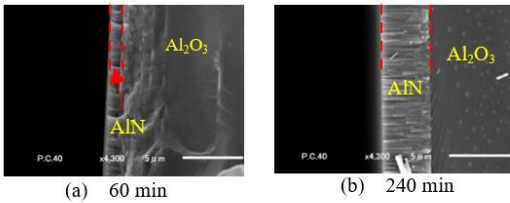


図 4 SEM による AlN 断面画像

Al₂O₃ 基板と AlN 成長膜の界面は, 両者の硬度が異なるため SEM 像のようにはっきりと区別できた. スパッタ時間の経過と共に AlN 膜厚が増えていることが確認できた.

スパッタ時間 30~240 min の試料における AlN 膜厚を SEM のスケール機能で測定した. 試料中任意の 12 点の膜厚の平均値とスパッタ時間の関係を図 5 に示す.

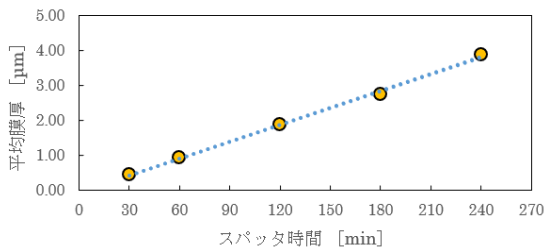


図 5 スパッタ時間と平均膜厚の関係

各々の試料で, 平均値からの変位は最大で±1.2 %であり, 均一性が高いことが分かった. スパッタ時間の増加と共に膜厚は比例しながら増加していることが確認できた. また, 成長速度は 0.966 μm/h であることが分かった.

チャンパー内圧力 2 Pa, スパッタ時間一定とし, 窒素流量比を 30~70 vol%で変化させたときの窒素流量比と膜厚の関係を図 6 に示す.

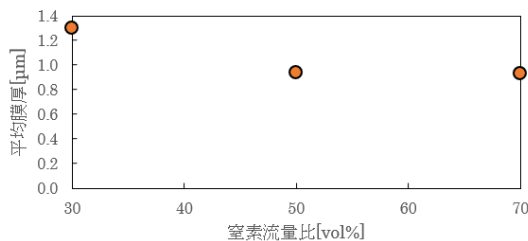


図 6 窒素流量比と平均膜厚の関係

50, 70 vol%では膜厚はそれぞれ 0.94 μm, 0.93 μm であり, 窒素流量比では違いはほぼ現れなかった. 一方, 30 vol%では膜厚が 1.3 μm となり, 50, 70 vol%のときよりも 38 %増加した. これは, Ar が N₂ より多く供給されることにより, ターゲットの Al が他の窒素流量比のときよりも多くスパッタされるので膜厚が増加したと考えられた.

6 AlN 転換層上への AlN の結晶成長

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて, Al₂O₃(0001)基板表面に圧力 1000 Pa, 窒素ガス流量 100 ccm で窒素プラズマを 60, 120

min 照射することで, AlN 転換層(AlN/Al₂O₃)を形成した.

作成した AlN 転換層を基板として, rf 反応性スパッタリング法で圧力 2 Pa, スパッタ時間 60 min, 窒素流量比 30~70 vol%で AlN を作成した. 4 と同様に XRD 測定で現れた回折ピーク AlN(10 $\bar{1}$ 0)の強度 $\Delta_{(10\bar{1}0)}$ で AlN(0002)の強度 $\Delta_{(0002)}$ の強度を規格化したグラフを図 7 に示す. ここで, ●は AlN 転換層上にスパッタにより AlN を成膜した試料の X 線回折強度比 α であり, ○は Al₂O₃基板上に圧力 2 Pa で AlN を成膜したときの X 線回折強度比 α である.

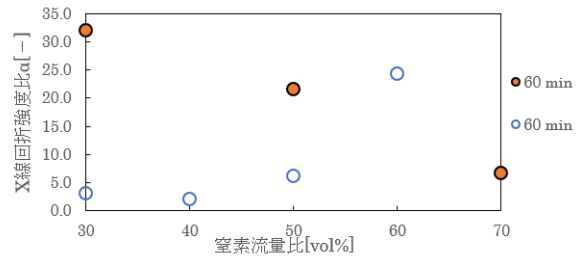


図 7 AlN 転換層上に成膜した AlN の XRD 測定結果

Al₂O₃ 基板上に成膜したとき, チャンパー内圧力 2 Pa, 窒素流量比 30 vol%で $\alpha = 3.05$ であったのに対し, AlN 転換層基板上に成膜した窒素流量比 30 vol%の条件では, $\alpha = 32.0$ となり, AlN(0002)面への配向性が 10 倍程度増加した. AlN 転換層基板を用いることで, AlN(0002)面への配向性に伴うエピタキシャル成長モードに近づいたといえた.

図 8 に AlN 転換層上に窒素流量比 30 vol%で AlN を堆積(a), Al₂O₃基板上に 70 vol%で AlN を堆積(b)したときの SPM による表面模様を示す.

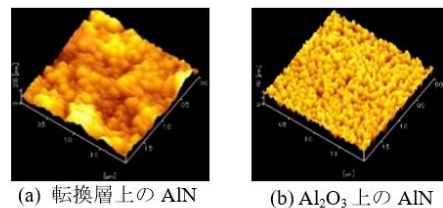


図 8 SPM による表面模様

(a)において, 転換層上に AlN を堆積させたときは(b)の Al₂O₃ 基板上に AlN を堆積させたときと比べてステップの大きさは 5 倍程度に拡張していることが分かった.

本研究では, rf 反応性スパッタリング法であっても AlN(0002)配向性のある AlN 膜の形成に成功した. さらに, AlN 成長過程におけるチャンパー内圧力, 窒素流量比の依存性を明らかにした. 加えて, 今回初めて定性的ではあるが, Al₂O₃ および AlN 転換層基板における AlN 堆積モデルを提案することができた.

謝辞

本研究は, 文部科学省科学省科学研究費 C の支援を受けて行われた.

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

平成30年度に機器利用した研究室数、18 研究室（平成29年度 17 研究室）
平成27年度から、学内利用料金を一部変更した。

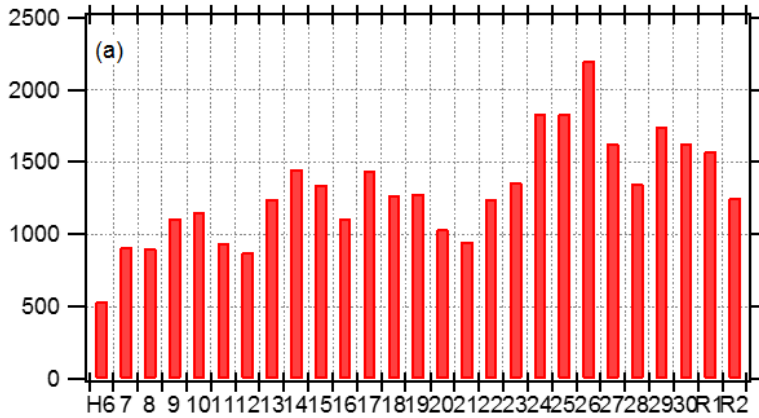
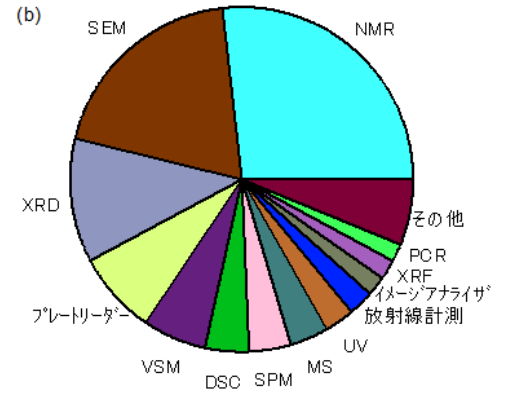


図1 (a) 学内利用件数の推移



(b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

令和元年度に機器利用した事業所数、38 事業所（令和元年度 49 事業所）
平成27年度から、学外利用料金を一部変更した。

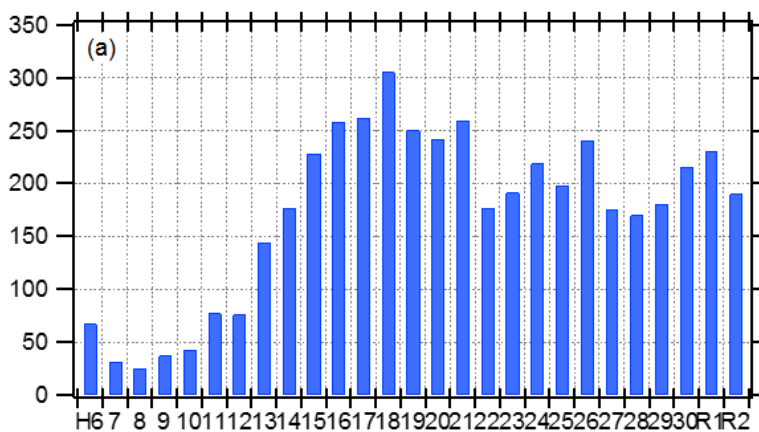
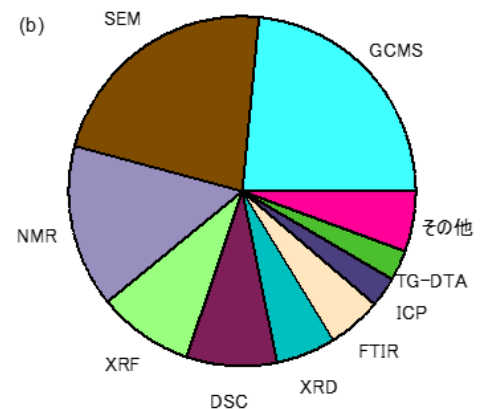


図2 (a) 学外利用件数の推移



(b) 機器別利用状況

4. 装置紹介

1. 熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)

【機種】ネッチ TG-DTA2020s (図1)

【原理】TG-DTAは、試料の温度をプログラムに従って変化させながら、試料の重量変化(TG)と示差熱(DTA)を同時測定する装置である。試料の脱水、融解、酸化、熱分解などの熱特性を評価できる。また、本装置は、任意のガス雰囲気下(窒素、アルゴン、空気など)で、測定を実施することができる。

【測定例】図2は、硫酸銅五水和物粉末のTG-DTA測定結果である。TG、DTA線ともに、55°C、105°C、205°C付近で、重量減少と吸熱反応がみられる。これは、試料の脱水過程を示している。重量減少比から、脱水過程は以下の反応で進行することがわかる。

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



図1 TG-DTA2020s 外観。

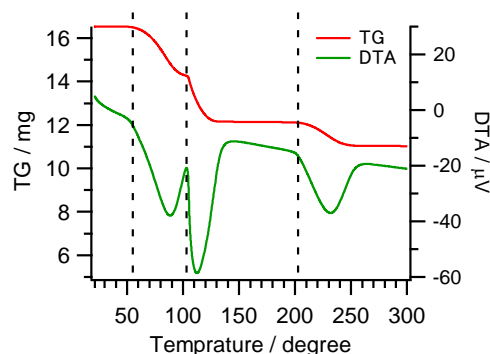


図2 硫酸銅五水和物のTG(赤)とDTA(緑)曲線。

2. 蛍光 X 線分析装置(XRF)

【機種】リガク ZSX Primus 2 (図3)

【原理】XRFは、X線照射時に試料から発生する元素固有のX線を測定することで、試料を構成する元素を非破壊で定性・定量分析する装置であり、分析対象は金属からポリマー・食品まで広範囲に及ぶ。波長分散型である本装置は、エネルギー(波長)分解能に優れるため、エネルギー分散型では分離の難しい干渉したX線を、区別して検出することができる。また本装置は、微量元素の検出に適している。

【測定例】図4は、食パンの蛍光X線スペクトルである。食パンはオーブンで乾燥・粉砕し、塩ビリングに充填後、加圧プレスしたものを測定用試料とした。微量元素であるFe, Zn, Brが検出された。それぞれの半定量分析値は、Fe : 15 ppm, Zn : 257 ppm, Br : 12 ppmであった。



図3 ZSX Primus 2 外観。

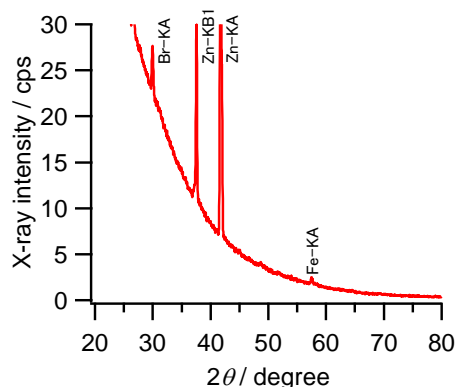


図4 食パンの蛍光 X 線スペクトル

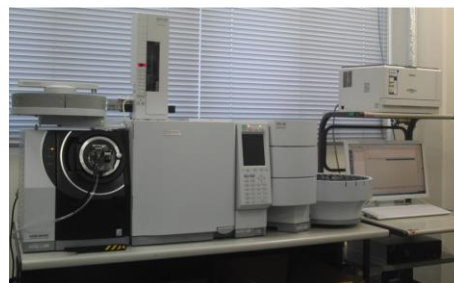
5. 分析事例

1. ヘッドスペース分析システム HS-20 による食用油の臭気成分の分析

キーワード

- ✓ ヘッドスペース
- ✓ 食用油
- ✓ ループ
- ✓ トラップ
- ✓ マルチインジェクション

装置 GCMS-QP2020 (Shimadzu)



はじめに

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、食用油の臭気成分を分析した事例を紹介する。HS-20 は、ループモードとトラップモードで分析することができる。図1に、ループ・トラップモードの概念図を示す。ループモードでは、サンプルバイアル瓶の揮発性成分をループ管に捕集し、GCMS で分析を行う。一方、トラップモードでは、トラップ管に揮発性成分を吸着捕集し、加熱脱着して揮発成分を GC に導入する。揮発性成分を濃縮できるため、高感度で分析することができる。また、トラップモードでは、複数回のサンプルリングが可能である (マルチインジェクション)。本事例では、食用油の臭気成分分析に対して、ループ・トラップモードとマルチインジェクション回数を比較検討した。

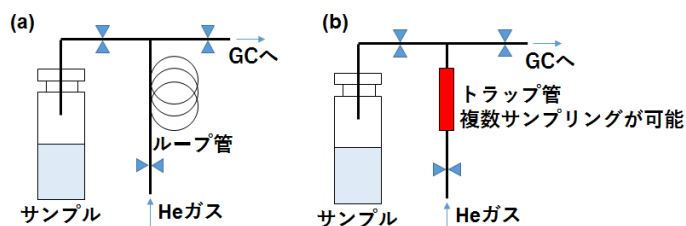


図1 (a)ループモードと(b)トラップモードの概念図

実験

鶏の唐揚げを調理した食用油 400 μ l 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。トラップモードの分析条件を以下に示す。ループモードとトラップモードを比較するために、バイアル瓶の保温温度を低く設定し、臭気成分の揮発を抑制した。

HS

- ・トラップ管 : TenaxTA
- ・保温温度 : 40°C
- ・保温時間 : 20 min.
- ・トランスファーライン温度 : 150°C
- ・サンプルライン温度 : 150°C
- ・マルチインジェクション回数 : 1~5

GC

- ・カラム : DB-WAX
(60m, 0.25mm, 0.25 μ m)
- ・スプリット 5:1
- ・オープン温度 :
40°C(2min)→ 10°C/min
→230°C (5min)

MS

- ・イオン源 : 250°C
- ・インターフェイス温度 : 250°C
- ・スキャンモード :
35 ~ 400 m/z

結果

図2に、ループモードとトラップモードで測定した食用油の臭気成分のトータルイオンクロマトグラムを示す。使用済み食用油の臭いの原因となるアルデヒド類が検出された(表1)。トラップモードは、ループモードと比較して、ピーク強度が顕著に増加した。また、ループモードでは検出されなかった微量成分が検出されたことから、トラップモードの優位性が示された。

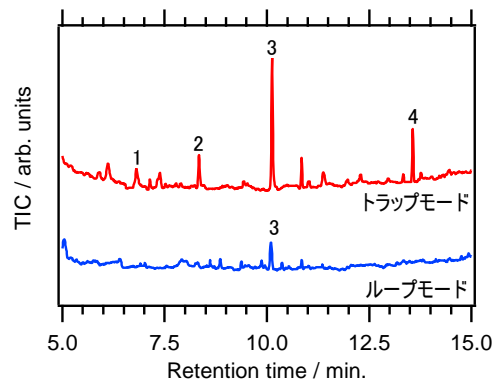


図2 使用済み食用油ヘッドスペースのトータルイオンクロマトグラム。

表1 使用済み食用油の臭気成分

ピーク No.	化合物名
1	ブタナール
2	ペンタナール
3	ヘキサナール
4	オクタナール

図3は、トラップモード、マルチインジェクション回数1~5回で測定した食用油の臭気成分のトータルイオンクロマトグラムである。マルチインジェクション回数に比例して、ピーク強度が増加した。

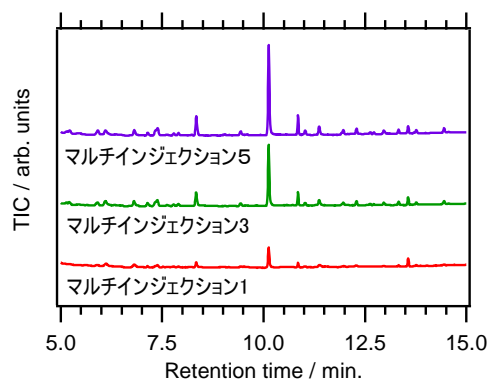


図3 使用済み食用油ヘッドスペースのトータルイオンクロマトグラム。

まとめ

食用油の臭気成分分析に対して、ループ・トラップモードとマルチインジェクション回数を比較検討した事例を紹介した。微量臭気成分の分析には、トラップモードに加え、揮発性成分サンプリング時のマルチインジェクションが有効であることを示した。

6. 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。本年度は、「ウィズコロナ」の中、熱分析に関する基礎講座を、動画配信形式で実施しました。動画配信形式での開催は、初めての試みです。

① 熱分析の基礎


令和2年9月

第40回機器分析講座
「熱分析の基礎」講座(動画配信)のご案内

静岡理科大学
先端機器分析センター センター長 齋藤 明広

熱分析は、物質の物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法で、融点、比熱、熱膨張率、熱伝導率等の熱物性を評価することができます。本講座では、先端機器分析センターに設置されている熱分析装置のメーカーの技術者を講師に迎え、熱分析と熱伝導率測定について基礎からご紹介いただきます。

本内容の機器分析講座は、本年3月に対面形式で開催予定でしたが、コロナ禍の影響で中止しました。中止決定時に多数の参加申込みを頂いたことを受け、今回、同じ内容の講座を動画配信形式で実施することになりました。「ウィズコロナ」の中で初めての形式での実施です。熱分析に対して、敷居が高く感じられている方がいらっしゃるかもしれませんが、興味のある方は是非、お申し込み下さいますようお願い申し上げます。



示差定熱量計(左)と熱伝導率測定装置(右)

第40回機器分析講座:「熱分析の基礎」

申 込: 受講申込書に必要事項を記入し、FAX(0538-45-0110)またはEメール(kkj@nist.ac.jp)で、お申し込み下さい。動画閲覧方法は、メールでご連絡致します。

申込締切: ×月××日

参加費: 無料

お問い合わせ先: 静岡理科大学 〒437-8555 袋井市豊沢2200-2
先端機器分析センター 殿川 (TEL: 0538-45-0175)

2. 第40回機器分析講座「熱分析の基礎」

日時	令和2年10月30日(金) から令和2年11月30日(月)まで、動画配信形式
講師	株式会社島津製作所 株式会社リガク
動画閲覧総数	125回(動画数4本)

編集後記

2, 3か月で終息するものと思われていたコロナ禍が今も世界中を覆っています。現在、世界での感染者数が1億人を超え、死者は250万人以上、日本でも感染者数が40万人以上、死者数7千人以上となっており、現在も増え続けています。唯一の希望はコロナワクチンが実用化され効果を上げ始めていることでしょうか。世界的な危機の後は文化・科学技術への革新の欲求が高まるそうです。大学はそうしたエネルギーを受け止め新たな創造の源となるべき役割を持っており、期待されていると思います。

来年度からは期待の新人職員が着任する予定です。新しい職員の得意分野を活かしながら、コロナ時代を乗り越えるような分析センターを目指したいものです。

先端機器分析センター 非常勤職員 早川一生

本年度を振り返ると、真っ先にコロナという言葉が浮かんできます。コロナは、これまでの生活様式を一変させました。コロナは一方で、従来の業務のあり方を見直す良いきっかけにもなったと思います。従来まで、先端機器分析センターにおける研究・教育支援は、対面形式で行われてきました。ウィズコロナの本年度から、利用率の高い装置の動画マニュアルを作成・公開し、利用者である学生や地域技術者がいつでもどこでも装置の使用方法を確認できるようになりました。動画と対面形式の併用は、利用者への効果的な支援につながり、センター業務の効率化への第一歩にもなりました。

コロナ禍を乗り越えるため、先端機器分析センターとして、この時代だからこそできることを最大限行っていく所存です。

先端機器分析センター 講師 脇川祐介



左から小土橋副センター長、齋藤センター長、早川職員、脇川講師



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

e-mail: kiki@sist.ac.jp

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2