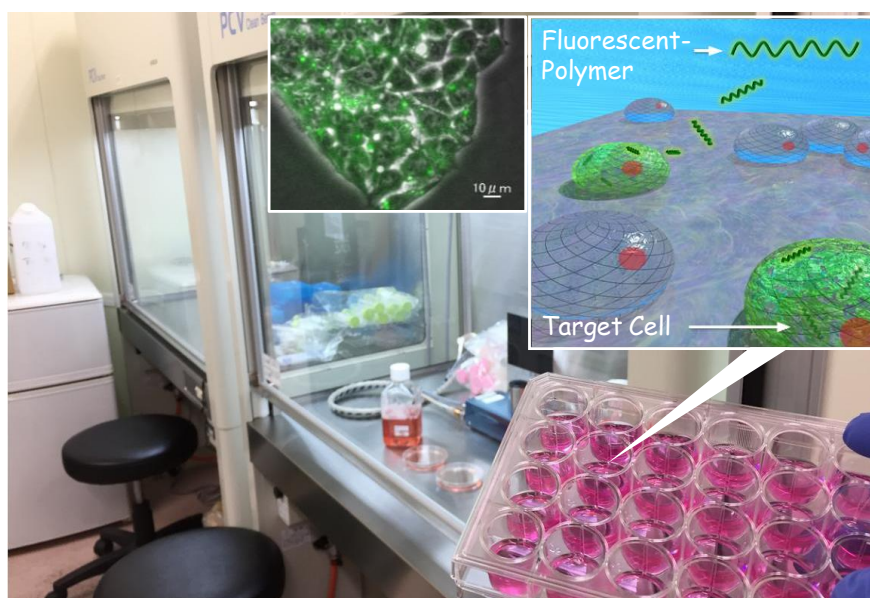


静岡理科大学 先端機器分析センター

平成 28 年度利用報告書



合成した蛍光性高分子によるヒト肝癌由来細胞の蛍光染色（物質生命科学科 小土橋研究室）

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.33
3. 機器利用状況報告	P.46
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 装置紹介	P.47
✓ 走査型電子顕微鏡	
✓ ガスクロマトグラフ質量分析装置	
5. 分析事例	P.48
✓ 電氣的検出磁気共鳴装置(EDMR)の構築	
✓ EPMA を用いた鉄鋼材料断面の炭素および窒素分布の測定	
6. 機器分析講座実施報告	P.51
✓ 「無機材料の状態分析とマッピング解析」	
✓ 「有機溶媒試料の ICP 分析」	

編集後記

巻頭言

緑の山々とお茶畑、この豊沢の眺めが工業団地の造成工事で大きく変わりつつあります。大型の重機が赤茶けた山の上を動き回り、先端機器分析センターからの眺めが毎日変わってゆきます。本学も開学から26年が経過し、開学当初から本学の研究・教育を中心的にけん引してくださった方々が退職され、建築学科新設とともに新たな教員が着任します。本センターは、全国的にも極めてまれな地域の「開放型機器分析センター」として、金属、半導体、誘電体、磁性体、そしてバイオ材料など幅広い学際的研究の拠点として設置されています。このために、学内外のユーザーの方々のご希望にこたえられるように機器の整備、サポート、そして学際的な研究会を企画しています。本年度は、新しい走査電子顕微鏡とGC-MSが納入されました。



今年度の報告書には、新たに着任された機械工学科の藤原弘教授の「 Mg/Al_2O_3 界面反応を利用した粒子分散複合材料の開発」、物質生命科学科の南齋勉講師の「超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究」、そして小土橋洋平講師の「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」に関する紹介など、新しい分野の興味深い研究内容を紹介していただきました。さらに、静岡県農林技術研究所品質・商品開発課の主任研究員、豊泉友康様には「酸素吸収ラジカル法を用いた県内農産物の親水性抗酸化能の調査」の紹介記事もいただきました。世代交代の時期、これは新たな挑戦に向けた大きなチャンスです。来年度からは、本学では「先端加工・組織分析技術による袋井デジタルモールドバレーの形成」を目指した研究プロジェクトも開始されます。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29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

「廃竹を用いる小型ペレットボイラーの開発」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 3
「超合金の電界加工-鉄イオンを利用した超合金の品質劣化防止-」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P. 6
「Mg/Al ₂ O ₃ 界面反応を利用した粒子分散複合材料の開発」	機械工学科	藤原 弘	教授	P. 8
「窒素プラズマを用いた AlN 転換層の形成機構と In _x Al _{1-x} N 混晶成長への応用」	電気電子工学科	小澤哲夫	教授	P. 10
「パルス放電を利用した蛍光体薄膜の作製」	電気電子工学科	土肥 稔	教授	P. 12
「顕微メスバウア分光装置の開発と多結晶 Si 太陽電池への応用」	総合技術研究所	伊野裕司	研究員	
	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P. 13
「永久磁石材料の研究」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P. 16
「(Sm _{0.8} Zr _{0.2})(Fe _{0.75} Co _{0.25}) _{11.5} Ti _{0.5} 磁石材料の結晶構造」	物質生命科学科	笠谷祐史	教授	P. 18
「蛍光 X 線分析による組成分析」	物質生命科学科	山崎誠志	准教授	P. 19
「超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究」	物質生命科学科	南齋 勉	講師	P. 20
「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. 22
「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」	物質生命科学科	小土橋陽平	講師	P. 24
「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. 26
「乾燥食品中の微生物に関する研究」	物質生命科学科	宮地竜郎	准教授	P. 27
「未利用物の農業利用のための化学的・微生物的研究」	物質生命科学科	齋藤明広	准教授	P. 29
「酸素吸収ラジカル法を用いた県内農産物の親水性抗酸化能の調査」	静岡県農林技術研究所 品質・商品開発課	豊泉友康	主任研究員	P. 31

廃竹を用いる小型ペレットボイラーの開発

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

現在、エネルギーをはじめプラスチックで代表される様々な材料や工業原料を石油に依存した。化石資源の大量消費は大気、海洋汚染を生じ、生態系を乱し、地球温暖化等の環境問題を引き起こしたことも現実である。これらの問題を解決するために、バイオマスの利用されることが注目されている。

一方、静岡県竹の量が多すぎることから、竹を燃料として利用して、竹の直接燃料が実現できる小型ペレットボイラーの開発と温室加熱システムの構築を研究目的とする。

図1に示すように本研究は、この竹燃料を用いる温室暖房システムでは、ボイラーで竹を燃やして得られた熱エネルギーを利用することになっている。昨年度の研究と異なるのは、温水の代わりに温風を生成させ、その温風を温室に流し込むことによって温室を加熱することである。水循環を使わないため、コスト的には温風による温室加熱システムの構築が簡単になると考えられる。

研究内容では、第一段階として、まず、炭の混入による竹の熱分解性について TG-DTA/MS の装置を利用して調査する。続いて、高温条件で遭遇する竹の灰の溶融固化（クリンカ）の問題に関連して竹の灰分分析実験を実施し、SEMによる竹と広葉樹の灰分分析を考察する。また、温風を生成する竹ペレットボイラーを提案し、昨年度の研究成果を踏まえて、新しい温室モデルの伝熱損出量を見積もる。さらに、SolidWorksを用いて温風による温室加熱における熱エネルギー供給過程を解析するとともに、竹の消費量を求める。

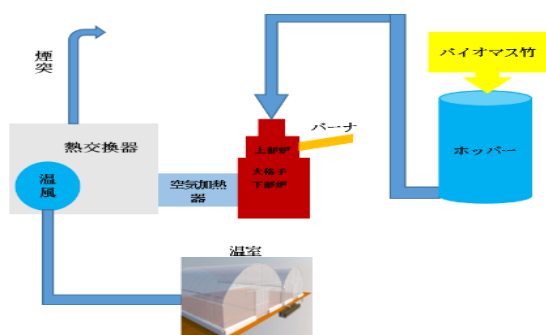


図1 竹燃料を用いる温室暖房システム

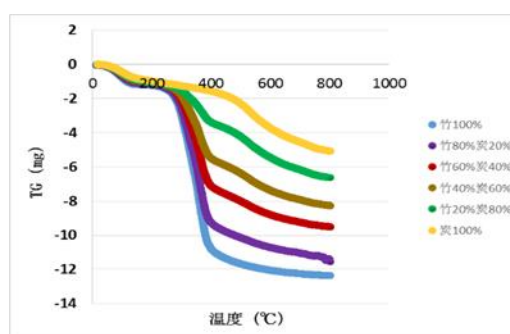


図2 炭の量の違いによるTGの変化

2. 竹の熱分解調査

2.1 TG-DTAによる熱分解性調査実験

本学に設置してある TG-DTA/MS 装置を用いて、昇温速度 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、異なる炭と竹の粉の混入比による混合物の熱重量測定への影響を調べる。この後、次に示す活性化エネルギーの計算式 (1-3) をもとにして様々な条件下、活性化エネルギーを求めて熱分解効率を比較する。

$$a = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{\infty}} = \frac{\Delta W}{\Delta W_{\infty}} \quad (1)$$

$$-\ln(1-a) = \frac{K}{\phi} T \quad (2)$$

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (3)$$

図2に炭の量の違いによるTGの変化を示す。380℃のとき、100%竹は、急激に質量損出が生じた。対して、100%炭は、520℃に達したとき、緩やかに質量損失が起こった。また、炭の質量パーセンテージが減少するにつれて、質量損失は徐々に大きくなることが分かった。これは、炭が竹の熱分解性を抑制する効果があると考えられる。

図3に炭の質量と活性化エネルギーの関係を示す。100%竹の場合は、活性化エネルギーが37.29kJ/molであるが、混入した炭の割合は40%になると、活性化エネルギーが38.27kJ/mol

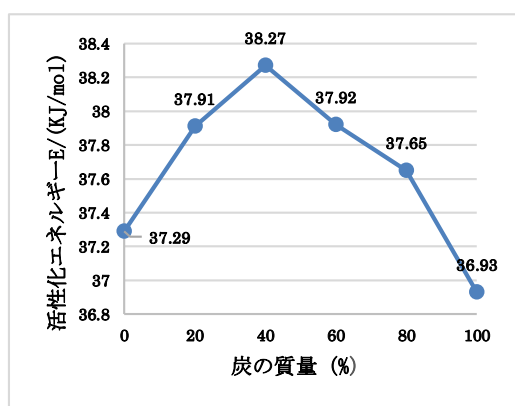


図3 炭の質量と活性化エネルギーの関係

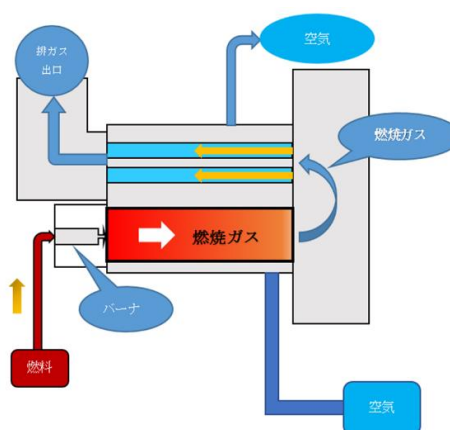


図4 煙管式ボイラー

3. 小型ペレットボイラーの提案と竹消費量の算出

3.1 小型ボイラーの模式図

図4は本研究で提案した煙管ボイラーの模式図である。本実験では、煙管式ボイラーの模式図の上部は熱交換器で、下部は燃焼炉である。燃料はスクリー搬送装置で燃焼炉の中に入れ、燃料を燃焼する。燃焼炉の下に1次空気を送り、燃焼ガスは煙管を通して熱交換器に入り、煙管を加熱することによって空気(温風)を温める。その後、その温風を温室に配置する配管に送られ、温室室内の温度を一定にする。

3.2 温室モデルの解析

本研究で考案する温室モデルは長さが10m、壁の厚さが0.001m、アーチが直径4mの半円、総体積が62.8m³であり、アーチ型をしている。また、温室内の空気を加熱する伝熱管は外径が0.1m、厚さが0.05m、内径が0.095mで、空気の入口体積流量を0.08m³/sに設定する。

ボイラーの効率を60%と設定し、SolidWorksを用いて温室内の温度変化を解析し、様々な入口空気温度、外気温度および太陽輻射量の条件下において、竹の燃料消費量を求めた。

図5に入口空気温度と竹の投入量の関係を示す。外気温度2℃、太陽輻射量500W/m²のとき時に、入口空気温度40、50、60℃の竹消費量は0.340kg、0.720kg、1.117kgであった。

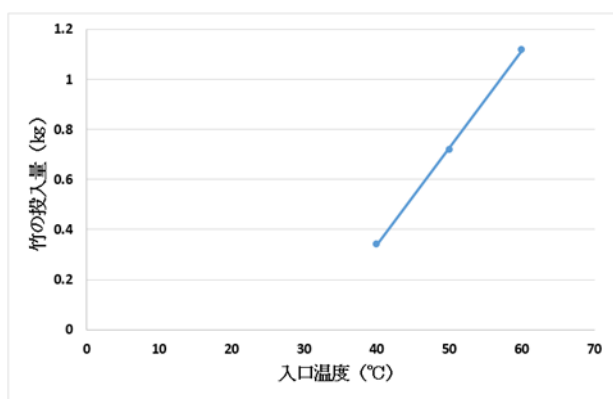


図5 入口空気温度と竹の投入量の関係

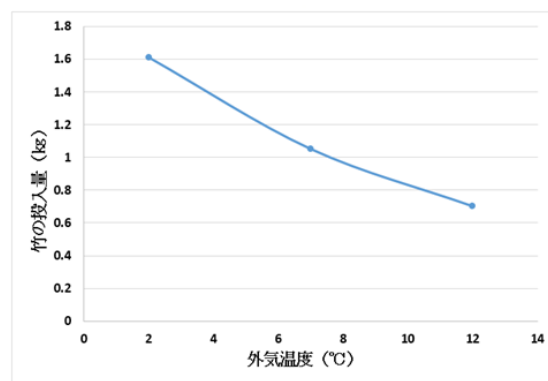


図6 外気温度と竹の投入量の関係

一方、図6に外気温度と竹の投入量の関係を示す。温室が25℃、太陽輻射量0W/m²の条件下、外気温度2℃、7℃、12℃の時、竹消費量は1.611kg、1.053kg、0.704kgであった。また、ボイラーの効率と竹の熱発量をもとに算出したボイラー容量が最大6.6kWとなった。

4. 結論

- (1) 竹の熱分解実験では、炭を混入すると、熱分解性が改善されてなかった;
- (2) 外気温度が高いほど、太陽輻射量が大きいほど、竹の消費量が少なくなった
- (3) 外気温度2℃、太陽輻射量0 W/m²の時、最大熱発生量6.6kwのボイラーを設計する必要がある。

5. 謝辞

本研究の遂行に当たり、先端機器分析センター早川課長、脇川職員に協力していただいたこと、感謝の意を表す。

6. 利用機器

SEM, TG-DTA/MS

7. 平成28年度研究業績

(学会発表)

- (1) Ning Zhu, YanBo Cai, MingChi Kuo and Hanxing Chen “Design of a Small Boiler for Hothouse by Utilization of Wasted Bamboo.” Proceedings of *The 7th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, AEC,(Chiang Mai, Thailand ,2015).

超硬合金の電解加工 — 鉄イオンを利用した超硬合金の品質劣化防止 —

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
 王 思聰 静岡理科大学 大学院 システム工学専攻
 堀江 貴博 静岡理科大学 理工学部 機械工学科

1. 概要

本研究では、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。しかし、超硬合金を導電性の液体に触れさせることに対する生産現場の抵抗は極めて強い。これは、導電性の液体に触れることで、Co が溶出することによる超硬合金の品質劣化が起きることがよく知られているからである。昨年度の報告で、電解液に Co イオンを添加し、Co イオン濃度を上げることで、電解液に触れた際の超硬合金の Co 溶出を抑えることができ、さらに、両極性の電源を用いて加工することで、Co の過剰な溶出を防止することができることを示した。本報告では、高価な Co イオンではなく、Fe イオンを添加することで、超硬合金の Co を保護する方法について検討する。

2. 鉄イオンを添加した電解液での電解加工

電極に Gr (中央に $\phi 3\text{mm}$ の液穴) を用い、工作物として加工面が $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ の超硬合金(粒径約 $0.8\mu\text{m}$, WC 約 $87\text{wt}\%$, Co 約 $13\text{wt}\%$)を用いた。表 1 に示す 3 種類の電解液を用いた。加工に用いた極間電圧・電流の概略波形を図 1 に示す。工作物プラス極性の時間 $T1=15\text{ms}$, 工作物マイナス極性の時間 $T2=5\text{ms}$ とし、電流値 $I1, I2$ は約 10A とした。フラッシング流量は約 $5\ell/\text{min}$ とした。加工試験を行った加工面の Co の元素マッピング図 2 に示す。図 2 (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+FeCl₂ 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。しかし、(c)の液を 1 日放置すると、赤みがかった色に変色した。

表 1 電解液の成分

No	水	NaCl	FeCl ₂ (六水和物)	備考
(1)	12ℓ	1800g		
(2)	12ℓ	1800g	600g	混合直後
(3)	12ℓ	1800g	600g	1日放置後

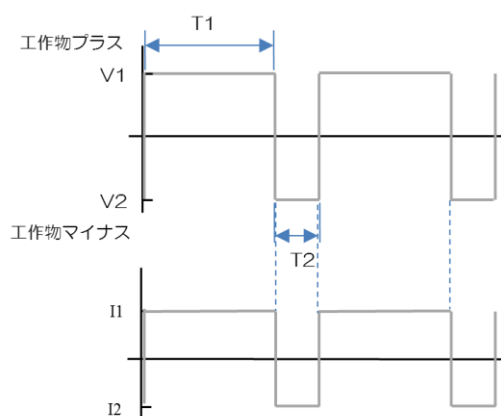


図 1 極間電圧・電流波形

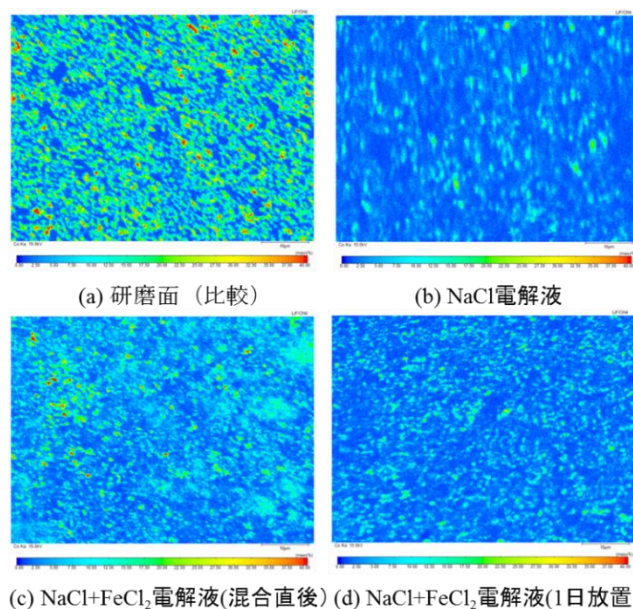
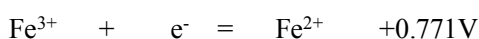
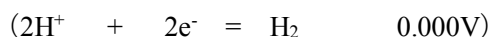
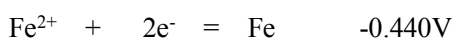


図 2 Fe イオン添加の効果

この変色した液(d)で加工した面の Co のマッピング結果が図 2 (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^{2+} の状態を保つことが必要と考えられる。

3. Fe^{2+} イオンの Fe^{3+} イオンへの変化の防止

以上の議論から、Fe イオンを添加した電解液を用いて超硬合金を品質劣化なく電解加工するためには、電解液に添加した Fe^{2+} イオンを、長時間に渡り Fe^{3+} イオンに変化させず Fe^{2+} イオンの状態で保つことが必要である。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、 $FeCl_2$ と同時に Fe 粉末を電解液に添加した。

図 3 に試験に用いた電解液の写真を示す。それぞれ 150ml

の水に NaCl を 23g, $FeCl_2$ を 8g 溶かした。図 3 (c)は、

NaCl 水溶液に $FeCl_2$ 添加直後の液である。薄い黄緑色をし

ている。この液を 42 時間放置した後の液が図 3 (a)であ

る。この液が、電解加工を行った際に超硬合金の表面を

保護する効果がなかった液である。図 3 (b)は、(a)と同じく 42 時間経過した液であるが、NaCl 水

溶液に $FeCl_2$ を添加する時に同時に Fe 粉末 25g を混合したものである。(a)と(b)は 42 時間経過する

途中、数回軽く攪拌した。図 3 (b)の液は、Fe 粉末を混合したため、黒色に濁っているが、液の色

は(c)とほぼ同じであり、(a)のように赤みを帯びた濃い黄色に変色してはいなかった。すなわち、電

解液中に Fe 粉末を添加することで、 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ の反応を利用し、 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$

の反応を抑制し、 Fe^{2+} イオンの Fe^{3+} イオンへの変化を防止できたと考えられる。

4. 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」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

6. 平成 28 年度研究業績

(原著論文)

- (1) A. Goto, A. Nakata, N. Saito “Study on Electrochemical Machining of Sintered Carbide”, Procedia CIRP, Vol.42 (2016)402-406
- (2) A. Goto, A. Nakata, S. Wang, N. Saito “Prevention of material deterioration in ECM of Sintered Carbide with Iron Ions”, International Journal of Automation Technology, Vol.11, No.1,(2016)

(学会発表)

- (1) 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 小尾伸昭, 齋藤長男: 超硬合金の電解加工における加工面の品質低下防止の研究 – 鉄イオン添加の効果 –, 電気加工技術, Vol.40, No.126, (2016)21-26
- (2) 堀江貴博, 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男: 超硬合金の電解加工における電流波形の加工性能への影響, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2016) D20
- (3) 王思聰, 堀江貴博, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男: 超硬合金の電解加工における電解液への鉄イオンの添加の影響, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2016) D21

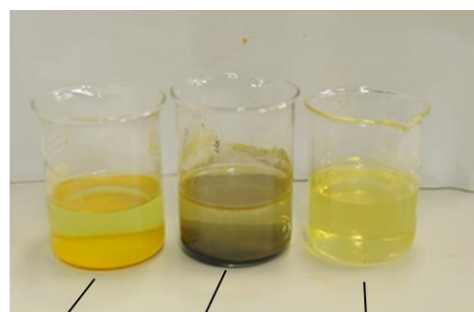


図 3 Fe イオン添加の効果

「Mg/Al₂O₃ 界面反応を利用した粒子分散複合材料の開発」

藤原 弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 目的

マグネシウム (Mg) は、室温における密度が 1.74Mg/m³ であり、アルミニウム (Al) の約 2/3 と実用的に利用されている金属の中で最軽量の材料である。近年の製品の軽量化に伴い、Al 合金に代替する材料として Mg 合金の需要が高まっている。しかしながら、Mg 合金は一般的に Al 合金に比べて機械的性質が劣ることが知られている。Mg 合金の機械的性質を改善する方法として、セラミックス粒子との複合化が知られており、中でも一般的に強化材として使用されるアルミナ (Al₂O₃) 粒子を用いた Mg 複合材料が注目されている。この Al₂O₃ 粒子は熱力学的に安定しており、高強度・高硬度であり、耐熱性、耐食性に優れている。この複合材料の作製法として、粉末状態で Al₂O₃ 粒子を Mg に分散させて焼結を行う粉末冶金法を利用した作製方法として、メカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) と放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) を利用する方法がある。この方法によって作製された Mg/Al₂O₃ 材料の機械的性質についての研究が行われているが、未だ不明な点が多い。そこで本研究では、MM 条件、SPS における保持時間が及ぼす機械的性質への影響を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

試料粉末として純マグネシウム (粒子径 180 μm) および、アルミナ粒子 (平均粒子径 0.3 μm) を用いた。Mg 粉末および、10~20vol% の Al₂O₃ 粉末を超鋼ボールとともに SKD11 製ミリング容器に封入し、アルゴン雰囲気中にて 400rpm で 86.4ks の間 MM 処理を行った。焼結処理では MM 粉末をグラファイト型 (内径 15mm) に入れ、真空雰囲気中 (10Pa)、焼結圧力 40MPa で SPS を行った。作製条件として 773K で 1.2ks 保持した後、さらに 713K で 0.9~4.1ks 保持した。その後、室温まで炉冷することで焼結体を得た。XRD 分析の回折条件は電圧 40kV、電流 20mA、スキャンスピード 20°/min、回折角度 20°~90° 間で行った。また、この回折結果を用いて数値積分法による X 線強度面積比より Mg₁₇Al₁₂ 含有量を算出した。ビッカース硬さは各粉末試料に対して試験力 245.2mN、各焼結体に対して試験力 4.9N、保持時間 5s の条件で測定を 10 箇所行い、平均値を求めビッカース硬さを算出した。

3. 結果

図 1 に Mg/20vol%Al₂O₃ の MM 粉末および 713K で保持時間 0.9~4.1ks の焼結体の XRD 結果を示す。MM 粉末は Mg と Al₂O₃ で構成されていることがわかる。それに対して、焼結体は Mg と Al₂O₃、さらに MgO と Mg₁₇Al₁₂ で構成されている。これは、SPS 中に下記の(1)式のような界面反応が起こり、Mg₁₇Al₁₂ と MgO が生成したものであると考えられる。



Al₂O₃ 添加量の変化に伴う MM 粉末 (図中▲) および焼結体 (SPS 時間: 2.7ks, 図中●) のビッカース硬さ結果を示す。また、図中の焼結体硬さのプロット左の数値は、数値積分法により算出し

た $Mg_{17}Al_{12}$ 含有量を表している。図2より、 Al_2O_3 添加量が増加するほど MM 粉末および焼結体の硬さは増加し、焼結体の硬さの増加量は MM 粉末の増加量より大きいことがわかる。焼結体の $Mg_{17}Al_{12}$ 含有量は、 Al_2O_3 添加量が 10vol% で約 2.4%、15vol% で約 7.4%、20vol% で約 14.9% であり、 Al_2O_3 添加量の増加とともに増加していることがわかる。このことから焼結体硬さの増加の原因は、 Al_2O_3 の増加だけでなく界面反応による $Mg_{17}Al_{12}$ の増加が大きく寄与していると考えられる。 $Mg_{17}Al_{12}$ の生成量は SPS 条件で 773K から 713K への 2 段階の温度制御により増加させることができ、Mg-Al 状態図における (Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$)₂ 相領域での温度保持時間が長ければ $Mg_{17}Al_{12}$ の生成量は増加する。このように Mg/ Al_2O_3 焼結体の最大硬さはおよそ 300HV 程となり、非常に高硬度な Mg 複合材料を作製することができる。

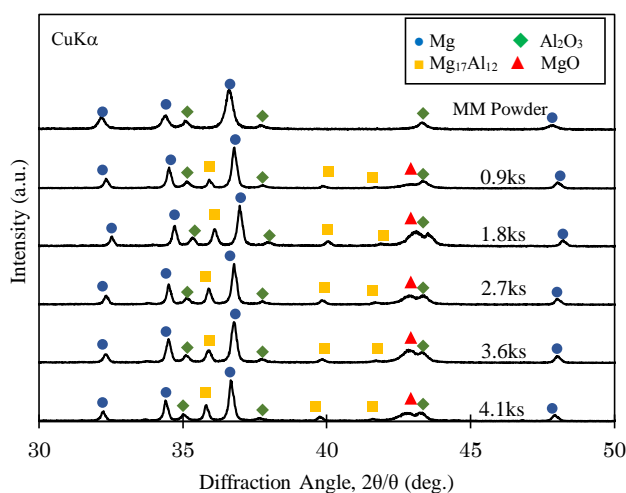
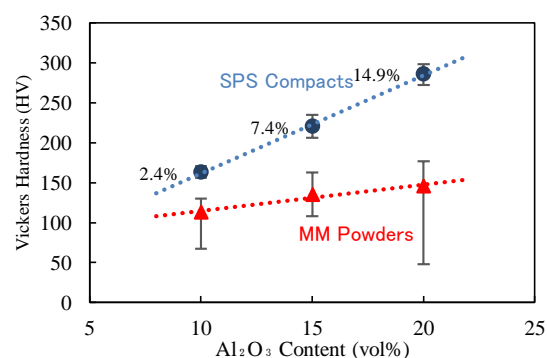
図1 Mg/20vol% Al_2O_3 焼結体の XRD 結果

図2 MM 粉末・焼結体のビッカース硬さ試験結果

4. 利用機器

XRD

5. 平成28年度研究業績

(原著論文)

- (1) H. Fujiwara, Y. Nishimine, S. Kawamori and H. Miyamoto: “Nanoparticle Formation in Magnesium Based Composite by Mg/ Al_2O_3 Interfacial Reaction”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 63(2016), 555-558.
- (2) S. Kawamori, H. Fujiwara, Y. Nagai and Y. Kasuga: “Fabrication of Laminated Spark Plasma Sintered Compacts Composed of Alumina-Particle-Dispersed Magnesium and Magnesium”, Materials Transactions, 58(2017), 206-210.

「窒素プラズマを用いたAIN転換層の形成機構と $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長への応用」

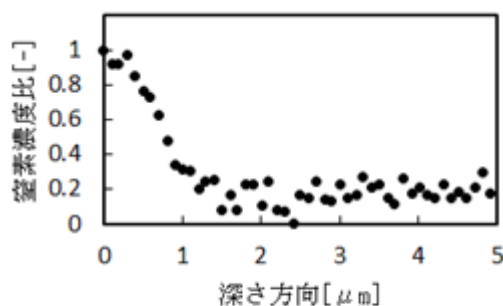
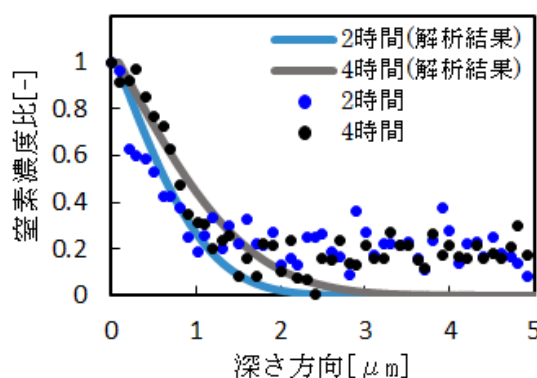
氏名 小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. 概要

窒化物半導体である AIN, InN はバンドギャップエネルギーが大きく、温度変化に対して安定な半導体材料である。また、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶は 0.8~6.3[eV]のバンドギャップを有し、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圧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。また、 Al_2O_3 基板とその上に形成される窒化物半導体との間の格子不整合率が大きいと、基板とデバイス層との間に格子欠陥が発生する。そこで、本研究では窒素プラズマを用いることで、 Al_2O_3 基板上へ AIN 単結晶および $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を低温低圧下で成長させることを目的とした。具体的には、1) AIN 転換層形成モデルの構築、2) 転換層上への混晶の作成を行った。

2. 「AIN 転換層の形成機構」

マイクロ波プラズマ CVD 装置を使用し、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に窒素プラズマを照射することで AIN 転換層を形成した。試料は、反応容器圧力 1000[Pa]、窒素流入量 100[ccm]、窒素プラズマ照射時間 2~8 時間の条件で作成した。図 1 に $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板、照射時間 4 時間の AIN 転換層断面の EPMA 測定による深さ方向への窒素濃度比を示す。窒素濃度比は、試料表面が最も高く、深さ方向に向かって指数関数的に減少する傾向が見られた。AIN 転換層形成の初期段階は、Si 酸化膜形成に用いられる Deal-Grove モデル¹⁾のように矩形の濃度分布を示すが、その後、窒素の濃度分布はフィックの第二法則に従うことが予想された。さらに、Deal-Grove モデルにおける拡散係数 D_1 とフィックの第二法則における拡散係数 D_2 の間には違いがあることも予想された。このため、Deal-Grove モデルとフィックの第二法則によるモデルを組み合わせた 2 段階拡散モデルを構築し、 D_1 と D_2 の値を変化させて数値解析を行った。図 2 に、照射時間 2、4 時間の EPMA 測定による深さ方向への窒素濃度比と $D_1 = 5.0 \times 10^{-19}[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $D_2 = 5.0 \times 10^{-17}[\text{m}^2/\text{s}]$ としたときの解析結果を示す。測定結果と解析結果の間には定性的な傾向の一致が見られた。また、フィックの第二法則における拡散形態は、Deal-Grove モデルの拡散形態よりも窒素の移動が 100 倍速いことが推測できた。

図1 AIN転換層形成基板のEPMA測定による深さ方向への窒素濃度比¹⁾図2 照射時間 2、4 時間の EPMA による測定結果と解析結果の比較¹⁾

3. 「 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長への応用」

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長については、 $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板を用い、In 組成比を 50~100[mol%]とし、照射時間 4 時間で窒素プラズマ液相成長法を用いて作成した。図 3 に液相成長させた $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶の混晶比 x と In 仕込み溶液組成比 $X_{\text{In}}=50\sim 100$ [mol%]の関係を示す。In 仕込み溶液組成比が増加するとともに、混晶比 x はほぼ線形的に増加する傾向が見られた。 $X_{\text{In}}=60$ [mol%]のときには単相成長しなかったが、それ以外の溶液組成比では単相成長が見られた。液相から固相に相転位するときの In の偏析係数は 1.01 となり、液相組成比が固相組成比とほぼ一致することが分かった。また、今回 $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上へ InN 単結晶が窒素プラズマ液相成長法を用いて初めて成功することができた。

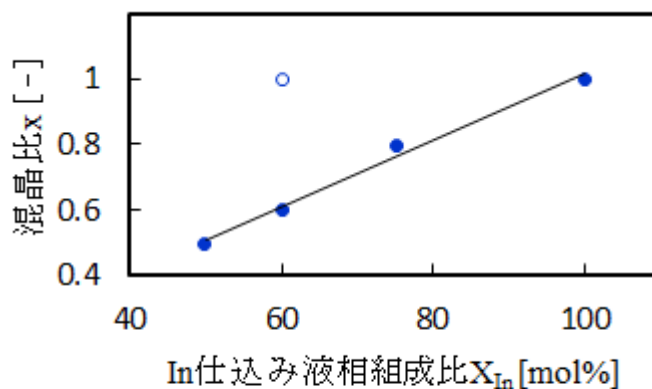


図 3 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶の混晶比 x と In 仕込み溶液組成比 X_{In} の関係

4. 謝辞

本研究は、平成 28 年度学術研究助成基金助成金（基盤研究（C））の支援を受けて実行された。また、XRD、EPMA 装置の測定にご協力いただいた機器分析センター早川氏、脇川氏に感謝申し上げます。

5. 利用機器

EPMA, XRD

「パルス放電を利用した蛍光体薄膜の作製」

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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ や SiAlON 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蛍光体薄膜の作製」

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°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。

また、原料に Eu 賦活の SiAlON を用いて、同様な実験を行った。

3. 「Zn を用いた色素増感太陽電池用電極の作製」

色素増感太陽電池の高性能化には、透明で高い導電性を持ち、比表面積が大きな電極の作製が不可欠である。そこで、Ar 雰囲気中で Zn を蒸発させることで（ガス中蒸発法）、Zn ナノロッドを作製した。作製したナノロッドを評価するために、先端機器分析センターの SEM を用いた。また、ナノロッドの表面のみを自然酸化させることで、導電性のある色素増感太陽電池用ナノロッド電極を作製した。これに、ペクセルテクノロジー製の色素を用いて太陽電池を作製し、その評価を行った。

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28年度研究業績

(学会発表)

- (1) M. Dohi, M. Hattori, H. Takahashi, M. Matsushita, K. Kondou, M. Sugita, S. Yamanaka and A. Goto, "Preparation of SiAlON phosphor films by electrical discharge pulse method", ICTMC-20,(2016.9.6).
- (2) M. Hattori, Y. Suzuki, A. Goto, M. Dohi," Preparation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ films by electrical discharge pulse method", ICTMC-20, (2016.9.8).
- (3) 服部 誠, 鈴木 優弥, 後藤 昭弘, 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", 応用物理学会「多元系化合物・太陽電池研究会」年末講演会, (2016.12.9) .

「顕微メスバウア分光装置の開発と多結晶 Si 太陽電池への適用」

伊野裕司 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員
 藤田浩享, 渡辺富夫 理工学部 物質生命学科 修士課程 2年
 早川一生 静岡理科大学 先端機器分析センター 職員
 行平憲一 静岡理科大学 工作センター 職員
 副島啓義 静岡理科大学 総合技術研究所 客員研究員
 吉田豊 静岡理科大学 理工学部 物質生命学科 教授

1. 概要

我々は、鉄原子の状態分析・マッピングが可能で「顕微メスバウア分光装置」を開発している（図1）。鉄は人類にとって最も身近で重要な金属であり、鉄鋼材料としてだけでなく、電子デバイスの半導体・磁石材料や生物、鉱物中でも重要な役割を果たしている。これらの中での鉄原子の電子状態や微細組織との関連を明らかにすることは、材料科学の重要な研究テーマであり、材料やデバイスの性能向上を目指す上で欠かせない。本研究プロジェクトでは、微量の鉄不純物による汚染が問題となる多結晶シリコン太陽電池の高効率化・高信頼化確保を目指して、顕微メスバウア分光装置の開発を行い、多結晶シリコン太陽電池の評価を行っている。

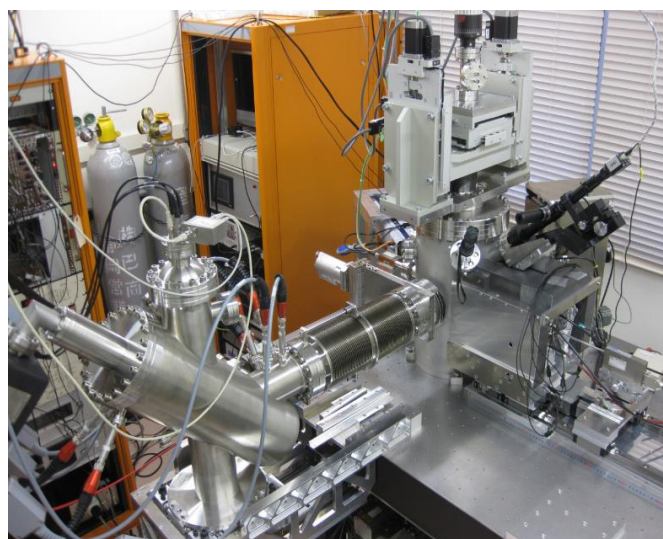


図1 顕微メスバウア分光装置。

2. 「多結晶シリコンでの結晶欠陥に対する鉄不純物分布」

多結晶シリコン太陽電池では、製造過程で混入する微量鉄不純物が、キャリアの捕捉中心として働き、発電効率を低下させる要因となる。これらの鉄不純物は、熱処理を含む製造過程あるいは太陽電池動作中に、結晶粒界や転位などの格子欠陥と相互作用し、その分布や格子位置、電荷状態などを変えると考えられる。しかしながら、これまでシリコン系太陽電池中に固溶した極微量鉄不純物を直接“見る”手段は存在せず、それを除去するためのゲッターリング技術も十分確立されていない。シリコン系太陽電池中の微量鉄不純物の問題を解決するためには、バルク材料中の鉄不純物の状態ごとの分布を結晶欠陥と対応させて明らかにすることが重要である。

開発した顕微メスバウア分光装置では、 γ 線の無反跳共鳴励起放出・吸収（メスバウア効果）を利用し、X線集光技術を14.4keV- γ 線の集光に適用することで、鉄の電子状態や磁気的狀態を区別したマッピングが可能となった。メスバウア分光による鉄の検出は、鉄不純物が電氣的に活性であるかどうかに関わらず、検出感度($10^{16} \text{ } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^3$)内のすべての状態の鉄を検出でき、 γ 線集光により

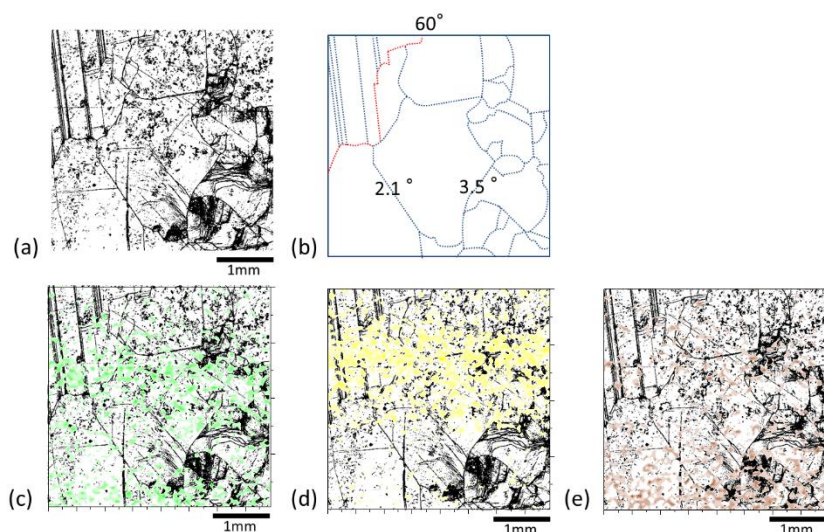


図2 (a)欠陥選択エッチング後の多結晶 Si の光学像. (b)EBSD による粒界の種類と分布. (c) Fe_{sub}^0 , (d) Fe_{int}^0 , (e) 欠陥関連 Fe_{int} に対する顕微メスバウアマップ.

75 μm 以下の空間分解能をもたせることができる。

図2は、顕微メスバウア分光装置を使用して、多結晶 Si ウェハでの欠陥分布と鉄の状態ごとの分布を調査した結果を示す。まず、使用した多結晶 Si 試料の欠陥分布を明らかにするために、Dash 液での欠陥選択エッチングを行った(図2(a))。その後、試料の鏡面研磨と鉄汚染、表面酸化物の除去を行い、EBSDによる粒界の評価と、顕微メスバウア・マッピングを行った。図2(a), (b)から、測定領域の左上は、粒の方位が60°ずれた $\Sigma 3$ 粒界を多く含む比較

的欠陥の少ない領域であり、右下は粒の方位差の小さな少傾角粒界を含む比較的欠陥の多い領域であることが分かった。

これまでの一連の研究で確認されている3つの状態の鉄(置換格子位置の中性の鉄(Fe_{sub}^0 , 図2(c)), 格子間位置の中性の鉄(Fe_{int}^0 , 図2(d)), および欠陥と関連した格子間鉄(図2(e))に割当て)に対して、その分布を測定した。その結果は、それぞれの状態の鉄が、結晶粒に対して異なる分布を示し、特に欠陥関連 Fe_{int} は少傾角粒界を含む欠陥の多い領域により多く分布する傾向が見られた。さらに、結晶粒界だけでなく、結晶粒の内部にも一定の濃度の鉄が存在しているようである。粒と粒界の性質が、これらの鉄の成分ごとの分布に影響を与えと考えられるが、詳細は調査中である。この顕微メスバウア分光装置により、動作中の太陽電池やゲッターリング前後での Fe の状態ごとの分布が明らかになるものと期待している。

3. 謝辞

本研究開発は平成20～23年度先端計測分析技術・機器開発事業「要素技術開発」、平成24～28年度研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラムの補助を受けて実施されました。また、平成22～26年度文部科学省・私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「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」からも一部補助を受けています。顕微メスバウア分光装置の開発は以下の方々との共同研究で実施しています：MCP 電子検出計測および MCX γ 線集光技術では浜松ホトニクス株式会社の鈴木章夫氏、内村直樹氏、酒井拓也氏、伊藤聡史氏、顕微メスバウア分光装置と走査電子顕微鏡、EBIC の同時観察法開発は株式会社アプロの原田芳仁氏、小粥啓子氏、神谷博道氏、森口幸一氏の協力のもと実施しました。

4. 利用機器

顕微メスバウア分光装置, フォトルミネッセンス分光装置, 電子線マイクロアナライザー(EPMA)

5. 平成28年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Yoshida, Y. Ino, K. Matsumuro, T. Watanabe, H. Fujita, K. Hayakawa, K. Yukihiro, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, H. Soejima, “Feasibility study to investigate diffusion of Fe in Si using a Mössbauer spectroscopic microscope”, *Hyperfine Interactions* 237, 130, (2016).
- (2) 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*, (In Press, DOI 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.109).

(学会発表)

- (1) Y. Yoshida, Y. Ino, K. Matsumuro, T. Watanabe, H. Fujita, K. Hayakawa, K. Yukihiro, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, and H. Soejima, “Diffusion Study on Fe in Si crystals by Mössbauer Spectroscopic Microscope”, the International Conference on HYPERFINE Interactions and their Applications (HYPERFINE 2016), (07-Jul-16, Leuven, Belgium).
- (2) 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”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), ThP-G09-7, (11-Aug-16, Nagoya, Japan).
- (3) 伊野裕司, 松室和明, 藤田浩享, 渡辺富夫, 吉田豊 : 「顕微メスバウア分光装置による単結晶 Si 中の Fe 拡散の研究」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016 年 9 月 15 日, 新潟県新潟市).
- (4) 渡辺富夫, 伊野裕司, 吉田豊 : 「多結晶シリコン中の鉄不純物の挙動」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016 年 9 月 15 日, 新潟県新潟市).
- (5) 藤田浩享, 久保紘, 吉田豊, 田畑進一朗, 丸山直紀 : 「顕微メスバウア分光装置を用いた鋼の組織観察」, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会 (2016 年 9 月 22 日, 大阪府豊中市).
- (6) Y. Ino, T. Watanabe, K. Hayakawa, K. Yukihiro, H. Fujita, K. Ogai, K. Moriguchi, H. Soejima, Keiko Ogai, Yoshihito Harada, and Y. Yoshida, “A new evaluation method of Fe impurities in mc-Si solar cells by Mössbauer Spectroscopic Microscope”, The 26th edition of the International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26), 2.4.3h, (27-Oct-16, Singapore).
- (7) Y. Ino, T. Watanabe, K. Matsumuro, K. Hayakawa, K. Yukihiro, H. Fujita, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, H. Soejima, and Y. Yoshida, “The application of Mössbauer Spectroscopic Microscope to multi-crystalline Si”, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, (22 Nov. 2016).
- (8) 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).

永久磁石材料の研究

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

現在、NEDO（経済産業省）管轄内の「高効率モーター用磁性材料技術研究組合（Mag-HEM）」から委託を受け、ネオジム磁石を凌ぐ物性値を有する磁石材料の研究開発を行っている。同研究は継続研究であるが、次年度以降も継続することが決まった。また、トヨタ自動車（株）、ミネベア（株）など数社から共同研究委託を受けて、それぞれのテーマについて継続して研究を行っている。

2. 新磁石材料の開発

Mag-HEM プロジェクト関連の新磁石材料の研究では、 ThMn_{12} 型構造の $(\text{R}, \text{M1})(\text{Fe}, \text{Co})_{11-11.5}\text{M2}_{1.0-0.5}\text{N}_x$ 組成の化合物（ $\text{R}=\text{Nd}$ or Sm , $\text{M1}=\text{Zr}$, $\text{M2}=\text{Ti}$ or Mo , $x=0.6\sim 2.0$ ）で新規磁石材料を発明した。 $\text{R}=\text{Nd}$ の窒化化合物では、飽和磁気分極 (J_s) 1.67T、磁気異方性磁場 (H_a) 5MA/m 以上の物質を発明した。 $\text{R}=\text{Sm}$ 系では、窒化を必要としない $J_s = 1.63\text{T}$, $H_a = 5.9\text{MA/m}$ の物性値を有する新磁石材料を発明したが、これは窒化が必要ないため焼結磁石として調製することが可能である。現在、継続して、物性的な最適組成の詳細な検討と、物性向上と焼結体調製のための基礎的研究を行っている

3. 永久磁石材料の保磁力研究

永久磁石材料物質の保磁力研究を継続的に行ってきた。最近、実験的には磁石試料内部の直接磁場計測を行う研究企業と共同研究を始めた。このテーマは永久磁石特性の国際標準測定法の提案（日本国としての提案）に発展し、次年度から新たな展開を見せようとしている。また、それテーマに関しては大型電子計算機グループとの共同研究も始め、さらに大きな展開が期待される。

4. 謝辞

本研究は、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結果得られたものである。また、国際標準規格（IEC）関連の測定法開発も、同プロジェクト内の別テーマとして独立して発展している。

5. 利用機器

X線回折装置、電子線プローブマイクロアナライザ、振動試料型磁力計、走査型電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、他

6. 平成28年度研究業績

（原著論文）

- (1) S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, K. Washio, M. Yano, A. Kato, A. Manabe, "A new magnet material with ThMn₁₂ structure: (Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{11+z}Ti_{1-z}N_a ($\alpha=0.6-1.3$)" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.401, 259-268 (2016)
- (2) N. Sakuma, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, M. Yano, A. Kato, A. Manabe, "Influence of Zr substitution on the stabilization of ThMn₁₂-type (Nd_{1- α} Zr _{α})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.25}Ti_{0.75}N_{1.2-1.4} ($\alpha=0-0.3$) compounds" *AIP Advances* 6, 056023 (2016)
- (3) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, A. Manabe, "(Sm,Zr)(Fe,Co)_{11.0-11.5}Ti_{1.0-0.5} compounds as new permanent magnet materials" *AIP Advances* 6, 025221 (2016)
- (4) 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 横田和哉, 矢野正雄, 加藤晃 真鍋明, "飽和漸近則における測定印加磁場の影響" 粉体および粉末冶金 第 63 巻第 13 号 pp.1053-1059 (2016)
- (5) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, "The stability of newly developed (R, Zr)(Fe, Co)_{12-x}Ti_x alloys for permanent magnets" *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.694, 914-920 (2017)
- (6) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, "The origin of high magnetic properties in (R, Zr)(Fe, Co)_{11.0-11.5}Ti_{1.0-0.5}N_y ($y=1.0-1.4$ for R=Nd, $y=0$ for R=Sm) compounds" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.426, 273-278 (2017)

(学会発表)

- (1) 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 横田和哉, 矢野正雄, 加藤晃, 真鍋明, "(Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5} 磁石材料の磁気特性", 日本金属学会 2016 年春季(第 158 回)大会
- (2) 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 矢野正雄, 加藤晃, 真鍋明, "飽和漸近則を用いた(R, Zr)(Fe, Co)_{11.5}Ti_{0.5}(-N_x)(R=Nd, Sm)系新磁石材料の磁気特性の測定", 粉体粉末冶金協会平成 28 年春季大会
- (3) K. Kobayashi, "Newly developed (R,Zr)(Fe,Co)_{11.5}Ti_{0.5}N_x (R=Nd, $x=1.3$ and R=Sm, $x=0$) compounds as permanent magnet materials", The 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 16)
- (4) T. Kuno, "Nitrogenation mechanism of a newly developed (Nd_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}N_x compounds as permanent magnet materials" The 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 16)
- (5) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, "Newly developed (R,Zr)(Fe,Co)_{12-x}Ti_x-N_y compounds for permanent magnets ($y=1.3$ for R=Nd, $y=0$ for R=Sm)", 日本磁気学会第 40 回学術講演会
- (6) 小林久理眞, 漆畑貴美子, "ネオジム焼結磁石の表面磁区構造と試料内部の着減磁挙動の相関について", 電気学会マグネティクス研究会「永久磁石と応用」
- (7) 小林久理眞, "ThMn₁₂ 系磁石材料研究の現況", 日本ボンド磁性材料協会 2016 BM シンポジウム「最先端磁石材料の研究開発および応用の最新動向」

「 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 磁石材料の結晶構造」

笠谷 祐史 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

当研究室では、物質と X 線との相互作用のうち、回折現象及び吸収現象を利用し、物性発現機構を構造面から解明することを目的とし研究している。回折現象を利用した解析から、結晶系・結晶空間群・原子配置・熱振動(原子変位パラメータ)等の結晶の平均構造明らかにすると共に、精密電子密度分布を可視化することが可能である。吸収現象を利用した解析から、特定原子周りの局所構造を明らかにできる。

2. 「 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 磁石材料の結晶構造」

本学・物質生命科学科：小林研究室で開発された磁性材料 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 磁石材料の結晶構造解析を、粉末 X 線回折と Rietveld 法を用いて行った。解析は今も継続中であるが、図 1 に現時点の Rietveld 解析結果を示す。原子半径・イオン半径ともに小さな Zr で置換された 2a-site 周りの Fe/Co/Ti 原子の変位が、この試料と同時に解析している $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ の結晶構造と比較することで明らかになった。

3. 謝辞

本研究を行うにあたり、試料を提供して下さいました小林先生および小林研究室の皆様へ感謝します。

4. 利用機器

XRD

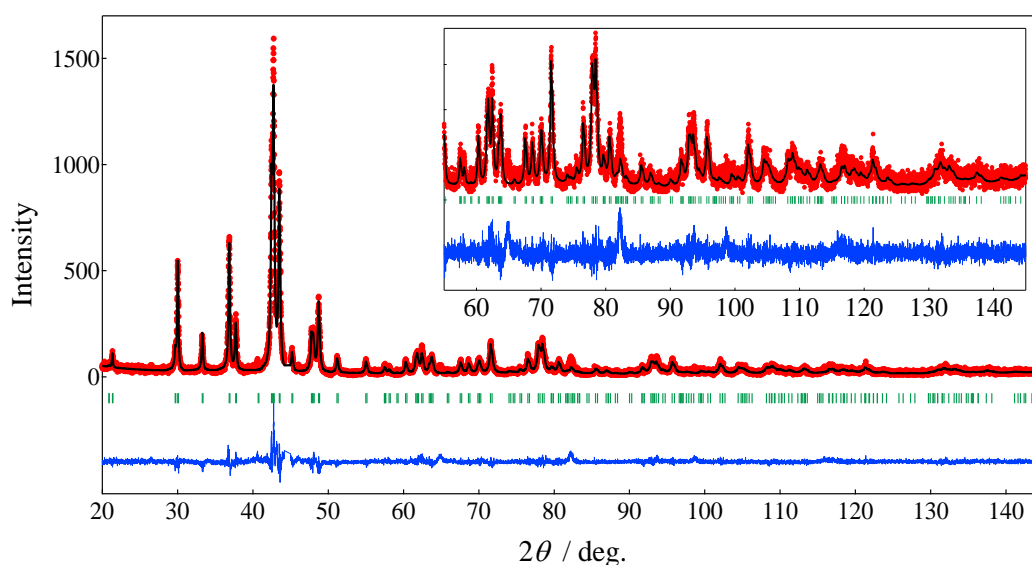


図 1 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ の Rietveld 解析結果。右上の挿入図は、 $2\theta = 50^\circ \sim 150^\circ$ の拡大図。赤丸は測定強度、黒色実線は計算プロファイル、緑色の縦棒はブラッグピーク位置、青色実線は差分強度（観測強度から計算強度を引いたもの）。

「蛍光 X 線分析による組成分析」

氏名 山崎 誠志 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

企業との共同研究において、通常の試料調製に対して、成分 A を添加して調製すると、試料の一部が着色していることが判明した。この原因を調べるために、蛍光 X 線分析によるマッピング分析で着色部と組成の関係を明らかにすることを目的としている。

2. 「蛍光 X 線分析」

試料表面を平滑にするため、バルク試料をダイヤモンドワイヤーソー切断機(株式会社 ニューメタルズ エンド ケミカルズ コーポレーション製、CS-203、工作センターの設備)を用いて、蛍光 X 線分析装置の試料ホルダーに入る大きさに切断した。切断後の試料表面には、切削くずが付着しているため、コンプレッサー圧のエアブラシで汚れを取り除いた。その後、アセトン中で超音波洗浄(5分×5回)し、水分と汚れを除去した。

試料表面のマッピング分析は、スポット径 1mmφの X 線を図 1 のようにスキャンするマイクロスポット法にて行った。図 2 の撮影像から、像の上部は試料本来の白色であり、像の中央から下の部分が薄緑色に着色している。白色部と着色部の両方を含む領域でマッピング分析を行った。その結果が、図 2 のマッピング画像である。試料の主成分が、成分 B であり、添加物が成分 A である。着色箇所のマッピング画像を見ると、白色部では成分 A がほとんど検出していないのに対して、着色部では、成分 A が多く分布していることがわかる。このことから、成分 A が試料中で濃縮されると着色することが明らかになった。

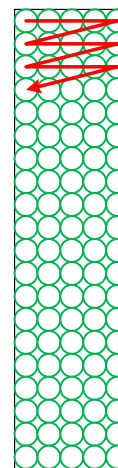


図 1 マイクロスポット法によるスキャンの模式図

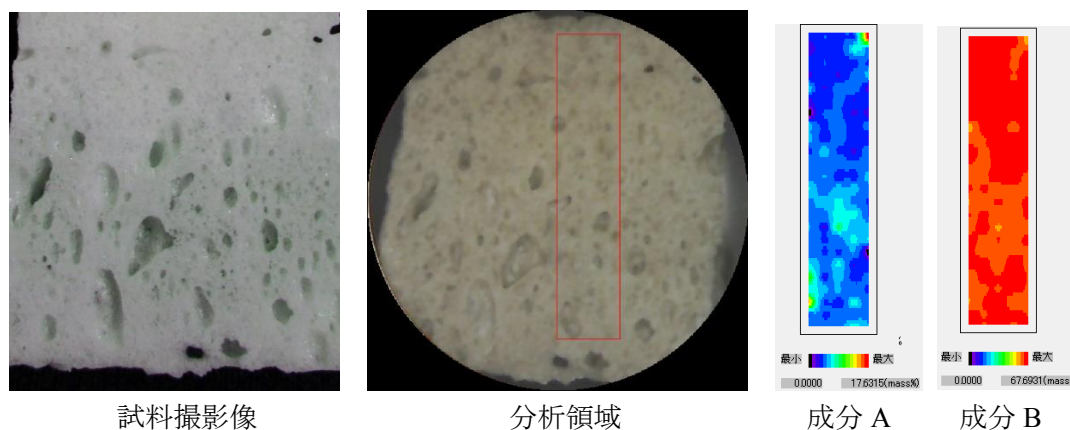


図 2 蛍光 X 線分析の試料と分析領域、および成分 A と B のマッピング画像

3. 利用機器

蛍光 X 線分析装置

「超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究」

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

液体に数百 kHz の高出力超音波を照射すると、 μm サイズのキャビテーションバブル（キャビティ）と呼ばれる微小気泡が生成する。これが疎密波である超音波によって成長し、断熱圧縮崩壊すると泡の内部は数千度・数百気圧の高温高压場となる。この局所反応場では有機物の分解が起こるほか、溶媒として水を用いた場合は分解されて強力な酸化剤である OH ラジカルが生成する。この特殊な反応場を環境汚染物質の分解やナノ粒子の創製に応用することが期待されているが、コスト面やスケールアップなど課題は多い。申請者はこれまでに、超音波分解反応に適する溶質物性の解明¹⁾ や実用化を念頭に置いた反応槽のスケールアップに関する研究²⁾ を行なってきた。

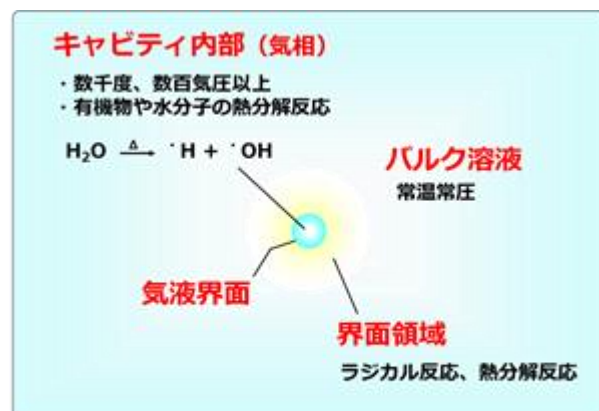


図1 超音波キャビテーション概略図

本研究では、超音波反応場の効果を最大化するため、超音波反応場の中でも特に気泡の気液界面領域についての詳細解明を行った。超音波化学反応は高温高压のキャビティとその周囲で起こることから、キャビティ界面に吸着しやすい溶質やキャビティ内に揮発しやすい溶質が反応しやすい。しかし、それに加えて、イオン性の化合物の分解については、陽イオン性の方が陰イオン性よりも分解速度が速いことが分かってきた。ここから、一般的なマイクロバブルの表面が負に帯電しているように、超音波キャビティ表面も負電荷を帯びている可能性が示唆された。また、重機などの高压油圧機器内で超音波化学反応と似た生成物が得られることが分かってきた。本研究では、油圧機器に充填する潤滑油に対して超音波照射することで、有機相中でのキャビティの状態と油圧機器内で生じている現象について検討した。

1) B. Nanzai et al., *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 478-483.2) B. Nanzai et al., *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 163-168.

2. 「超音波キャビティの帯電状態」

炭素鎖長が異なる陽イオン性界面活性剤アルキルベンゼンアンモニウムクロリド(BAC)と陰イオン界面活性剤アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の各水溶液に対し、超音波を 200 kHz、最大出力(200 W)で照射した。濃度や炭素鎖長が分解速度に及ぼす影響と、陽イオンと陰イオン界面活性剤との反応性の違いについて考察した。炭素鎖長が同じ LAS C12 と BAC C12 の分解速度を比較すると、LAS C12 ではその極大値が $3.5 \mu\text{M}/\text{min}$ 、BAC C12 は $20 \mu\text{M}/\text{min}$ となり、陽イオンの方が 5 倍以上で大きくなった。また、陽イオン BAC の場合、陰イオン LAS と異なり臨界ミセル濃度を超えても濃度とともに分解速度が大きくなった。これらの結果から、超音波キャビテーション表面がマイナスに帯電しているため、陽イオン界面活性剤は静電吸着するのに対し、陰イオン界面活性剤は反発すると考えられる。これにより、陽イオン界面活性剤は、キャビテーションバブルの周りにミセルを含めて過剰濃縮したため、よりキャビテーションバブルに近い高温かつ OH ラジカル濃度が高い領域での分解が促進されたと考えられる。

3. 「潤滑油中での超音波キャビティ」

油圧機器内に含まれる潤滑油には酸化防止剤や粘度調整剤など、さまざまな添加剤が含まれているが、大型重機などの高圧油圧機器内では、本来生成するはずのない成分が存在し、機器の腐食などの悪影響を及ぼしている。この成分は、超音波が誘起する高温高圧場のような反応場を想定すれば説明できることから、油圧作動油に対する超音波照射を行い、その成分同定とキャビティの温度推定を行なった。その結果、重機内と非常に良く似た生成物が確認されたことから、油圧機器内では超音波反応場と類似した反応場が形成していることが示唆された。さらに、超音波キャビティには、気泡内のガスの比熱比が大きいほど高温の泡となる特徴があり、水溶液中では水蒸気や溶質が揮発することでキャビティの低温化が起きる。しかし、蒸気圧が低い潤滑油中では、溶媒の揮発が起きにくくキャビティは高温に保たれることが炭化水素生成物の比から明らかとなった。今後、油圧機器内の反応機構の詳細検討が必要であるが、油圧機器内のモデル反応場として超音波反応器が利用できることが明らかとなった。

4. 謝辞

本研究の一部は、JX エネルギー株式会社との共同研究として行われました。潤滑油試料などをご提供いただきました同社 中央技術研究所に謝意を表します。

5. 利用機器

GC-MS, ESR

6. 平成28年度研究業績

(原著論文)

- (1) K. Okitsu, B. Nanzai, M. H. Uddin, "Sonochemical Degradation of Aromatic Compounds, Surfactants, and Dyes in Aqueous Solutions" in "*Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*"; Springer, 2016; pp. 785-812.
- (2) B. Nanzai, M. Kato, M. Igawa, "Spontaneous motion of various oil droplets in aqueous solution of trimethyl alkyl ammonium with different carbon chain lengths" *Colloids Surf. A* **2016**, *504*, 154-160.
- (3) M. H. Uddin, B. Nanzai, K. Okitsu, "Effects of Na₂SO₄ or NaCl on sonochemical degradation of phenolic compounds in an aqueous solution under Ar: Positive and negative effects induced by the presence of salts, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *28*, 144-149.

(学会発表)

- (1) 興津 健二、栗阪 伊津也、南齋 勉、竹中 規訓、坂東 博 “NaAuCl₄ アルコール水溶液のソノケミストリー” 第25回 ソノケミストリー討論会
- (2) 南齋 勉 “懸滴の周期的収縮現象の支配要因” 第26回 非線形反応と協同現象研究会
- (3) 小椋 哲、南齋 勉、井川 学 “懸滴振動現象の発生機構の解明” 第26回 非線形反応と協同現象研究会
- (4) 笠井 啓伍、南齋 勉、井川 学 “油滴の自発的走行に及ぼす油滴溶質と水相 pH の影響” 第26回 非線形反応と協同現象研究会

「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。今年度は特に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や、過酸化水素を用いるアシルシラン合成を中心に行った。また小員環の開裂を利用した新規反応の開発も行った。

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」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたアルコール類の酸化反応 (論文2、学会4, 5, 12)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた有機硫黄化合物の酸化反応 (論学会4, 6, 12) , $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたオキサジリジン合成 (学会4, 7)、ヨードアレーン触媒- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたグリコール開裂反応 (学会1, 4, 8, 10, 13)、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2, 4, 9, 14) 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シラン合成」

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ または NbCl_5 を触媒とし、 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、アシルシランを効率良く合成する方法を見出すことができた (論文1、学会16)。

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) を見出すことができた。

5. その他

その他、酵素反応を利用した光学活性化合物合成法の開発 (論文3) についても発表した。

6. 利用機器

NMR, FT-IR, GC-MS

7. 平成28年度研究業績

(原著論文)

- (1) 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*, in press.
- (2) T. Okada, T. Asawa, Y. Sugiyama, T. Iwai, M. Kirihara, Y. Kimura, Sodium hypochlorite pentahydrate

(NaOCl · 5H₂O) crystals; An effective re-oxidant for TEMPO oxidation, *Tetrahedron* **2016**, 72, 2818.

- (3) A. Sawaguchi, S Ono, M. Oomura, K. Inami, Y. Kumeta, K. Honda, R. Sameshima-Saito, K. Sakamoto, A. Ando, A. Saito (2015) “Chitosan degradation and associated changes of bacterial community structure in two contrasting soils.” *Soil Science and Plant Nutrition*. 61, 471-480 (2015).

(学会発表)

- (1) 松島諒二・大杉梨栄・関山秀雄・桐原正之：ヨードベンゼン触媒-次亜塩素酸ナトリウムを用いたグリコール開裂：日本化学会第96春季年会、3/24-27、京都
- (2) 秋山智美・鈴木梨紗・木下由香里・桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム・5水和物-臭化ナトリウムを用いる求電子的臭素化反応：日本化学会第96春季年会、3/24-27、京都
- (3) 村松由香利・吉川葉・北川紗央合・桐原正之：シクロプロピルメタノール類の環開裂フッ素化反応：日本化学会第96春季年会、3/24-27、京都
- (4) 桐原正之：ジアソー5水塩を用いた環境調和型有機合成反応～酸化反応およびハロゲン化反応～：CPhI Japan, 4/20, 東京
- (5) 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) を用いる第1級アルコール類のカルボン酸への効率的酸化反応：日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、7/28-29、名古屋
- (6) 岡田倫英・嶋津英夫・松室宏明・北川紗央合・岩井利明・山崎研人・木下由香里・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)を用いるスルフィド類の選択的酸化反応：日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、7/28-29、名古屋
- (7) 北川紗央合, 吉川葉, 滝澤忍, 桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム・5水和物を用いるイミン酸化によるオキサジリジン合成：日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、7/28-29、名古屋
- (8) 大杉梨栄, 松島諒二, 山崎研人, 曾根和, 米山心, 関山秀雄, 桐原正之：ヨードベンゼン触媒-次亜塩素酸ナトリウム・5水和物を用いたグリコール開裂：日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、7/28-29、名古屋
- (9) 秋山智美, 鈴木梨紗, 木下由香里, 桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム・5水和物を用いた求電子的ハロゲン化反応：日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、7/28-29、名古屋
- (10) 大杉梨栄, 松島諒二, 山崎研人, 米山心, 桐原正之：ヨードベンゼン触媒を用いる次亜塩素酸ナトリウム酸化によるグリコール開裂とその応用：第19回ヨウ素学会シンポジウム、9/16、千葉
- (11) 吉川葉, 村松由香利, 鶴田吉祥, 前島由依, 北川紗央合, 桐原正之：シクロプロピルメタノール類およびシクロプロパンカルバルデヒド類の環開裂フッ素化反応：第39回フッ素化学討論会、9/29-30、佐賀
- (12) 岡田倫英, 嶋津英夫, 木下由香里, 北川紗央合, 大杉梨栄, 吉川葉, 秋山智美, 桐原正之, 木村芳一：次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いるスルフィド類の選択的酸化と第一級アルコールのカルボン酸への酸化反応：第42回反応と合成の進歩シンポジウム、11/7-8、静岡

他3件

「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 静岡理工科大学 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) 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、薬物を内包した温度応答性ゲル被覆材を開発した。ゲルの膨潤をモノマーの組成により制御することに成功した。また温度により薬物の放出を制御することにも成功している。本研究は、国立中山大学(台湾)の Weichih Lin 助教授と実施している。

(2) 肺炎治療の為に新規ベンゾオキサボロール誘導体専用ナノ粒子の開発

現在、我が国の肺炎による死者は12万人を超え、死因の第3位となっている。原因微生物としては、細菌、真菌、ウイルスなどが挙げられる。近年、ホウ素を含有した5員環の化合物であるベンゾオキサボロール誘導体に様々な抗菌性があるとして注目されている。本研究では、可逆的な共有結合によりベンゾオキサボロール誘導体と相互作用を起こす、ジオール基を有する高分子を合成した。合成した高分子がベンゾオキサボロール誘導体と共有結合により結合する事を確かめた。

(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。本研究では、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ール含有の温度応答性高分子を合成し、新規な機能性PVAフィルムを開発する。PVAとベンゾオキサボロール含有高分子を混合することでゲル化を起こすことに成功した。調製した機能化PVAフィルムの水中での安定性は、溶液の条件により異なる事が示唆された。

(4) インフルエンザ予防を指向した鼻腔/気道上皮細胞用のナノマスクの開発

インフルエンザウイルスは、鼻腔および上/中気道細胞上にあるシアル酸残基を介し、細胞に吸着することで感染することが知られている。本研究では、インフルエンザウイルスの感染経路である鼻腔および上/中気道細胞表面のシアル酸を一時的に保護する新規高分子材料を開発し、効果的な予防を行うことを目的とする。調製した新規高分子材料はシアル酸と結合することが確認され、ラベル化したFITCの蛍光を追跡することで、高分子が細胞(HepG2)の表面に吸着する事が示唆された(図1, 表紙図参照)。

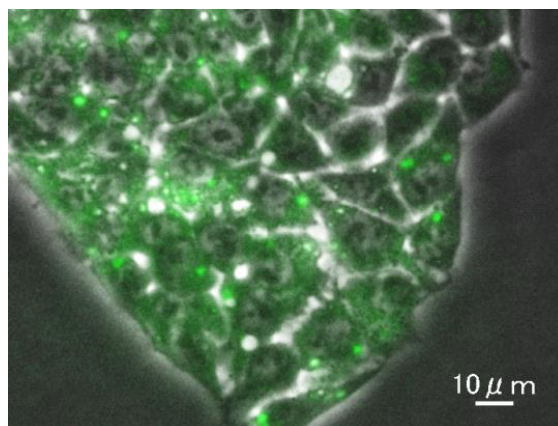


図1 蛍光性高分子によるヒト肝癌由来細胞の蛍光顕微鏡観察

3. 謝辞

(1)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。(2)の研究の一部は、科研費若手 B により実施されました。(3)の研究の一部は、鈴与教育研究活動支援金により実施されました。(4)の研究の蛍光顕微鏡観察において、株式会社キーエンス様より御協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

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

5. 平成28年度研究業績

(学術論文)

- (1) Y. Kotsuchibashi, M. Ebara, T. Aoyagi, R. Narain (2016) “Recent advances in dual temperature responsive block copolymers and their potential as biomedical applications” *Polymers* 8, 380, polym8110380 (Review article, FRONT COVER).

(学会発表)

- (1) 小土橋陽平、荏原充宏. “ベンゾオキサボロール基含有ポリマーによるヒドロキシル基含有ポリマー材料の機能化について” 第65回高分子討論会(2016年9月 神奈川)
- (2) Sin-Han Liou, Yohei Kotsuchibashi, Weichih Lin. “Ethylene glycol based temperature responsive gel films for keloid therapy” IUPAC-PSK40 (2016 Oct. Jeju, Korea)
- (3) 小土橋陽平. “ヒドロキシル基を含有する高分子の機能化と医用高分子としての応用について” 地域創成フォーラム (2016年11月 静岡)
- (4) 小土橋陽平. “ベンゾオキサボロール基を含有する新規バイオマテリアルの開発” 第20回次世代医工学研究会(2016年3月 鹿児島, 発表予定)

「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 およびニホンウナギを2分する遺伝的集団構造の解析」

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 を用いた環境水中レジオネラ属の迅速検出法の開発

温泉などの循環式浴槽水、プール水などに繁殖し感染症を引起すレジオネラ菌の検出はニーズの高い分析だが、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、今回は検出の基礎を築く第1報である。最近の手法を取り入れて迅速検出を可能にするとともに、独自手法を取り入れて改良した。最近発表された手法をもとに、レジオネラ属菌の存在を検出するリアルタイム PCR 検出に成功、独自の手法を加えて、当該菌種がレジオネラ属菌で代表的なニューモフィラ菌種か否かを並行して迅速に判定できるように追加・改良し成功した。

2. 「ニホンウナギを2分する遺伝的集団構造の解析

ウナギの検体がニホンウナギか外国種ウナギかを判別する DNA 鑑定法の開発の際、多数のニホンウナギ検体のミトコンドリア DNA (mtDNA) の一部に高頻度の多型が存在することに気付いてきた。これを昨年度から今年度にかけて集中的に解析し始めたところ、mtDNA の 16685 塩基中全検体 (N=14) 共通に読み取れた 3147 塩基では 5 塩基が検体と同期して多型を示した。これを統計解析すると F_{ST} 値が 0.428 ($P<0.01$) となり遺伝的分化が存在する集団構造と判定できた。また2つの集団 (α と β と命名) はほぼ4対3 (α 対 β) と大きく2分される構造で、集団内の塩基の個体変異率は α が β の約2倍となり、分岐したのは今から約20-30万年前と推定され、ニホンウナギに今まで知られていなかった集団構造が存在することが明らかになった。

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28年度研究業績

(学会発表)

- (1) 水野恵里香、都田桃華、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 I” 第22回 LC テクノプラザ
- (2) 岩瀬雅哉・林義朗・深山大輝・前田竜之介・水野恵里香・都田桃華・蒔田涼・渡邊侑香・常吉俊宏・夏目訓良・大場恵史・久保田隆之・久保田裕明、”変異が少数散在ながらもニホンウナギをほぼ2分する遺伝的集団構造の存在” 平成28年度日本水産学会秋季大会

「乾燥食品中の微生物に関する研究」

氏名 宮地 竜郎 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

ドライフルーツ、乾燥野菜、干し肉、魚介類の干物等の乾燥食品は塩蔵・糖蔵食品と並び伝統的に編み出された保存食である。その保存性は低水分活性、高浸透圧により付与されているが、多くが殺菌工程を経ないで製造される非加熱食品であるため、微生物の生残が認められる場合がある。乾燥食品は乾燥肉を除き微生物規格が定められていない。しかしながら、近年の消費者の食の安全に対する関心の高まりより、乾燥食品中の微生物に関する知見が求められており、流通業者からの要求も多い。乾燥食品中の微生物に関して本年度取り組んだ2件の研究について報告する。

2. 「ドライフルーツ由来の耐糖性 *Bacillus* 属細菌に関する研究」

ドライフルーツ等の糖蔵食品は、水分活性が低く、浸透圧が高い環境下にある。そのため、一般的な微生物の増殖は困難とされている。しかしながら、その様な環境下でも生育・生残可能な耐糖性微生物が存在し、食品腐敗の原因となっている。耐糖性酵母としては、*Zygosaccharomyces rouxii* 等が知られているが、耐糖性細菌に関する報告はほとんど認められていない。

本研究室の先行研究において、ドライフルーツおよび蜂蜜から計8株の耐糖性細菌が分離され、全ての菌株は *Bacillus subtilis* あるいは *Bacillus amyloliquefaciens* と推定された。菌株保存機関より入手した一般的な *Bacillus* 属細菌を用いた耐糖性試験の結果から、これら8株は一般的な *Bacillus* 属細菌には認められない40%グルコースにおいても生育可能な耐糖性を有することが明らかとなった。本研究は、8株中、高い耐糖性が認められた乾燥イチゴ由来の *Bacillus subtilis* DF-7株を用いて実施した。一般的に耐糖性酵母や耐塩性微生物の浸透圧耐性は、細胞内に浸透圧調節物質を産生することで得られていると考えられている。DF-7株も同様の耐糖性機構を有するとの作業仮設の下、本研究を実施した。

浸透圧調節物質の生合成に関与する酵素は誘導酵素である可能性が考えられたため、グルコース添加培地で培養した菌体内にはそれらの酵素タンパク質が産生されたと考え、その検出・同定を試みることで浸透圧調節物質を推定することを目指した。DF-7株をグルコース添加および無添加乾燥ブイヨン培地で培養した際の菌体内タンパク質発現の比較を行い、グルコース添加によって誘導される特異的なバンドに関して、アミノ酸配列情報を解析することでタンパク質の同定を試みたところ、その1つは解糖系を構成するグリセルアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼであったが、培地へのグルコース添加と本酵素の関係についてはさらに詳細な検討が必要と考えられた。また、タンパク質発現に関しては2次元電気泳動等を用いた詳細な手法を用いることが求められる。

グルコース添加によって誘導される浸透圧調節物質の直接的な検出を試みた。これまで他の生物において報告されている浸透圧調節物質のうち、グリセロール、グリシンベタイン、トレハロースについて定量を行ったが認められなかった。次に、アミノ酸およびアミノ酸類縁体に関して検出を行ったところ、リン酸化セリン、アラニン、シトルリン、 β -アミノイソ酪酸に関して、グルコース添加培養によって2~5倍の増加が見られたため、これらの物質が浸透圧調節物質として機能して

いる可能性が示唆された。特に、 β -アミノイソ酪酸はこれまで微生物中から検出された報告はない。その生合成経路の探索を行ったところ、アミノイソ酪酸オキシグルタル酸アミノトランスフェラーゼ活性が認められた。今後はこれらの浸透圧調節物質の耐糖性に対する寄与に関して詳細な研究を行う必要がある。

3. 「乾燥食品加工時における生菌数低減化の試み」

【目的】

近年、農林水産業の6次産業化における取り組みとして、農産物、畜産物、水産物由来の乾燥食品の加工が盛んに試みられている。乾燥食品は非加熱食品であるため微生物の残存が認められる。微生物規格は提示されていないが安価な手法による菌数の低減が求められている。加工後の乾燥食品の殺菌は放射線照射や加熱水蒸気殺菌が唯一の方法であるが、装置が高価あるため乾燥工程中に菌数を低減することが望ましい。本研究は、熱風乾燥器を用いた乾燥食品加工時における生菌数の変動を調べ、これを低減させる乾燥条件を確立することを目的とした。

【実験方法】

試料として同一の小売店の同一商品の豚挽肉（ロットは異なる）を使用し、熱風乾燥器（静岡製機：多目的食品乾燥機ドラッピーDSJ-3SS）を用いて50℃、60℃、70℃、80℃、50℃・9h後60℃、50・9h後70℃、60・9h後70℃、60・9h後50℃、70・9h後50℃、70・9h後60℃の温度条件で、十分に水分含量が低下するまで乾燥を行った。乾燥前後の試料を混釈法（標準寒天培地）によって37℃で48時間培養し、一般生菌数を算出した。

【結果・考察】

乾燥条件として、70℃と70℃-60℃において最も菌数が低減し、次いで60℃、80℃という順となった。60℃では他の温度条件と比較して乾燥に要する時間が長くなり、80℃では他の温度条件よりも高温であるため成分劣化が考えられる。そのため、70℃での乾燥が好ましいと考えられる。一般的にはより高温条件である80℃が70℃よりも菌数が低減すると考えられる。乾燥温度条件として70℃と80℃を用いた場合の菌数変化について、今後再現性を踏まえた再実験をする必要がある。さらに、豚挽肉以外の食品を用いた場合においても検討する必要がある。

4. 利用機器

超音波破碎機

5. 平成28年度研究業績

（学会発表）

- (1) 横山将史、宮地竜郎、「ドライフルーツおよび蜂蜜由来の耐糖性 *Bacillus* 属細菌に関する研究」、一般社団法人日本食品機械工業会主催 FOOMA JAPAN 2016 アカデミックプラザ、平成28年6月7～10日（東京ビッグサイト）
- (2) M. Yokoyama, N. Yoshikawa, S. C. Deka, T. Miyaji, Study on sugar tolerant *Bacillus* spp. isolated from dried fruits, Asian Food Safety and Security Association (AFSSA), 15th-17th /September/2016 (KIIT University in India)

「未利用物の農業利用のための化学的・微生物学的研究」

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

物質生命科学科の応用微生物学研究室では、未利用物の農業利用を目指し、土壌の化学的・微生物学的研究を行っている。特に、肥料や土壌改良材として用いられる有機質の分解過程やそれに影響される微生物を解析し、有機質の分解の仕組みや土壌の化学性や生物性の改善の仕組みを解明することを目指している。本年度は、排養液のリユース・リサイクルの可能性を検討するための分析も行った。

2. 土壌でのキチン質分解についての研究

キチンはカニ殻やエビ殻に含まれるアミノ多糖であり、農耕地の土壌改良材として用いられる。研究室では、キチンの土壌病害低減効果に関する複数の先行論文に着目し、キチンの土壌での分解と病害低減の普遍性と仕組みについて研究を行っている。本年度は、土性が異なる畑土壌に添加したキチンの量的変化を調べるため、熱重量計での解析を行うとともに、キチンの分解によって生じる各種の無機態窒素を定量した。また、キチン添加の微生物への影響を調べるため、土壌から DNA を抽出して遺伝情報を増幅して解析した。さらに、土壌でのキチン分解を担う酵素を解明するため、組換え酵素の異種生産・精製し土壌添加実験を行うとともに、および、土壌からの酵素精製を試みた。

3. 植物養液栽培の排液の分析

養液栽培は土壌を用いない栽培 (soilless culture) の総称であり、水耕の他、ヤシ殻やロックウールなどを土壌の代わりに用いる固形培地耕がある。養液栽培では肥料を水に溶かした液状肥料 (培養液) を用いるが、排液 (排養液) はほとんどの場合そのまま廃棄される。排養液を濾過 (除菌) し不足養分を加えることで再利用することも行われているが、養液成分は栽培植物や原水によって組成が異なるため、再利用のためには栽培植物や栽培施設ごとに組成を分析する必要がある。本年度は、袋井市内の数か所の養液栽培施設に由来する排養液の元素分析を行った (図)。使用前後で濃度がほとんど変わらない元素と高くなる傾向がある元素、また、濃度が低くなる傾向がある元素があることがわかった。一方、希釈平板法によって、排養液中の細菌数を計測した。

4. 謝辞

本研究は6名の卒業研究生 (岩崎由夏里、上島知貴、澤井大哉、鈴木満理奈、中川雄悟、本間大智) とともに行った。ICP 発光分光分析装置を用いた元素分析では、先端機器分析センターの早川一生・脇川祐介の両氏の助けなしには、これほど効率的に分析することはできなかった。この場を借りて御礼申し上げる。「土壌でのキチン質分解についての研究」の一部は袋井市助成金と科研費基盤研究 (C) の助成を受けて実施した。「植物養液栽培の排液の分析」はアグリニクス研究会の事業として行った。

5. 利用機器

熱重量計（土壤中のキチン質の定量）、マイクロプレートリーダー（無機態窒素の定量、酵素活性測定、タンパク質の定量）、紫外分光光度計（DNA の濃度測定）、超音波破碎装置（細菌細胞の破碎）、タンパク質精製装置（組換えタンパク質や天然タンパク質の精製）、ICP 発光分光分析装置（養液の元素分析）

6. 平成28年度研究業績

（原著論文）

- (1) M. Mochizuki, N. Hayakawa, F. Minowa, A. Saito, K. Ishioka, F. Udda, K. Okubo, H. Tazaki (2016)
 “The concentration of iodine in horse serum and its relationship with thyroxin concentration by geological difference.” *Environmental Monitoring and Assessment*. 188: DOI10.1007/s10661-016-5221-7.

（学会発表）

- (1) 樽松愛理、齋藤明広. ”土壤中のキチン分解酵素活性と微生物に対する *N*-アセチルグルコサミンと *N,N'*-ジアセチルキトビオースの影響” 日本土壤微生物学会
 (2) 大塚恵巳、三澤義知、樋口昌宏、齋藤明広. ”畑土壌での低分子量キチンの分解特性と微生物群集構造への影響” 日本キチン・キトサン学会
 (3) 大塚恵巳、三澤義知、樋口昌宏、齋藤明広. ”キチンと低分子量キチンの畑土壌での分解特性と微生物群集構造への影響の比較解析” 日本土壤肥料学会

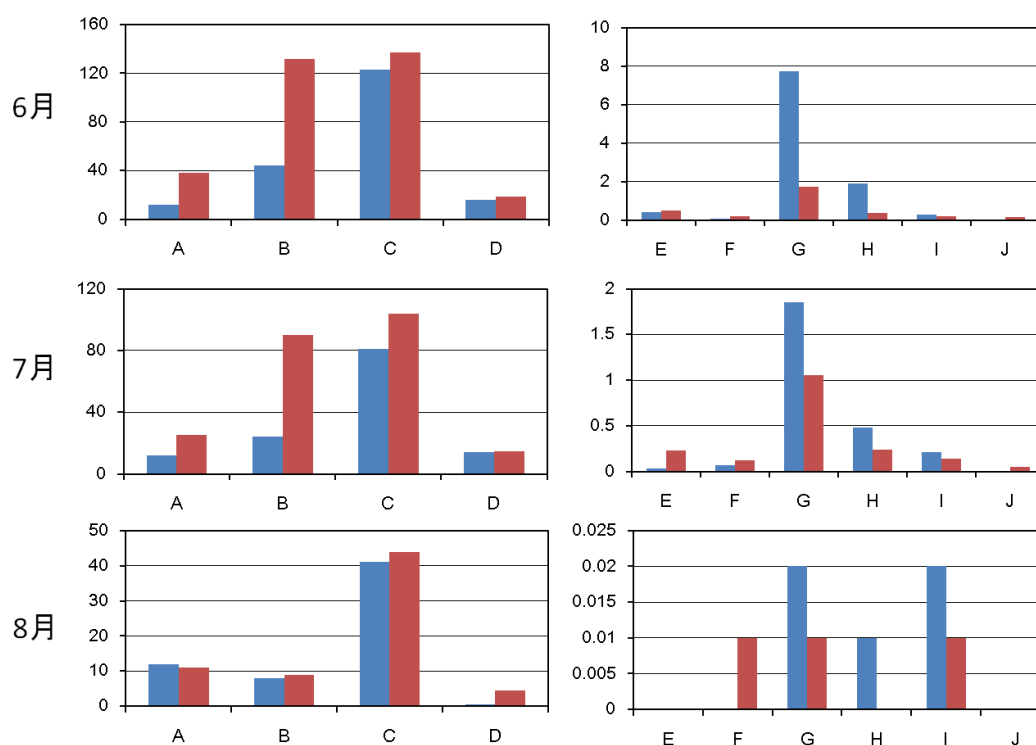


図. 養液栽培の給水（青）と排水（赤）の元素濃度の比較.

同一栽培施設で 6~8 月の給水と排水の元素濃度を測定した. A~J のアルファベットは元素名を示すものではなく単なる記号. 縦軸の数値は各元素の濃度で単位は ppm.

「酸素吸収ラジカル法を用いた県内農産物の親水性抗酸化能の調査」

豊泉 友康 静岡県農林技術研究所 品質・商品開発科 主任研究員
 大場 聖司 静岡県農林技術研究所 品質・商品開発科 上席研究員
 神谷 径明 静岡県農林技術研究所 品質・商品開発科 科長

1. 概要

静岡県では、平成28年度から県のプロジェクト研究（新成長戦略研究：健康長寿静岡の新たな機能性食品産業の創出）の中で、県内農林畜水産物を用いた新たな機能性関連食品の開発の支援研究を実施している。

本プロジェクトでは、農林畜水産物の詳細な機能性が掲載された静岡県独自の“機能性データベース（以下、DB）”の構築を目指しており、ここでは、農産物に関する抗酸化能をDBに掲載するために、農研機構においてその評価法としての精度および再現性が確認された酸素吸収ラジカル法（以下ORAC法）を用いて、5種農産物の親水性の抗酸化能を調査した。

2. 方法

試料は、以下の5点である（図1）。在来トウモロコシ（①）および在来トウガラシ（②）は、“つぶ食いしもと”（浜松市天竜区水窪町）において自然乾燥されたものを（平成28年11月15日分与）、ミキサーで粉砕した後、酢酸酸性含水メタノールで抽出し、その抽出液を供した。タチバナは、戸田森林組合の協力のもと、沼津市戸田の山中に自生する果実（③）および戸田饗の里公園で栽培される果実（④）を採取（平成28年11月17日）、コケモモ（⑤）は、富士箱根伊豆国定公園の特別地域（特別保護地区）に自生するコケモモについて県知事の許可を受け、果実を採取し（平成28年9月27日）、搾汁した後に供した。



図1 試験で供した試料の外観

抽出液および搾汁中の親水性抗酸化能は、ORAC法で評価した。すなわち、抽出液または搾汁液、および蛍光物質であるフルオレセインを96 wellプレートで混合後に、ペルオキシラジカルの発生剤であるAAPHを添加し、そのラジカルにより分解し低下する蛍光強度を、マイクロプレートリーダーを用いて90分間2分間隔で測定する。測定後は、蛍光強度の減少曲線下面積を算出し、試料存在下から非存在下の面積を差引き、標準物質となるトロロックスの面積と相対比較し、トロロックス当量で抗酸化能(H-ORAC値)を示した。

3. 結果

乾燥品の抗酸化能は、在来トウガラシ>在来トウモロコシであり、生鮮品の果汁の抗酸化能はコケモモ>自生タチバナ>栽培タチバナであった。また、在来トウガラシ、自生タチバナおよびコケモモの抗酸化能は、市販の茶飲料と比較して高かった(図2)。

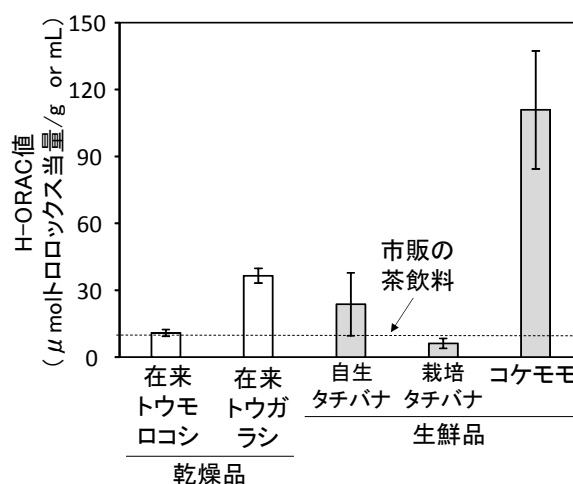


図2 5種農産物のH-ORAC値

在来トウモロコシおよび在来トウガラシの区は、5反復の平均値±標準偏差を表し、
自生タチバナ、栽培タチバナおよびコケモモの区は、3反復の平均値±標準偏差を表す。

4. 謝辞

本機器を使用するにあたり、ご助言等してくださいました静岡理科大学 物質生命科学科 齋藤明広准教授には深く感謝いたします。

5. 利用機器

マイクロプレートリーダー

6. 平成28年度研究業績

(県の単年度試験成績)

- (1) 豊泉友康、大場聖司、神谷径明. “遺伝資源リスト内の農産物の加工素材および生鮮品の親水性の抗酸化能評価” 静岡県農林技術研究所試験研究成果の概要集 農業一般編・伊豆農業編 (2017)
- (2) 豊泉友康、神谷径明、浜部直哉、大場聖司. “富士山に自生するコケモモの親水性の抗酸化能評価” 静岡県農林技術研究所試験研究成果の概要集 農業一般編・伊豆農業編 (2017)

2. 修士論文研究報告

修士論文研究リスト

平成27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. 「顕微メスバウア分光装置を用いた鉄鋼材料の観察」 | 材料科学専攻
指導教員 | 藤田 浩享
吉田 豊 |
| 2. 「多結晶シリコン中の鉄不純物の挙動」 | 材料科学専攻
指導教員 | 渡辺 富夫
吉田 豊 |
| 3. 「人工乾燥が木材に与える影響」 | 材料科学専攻
指導教員 | 鈴木 達也
志村 史夫 |
| 4. 「次亜塩素酸ナトリウムを用いる求電的ハロゲン化反応」 | 材料科学専攻
指導教員 | 秋山 智美
桐原 正之 |
| 5. 「含フッ素シクロプロパン化合物の合成・反応の研究とその応用」 | 材料科学専攻
指導教員 | 村松 由香利
桐原 正之 |
| 6. 「ドライフルーツ由来の耐糖性 <i>Bacillus</i> 属細菌に関する研究」 | 材料科学専攻
指導教員 | 横山 将史
宮地 竜郎 |

顕微メスバウア分光装置を用いた鉄鋼材料の組織観察

Observations of Iron and Steel Microstructures by Mössbauer Spectroscopic Microscope

藤田 浩享

Hirotaka FUJITA

1. はじめに

自動車用の鋼板は軟らかく、且つ強度が高いものが求められる。この相反する特性は、鋼中の炭素量の制御と生成相（オーステナイト相、マルテンサイト相、セメンタイト相等）の組織制御によって行われる。近年、特に、低炭素領域の鉄鋼材料が注目されており、メスバウア分光による研究も報告されている¹⁾。しかしながら、鉄中の炭素の拡散は非常に速く、室温でも1時間も10nmも移動してしまう。このため材料中の炭素分布や拡散を観測による攪乱を系に与えずに“見る”ことは容易ではない。本研究では、まず、高温焼入れした鉄鋼材料の焼鈍温度を変化させ、透過メスバウア・スペクトルを室温で測定した。次に、各スペクトルの差分を解析して、異なるスペクトル成分変化から出現相を詳細に解析した。さらに、数ミクロンの識別能を有する「メスバウア顕微鏡 (MSM)」を用いて、スペクトル成分毎にマッピング測定を行い、微細組織を観察した。これにより、マルテンサイト相や残留オーステナイト相及びセメンタイト相、さらに相境界近傍の炭素の状態や拡散挙動を原子スケールで解明することを目指した。

2. 実験

新日鐵住金(株)から提供された、中炭素鋼 MC10(組成: Fe-2.7C-1.0Mn at%)を5枚測定に使用した。試料は焼き入れままと、100, 200, 400, 700°Cで20分間焼き戻し後、空冷したものを用いた。この熱処理は図1に示す。この5種類の試料を室温、大気下でメスバウアスペクトル測定を行った。最後に、顕微メスバウア分光装置を用いて各成分のマッピング測定を行った。このときの測定使用したγ線レンズの集光スポットサイズは100μmであった。

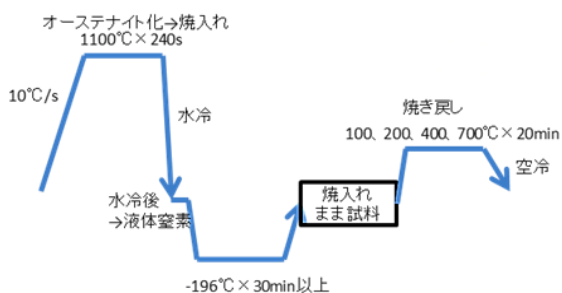


図1 試料の熱処理条件

3. 結果・考察

図2に焼鈍温度毎のメスバウアスペクトルを示す。(a)は強磁性の6本の吸収ピーク(緑)で、内部磁場が33Tであることからフェライトからのピークだとわかる。また、(b)は中央に常磁性の吸収ピーク(赤)は、残留オーステナイトのピークである。さらに200°C以下の焼き戻しサンプルでは、6本の吸収ピーク(c), (d), (e)という成分も存在する。(c)の強度は焼き戻しを行っても大きな変化がなかった。さらに、Mn濃度から予想される成分比がスペクトル成分の面積比と一致したため、この成分はMnの影響を受けた鉄成分だと考えられる。(d)は内部磁場26.5Tであり、400°C, 700°C焼き戻しで成分が消えてしまったことから、0サイトに存在する第1近接の炭素の影響を受けた鉄成分²⁾であることが考えられる。(e)は内部磁場34Tで、同様に400°C, 700°Cの焼き戻しのときには消えていることから、0サイトに存在する第2近接の炭素の影響を受けた鉄の成分²⁾だと考えられる。400°C, 700°Cの焼き戻しの後には20Tの成分が出現する。これはセメンタイト(Fe₃C)²⁾と考えられる。成分(g)も(f)と同様に、400°C, 700°Cの焼き戻しによって現れた成分であるため、炭化物であると思われるが、その正体は明らかではない。

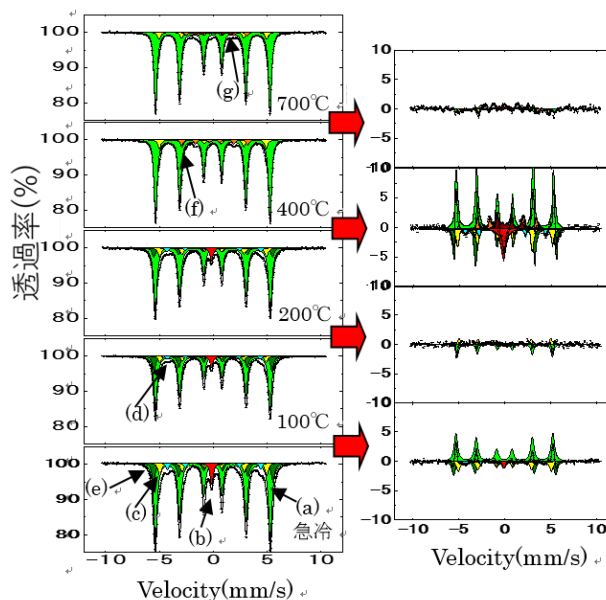


図2 熱処理温度毎のメスバウアスペクトル(左)

図3 差分スペクトル(右)

次にこれらの成分がどのように変化するかをそれぞれの焼鈍後のスペクトルから差分を取ることによって、より詳しく検討した。差分スペクトルを図3に示す。100°C焼き戻しの差分では、主にオーステナイトとOサイト炭素の第2近接、さらにMnの成分が減少し、フェライト成分が現れている。これはオーステナイトが準安定であり、焼き戻しを行うことで安定なフェライトに変化するためである。また、Oサイトの炭素は、焼入れによって過飽和に固溶している状態である。これが100°Cの焼き戻しによって、炭素が熱拡散し、炭素同士が会うことで炭化物クラスターが出現する。そして、それによってOサイトの炭素が減少するためだと考えられる。

次に200°C焼き戻しは、差分の値が非常に小さく、この熱処理過程では成分の大きい変化はないことが判った。

400°Cの焼き戻し後は、他の差分とは異なり、成分が大きく変化していることが確認できる。オーステナイトとOサイト炭素の第1近接、第2近接、さらにMnの成分が減少し、フェライトとセメンタイト並びに炭化物の成分が現れている。これはOサイトの炭素がフェライトから排出され、集まり、セメンタイトやその他の析出物に変化していることを示している。それに加えて、残留オーステナイトがより安定なフェライトに変化していることも確認できた。

700°Cの焼き戻しは、差分の値が非常に小さいことから、この熱処理では成分の大きい変化はなく、セメンタイト成長が起こっていることがわかった。この結果が低炭素鋼でも同様に現れるかが炭素の動きを探るうえで重要になると考えられる。

最後に、鉄の各成分に合わせて、顕微メスバウアマッピング測定した。図4はMC10の急冷(上)と700°C焼き戻し(下)の試料の透過 γ 線マッピング像である。ここでは、全データの平均値よりもカウントの高い箇所を濃く色付けしている。さらに、色はスペクトルの各成分の配色と同じにした。急冷試料のマッピング像は、フェライトが分布していない箇所にもオーステナイトが分布しており、Oサイト炭素の第一近接の影響を受けた鉄成分と第二近接の影響を受けた鉄成分も異なる位置に分布していることが見て取れる。これは、Oサイト炭素の第1近接、第2近接スペクトル成分の解釈に問題がある可能性を示唆している。次に、700°C焼き戻しの試料はフェライトが分布していない箇所にもセメンタイトの成分が分布しているように見える。マッピング測定でのセメンタイトは20~30 μm 程度の大きさであった。しかし、実際のセメンタイトの大きさは1 μm 以下である。このように大きく見えてしまった原因として、 γ 線集光レンズのスポットが100 μm であるため、空間分解能が足りず、正確な分布が得られていないためだと考えられる。

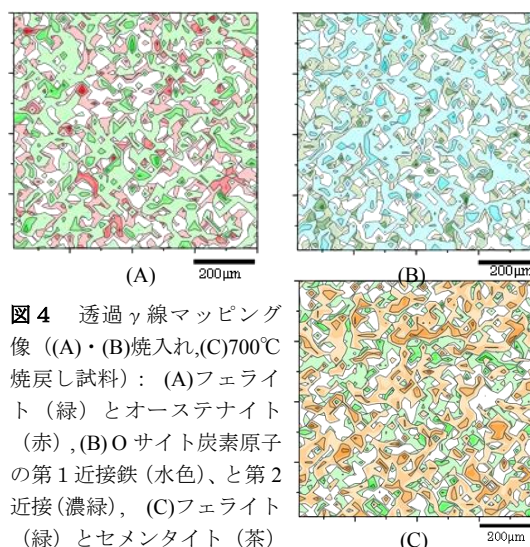


図4 透過 γ 線マッピング像 ((A)・(B)焼入れ,(C)700°C焼き戻し試料) : (A)フェライト(緑)とオーステナイト(赤), (B)Oサイト炭素原子の第1近接鉄(水色),と第2近接(濃緑), (C)フェライト(緑)とセメンタイト(茶)

4. まとめ

メスバウアスペクトルから鉄プローブの周りの局所環境が異なる7種類のサイトを示す成分が確認できた。また、熱処理温度毎の差分スペクトルから炭素の挙動を考察することができた。このことから、炭素濃度の異なる試料で複数枚測ることで、炭素の挙動を詳細に探ることが可能となるだろう。さらにメスバウアマッピングでは、現在のレンズの分解能が100 μm と大きく、結晶粒中のフェライトとオーステナイトを区別することは困難である。しかし、スポットサイズの大きなレンズを用いても成分ごとの独特な重なり合いが現れたようなコントラストが見えつつある。このことから、集光サイズの小さいレンズが得られれば、より詳細にそれぞれの成分の分布が得られると期待される。

謝辞

多岐にわたり暖かいご指導下さいました指導教員である本大学 理工学部物質生命科学科 吉田豊教授並びに客員教授 久保紘氏に深く感謝します。実験装置開発のご指導していただきました、静岡理工科大学・機器センター・早川一先生、工作センター・行平憲一氏に心からお礼申し上げます。試料を提供して下さった、新日鐵住金(株)丸山直紀氏並びに大阪大学大学院工学研究科(新日鐵住金共研講座) 杉山昌章特任教授に深く感謝いたします。

文献

- 1) D.T. Pierce, D.R. Coughlin, D.L. Williamson, K.D. Clarke, A.J. Clarke, J.G. Speer and E. De Moor, *Acta Materialia*, **90**(2015) 417-430.
- 2) メスバウア分光入門 - その原理と応用 藤田英一編著.

多結晶シリコン中の鉄不純物の挙動

Behavior of iron impurities in multi crystal silicon

渡辺 富夫

Tomio WATANABE

1. はじめに

多結晶シリコン太陽電池には、製造過程において鉄不純物が混入し、発電効率低下の大きな要因となっている^{1, 2)}。格子間鉄不純物はシリコンバンドギャップ中に深い準位を形成し、キャリア捕捉中心となることが知られている²⁾。多結晶シリコン中の格子欠陥と鉄不純物の相関については、これまでに様々な研究がなされてきた。鉄で故意汚染した多結晶シリコンでは、粒界近傍のEBIC（電子線誘起電流法）³⁾ やPL（フォトルミネッセンス）⁴⁾ の観察から、小傾角粒界は電氣的に活性で、鉄で修飾されているのではないかと考えられている。また、過飽和固溶体では無秩序に析出粒子が生成し溶質が除去されるが、格子欠陥が存在し弾性応力場が生じる場合は原子の拡散に影響を及ぼす。しかしながら、直接、鉄不純物を粒界や転位近傍で捉えた実験はこれまでに報告されていない。

本研究の目的は、⁵⁷Feで故意汚染した多結晶シリコン中の鉄不純物の挙動を顕微メスバウア分光法により明らかにすることである。結晶粒界の影響を受けて拡散する鉄原子が成分ごとに違った拡散挙動を示すことを予想し、多結晶シリコン中の粒界近傍の結晶歪場の影響を受けて分布する鉄不純物を、⁵⁷Fe原子の電荷状態や格子位置を区別して直接マッピング観察した。

更に、⁵⁷Fe真空蒸着および熱処理後、シリコンウェーハ表面の酸化被膜の影響を最小限に抑えるため顕微メスバウア分光装置の改造を行った。

2. 装置開発

多結晶シリコン試料を⁵⁷Fe蒸着から熱処理、顕微測定を一貫して真空条件下で行うための装置改造を行った。図1に改造した装置の概略図を示す。計画した実験手順は以下の通りである：(1)試料を導入室へ設置し、蒸着台まで搬送。(2)試料に⁵⁷Feを真空蒸着後、測定室まで搬送し測定。(3)再び蒸着室へ搬送し赤外線導入加熱装置で熱処理、測定室で測定。

測定は図1の手前方向から奥行方向へ γ 線を照射し、測定台の手前と後方に設置した検出器によって、それぞれ電子と透過 γ 線を検出する。装置の改造はXYステージの交換、赤外線導入加熱装置とロードロック(搬送機構・導入室)の取り付け、測定台、蒸着台、試料ホルダの設計と作製

を行い、XYステージ交換に伴ってマッピングプログラムを調整した。

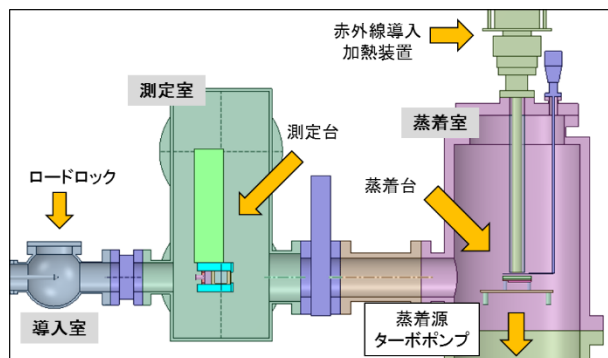


図1 装置改造の概略図

5. 実験

1×30×30mmのp型多結晶シリコン(Bドーパ $10^{16}/\text{cm}^3$)を800 μm 厚まで研磨し、ラマンマッピングとPLマッピングを行った。再び500 μm 厚まで試料を研磨し、アセトン、メタノールで超音波洗浄した後、5%のHF溶液で表面酸化膜を除去した。改良装置に試料を設置し、⁵⁷Feを2nm蒸着後、200 $^{\circ}\text{C}$ で1h熱処理を行った。 Fe_2^0 , Fe_1^0 , Fe_2^{2+} 成分のアイソマーシフトにそれぞれ共鳴条件を合わせ、100 μm のスポットサイズを持つ γ 線集光レンズを用いて、ラマンマッピング領域を含む4×4mmの範囲でメスバウア・マッピングを行った。ヒーター断線の為、試料を改良装置から取り出しシリコン坩堝を用いて800 $^{\circ}\text{C}$ で1時間の熱処理を行った。その後、再び各成分に共鳴条件を合わせてメスバウア・マッピングを行った。

6. 結果・考察

試料から得られたラマンマッピング像を図2(a)、PLマッピング像を図2(b)に示す。図2(a)では方位ごとに色付けされた結晶粒が確認でき、図2(b)でPL強度が低下し青く色づけされた結晶粒界と転位の分布を観察した。また、結晶粒内部でもPL強度に分布が見られ、図2(a)で青、緑で示した結晶粒に比べ、赤で示した結晶粒でPL強度の低下が見られた。PLマッピングで得られた欠陥分布とメスバウア・マッピングの結果を比較する。

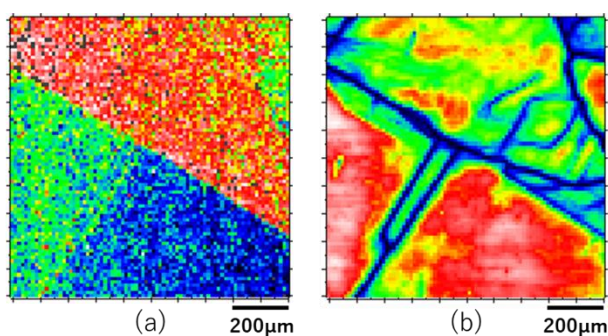


図2 (a)ラマンマッピング像(b)PLマッピング

4×4mm²のメスバウア・マッピング領域の内、PLマッピングと同一領域で得られた Fe²⁺成分のメスバウア・マッピング像を図3に示す。図3(a)は200℃、(b)は800℃で1時間熱処理後の Fe²⁺成分のメスバウア・マッピング像を等高線表示した図であり、色の濃い領域は鉄濃度が高いことを示している。更に、図2(b)で得られた結晶粒界と転位の分布を白い点線で示した。報告されている格子間拡散する鉄原子の拡散係数 D は

$$D[\text{cm}^2/\text{s}] = 1.3 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-0.68}{kT}\right)$$

の式で与えられ、拡散距離 \sqrt{Dt} は200℃×1時間でおおよそ5μm、800℃×1時間で550μmである。200℃1時間の熱処理では1×1mm²の測定範囲に比べ拡散距離が短く、結晶粒界や転位などの近傍の歪み分布の影響がなければほぼ均一に分布しているはずである。しかしながら、図3(a)のマッピング結果は Fe²⁺が偏在していることを示唆している。結晶粒内部でも鉄の偏在がみられ、図2(b)で赤く示された領域よりも PL 強度の低い緑色で示された領域により多く偏在している事が確認できる。図3(b)では図3(a)と異なる分布を持って偏在する Fe²⁺を観察した。測定視野に対して十分な拡散距離の熱処理を行ったが、結晶粒界と転位に対応する分布は得られなかった。

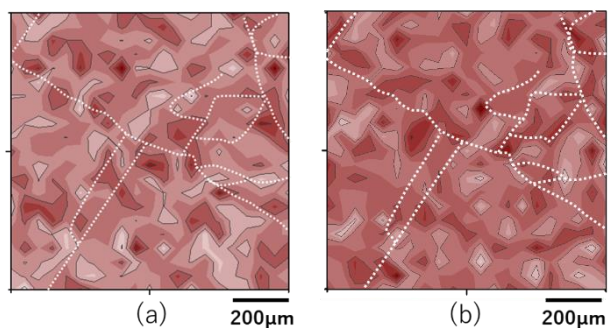


図3 (a)200℃(b)800℃で1時間熱処理後の Fe²⁺成分のメスバウア・マッピング

より詳細に200℃と800℃の熱処理後の Fe²⁺の分布の変化を検討するために、それぞれの測定結果を平均値が100となるよう規格化し、平均値以上の値で色付けて図4に示す。図4(a)は200℃(b)は800℃で1時間熱処理後の Fe²⁺成分のメスバウアマッピング像であり、図2,3の領域を黒枠で示した。また、図2(b)で緑と赤で示す PL 強度が大き

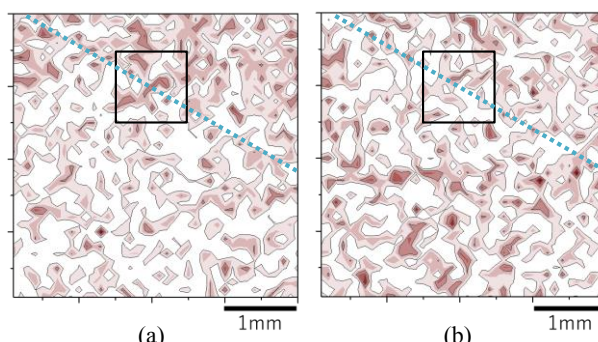


図4 (a)200℃(b)800℃で熱処理後の規格化した Fe²⁺成分でのメスバウア・マッピング

く異なる結晶粒の間に存在する結晶粒界を青点線で示した。図4(a)では点線で示した結晶粒界より右上の領域で Fe²⁺が集中して偏在している。一方、800℃で1時間の熱処理を行った後の図4(b)では点線で示した結晶粒界より左下の領域で Fe²⁺の集中した偏析が観察された。拡散距離550μmを考慮すると、この結果は報告より早く Fe²⁺が拡散する事を示唆している。

結晶欠陥と Fe_s⁰, Fe_i⁰ 成分の分布の対応についてと、800℃熱処理による成分ごとの拡散挙動についても同様に検討した。

謝辞

多岐にわたり暖かいご指導下さいました本学 理工学部物質生命科学科 吉田豊 教授に心からお礼申し上げます。貴重な示唆をいただきました本学 客員教授 久保 紘氏に深くお礼申し上げます。機器開発にあたり様々なご指導いただきました、本学 先端機器分析センター 早川一先生氏、工作センター 行平憲一 氏、河野厚志氏に深く感謝します。試料を提供くださった名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻 宇佐美徳隆 教授、高橋勲 助教に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 小長井誠, 半導体物性, 培風館(1992) 159
- 2) 志村史夫, 半導体シリコン結晶工学, 丸善, (1993) 348
- 3) J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, D. Yang, S. Ito, F. Yin, Scripta Materialia 52 (2005)
- 4) M. Tajima, Y. Iwata, F. Okayama, H. Toyoka, H. Onodera, T. Sekiguchi, J. Appl. Phys., 111 (2012) 113523
- 5) "Defects and Impurities in Silicon Materials: An introduction to atomic-level silicon defect engineering", Eds. Y. Yoshida & G. Langouche, Springer (2015), in Chap. 8 "Nuclear methods to study defects and impurities in Si materials"

人工乾燥が木材に与える影響

The effect of artificial drying on lumber

鈴木 達也

Tatsuya SUZUKI

1. はじめに

木材の乾燥には、木材を自然の風でゆっくりと含水率を下げていく天然乾燥と、乾燥機に木材を投入し加熱することで強制的に含水率を下げる人工乾燥がある。現在の木材乾燥は短時間で乾燥を行える人工乾燥が主流であるが、人工乾燥材に比べて天然乾燥材の方が色・艶・香りが良く品質が良いとされている。人工乾燥材の品質の低下の要因の1つとして、人工乾燥時の乾燥温度が考えられる。

本研究では乾燥温度 40℃、80～180℃(10℃刻み)の条件で 10cm³のスギ・葉枯らし材(天竜 T.S.ドライシステム協同組合提供)を電気炉および恒温恒湿器(光産業創成大学院大学)を用いて人工乾燥を行い、人工乾燥が木材に与える影響を調査した。

2. 実験

① 木材の人工乾燥

木材乾燥は文献¹⁾の乾燥温度スケジュールを参考に、電気炉を用いて温度 80～180℃(10℃刻み)に温度を設定し、115時間の乾燥を行った。また、恒温恒湿器で温度 40℃に設定し、116時間の乾燥を行った。

評価として乾燥前後の含水率・重量変化を測定した。

② 割れ評価

木材の木口面をスキャナーで取込み画像化し、画像処理ソフトウェア(ImageJ)を用いて割れを抽出した。抽出した割れから割れの総面積と木口面あたりの割れの割合を求めた。

③ 吸湿量測定

天然乾燥材及び40℃、80～170℃乾燥材から試験片をそれぞれ2片ずつ取り出した。器内湿度RH90%にしたデシケータ中に試料片を入れ、室温で30日間保存した。保存前後の重量及び全乾燥重量から全乾燥含水率を求めた。

④ 強度測定

天然乾燥材及び80、90、120、130、160、170℃乾燥材から試験片をそれぞれ3片ずつ取り出し、曲げ試験及びせん断試験を行った。それぞれの試験から試験力(N)とストローク(mm)を測定し、これらの値から曲げ強度及びせん断強度を求めた。

3. 結果・考察

① 木材の人工乾燥

人工乾燥温度が高いほど材色が暗色化し、より収縮した(図1)。暗色化はフェノール成分の酸化や水分の揮発による着色成分の集積と考えられ、収縮は木材細胞の結合水が揮発する期間が長くなったためであると考えられる。

木材は含水分布がそれぞれ異なるため人工乾燥前の含水率・重量にばらつきがある。乾燥後の含水率はほぼ均一となった(図2)。乾燥後の重量は、180℃乾燥材以外はほぼ均一となった(図3)。180℃乾燥材は一部が炭化と見られる状態となっており、加熱により水分と共に木材成分も揮発したと考えられる。

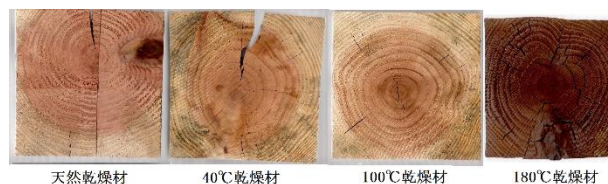


図1 天然乾燥材と人工乾燥材の木口面

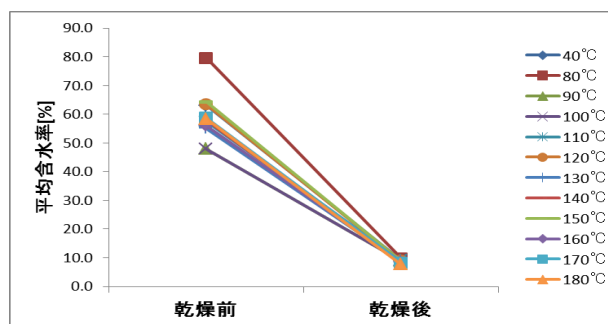


図2 人工乾燥前後の柎目の平均含水率

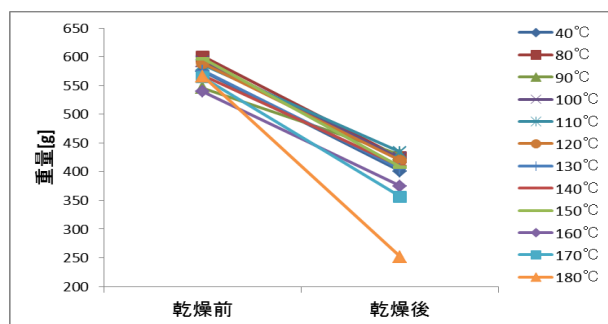


図3 人工乾燥前後の木材重量

① 割れ評価

全ての乾燥温度で割れが生じた。乾燥温度が高くなるほど表面及び内部の割れの数が増加した。40℃、80℃は柎目に大きな割れが生じ、細かな割れは少なかった。表面割れ

は乾燥温度が高くなるほど数が増加するが、割れはあまり拡大していない。内部割れは乾燥温度が高くなるほど拡大・増加し、表面割れよりも割れの面積は大きくなった。

180℃乾燥では内部割れが非常に大きくなり、木口面積の1割が割れとなった。

低温乾燥は木材表層がゆっくり乾燥するため表層の収縮にばらつきが生じ、最も弱い部分が割れたと考えられる。高温乾燥は表層と内層の乾燥時期に差が短いため表面割れが生じにくい、乾燥により内層の細胞が落ち込むため収縮が大きくなり、内部割れが生じたと考えられる。

② 吸湿量測定

乾燥温度が高くなるほど吸湿性が低下した(図4)。天然乾燥材は吸湿性が最も高く、30日目の全乾燥含水率も人工乾燥木材よりも高くなった。

吸湿量の低下は加熱乾燥による木材のセルロースが結晶化し、分子間の水分を保持できる空間がなくなるからであるとされる。

木材は水分を吸着・放出すると膨潤・収縮する。その為、人工乾燥の吸湿性の低下は木材の寸法安定性の向上と考えることができる。

③ 強度測定

乾燥温度が高くなるほど曲げ強度、せん断強度は低下する傾向が見られた(図5、6)。80~130℃乾燥材の平均曲げ強度は同程度であったが、160℃、170℃乾燥材は曲げ強度は極端に低下した。80℃乾燥材は天然乾燥材よりもせん断強度が向上し、乾燥温度80℃以降は乾燥温度が高くなるほどせん断強度が低下する傾向が見られた。

160℃、170℃乾燥材は年輪と放射組織(年輪間の組織)の境で破断することが多く、乾燥温度が高い試験片は年輪間隔が狭いとせん断強度が低下する傾向が見られた。天然乾燥材、80~130℃乾燥材は放射組織が破断することが多く、乾燥による割れや細胞の落ち込み、組織の座屈などが原因となっていると考えられる。

80℃乾燥材のせん断強度が高くなったのは、セルロースの結晶化と含水率の低下により放射組織の細胞構造が強固になったためと考えられる。

4. 結論

人工乾燥材は乾燥温度が高くなるほど材色の悪化、収縮、割れ、強度の低下など、木材の品質の低下が見られた。しかし、寸法安定性の向上やせん断強度の向上など長所とみることができる部分がある。天然乾燥材は人工乾燥材と比較して強度が高く、吸湿性が高いという長所が見られた。

木材の用途は多岐にわたり、人工乾燥材、天然乾燥材の長所を生かせる場所に利用すべきである。天然乾燥材は壁材や押入れなど吸湿が期待される場所に利用し、人

工乾燥材は箆笥などの家具や柱材など寸法安定性が求められる場所に利用するのが望ましいと考える。

謝辞

木材の提供及び助言をして下さいました榊原商店 榊原正三様と榊原康久様及び榊原商店、天竜 T.S. ドライシステム協同組合の皆様へ御礼を申し上げます。

共同研究にて御指導、助言を頂きました光産業創成大学院大学の藤田和久教授、酒井浩一様に御礼を申し上げます。

文献

- 1) 栗崎宏、塚本英子、水本克夫：高温乾燥したスギ心材のオオウズラタケに対する耐朽性、木材保存 27-2 (2001)
- 2) 今村博之、安江保民、岡本一、横田徳朗、後藤輝男、善本知孝：木材利用の科学、共立出版(1983)
- 3) 寺沢眞：木材乾燥のすべて[改訂増補版]、青海社(2004)

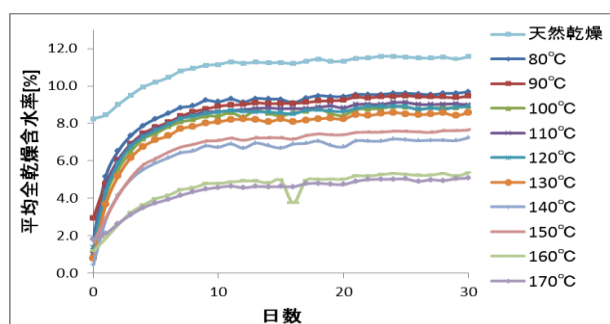


図4 吸湿による各乾燥木材の全乾燥含水率変化

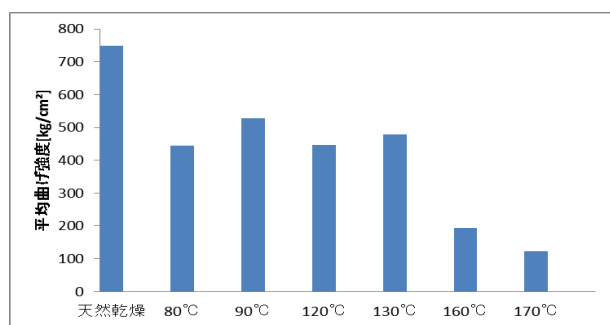


図5 天然乾燥材と人工乾燥材の平均曲げ強度

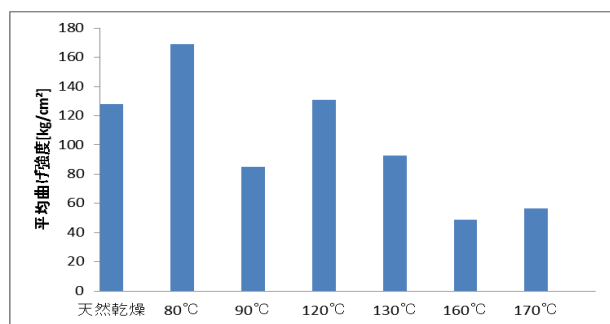


図6 天然乾燥材と人工乾燥材の平均せん断強度

次亜塩素酸ナトリウムを用いる求電子的ハロゲン化反応

Electrophilic Halogenation Using Sodium Hypochlorite

秋山 智美

Tomomi AKIYAMA

1. はじめに

有機化合物のハロゲン置換体は、医薬品や新素材物質合成の中間体として多く見られる構造である。そのため、求電子的ハロゲン化反応は有機合成化学上、重要な反応である。しかし従来のハロゲン化の方法は、有毒・危険性がある、廃棄物が大量に生成、試薬が高価などの問題点が多くあった。一方、筆者の研究室では、次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を用いる酸化反応が多く開発されていた。NaOClは、酸化剤とした場合の廃棄物がNaClであるため環境にやさしい反応ができ、爆発性もなく、安価である。そこで筆者は、NaOClを活用した求電子的ハロゲン化反応の開発に着手した。

2. 求電子的ハロゲン化

NaOClは塩素陽イオン等価体("Cl⁺")であるため求電子的塩素化が起こることが期待できる。しかし、NaOClは低濃度の水溶液としてしか用いることができず、さらに不安定であるせいか、有機化合物の塩素化剤に用いられる例はほとんどなかった。また、Br⁻やI⁻をNaOClによって酸化すれば、臭素陽イオン等価体("Br⁺")やヨウ素陽イオン等価体("I⁺")となると考えられる。"Br⁺"も"I⁺"も、Br₂やI₂よりも求電子反応の活性が高いと予想される。また、NaBrやNaOClは、Br₂よりも取り扱いが容易であるという利点がある。ところが、このようにして"Br⁺"や"I⁺"を生成させ、求電子的臭素化やヨウ素化を行った例はほとんどなかった。

近年NaOCl・5H₂Oの工業的合成法が確立され、NaOCl・5H₂Oは市販されるようになった³⁾。このNaOCl・5H₂Oは、結晶であるため正確に秤量でき、有効塩素濃度が41%と高く、低温保存しても長期間安定という利点がある。

当研究室では、NaOCl・5H₂Oを用いて、求電子的にスルホニルクロライドを生成することを報告している¹⁾。また、NaOCl・5H₂OとNaBrから、次亜臭素酸イオンが生成し、この次亜臭素酸イオンを用いることによって、求電子的にスルホニルブロマイドが合成できることも報告している²⁾。

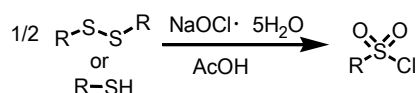


図1 スルホニルクロライドの合成

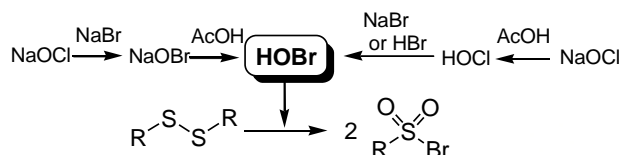


図2 スルホニルブロマイドの合成

今回筆者は、Br⁻やI⁻がNaOClにより酸化されてできたBr⁺やI⁺や、NaOCl由来のCl⁺を用いて、各種有機化合物の臭素化・ヨウ素化・塩素化を行うことにした。

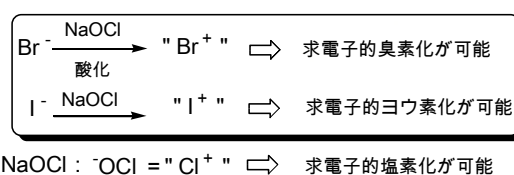


図3 求電子的ハロゲン化

3. 芳香族化合物のハロゲン化反応

室温下AcOH中でNaOCl・5H₂OとNaBrを用いて、各種の芳香族化合物と反応させたところ、芳香環の臭素化に成功した。

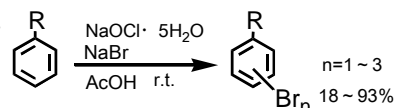


図4 AcOH溶媒中での芳香族化合物の臭素化

AcOH以外の溶媒も検討した結果、室温下1,2-ジクロロエタン-水混合溶媒中、NaBrとH₂SO₄、NaOCl・5H₂Oをよく攪拌したところに、アニソールを加えると芳香環の臭素化が行えることがわかった。

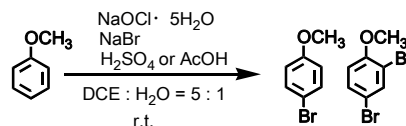


図5 有機溶媒中での芳香族化合物の臭素化

また、トルエンを対して、同様の条件で反応を行ったところ、芳香環の臭素化ではなく、興味深いことに、ベンジル位の臭素化が起こり、ジブロモメチルベンゼンが得られた。

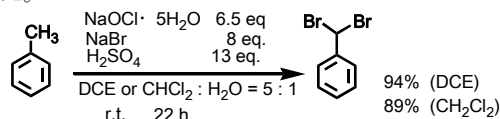


図6 トルエンのベンジル位の臭素化

本反応はBr⁻の酸化によって“Br⁺”ではなく、臭素ラジカル (Br[·]) が生成したために進行したと考えている。

室温下 AcOH 中で NaOCl[·] 5H₂O と NaI を十分に反応させた後、芳香族化合物を加えると、芳香環のヨウ素化が進行することを見出した。

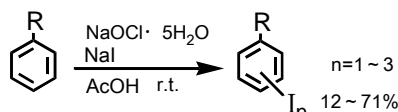


図7 AcOH 溶媒中での芳香族化合物のヨウ素化

臭素化反応と同様に、AcOH 溶媒を用いない方法の検討も行った。有機溶媒—水中で NaOCl[·] 5H₂O と同当量の AcOH を用いたが、臭素化の場合とは異なり、反応は進行しなかった。しかし、H₂SO₄ のような強い酸を用いて反応を行うと、芳香環のヨウ素化が進行することが分かった。

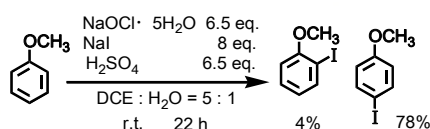


図8 有機溶媒中での芳香族化合物のヨウ素化

また、トルエンを対して、同様の条件で室温下 1,2-ジクロロエタン—水混合溶媒中、H₂SO₄ と NaOCl[·] 5H₂O、NaBr を用いて反応を行ったところ、芳香環のヨウ素化体が得られた。

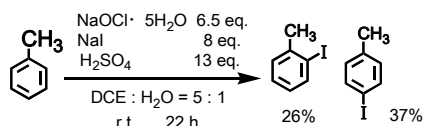


図9 トルエンの芳香環のヨウ素化

AcOH 中で NaOCl[·] 5H₂O だけを芳香族化合物と反応させたところ、芳香環の塩素化が進行した。

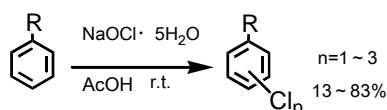


図10 AcOH 溶媒中での芳香族化合物のヨウ素化

臭素化・ヨウ素反応と同様に、有機溶媒—水の混合溶媒中で、NaOCl[·] 5H₂O、H₂SO₄ をそれぞれ同当量用いて反応を行って見た。強酸を用いることで塩素化体を高収率で得られた。

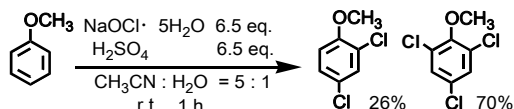


図11 有機溶媒中での芳香族化合物の塩素化

4. アルケンの臭素化反応

アルケンとして、シクロヘキセンとシス-スチルベンをそれぞれ用いた。無溶媒条件で、アルケン類と、KBr、塩酸水溶液をよく攪拌しているところに、NaOCl[·] 5H₂O から調整した 10%NaOCl 水溶液を一滴ずつ滴下した。シクロヘキセンを室温で 22 時間反応させたところ、トランス

のブロモヒドリン体が収率 52% で、トランスのジブロモ体が収率 22% で得られた。シス-スチルベンも同様の条件で 28 時間反応させたところ、こちらはジブロモ体のみを 88% で得ることができた。

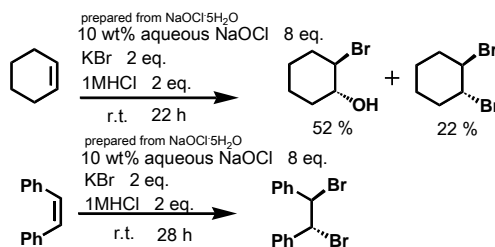


図12 アルケンの臭素化

5. ハロラクトン化反応

含水酢酸エチル中で NaOCl[·] 5H₂O、NaBr、AcOH を加えて十分攪拌してから、酢酸エチルに溶解した 2-メチル 4-ペンテン酸を加え、70 度に加温したところ、シス：トランスの選択性はよくなかったが、ブロモラクトン体が収率 78% で得られた。

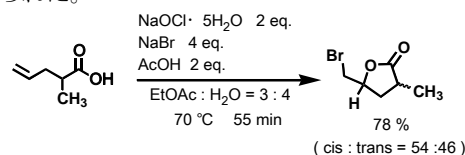


図13 ブロモラクトン化

また NaBr の代わりに NaI を用いて、2-メチル 4-ペンテン酸と反応させたところ、収率よくヨードラクトン体を得られた。そして、NaBr を用いずに本反応をおこなったところ、この場合も、低収率ながらクロロラクトン体が生成した。

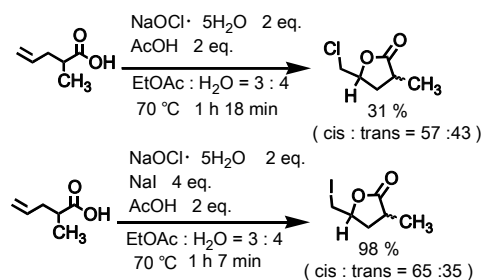


図14 クロロラクトン化・ヨードラクトン化

6. まとめ

NaOCl[·] 5H₂O と “Br⁺” や “I⁺” との反応を用いて、芳香族化合物の臭素化、ヨウ素化、塩素化、アルケンの臭素化、ブロモラクトン化、クロラクトン化、ヨードラクトン化に成功した。

文献

- 1) M. Kirihaara et al., *Cheme. Lett.* **2015**, *44*, 185.
- 2) 木下由香里 静岡理科大学大学院 材料科学専攻 2015 年度 修士論文
- 3) 浅輪智丈ら、次亜塩素酸ソーダ 5 水和物の製造法 特許 4211130 (2008)

含フッ素シクロプロパン化合物の合成・反応の研究とその応用

Synthesis and Reaction of Fluorinated Cyclopropanes and Their Applications

村松 由香利

Yukari MURAMATSU

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、生理活性が増強することが多いことが知られている。一方、シクロプロパン骨格を有する化合物は、大きな歪みを持つ形状から生物活性を持つものが多くあり、医薬品などに含まれている。そのため、これら二つを有するフルオロシクロプロパン骨格は非常に興味深く、有用であるといえる。

2. 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

2-1 ジフルオロトラニルシプロミン誘導体の合成

トラニルシプロミン(1)はMAO阻害薬の一種で抗うつ薬として用いられている。薬理活性物質にフッ素原子を導入することで、薬理活性が向上することが多いことから、当研究室では、トラニルシプロミンにフッ素を導入したジフルオロトラニルシプロミン(2)の合成方法が開発され、その塩酸塩の合成を達成している¹⁾。

そこで、ジフルオロトラニルシプロミンの炭素鎖を1つ増やしたジフルオロトラニルシプロミン誘導体である trans-(2,2-difluoro-3-phenylcyclopropyl)methylamine (6)でも生物活性が見られるのではないかと考え、この研究を開始した。その結果、ジフルオロトラニルシプロミン誘導体の合成ルートの開発に成功した。

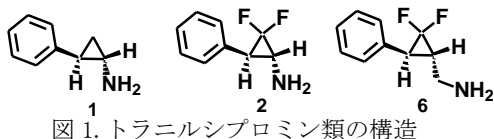


図1. トラニルシプロミン類の構造

ジフルオロシクロプロピルメタノール(3)を、メシルクロライドと反応させることでメシラート(4)を合成し、次にこれをアジ化ナトリウムと反応させ、アジド体(5)を得た。そしてこのアジド体に対して接触水素化を行うことで、目的の化合物である trans-(2,2-difluoro-3-phenylcyclopropyl)methylamine (6)のラセミ体を得ることに成功した。しかし、この化合物は非常に不安定であったため、合成後ただちにアセチル化を行った。得られたアセ

チル体(7)を安定な化合物として単離することに成功した。

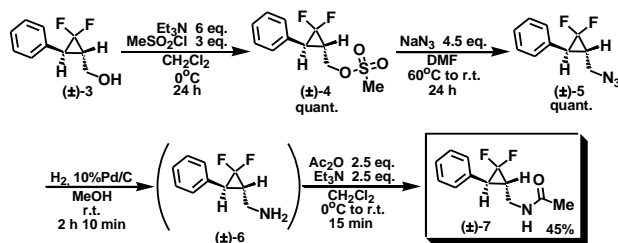


図2. 合成ルート

また、出発物質(3)に光学活性体を用いて同様の反応を行い、メシラート体(4)、アジド体(5)、アセチル体(7)の両エナンチオマーを合成することに成功した。

得られた各種化合物のマウスの脳に対する薬理活性を調べることも計画した。この場合は、調べたい化合物の濃度が分かっている水溶液を調製する必要があるため、合成したメシラート体(4)、アジド体(5)、アセチル体(7)の水に対する溶解性と安定性を調べた。その結果、メシラート体は不溶だったが、アジド体とアセチル体は溶解した。安定性は、アジド体は8日で分解を確認したが、アセチル体は7週間以上安定であることがわかった。

表1 水に対する溶解度と安定性

	水に対する溶解度	水に対する安定性
	不溶	—
	0.016 [mol/L-H ₂ O]	8日で分解
	0.12×10 ⁻² [mol/L-H ₂ O]	7週間以上安定

2-2 ジフルオロミルナシプランの合成

また、同じく抗うつ薬であるミルナシプランにフッ素を導入したジフルオロミルナシプランを合成するために、3-フェニル-2(5H)-フランオン(8)²⁾のジフルオロシクロプロパン化を行った。8を加熱還元流下、ジフルオロカルベンに

よるカルベン反応を行うことで、重要合成中間体(9)の合成に成功した。

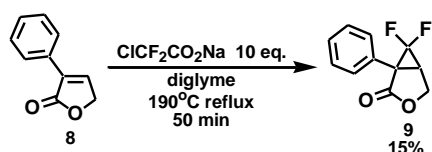


図3. ジフルオロミルナシプラン重要合成中間体の合成

3. シクロプロピルメタノール類の環開裂フッ素化反応

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、含フッ素化合物を合成するためにシクロプロピルメタノール(10)に対して、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリド(DAST)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(11)のみが生成することを見出した。

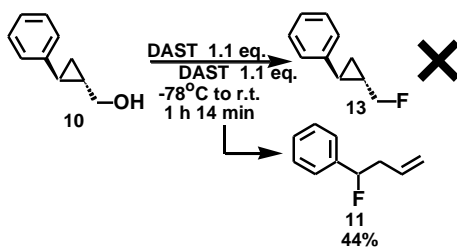


図4 シクロプロピルメタノールと DAST の反応

そこで、他のフッ素化剤として石川試薬(CF₃CHFCF₂NEt₂)やテトラブチルアンモニウムフロライドを用いるとどうなるかも検討してみた。

その結果、石川試薬を用いても環開裂フッ素化反応が進行し、ホモアリルフロライド(11)が生成した。メシラート体(12)をテトラブチルアンモニウムフロライドと反応させた場合は、シクロプロパンの開裂はおこらず、メシロキシ基がフッ素に置換された化合物(13)が生成した。

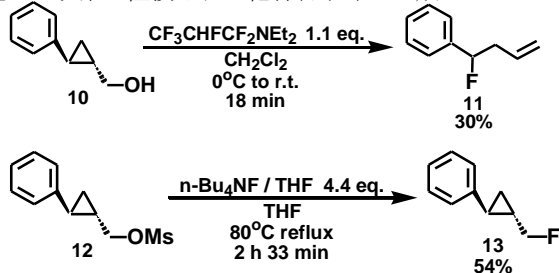


図5 シクロプロピルメタノール類での検討

次に、ジフロロシクロプロパン環を有するシクロプロピルメタノール(14)でも検討を行った。この場合でも、DASTや石川試薬の場合は環開裂フッ素化反応が進行して、ホモ

アリルフロライド(15)が生成した。一方、テトラブチルアンモニウムフロライドとメシラート(4)との反応では、環開裂が起こらずにフッ素化された化合物(16)が生成した。

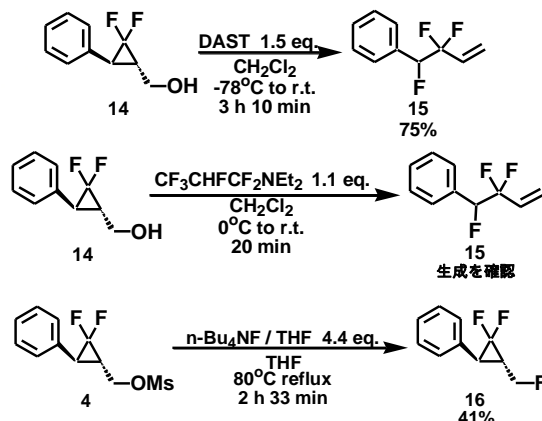


図6 ジフルオロシクロプロピルメタノール類での検討

4. ジフルオロシクロプロピルシリルエーテルの反応

溶媒にメタノールを用いてシクロプロピルシリルエーテル(17)に[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン(PIFA)を反応させると、開裂体(18)が得られることが既に筆者の研究室で報告されている³⁾。

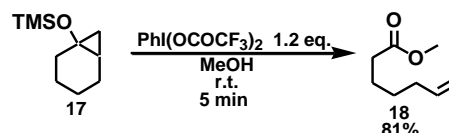


図7 シクロプロピルシリルエーテルと PIFA の反応

そこで、ジフルオロシクロプロピルシリルエーテルでも同様の反応が進行するか検討することにした。その結果、ジフルオロシクロプロピルシリルエーテル(19)にPIFAを反応させたところ、同様に環開裂反応が進行し、開裂体(20)が得られることがわかった。

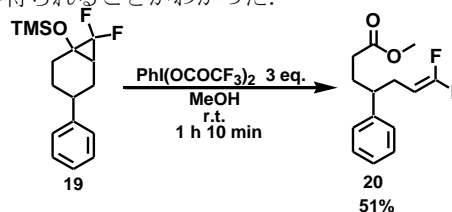


図8 ジフルオロシクロプロピルシリルエーテルと PIFA の反応

文献

- 1) 岸田真里 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2014年度 修士論文
- 2) Kayser, M. M.; Morand, P., *Can. J. Chem.*, **1980**, 58, 2484.
- 3) Kiriara, M.; Yokoyama, S.; Kakuda, H.; Momose, T., *Tetrahedron.*, **1998**, 54, 13945

ドライフルーツ由来の耐糖性 *Bacillus* 属細菌に関する研究Study on sugar tolerant *Bacillus* spp. isolated from dried fruits

横山 将史

Masafumi YOKOYAMA

1. はじめに

ドライフルーツや蜂蜜といった糖蔵食品は浸透圧が高いため水分活性が低く、通常の微生物は生育・生残が困難である。しかしながら、その様な環境下においても生残し、増殖可能な微生物が存在する。40%以上の糖濃度環境下でも増殖可能な微生物は耐糖性微生物と定義される場合があり¹⁾、糖蔵食品の保存上問題となっている。微生物の耐糖機構は、細胞内に浸透圧調節物質を産生する事によると考えられている。糖蔵食品を腐敗させる微生物として、*Zygosaccharomyces rouxii*等の酵母が知られているが²⁾、耐糖性細菌に関する報告はほとんど認められていない。

本研究は、ドライフルーツから分離された耐糖性 *Bacillus* 属細菌の耐糖機構の解明を目的とした。

2. 実験方法

試料

本研究室においてドライフルーツ 60 種類から分離された細菌のうち、耐糖性の認められた菌株として、イチゴドライフルーツ由来の DF1 株～DF7 株が得られている。本研究においては、高濃度のグルコース下において生育の良好な、*Bacillus subtilis* DF-7 株を用いた。

生育限界濃度の検討

各濃度に調製したグルコース添加乾燥ブイオン培地に DF-7 株を植菌し、24 時間毎に吸光度を測った。比較対象として、塩化ナトリウムおよび抗菌性を有さず、浸透圧にのみ影響を与えるエチレングリコールについても検討を行った。

浸透圧調節物質の同定

DF-7 株をグルコース添加 (30%濃度) および無添加条件下で培養することで得られた菌体の無細胞抽出液中から浸透圧調節物質として知られているアミノ酸およびアミノ酸類縁体の検出を実施した。また、エチレングリコール添加乾燥ブイオン培地中で、培養を行った DF-7 株の無細胞抽出液中のアミノ酸およびアミノ酸類縁体を検出し、グルコースとの比較を行った。遊離アミノ酸およびアミノ酸類縁体の検出にはアミノ酸自動分析計を用いた。

タンパク質の同定

DF-7 株をグルコース添加 (30%濃度) および無添加乾燥ブイオン培地中で培養し、細胞破碎、硫酸、透析後に得られた硫酸画分を SDS-PAGE に供した。グルコース添加および無添加条件におけるタンパク質発現の比較を行い、グルコース添加条件下で増加の認められたバンドに関して、プロテインシーケンサを用いてタンパク質の同定を行った。さらに、塩化ナトリウムおよびエチレングリコール添加乾燥ブイオン培地中で培養した DF-7 株においても、同様にタンパク質発現の比較を行った。

酵素活性測定

グルコース添加条件下で培養した際に細胞内に産生された、 β -アミノイソ酪酸 (β -AiBA) の生合成に関与するアミノイソ酪酸オキシグルタル酸アミノトランスフェラーゼの活性測定を行った。生合成経路は以下に示す通りである³⁾。

L- β -アミノイソ酪酸 + 2-オキシグルタル酸

⇨ L-メチルマロン酸セミアルデヒド + L-グルタミン酸

3. 結果および考察

生育限界濃度の検討

グルコース添加乾燥ブイオン培地では、グルコース濃度として 40%までの生育が認められた。塩化ナトリウムおよびエチレングリコール添加乾燥ブイオン培地においては両培地ともに、10%濃度までの生育が認められた。一般的な細菌は、10%塩化ナトリウムにおいて生育が阻害されるため、DF-7 株は耐塩性も有することが明らかとなった。

浸透圧調節物質の同定

グルコース無添加乾燥ブイオン培地で培養した DF-7 株の無細胞抽出液中では、グルタミン酸 (Glu) 含量が高い値を示したが、グルコース添加サンプルにおいては、Glu 含量の大幅な減少が認められた。このことから、Glu は高浸透圧下において、浸透圧調節物質の生合成の前駆体として働いている可能性が示唆された。

また、リン酸化セリン (P-Ser)、アラニン (Ala)、シトルリン (Cit)、 β -アミノイソ酪酸 (β -AiBA) 含量は、2~5 倍

の増加が見られ、これらの物質が浸透圧調節物質として機能している可能性が示唆された(図2)。

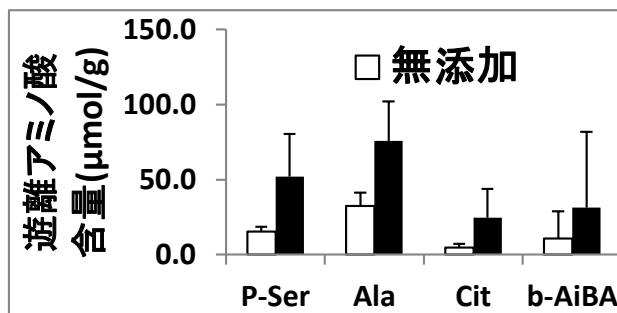


図2 含量増加が見られた遊離アミノ酸

エチレングリコール添加乾燥ブイオン培地で培養したDF-7株の無細胞抽出液中では、トレオニン(Thr)、Cit、バリン(Val)、イソロイシン(Ile)およびロイシン(Leu)含量に3~11倍の増加が見られた。これら物質が浸透圧調節物質として機能していることが示唆された(図3)。Citは、両添加物質において増加が見られたが、それ以外のアミノ酸に関しては、異なるアミノ酸の増加が見られたことから、グルコースとエチレングリコールでは異なる機構でそれぞれの物質に対する耐性を獲得していると考えられる。

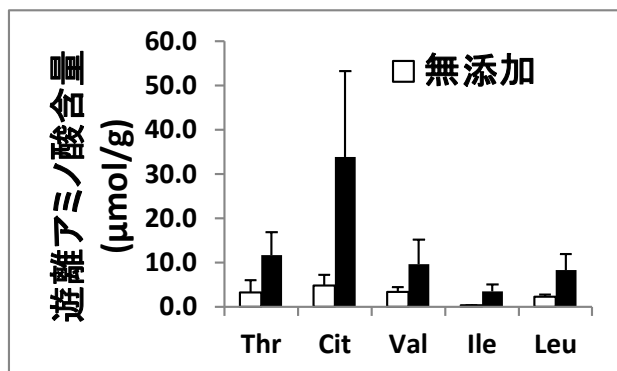


図3 含量増加が見られた遊離アミノ酸

タンパク質の同定

グルコース無添加および添加条件下で培養したDF-7株のタンパク質発現の比較を行った結果、グルコース添加サンプルでは、45kDa付近のタンパク質の著しい発現量増加が認められたため、このタンパク質について同定を行った。

グルコース添加条件下で増加の認められた45kDa付近のバンドを切り出し、TCA沈殿後、再度電気泳動することでタンパク質精製を行った。その後、PVDF膜に転写し、プロテインシーケンサによりN末端アミノ酸配列を決定し、Blast検索を行った。その結果、グリセルアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼであることが明らかとなり、この酵素と耐糖性の関係が示唆された。

DF-7株を塩化ナトリウムおよびエチレングリコール添加乾燥ブイオン培地中で培養を行い、細胞破碎、硫酸、透

析後に得られた硫酸画分をSDS-PAGEに供したところ、両条件下ともにグルコース添加で培養を行ったサンプルとは異なるタンパク質の発現量の増加が認められた。このことから、それぞれの添加物質において異なる機構で耐性を獲得していることが示唆された。

酵素活性測定

β-AiBAは微生物中から検出された報告は見当たらない。そのため、この物質の生合成に関わるアミノイソ酪酸オキシグルタル酸アミノトランスフェラーゼの活性測定を30%グルコース添加乾燥ブイオン培地で培養した菌体抽出液を用いて行ったところ検出された。

4. まとめ・今後の展開

塩化ナトリウム10%濃度でも生育が認められたため、耐塩性も有することが明らかとなった。グルコース添加乾燥ブイオン培地で培養したDF-7株においては、P-Ser、Ala、Cit、β-AiBA、エチレングリコール添加乾燥ブイオン培地で培養したDF-7株ではThr、Cit、Val、Ile、Leu含量の増加が見られたため、これら物質が浸透圧調節物質として機能していることが示唆された。また、添加物質の違いにより発現量の増加するタンパク質に違いが見られたため、それぞれの物質に対し、異なる機構で耐性を獲得していることが考えられた。β-AiBAの生合成経路に関して検討を行ったところ、アミノイソ酪酸オキシグルタル酸アミノトランスフェラーゼ活性が認められたため、生合成経路を特定することが出来た。

今後、β-AiBAの生合成経路に関して、さらに検討を行う必要がある。また、発現量の増加したタンパク質と耐糖性の関連性についても検討していく必要がある。

文献

- 1) K. Tokuka, Sugar- and salt-tolerant yeasts, *Journal of Applied Bacteriology* 1993;74:101-110
- 2) Lemka Pribylova, Jacky de Montigny, Hana Sychrova, Osmoresistant yeast *Zygosaccharomyces rouxii*: the two most studied wild-type strains differ in osmotolerance and glycerol metabolism, *Yeast* 2007;24:171-180
- 3) Purification, Properties, and Sequencing of Aminoisobutyrate Aminotransferases from Rat Liver (2000) Nanaya Tamaki, Shigeko Fujimoto Sakata, Koichi Matsuda, ENZYME CLONING, EXPRESSION, AND PURIFICATION

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

平成28年度に機器利用した研究室数： 19 研究室

平成27年度から、学内利用料金を一部変更した。

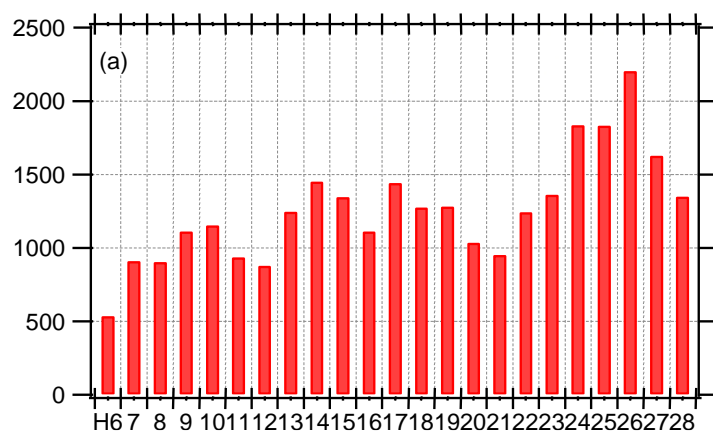


図1 (a) 学内利用件数の推移

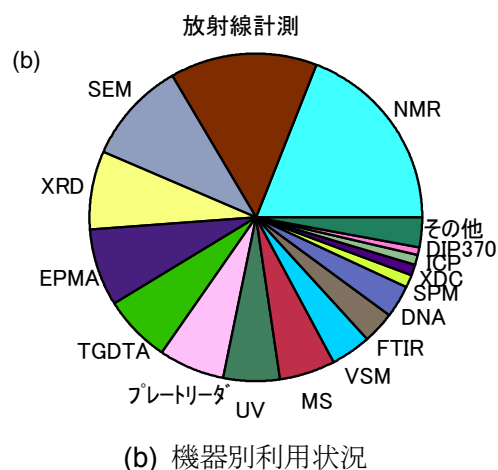


図1 (b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

平成28年度に機器利用した事業所数： 32 事業所 (平成27年度 26 事業所)

平成27年度から、学外利用料金を一部変更した。

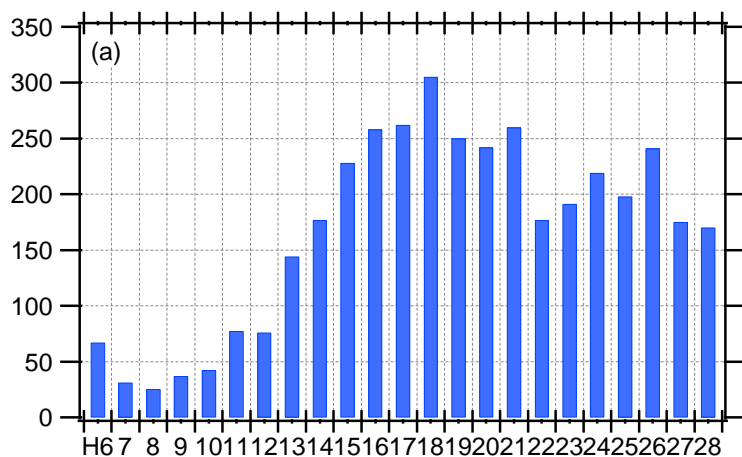


図2 (a) 学内利用件数の推移

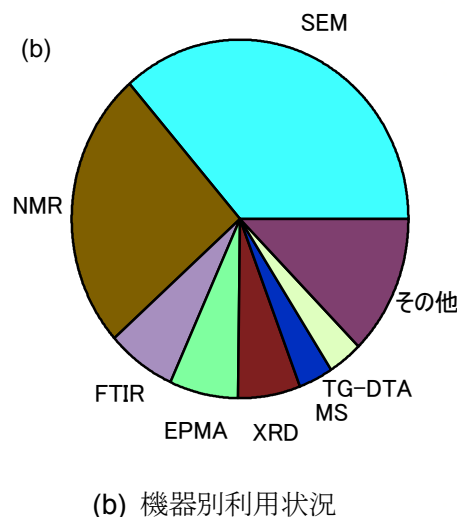


図2 (b) 機器別利用状況

4. 装置紹介

1. 走査型電子顕微鏡(SEM)

【機種】日本電子(株) JSM-IT100 (図1)

【原理】SEMは、電子線を用いて試料表面を拡大観察する装置である。またエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いて電子線照射によって発生する特性X線を検出することで、元素分析を行うことができる。本年度導入したJSM-IT100は低真空機能を搭載しており、非導電性試料も前処理無しで観察可能である。また、ステージナビゲーションシステムによって、試料ホルダの全体写真を使用して、試料位置の確認・移動を行うことができる。



図1 JSM-IT100 外観。

2. ガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)

【機種】(株)島津製作所 GCMS-QP2020 (図3)

【原理】GCMSはガスクロマトグラフ(GC)で分離させた各成分を、質量分析計で検出する装置である。GCMSでは、300度以下で気化する有機化合物を対象に、試料の同定を行う定性分析および定量分析を行うことができる。本年度導入したGCMS-QP2020は四重極を採用しているため、分子量1000程度の有機化合物が測定対象となる。従来装置(GCMS-QP5050A)と比較して、検出器の感度が向上し、EIのイオン化電圧が可変(10~200 eV)であるため、ソフトなイオン化が可能である。また付属するヘッドスペース分析システムを用いることで、液体・固体中の揮発成分を分析することができる。



図3 GCMS-QP2020 外観。

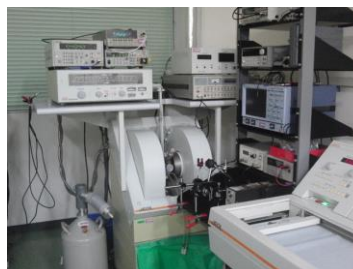
5. 分析事例

1. 電氣的検出磁気共鳴装置(EDMR)の構築

キーワード

- ✓ 電氣的検出磁気共鳴
- ✓ 電子スピン共鳴
- ✓ シリコンダイオード
- ✓ 電荷再結合

装置 JES-RE1X (日本電子)



はじめに

電氣的検出磁気共鳴法(Electrically Detected Magnetic Resonance, EDMR)は、電子スピン共鳴による半導体素子などの電気抵抗の変化を検出する手法である。電子スピン共鳴による電荷再結合量の変化を高感度に直接観測するため、半導体素子等の不純物・欠陥中心を評価することができる。本稿では、整流ダイオード(1n4007)に対する EDMR 測定を紹介する。

実験

図1に、本稿のために作成した測定装置の概略図を示す。試料である整流ダイオード(1n4007, Fairchild)は、樹脂モールドを除去後、半田と微細導線を用いて同軸ケーブルに接続した。試料は石英試料管に入れ、電子スピン共鳴装置(JES-RE1X, 日本電子)の共振器内部に挿入した。自作した定電流源を用いて、試料に定電流を印可した。ファンクションジェネレータ(3314A, HP)と自作したインピーダンス整合回路を用いて静磁場を変調し、電子スピン共鳴による試料の電圧変化をロックインアンプ(5610A, NF 回路設計ブロック)で位相検波した。磁場変調周波数は310 Hzとした。EDMR 測定では、静磁場掃引と同時に、ロックインアンプのアナログ出力をデータ収録デバイス(USB-6000, NI)とパソコンを用いて記録した。

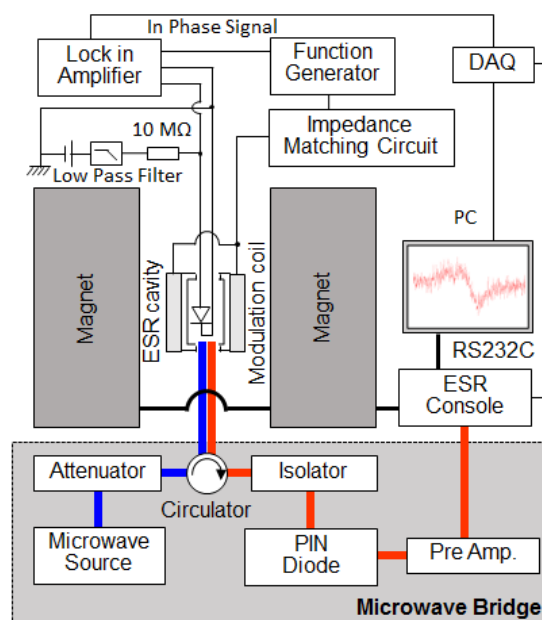


図1 作成した EDMR 測定装置の概略図

結果

図2に、0.9034 および 0.0000 μA 印可時の EDMR 信号を示す。図2より、定電流の印可によって、EDMR 信号が誘起されたことが分かる。定電流印可時では、電子スピン共鳴によって電荷再結合の増加に伴い、抵抗値が増加した。抵抗値増加率は 4×10^{-6} であり、文献値[1]と一致した。図3は、EDMR 信号の積分値(I)に対するマイクロ波強度(P)依存性である。EDMR 信号の積分値はマイクロ波強度が増加するとともに増加した。(1)式[2]を用いた理論曲線は、観測されたマイクロ波強度依存性を良く再現した。

$$I(P) = \frac{\alpha P}{1 + \beta P}, \quad (1)$$

まとめ

本稿で紹介した EDMR 法は、電子スピン共鳴による電気抵抗の変化を直接観測するため、半導体素子等を非破壊評価する上で非常に有効な手段である。

参考文献

[1] I. Solomon, et. al., Solid State Commn., 22, 505, 1977. [2] Z. Xiong, et. al., Appl. Phys. Lett., 63, 352, 1993.

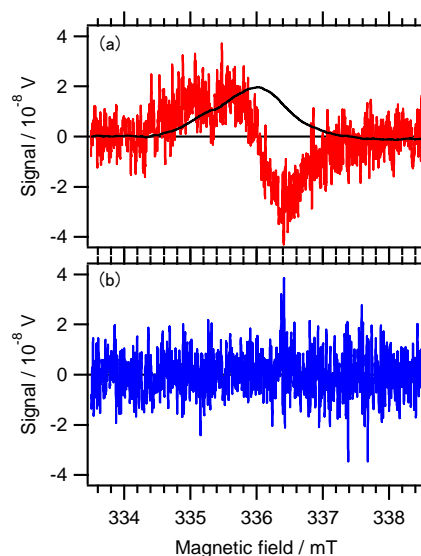


図2 (a) 0.9034 と (b) 0.0000 μA 印可における EDMR 信号。(a)の黒線は積分値。

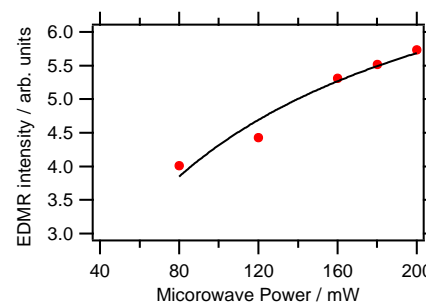


図3 EDMR 信号の積分値に対するマイクロ波強度依存性。黒線は(1)式による理論曲線。

2. EPMA を用いた鉄鋼材料断面の炭素および窒素分布の測定

キーワード

- ✓ 鉄鋼材料
- ✓ 元素マッピング
- ✓ 炭素分布
- ✓ 窒素分布

装置 EPMA-1720H (Shimadzu)



はじめに

本センターが有する電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて、鉄鋼材料断面の炭素および窒素の空間分布を観察した事例を紹介する。本装置は波長分散型 X 線分光法(WDS)を用いており、精密に元素分析(適用元素: B ~ U)や面・線分析を行うことができる。

実験

測定用試料は、フェノール樹脂に鉄鋼材料を埋め込み、研磨したもの(図1)を用いた。EPMAを用いて、試料断面の元素マッピングを行い、炭素および窒素の分布を測定した。元素マッピング測定は、加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA の条件で行った。

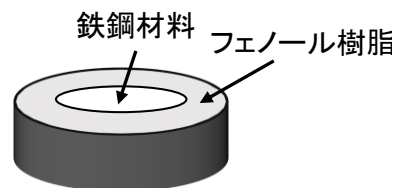


図1 試料の模式図

結果

図1に試料の炭素(C)、窒素(N)および鉄(Fe)に対する元素マッピング像を示した。鉄原子は、鉄鋼材料に対して均一に分布しているが、炭素および窒素原子は、樹脂と鉄鋼の境界面で多く存在し、中心に向かうほど減少していることが分かる。

図2は、炭素および窒素の線分析結果であり、樹脂と鉄鋼の境界を 0 mm とした。炭素および窒素は、それぞれ鉄鋼表面から 5, 4 mm まで存在していることが分かる。

まとめ

電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて、鉄鋼材料断面の炭素および窒素の空間分布を観察した。EPMAは、様々な元素の分布を高感度・高分解能で測定することができる。また本センターが有するEPMAは、本稿で紹介した元素マッピング測定以外にも、カソードルミネッセンス(CL)スペクトルおよび像を測定することができる。

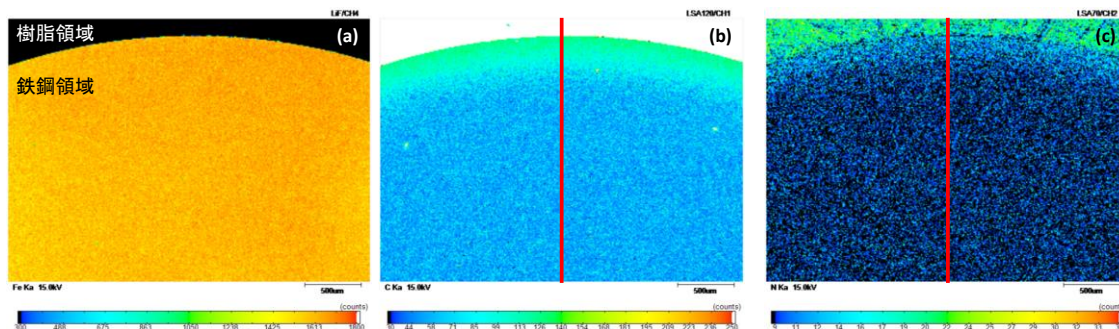


図2 鉄(a)、炭素(b)および窒素(c)に対する元素マッピング像。(b)および(c)は線分析領域を表す。

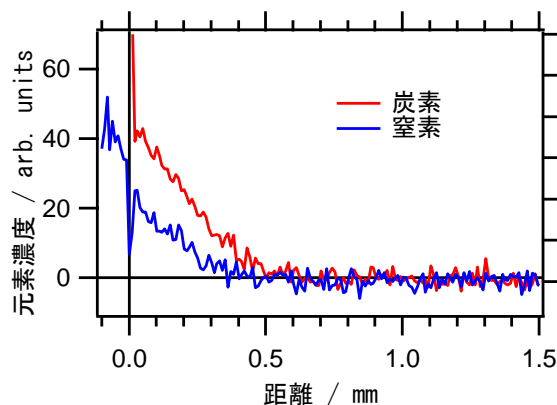


図3 炭素(赤線)および窒素(青線)に対する線分析。樹脂と鉄鋼の境界を 0 mm とした。

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。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 「無機材料の状態分析とマッピング解析」

② 「有機溶媒試料の ICP 分析」

平成28年7月

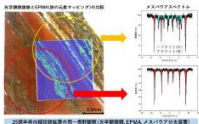
第33回機器分析講座

「無機材料の状態分析とマッピング解析」講座のご案内

静岡理科大学
先端機器分析センター長 吉田 豊

元素組成を分析する SEM/EDS、EPMA、サブミクロン領域の結晶方位を分析する SEM/EBSD は、材料科学分野だけでなく地球科学分野でも広く用いられています。

今回は地球科学分野における機器分析技術をテーマに、「無機材料の状態分析とマッピング解析」と題した機器分析講座を浜松工業技術支援センターと連携して企画しました。講座では、静岡大学・学術院理学領域の道林克禎教授を招き、「マントルと超深部の地質研究とそれを支える機器分析技術」と題して講演をしていただきます。また、浜松工業技術支援センター・上席研究員の吉岡氏が「EPMAによる化合物分析・状態分析」(第1)と題し、さらに、物質生命科学研究科助教の「有機ナノ分析装置による状態分析」(第2)、ブルカー・エイエックスエス株式会社の花田氏が「最新の EDS、EBSD 分析」(第3)と題して講演を行います。材料分析の最新技術から分析事例まで総合的に学べる講座になる予定です。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。



第33回機器分析講座：「無機材料の状態分析とマッピング解析」

日 時：平成28年9月9日(金) 午前10時より午後5時まで

会 場：静岡理科大学 講義棟302講義室
講 師：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ます。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) で申し込み下さい
お問い合わせ先 〒437-8595 浜井寿豊2200-2
静岡理科大学先端機器分析センター 幸川
TEL (0538-45-0175)

共 催：浜松工業技術支援センター 後援：物質元素分析・マッピング技術研究会

平成28年12月

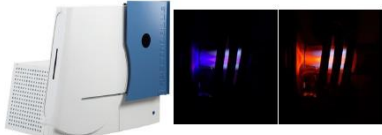
第34回機器分析講座

「有機溶媒試料の ICP 分析」講座のご案内

静岡理科大学
先端機器分析センター センター長 吉田 豊

ICP 発光分光分析法は、溶液中の微量元素の定性・定量を行う分析手法であり、一般的に水溶性試料を対象とします。

今回は、ICP 分析における有機溶媒の使用を対象とした機器分析講座を企画しました。有機溶媒を用いることで、オイル等の難水溶性試料に ICP 分析を適用することができます。本講座では、(株)日立ハイテクサイエンスの夏井克己氏が「ICP の原理と有機溶媒試料を中心とした分析事例」と題して講演を行います。また有機溶媒試料を用いた ICP 発光分光分析装置のデモ実演を(株)日立ハイテクサイエンスの協力により行います。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。



ICP 発光分光分析装置 SPECTRO BLUE 【(株)日立ハイテクサイエンス社カタログより】

第34回機器分析講座：「有機溶媒試料の ICP 分析」

日 時：平成29年1月20日(金) 午後1時30分から午後5時まで

会 場：静岡理科大学 講義棟302講義室
講 師：先端機器分析センター 1階 セミナー室
定 員：20名程度(定員になり次第締め切ります。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) で申し込み下さい
お問い合わせ先 〒437-8595 浜井寿豊2200-2
静岡理科大学先端機器分析センター 幸川、藤川 (0538-45-0175)

後 援：マッピング技術研究会

2. 第33回機器分析講座解析法

日時	【講義】平成28年9月9日(金) 午前10時～午後4時30分 【実習】平成28年9月9日(金) 午後4時30分～午後5時30分
会場	【講義】静岡理科大学 教育棟 302 講義室 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター3 階
講師	静岡大学 学術院理学領域 道林 克禎 教授 浜松工業技術支援センター 吉岡 正行 上席研究員 静岡理科大学 物質科学生命科 吉田 豊 教授 ブルカー・エイエックスエス株式会社 ナノ分析事業部 花田 剛 事業部長
参加者	教職員 7名/学生 15名/学外参加者 3事業所 4名/合計 26名

講義



実習



3. 第34回機器分析講座「有機溶媒試料のICP分析」

日時	【講義】平成29年1月20日(金) 午後1時30分-午後3時 【実習】平成29年1月20日(金) 午後3時30分~午後5時
会場	【講義】静岡理科大学 先端機器分析センター1階 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター2階
講師	株式会社日立ハイテクサイエンス 夏井 克己 氏
参加者	教職員 2名/学生 0名/学外参加者 8事業所 11名/合計 13名

講義



実習



編集後記

今年のキーワードは「連携」でした。県の研究機関との分析講座の共同開催、他大学の協力による分析講座の実施、他機関からのセンター利用の増加、そしてその結果としての他機関から紹介された外部利用の増加など……。現場サイドでの日常活動としての「連携」活動を地道に進めています。

技術課 先端機器分析センター担当課長 早川一生

資格取得の1年

先端機器分析センターに着任してから、まもなく2年が過ぎようとしています。着任当初は、歩けなかった娘が一丁前に妻と喧嘩をする姿に、娘の成長を感じつつ、時間の経過の早さを実感しています。

着任から2年目となる本年度は、資格取得の1年だったように思えます。本学の放射線管理業務に必要な第二種放射線取扱主任者およびX線作業主任者資格を取得しました。資格取得を契機に、学生に対して、放射線の正しい知識を普及できればと思います。

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