I-1

子どもを対象としたまちの問題発見ツールの開発

（明石高専　建築学科[1]、建築・都市システム工学専攻[2]）
○在間夢乃[1]・梅宮良輔[2]・水島あかね[1]

キーワード：子ども、デザイン、住教育、問題発見ツール、カードゲーム

１．緒言

本報は、エンジニアリングデザインを学ぶ子どものための教育ツール「まちカードばとる！！[注1)]」の開発経緯を示す。このツールは、パーソンカード・アイテムカード・シーンカードの３種類あり、これらをそれぞれ組み合わせて問題点を発見する対戦型ゲームである。

２．開発の経緯

デザインには、社会の問題を解決する能力があり、近年その需要が高まっている。エンジニアリングデザインを考える過程において、まず問題発見が大きな役割を果たすことに着目した。

「まちカードばとる！！」は、大きく次の三つの目標を定め、開発に取り組んだ。

一つ目は、子どもたちが普段意識していない“まちの問題点”を発見する中で、自然に住環境の学習ができること、二つ目は、カードに描かれた人物の立場になり、疑似体験することで創造力を身に付けること、そして三つ目は、発見した問題点を対戦相手が納得するように説明することで、表現力を身に付けることである。

３．ルールやカードデザインの工夫

子どもたちが楽しんで学べるよう、カードは親しみやすいデザインにし、ツールの使用にはゲーム性を取り入れた。

まず、手に取りやすく扱いやすいポーカーサイズとし、見た目に分かりやすいように種類毎にオレンジ・シアン・グリーンと配色した。カードのイラストは、表している物が分かりやすいことと子どもが何枚も眺めたくなるということを配慮した。また、カードの説明文は組み合わせを考えるヒントとなっている。

写真　まちカードばとる！！

子どもたちの競争心は強く、より多くのポイントを獲得しようと、真剣にゲームに取り組む。従って、子どもたちがゲームに集中するために、勝てばポイントを獲得できる対戦型とした。また、手札制にし、各種３枚の合計９枚といった限定された中からカードを組み合わせることで選択肢をしぼり、より発想力が求められる仕組みとした。

４．ワークショップによる検証

ツールを使用したワークショップでは、小学４年生から６年生の１０人を対象に、１セット８分間のゲームを３回実施した。その結果、発見された問題点は８０個であった。つまり、１人あたり８個の問題点を発見したことになる。ルールを理解するまでは、問題を発見することに時間がかかっていたが、繰り返しゲームを行うことにより、子どもたちは多くの問題を発見できるようになっていた。

５．まとめ

以上より、参加した子どもたちは、回数を重ねる毎に自由な発想を出していたことがわかった。子どもたちを対象としたアンケートからは、「楽しかった」「遊びながらまちの危険が分かった」「また遊びたい」という好意的な意見が得られた。

このツールは、対戦として勝ち負けの判断基準が曖昧なため、常に審判を必要とする。遊び方の工夫も他に考えることができる。また、デザインについては、子どもたちがもっと現実のこととして考えやすいように写真など現実味のある描写にするなども考えられる。

【注釈】

注１）全国高等専門学校デザインコンペティション 2013 in 米子・創造デザイン部門「エンジニアリングデザインを学ぶための子どもワークショップ」をきっかけに開発をはじめ、その後改善を加えた。同コンペにて最優秀賞を受賞後、第８回キッズデザイン賞奨励賞、第５回キッズワークショップアワード審査員特別賞を受賞。

お問い合わせ先
氏名：水島あかね
E-mail：akane@akashi.ac.jp

I-2

こども園の空間構成や運営方法の分析

（明石高専建築工学科）
○中村駿介、水島あかね

キーワード：こども園、空間構成、運営方法

１．研究背景

2006 年に認定こども園[注 1)]設置法が施行された。この背景には、小学校就学前の子どもの教育及び保育に対する需要の多様化・幼稚園での定員割れ・共働き世帯の増加・都市部での待機児童の増加などが挙げられる。共働き世帯の増加については 1997 年以降「男性雇用者と無業の妻からなる世帯」よりも「雇用者の共働き世帯」の数が上回っている。都市部での待機児童の増加については平成 26 年 4 月時点での大阪市の待機児童の数は 224 人である。この数値は平成 25 年 4 月から 63 人増加している。

２．研究目的

現存するこども園の配置計画や運営方法を調査・分析する。それらをもとに現在こども園に求められている空間について考察することを目的とする。

３．研究方法

「新建築」（株式会社新建築社出版）2006 年～2013 年の新建築に掲載されていた機能がこども園として設計されている施設を抽出し、それらの空間構成・運営方法について分析する。また、フィールドワークやヒアリングによって現存するこども園の問題点を把握する。

４．配置

[表 1]のように①保育室が園庭を囲うような形になっている配置②園庭の一辺に保育室が密集している配置③園庭と保育室が完全に分離している配置、この 3 パターンに分類できた。その中でも①が最も多く、またこども園に最も適している型だという結論に達した。理由としては、1.どの部屋からも園庭を眺めることができ、監視がしやすい 2.常に園庭が見えているのでこども達の好奇心をかきたて外へ誘発する 3.他の学年が遊んでいる様子が確認でき、異学年交流のきっかけになる。以上の 3 つが考えられる。

５．運営

[表 2]のようにクラス分けの方法は①各年齢別クラス②異学年合同クラス、の 2 パターンに分類できた。この中で①の方がこども園に適しているという結論に達した。理由としては、まだ心身ともに発達していないこども達が年齢の違うこども達と共に過ごすと戸惑うことも多く、問題が発生しやすいのではないか等が考えられる。しかし、完全に分離するのではなく異学年と交流するきっかけや場を提供する必要性がある。

[表 1] 空間構成

	敷地面積	建築面積	延床面積	階数	配置（園庭と保育室）
あけぼの学園	1527.41 ㎡	517.84 ㎡	1177.56 ㎡	地上 2 階 地上 4 階	
すだじこども園	1976.24 ㎡	969.64 ㎡	997.43 ㎡	地上 2 階	
和田学園	2152.72 ㎡	505.37 ㎡	825.55 ㎡	地上 2 階	
こばとこども園	2158.66 ㎡	1098.56 ㎡	1046.67 ㎡	地上 2 階	
さざなみの森	8573.06 ㎡	1003.37 ㎡	1123.31 ㎡	地下 1 階 地上 1 階	
しらはたこども園	9727.26 ㎡	2931.90 ㎡	2611.61 ㎡	地上 2 階	

[表 2] 空間構成

	人数	クラス分け	特徴（計画・運営）
あけぼの学園	280 人	各年齢別クラス 一部合同クラス	保育園児と幼稚園児を部屋を階ではっきりと分けている。幼稚園児が降園後、保育園児は保護者が迎えに来るまで棟を移動し屋内や園庭で遊ぶ。
すだじこども園	60 人	各年齢別クラス	浜松に立地しており、恵まれた環境と建築の力で施設の機能を超えたこども園を目指している。園庭の周りには曲線回廊があり、悪天候時は屋内運動場となる。
和田学園	259 人	異学年合同クラス	1 階が幼稚園、2 階が保育園、上下階は柱が通らず、異なる平面計画となっている。壁に多くの穴が開いていてこども達の興味を惹きつける仕掛けとなっている。
こばとこども園	200 人	各年齢別クラス	保育室から外廊下まで同じつくりで出来ているので、こども達は内外の隔てを感じることなく走り回ることができる。
さざなみの森	290 人	各年齢別クラス	壁や床など直接触れる部分の手触り、足触りを重視した無垢材や木質系の材料を使用している。保育室と園庭の間にウッドデッキを配置し、内外を連続させている。
しらはたこども園	251 人	各年齢別クラス	地上 6.3m のところに屋上広場と防災倉庫を設けている。保育室・遊戯室・中庭・園庭といった内外の空間が回廊を介して連続的に繋がる平面構成になっている。

注2)　文部科学省・厚生労働省幼保連携推進室
http://www.youho.go.jp/

お問い合わせ先
氏名：水島あかね
E-mail：akane@akashi.ac.jp

I-3

東日本大震災後の避難施設に関する研究

第１報　仙台高専名取キャンパスにおける

防災システムの概要

（仙台高専地域イノベーションセンター[1]、
仙台高専専攻科生産システム工学専攻[2]）
○内海康雄[1]・本多祥平[2]・村上美穂[2]

キーワード：東日本大震災、避難施設、防災システム、エネルギー、電源供給

１．はじめに

１．１　背景

2011年3月11日に発生した東日本大震災により、東北地方太平洋側地域は甚大な被害を受けた。避難施設の現状として、電源供給がなされていない施設や、避難施設の周辺での電源供給が進んでおらず、災害時対策がなされていないため円滑な対応が難しい状況である。

宮城県名取市にある閖上小学校（以下、旧閖上小学校とする。）では移転された後も、跡地を避難所として利用している。しかし、避難所としての災害時の電力供給を行うことが不完全であるため、今後の災害への対策がなされていない。

１．２　目的

今後の災害を想定し、避難所としての役割を果たすため、災害時の電力供給・計測システムを構築し、避難施設を示す電灯を設置することで迅速な避難をできるように、自然エネルギーによる発電とバッテリーの蓄電の最適化について検討や避難施設の室内環境改善や居住者の健康維持を目的とする。

２．防災システム概要と実測期間

２．１　システム概要

システム構成図を図１に示す。ハイブリットポールの太陽光・風力で発電された電気は、照明として利用されていない余剰電力をパワーコンディショナーに送り、蓄電する。研究室に設置された、管理用サーバーで発電量やバッテリー電圧を計測する。

２．２　ハイブリットポールについて

防災システムの一つであるハイブリットポールは、仙台高専名取キャンパス（以下、仙台高専とする。）の広場に設置され、夜間照明として利用されている。ハイブリットポールの仕様としては、太陽光パネル、風力発電機、LED照明、蓄電池から構成されている。ハイブリットポールの特徴としては、自然エネルギーを用いる自立型発電機であることや、LED照明による避難する際の誘導灯や防犯対策を行うことが可能である。また、発電された電気をインバータにより変換し電力を供給、非常用電力として活用できる。

２．３　実測期間

宮城県名取市愛島に所在する仙台高専での実測を行った。測定期間は平成25年9月4日から移設する前の平成26年1月6日に行った。

３．おわりに

次報以降では、仙台高専での稼働状況や閖上小学校に設置されたシステムの概要、稼働状況について述べる。

【参考文献】[1] 株式会社馬淵工業所 HP http://mabuchi-engineering.com/products/kankyo-setubi/iolos/（参照日：2014/11/27）

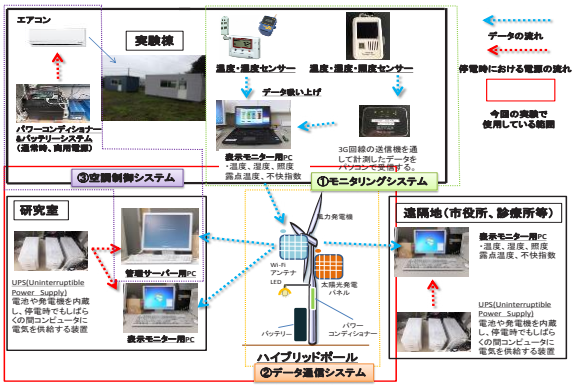


図１　システム構成図

お問い合わせ先
氏名：内海康雄
E-mail：utsumi@sendai-nct.ac.jp

I-4

東日本大震災後の避難施設に関する研究

第 2 報　仙台高専名取キャンパスにおける

照明設備の稼動について

（仙台高専専攻科生産システム工学専攻[1]、
仙台高専地域イノベーションセンター[2]）
○村上美穂[1]・内海康雄[2]・本多祥平[1]

キーワード：東日本大震災、防災システム、発電量、バッテリー電圧、エネルギー

１．はじめに

前報[1]では仙台高専に設置された防災システムの概要について報告した。本報では、仙台高専における自然エネルギーから電力を発電するハイブリットポールの稼働状況について報告する。測定期間は平成 25 年 9 月 4 日から移設する前の平成 26 年 1 月 6 日までとし、ハイブリットポールによる発電量･バッテリー電圧について計測した結果や得られたデータからの考察について述べる。

２．　結果・考察

２．１　ハイブリットポールによる発電量について

代表日として、9 月 17 日の発電量と日射・風速の関係について図 1 に示す。日射量と太陽光発電のデータを比較すると、日射量に比例して太陽光パネルの発電量が多くなっていることがわかり、太陽光パネルが日射を迅速に変換していることを確認した。風量では、風速と風力発電のデータを比較すると、相関を得ることができなかった。これは、太陽光パネルでの発電が多いため、風力で制御を行っているためであると推測した。

２．２　バッテリー電圧について

代表日として、9 月 16 日から 9 月 22 日のバッテリー電圧と日射･風速の関係について図 2 に示す。公称電圧である 12[V]を推移しており、1 日を通して大きいときには 2[V]程度の差が確認できた。日射量とバッテリー電圧をみると、日射量の小さい朝晩は電圧が低く、日射量が大きい昼間は電圧が高い傾向が見られた。風速とバッテリー電圧をみると、発電量と同様に相関がみられなかった。

３．おわりに

本報では、仙台高専に設置された防災システムの実測結果について述べた。次報以降で移設された旧閖上小学校の防災システムの概要と稼働状況について述べる。

【参考文献】[1] 内海ら：東日本大震災後の避難施設に関する研究第 1 報仙台高専名取キャンパスにおける防災システムの概要，第 20 回高専シンポジウム，2015 年

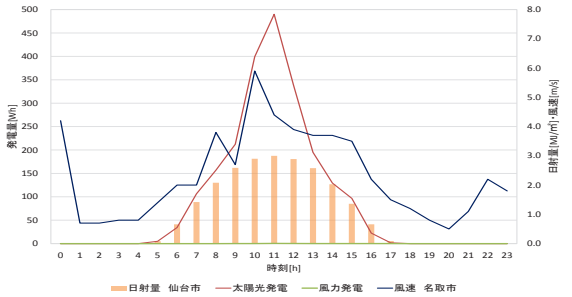


図 1　晴れの日の発電量と日射・風速の関係

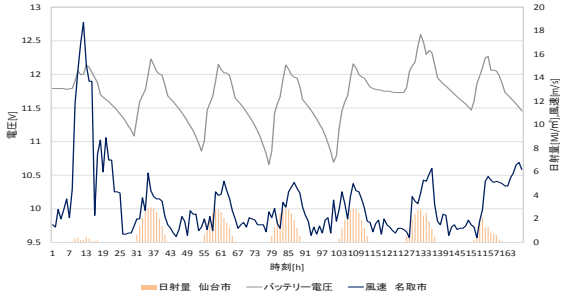


図 2　9 月 16 日から 9 月 22 日のバッテリー電圧と日射・風速の関係

お問い合わせ先
氏名：村上美穂
E-mail：a1401046@sendai-nct.jp

I-5

東日本大震災後の避難施設に関する研究

第 3 報　旧閖上小学校における避難施設の概要

（仙台高専専攻科生産システムデザイン工学専攻[1]、
仙台高専地域イノベーションセンター[2]）
○本多祥平[1]・内海康雄[2]・村上美穂[1]

キーワード：東日本大震災、避難施設、防災システム、エネルギー、電源供給

１．はじめに

前報[1][2]に引き続き、本報では、地域の自治体と協力して、仙台高専の防災システムを宮城県名取市閖上地区の旧閖上小学校に移設した後の避難施設の概要について報告する。

東日本大震災後、閖上小学校は地域の避難施設として指定されており、3 階音楽室には非常食などが備蓄されている。しかし、電源供給が停止しているため、夜間の避難が難しい状況にある。そこで、新たに設置する屋外照明等などを備えた防災システムにより、夜間の避難を円滑化することが狙いである。同時に、再生可能エネルギーと蓄電池を組み合わせた自立型の電源により、電源供給を行うことを可能にする。

２．避難施設および防災システムについて

２．１　対象建物

旧閖上小学校の配置図を**図 1** に示す。

旧閖上小学校は、地域の津波時緊急避難所として指定されているが、周囲に照明設備や電源設備などがない状況にあった。

２．２　防災システム概要

防災システムの設置状況を**写真 1** に示す。また、防災システムの構成図を**図 2** に示す。

防災システムは、風力発電機、太陽光発電パネル、屋外照明灯、蓄電池、制御パネルからなるハイブリットポールと、屋上に設置したソーラーパネルなどから構成される。

３．おわりに

本報では、閖上地区の避難施設の概要と防災システムの概要について述べた。今後は、本システムの稼働状況について取りまとめていく。

【参考文献】[1]内海ら：東日本大震災後の避難施設に関する研究第 1 報仙台高専名取キャンパスにおける防災システムの概要，第 20 回高専シンポジウム，2015 年［2］村上ら：東日本大震災後の避難施設に関する研究第 2 報仙台高専名取キャンパスにおける照明設備の稼働について，第 20 回高専シンポジウム，2015 年

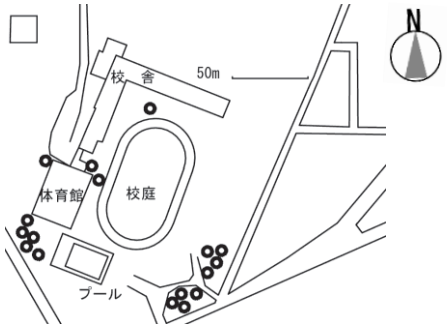


図 1　配置図　S = 1 / 5000

写真 1　防災システム設置状況

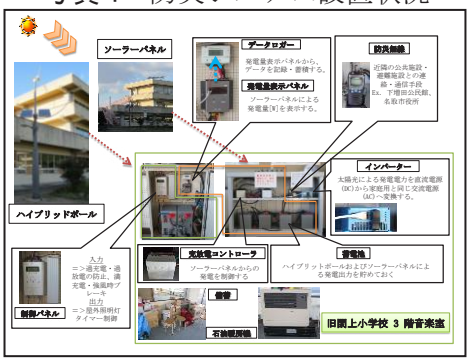


図 2　防災システム構成図

お問い合わせ先
氏名：本多祥平
E-mail：a1201052@sendai-nct.jp

I-7

純マグネシウムの圧延特性に及ぼす組織の影響

（久留米高専専攻科物質工学専攻[1]，久留米高専教育研究支援室[2]，
久留米高専材料工学科[3]）
○徳永隼人[1]・吉冨俊之[2]・久保甚一郎[3]・馬越幹男[3]・周致霆[3]

キーワード：マグネシウム，圧延，双晶，SEM / EBSD 解析

1. 緒言

Mg の圧延は c 軸に対して垂直に応力が働く場合，（10$\bar{1}$2）双晶が生じることで（0001）面が板厚方向に配向する圧延集合組織を形成することが知られている．

本研究では純 Mg における平均結晶粒径の異なる 3 つの試料において圧下率を変化させ，圧延特性に及ぼす組織の影響を調べることを目的とした．

2. 実験方法

厚さ 5 mm の純 Mg（99.9%）温間圧延材を用いて，室温で 3%の冷間圧延を行った。次に 5 mm × 5 mm × 30 mm に切断したのち 300℃で 32 時間炉冷および空冷，4 時間空冷を行い試料とした．以下，32 時間炉冷材を H-32h（286 μm），32 時間空冷材を A-32h（180 μm），4 時間空冷材を A-4h（68.1 μm）と表記する．その後，鏡面研磨・化学腐食（HCl：HNO_3：C_2H_5OH = 1：2：7）を行い，1 pass の圧下率を 1・2・4・6 %と変化させ，破断に至るまで圧延を行った．また，破面（RD 面）はマイクロスコープ顕微鏡で観察を行った．ND 面に関しては圧延前後で光学顕微鏡観察および SEM / EBSD 解析を行った．

3. 実験結果および考察

Fig.1 に各試料の圧延前の方位像を示す．A-32h では 10 μm ほどの小さい粒が，A-4h では 100 μm 以上の大きい粒が観察され，不均一な結晶粒組織であった．次に Fig.2 に各試料における各圧下率での破断時の圧延率を示す．その結果，各試料ともに圧下率が増加するに従い，破断に要した圧延率が下がっていることが分かった．また全体的に粒径の小さいものが大きいものに比べ低い圧延率で破断した．Fig.3 は 6 %/pass で破断させた H-32h および A-4h の破面である．H-32h および A-4h はどちらも主に脆性破面で，一部粒が引き伸ばされたような延性破面（①）であった．脆性破壊部は H-32h に比べ A-4h の方が多く観察された．また，1 %/pass 材，6 %/pass 材においても延性，脆性破壊部が確認でき，1 %/pass 材では延性破壊部が，6 %/pass 材では脆性破壊部が多く観察された．次に Fig.4 に 6 %/pass により 6 %圧延した後の H-32h および A-4h の方位像を示す．H-32h は中央にみられるような双晶が多くの粒で観察された（②）．それに対して A-4h では 100 μm 以上の大きな結晶粒で双晶の形成が確認されたが H-32h と比べその数は非常に少なかった．また，1 %/pass 材の方が双晶の多い組織であることが分かった．

以上の結果から，圧延率の向上には双晶の形成による応力の緩和が必要であると考えられる．

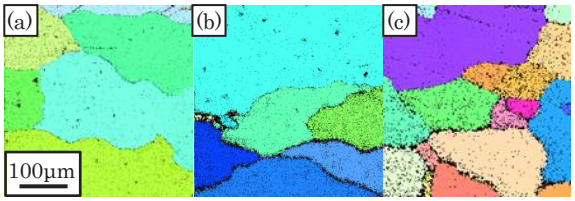


Fig.1 (a) H-32h，(b) A-32h，(c) A-4h の圧延前の方位像

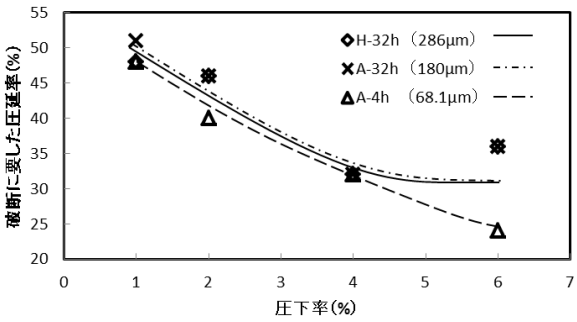


Fig.2 各圧下率での破断時の圧延率

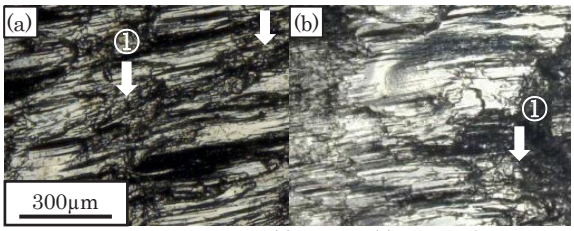


Fig.3 6 %/pass の (a) H-32h，(b) A-4h の破面

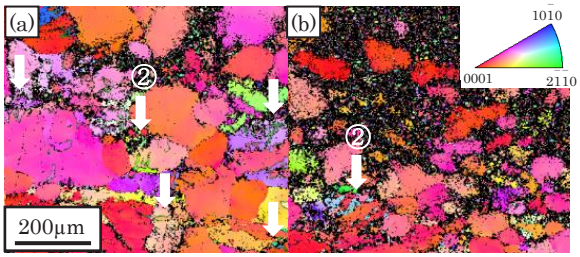


Fig.4 6 %/pass により 6 %圧延した後の(a) H-32h，(b) A-4h 方位像

お問い合わせ先
氏名:周 致霆 E-mail: chou@kurume-nct.ac.jp

I-8

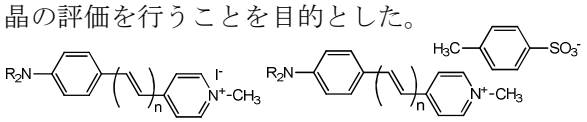
π共役系を拡張した スチルバゾリウム誘導体結晶の合成と評価

（福島高専専攻科物質・環境システム工学専攻[1]、福島高専物質工学科[2]）
○小浦方優美[1]・梅澤洋史[2]

キーワード：2 次非線形光学、DAST、有機合成

１．緒言

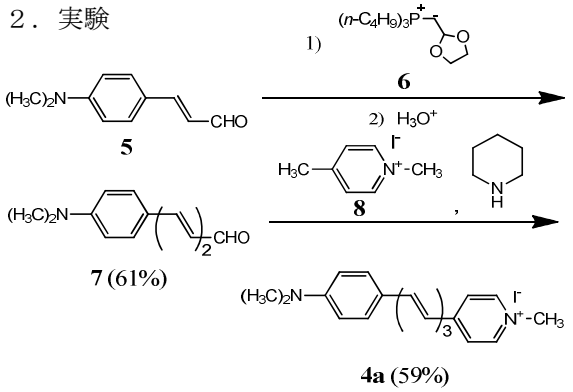
有機 2 次非線形光学材料として、Figure 1 に示した *p*-トルエンスルホン酸 1-メチル-4-{2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル}ピリジニウム(DAST)[1]は高い性能を有しており、THz 波発生素子として実用化されている。しかし、一般に高い 2 次非線形光学特性を示す分子種は長いπ共役系をもち、平面構造をとることから、針状や薄い板状の結晶になりやすい。また、共役系が長くなるほど溶媒への溶解度が低下するため、高品質な単結晶を作製することが難しくなるという問題がある。そこで、当研究室では以前、結晶化に用いる溶媒を検討することで結晶の形および結晶構造が変化する可能性があることから、DAST およびその誘導体 **1a-3a**、**2b-3b** を合成し、種々の溶媒に対する溶解度の測定および結晶の作製と評価を行ってきた。その結果、用いる溶媒によって結晶構造が異なることなどを明らかにしてきた[2][3]。本研究では、さらなる高性能有機 2 次非線形光学材料の探索のため、**1a** および **3a** の共役系を拡張した **4a** と、その対アニオンを交換した **4b** を合成し、種々の溶媒に対する溶解度の測定と結晶の評価を行うことを目的とした。



1a:n=1, R=CH_3　　**1b**(DAST):n=1, R=CH_3
2a:n=1, R=C_2H_5　　**2b**:n=1, R=C_2H_5
3a:n=2, R=CH_3　　**3b**:n=2, R=CH_3
4a:n=3, R=CH_3　　**4b**:n=3, R=CH_3

Figure 1　Chemical structures of **1a-4a** and **1b- 4b**

２．実験



Scheme 1　Synthetic procedure of **4a**

4a は Scheme 1 に従い 2 段階で合成した。**4a** に *p*-トルエンスルホン酸銀を作用させることにより **4b** を得た。溶解度測定において、溶媒は、高極性溶媒およびプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒の 1:1 混合物の計 7 種を選択した。測定方法として、まず、40℃に保ったウォーターバスの中で過剰量の溶質をそれぞれの溶媒に溶解し、1 時間攪拌した。次に 25℃まで冷却し、25℃となった時点から 1 時間攪拌することにより飽和溶液を作製した。飽和溶液を規定量測りとり溶媒を除去することにより溶解量を決定した。

３．結果および考察

飽和溶液 100 ml(25℃)当たりに含まれる溶質量は Table 1 のようになった。**4a**、**4b** ともにメタノール、エタノールは、単体で使用するよりも、アセトニトリル、アセトンと混合することで溶解度が高くなることがわかった。これは、プロトン性溶媒であるメタノール、エタノール中では分子は多量体で存在するが、その分子間相互作用をアセトニトリルあるいはアセトンによって切断することができるためだと考えられる。また、メタノール-アセトニトリル(1:1)混合溶媒を除いた全ての溶媒において、**4b** の溶解量は **4a** の溶解量より増加することがわかった。XRD 測定では、用いる溶媒によって **4b** に回折パターンの変化がみられることがわかった。詳細については当日報告する。

Table 1　Amount of solute in the 100 ml of saturated solution at 25℃

Solvent	**4a** [g]	**4b** [g]
methanol	0.425	1.31
ethanol	0.127	0.610
acetonitrile	0.513	0.603
methanol : acetonitrile=1:1	1.81	1.39
ethanol : acetonitrile=1:1	1.34	1.59
methanol : acetone=1:1	1.29	1.31
ethanol : acetone=1:1	0.713	1.24

【参考文献】

[1] H. Nakanishi et al, *Mater. Res. Soc. Int. Mtg. Adv. Mater.,* 197, 1989.
[2] 安藤愛, 福島高専卒業研究報告書, 2011.
[3] 矢内直美, 福島高専卒業研究報告書, 2012.

問い合わせ先
氏名：梅澤洋史
E-mail：umezawa@fukushima-nct.ac.jp

I-9

コラーゲン関連物質の機能化を目指した PEG 含有高分子化合物の合成

（小山高専専攻科物質工学コース[1]、小山高専物質工学科[2]）
○岡嶋あゆ美[1]・高屋朋彰[2]・飯島道弘[2]

キーワード：機能性高分子、高分子合成、ポリエチレングリコール(PEG)、コラーゲン

1. 緒言

生体内タンパク質の一種で、生分解性や生体適合性の高いコラーゲンは、低分子化や架橋などの化学修飾を施すことで、食品・化粧品・医療分野などに広く利用することができる。従来は熱に強い牛や豚などのコラーゲンが利用されていたが、BSE 問題などにより敬遠されるようになってから、魚類由来のものが注目されるようになった。しかし魚類由来コラーゲンは熱安定性や臭いに課題を抱えている。また、化学修飾の際に使用する架橋剤の毒性も課題となっている。

我々はこれまでに、熱に比較的強いティラピアからのコラーゲン抽出と有効性評価、低毒性のポリエチレングリコール(PEG)含有架橋剤の開発を行ってきたが、物性の把握、架橋剤合成の最適条件の発見には至っていない。

そこで本研究では、低毒性で分子量制御が可能な PEG 誘導体を用い、直鎖状の 2 官能性、分岐型の 4 官能性などの架橋剤開発を検討した。コラーゲンの高分子化合物による修飾例は少なく、有用な知見になると考えられる。更に、複数の機器による物性測定を行い、コラーゲン関連物質の機能評価も行った。

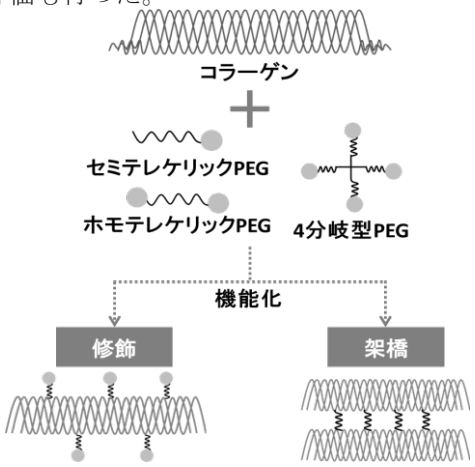


Fig.1 高分子によるコラーゲンの機能化

2. 実験方法

水中・弱酸性下で安定かつコラーゲンに可溶なアルデヒド基を官能基として選択し、合成を行った。まず両末端にヒドロキシ基を有する PEG をアセタール化し、両末端アセタール PEG とした。その後酸処理によって末端をアルデヒド基へ変換し、両末端アルデヒド PEG を合成、修飾剤として使用した。また、4 末端にヒドロキシ基を有する開始剤から PEG を合成し、コラーゲン架橋剤の前駆体合成を試みた。

物性測定は、粘弾性測定、ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)、FT-IR 測定などによって行った。

3. 結果と考察

PEG 含有架橋剤の合成においては、2 分岐型架橋剤の合成に成功した。アセタール基導入では、効率的な精製と、末端導入率の向上を目指し、メタル化・合成時間の条件を継続的に検討する。脱保護によるアルデヒド基の導入においても、^{1}HNMR、GPC の測定結果より反応が進行したことが確認できた。しかし、アセタール基の残存と副反応の進行も確認されたため、反応条件の更なる最適化が必要であると考える。また、これらの最適な反応条件は PEG の分子量によって異なることが示唆された。

架橋剤の前駆体となる 4 分岐 PEG の合成では、重合が進行しているものの、溶媒 DMF の残存が見られたため、今後は加温減圧乾燥等による除去を試みる。また、GPC 測定結果よりテーリングが確認されたことから、反応が定量的に進行していないことが示唆された。また、仕込み分子量と分子量測定結果に差が生じたが、これは直鎖 PEG を元にした検量線との形状の差によるものだと考えられる。

物性測定については、PEG 架橋剤添加による分子量や弾性の増加、PEG が化学修飾したと見られる IR ピークの変化が見られたため、コラーゲンの化学修飾や架橋が可能であることが明らかとなった。今後、架橋に最適な PEG 分子量の選択と条件検討、および有用性把握を行う予定である。

これらのポリマーは、コラーゲンの化学修飾による機能改善や PEG 鎖長の制御による架橋体の物性変化をもたらし、医用材料や化粧品材料などへの応用が見込めるものと期待される。

お問い合わせ先
氏名：飯島道弘
E-mail：iijima@oyama-ct.ac.jp

I-10

アナターゼと銀微粒子によるマルチフォトクロミズム

（高知高専　物質工学科）
○東裕基・今橋園子・吉川空・川崎遙・岡林南洋

キーワード：ゾル-ゲル法、アナターゼ、銀微粒子、マルチフォトクロミズム

１．緒言

金属ナノ粒子に光を照射すると、粒子の表面自由電子が光と共鳴するプラズモン共鳴が起こる。共鳴により光が吸収されるので、銀微粒子が分散した薄膜では一般的に褐色を示す。銀微粒子がアナターゼ上にあるとき、この銀ナノ粒子に特定の波長の可視光を照射すると、その波長に対応した銀粒子がイオン化する。これを目視した時、その波長の光は吸収されないので、照射した特定波長の光の色と同じ色に見える。これにUV光を照射すると銀イオンは還元され、再び褐色になる。これが可逆的に起こる現象がマルチフォトクロミズムであり、アナターゼ微粒子と硝酸銀とで調製した薄膜はマルチフォトクロミズムを示すことが報告されている。[1)]

アナターゼの微粒子や薄膜は、チタンアルコキシドを用いるゾルーゲル法で調製する方法が報告されている。[2，3)]

本研究では、チタンアルコキシドを主原料とするゾル-ゲル法によりアナターゼの微粒子と薄膜を調製し、これらに銀微粒子を複合化させ、そのマルチフォトクロミズムについて検討した。

２．実験

アナターゼ微粒子は、オルトチタン酸テトライソプロピル(TTIP)をアセトニトリル、水、アンモニア水の混合溶液に加えて、得られたチタニア微粒子を硝酸酸性の水に分散させた後、その容器を密閉し95℃で24時間加熱して得られた。[2)]

アナターゼ薄膜は、オルトチタン酸テトラブチル(TBT)とアセトニトリルを含むブタノール溶液をガラス基板にディップコーティングした後、溶液にガラス基板を浸し乾燥後、500℃で１時間、熱処理して得られた。[3)]

アナターゼ微粒子と銀微粒子の複合化は、アナターゼ微粒子を硝酸銀のメタノール溶液と混合した後、溶媒を除去することによった。一方、アナターゼ薄膜は、硝酸銀のメタノール溶液を表面にコーティングした。

粒子形状観察は走査型電子顕微鏡（SEM）、結晶形態調査はX線回折装置(XRD)、光照射による色変化の分析は分光光度計で、それぞれ行った。

３．実験結果と考察

調製したチタニアの微粒子と薄膜は、XRD測定によりアナターゼであることが確認された。

アナターゼと銀の複合粒子に、紫外線を当てると黒く変化し、白色光を当てるとわずかに白くなることがわかった。硝酸銀をコーティングした薄膜は、紫外線と白色光を交互に照射すると、吸光度が可逆的に変化した。このことから、わずかにフォトクロミズムと思われる現象が観測されたが更なる検討を要す。

参考文献

1) Y. Ohko, T. Tatsuma, *et al.*, Nature Mater., **2**, 29 (2003)
2) C. W. Dunnill, *et al.*, J. Photochem., & Photobio., A, Comm., **220**, 113 (2011)
3) 上川直文ら、特開 2006-257311

お問い合わせ先
氏名：岡林南洋
E-mail：moka@ms.kochi-ct.ac.jp

I-11

オーステナイト系ステンレス鋼で生じる変態誘起塑性の画像相関法による定量的評価

（茨城高専専攻科産業技術システムデザイン工学専攻[1]、機械システム工学科[2]）

○渡邊充[1]・冨永学[2]

キーワード：オーステナイト系ステンレス鋼、SUS304、変態誘起塑性、画像相関法

１．はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は変態誘起塑性と呼ばれる現象が起こることが知られている。変態誘起塑性とは、母相のオーステナイト相の一部が室温下の冷間加工によってマルテンサイト相へ変態する塑性変形のことである。我々は，引張試験のひずみ速度に応じて、(1)一様変形後くびれ発生し、場所を変えることなくその場でくびれが進展、最後に破断（タイプ A）、(2)一様変形後くびれが発生し、このくびれが試験片上を繰り返し伝搬、最後に破断（タイプ B）、(3)一様変形後くびれが発生し、このくびれが頻繁に場所を変えながら試験片上を繰り返し伝搬し、最後に破断（タイプ C）するという 3 種類の変形モードがあることを明らかにした。

本研究では、画像相関法によるひずみとひずみ速度の測定を行うことによって、3 種類の変形モードの詳細を定量的に評価する。

２．実験方法

画像相関法は、引張試験中の試験片を CCD カメラで撮影し、試験片表面に描かれている斑点模様を変形前後で比較することで、変位、ひずみ、ひずみ速度等の空間分布の時間進展が測定できる方法である。図 1 の左図は試験片に塗布して作成した斑点模様の画像で、緑色で着色した部分が解析領域である。

実験は、前述の 3 種類の変形モードの代表的なひずみ速度であるタイプ A:1.24×10^{-3}、タイプ B:3.86×10^{-4}、タイプ C:$3.87\times10^{-6}s^{-1}$ で行った。

３．実験結果及び考察

図 1 は、タイプ B でのひずみ値 60%での試験片画像、ひずみ・ひずみ速度分布の解析結果である。ひずみ分布においては、試験片中央から下方にかけて高い値となっている。他方、ひずみ速度分布は、下方においてのみ高い値となっている。これは、試験片中央で発生したくびれが下方に向かって伝搬していることを示している。この様に、画像相関法によれば変形状態の時空間挙動を定量的に知ることができる。

図 2 は変形開始から破断までひずみ速度分布の最大値をとる試験片上長さ方向の位置をプロットしたものである。変形開始から約 50%までは、最大値はランダムな位置である。しかし、その後は試験片中央から下端へと一定速度で移動し、引き続いて中央付近から上端へと一定速度で移動する現象が繰り返し見られる。また、くびれ伝搬の移動速度は伝搬回数に応じて減少している。

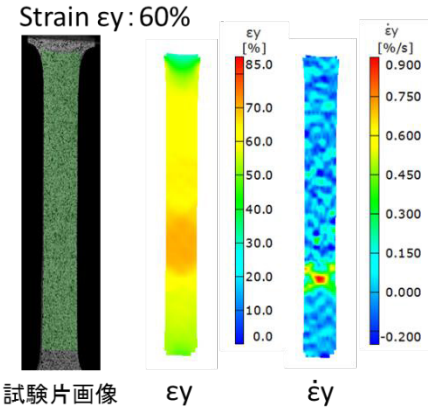


図 1. タイプ B における試験片画像および
ひずみ・ひずみ速度分布

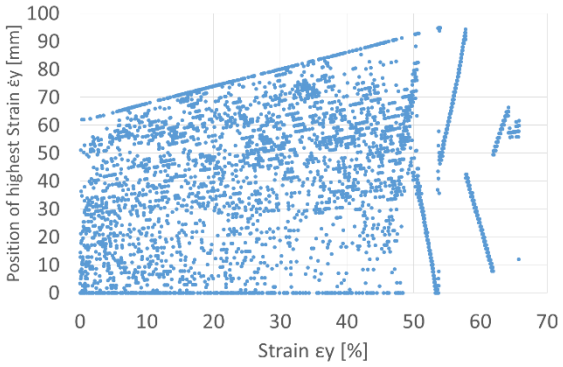


図 2. タイプ B における最大ひずみ速度位置

お問い合わせ先
氏名：冨永学
E-mail：tominaga@mech.ibaraki-ct.ac.jp

I-12

遊星ボールミルを用いて作製した Al/CNT 複合体微視的観察

（仙台高専マテリアル環境工学科[1]、仙台高専専攻科[2]）
○山田真弓[1]・関戸大[1]・武田光博[2]

キーワード：Al/CNT、単分散、ボールミル法

１．緒言

カーボンナノチューブ(CNT)は、優れた機械的特性、熱・電気特性を持つことから複合材料の強化材として注目を浴びている。Al/CNT 複合材料は高い伝熱特性、比強度が予想される材料であり自動車部品や構造材料等への利用が期待されるが、複合化に際し母相中に CNT を単分散することが困難であることから様々な手法により単分散化の研究が行われている。

本研究では、分散化に成功した遊星ボールミル法[1]を用いて作製した Al/CNT 複合粉末における CNT 分散状況を SEM および TEM を用いて調査した。

２．実験方法

Al-1wt%CNT 複合粉末は、純 Al(平均粒径: 30μm,純度:99.9%)と CNT(直径約 80nm の多層カーボンナノチューブ)をアセトン中で超音波混合したのち、アセトン溜去後に遊星ボールミルにて作製した。ボールミルは粉末と 25mm φの SUJ2 媒体ボールを重量比 10:1 として Ar 雰囲気にて 300rpm で 6h 行った。複合粉末表面観察は SEM、粉末内部の微細組織観察は TEM にて行った。TEM 試料はクライオイオンスライサーを用いて作製した。

３．結果

複合化処理後の粉末は直径約 1.5 mm 程度の球形であった。Fig.1 に複合粉末表面の SEM 像を示す。CNT が粒子表面に単分散している様子が観察されたが、一部で凝集も確認された。

Fig.2 に Al/CNT 複合粉末の TEM 像を示す。Al/CNT 複合粉末内部では、表面と同様に CNT が観察された。その多くは結晶粒界に沿って存在し、凝集体ならびに単分散 CNT がともに存在することが確認された。また、一部の CNT は結晶粒内にも存在していることが分かった。粒内に存在する CNT は粒界に存在する CNT と比較して単分散化が進んでいること、損傷の程度は粒界の CNT より大きいことがわかった。粒界に存在する CNT も損傷が認められたが、一部の大きいサイズの CNT においては損傷の程度が低いものも確認された。複合化処理後に熱処理を行わなかったため、CNT と母相との間に Al 炭化物の存在は確認されなかった。

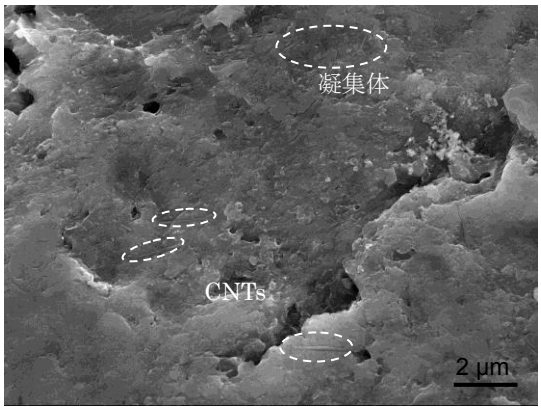


Fig.1 Al/CNT 複合粉末表面の SEM 像

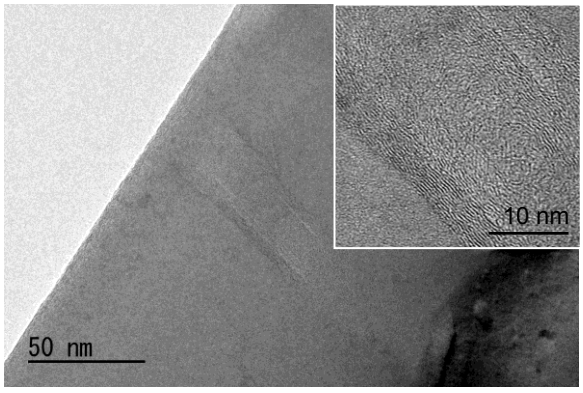


Fig.2 複合粉末の TEM 像

４．参考文献

[1]後藤 匠、寺島慶紀、武田光博、関戸大：第 46 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム概要集（2014）p.63

お問い合わせ先
氏名：武田光博
E-mail： m-takeda@sendai-nct.ac.jp

I-13

Mg-Al 型層状複水酸化物複合体の発光特性に及ぼす発光性色素および界面活性剤の影響

（米子高専物質工学科[1]、島大院総理工[2]）
○遠藤未来[1]・伊達勇介[1]・笹井亮[2]・日野英壱[1]・藤井貴敏[1]・青木薫[1]・小田耕平[1]

キーワード：低次元光機能材料、粘土鉱物、ハイドロタルサイト、有機／無機ハイブリッド材料

１．緒言

層状複水酸化物 (LDH) は，高い陰イオン交換能を有した粘土鉱物の一種である．我々は，この LDH の層間にブタンスルホン酸 (C4S) および陰イオン性フルオレセイン (URA) を挿入した LDH/URA/C4S 複合体が，複合体内に吸着したガス種に応じて発光応答性を示すことを報告してきた[1]．本研究では，LDH の層間に挿入する C4S および URA 量を変化させ，LDH 複合体の発光特性に及ぼす影響について検討した．また，アルキル鎖長の異なるアルキルスルホン酸塩（CnS ; n = 4～12）を導入した LDH 複合体についても同様に評価した．

２．実験

硝酸マグネシウム 6 水和物 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)，硝酸アルミニウム 9 水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)，ヘキサメチレンテトラミン ($C_6H_{12}N_4$) を 100 : 50 : 175 mmol/dm^3 のモル比でイオン交換水に溶解し，140℃で 24 時間，水熱処理を行い，Mg/Al = 2 の炭酸イオン型 Mg-Al 系 LDH (CO_3^{2-}-Mg/Al(2)LDH) の粉体を得た．この CO_3^{2-}-Mg/Al(2)LDH をメタノール中に分散させ，酢酸 (75～2400 % vs. AEC，以下 vs AEC は省略) を添加し，窒素流通下で 3 時間撹拌することで酢酸イオン型 LDH (AcO-LDH(2))を作製した．また，メタノール中に AcO-LDH(2)を分散させ CnS (200～1500 %)および URA (0.0125～0.5 % vs. AEC)を加え，20 時間撹拌することで LDH/URA/C4S 複合体を合成した．得られたサンプルは XRD，3D 蛍光スペクトル，CHNS 測定等により評価した．また，水分の吸着に伴う色調，発光の変化についても観察した．

３．結果と考察

図 1 に CO_3^{2-}-Mg/Al(2)LDH および AcO-LDH(2)，LDH/C4S/URA 複合体の XRD パターンを示す．LDH の $d_{(003)}$値は，0.75 nm から 1.61 nm へと増加した．これは LDH 層間の炭酸イオンが酢酸イオンを経た後，C4S および URA と置換されたことを示している．

C4S を 1000 %，URA を 0.025 %として合成した LDH 複合体に，水分を吸着させて測定した 3D 蛍光スペクトルを図 2 に示す．図より，LDH 複合体は励起光が 500 nm のとき，530 nm に最大蛍光発光を示した．この発光は水分の吸脱着に応じて強度変化を示し，可逆的であった．また，LDH 複合体には，水分吸着による白色から黄色への色調変化が認められた．

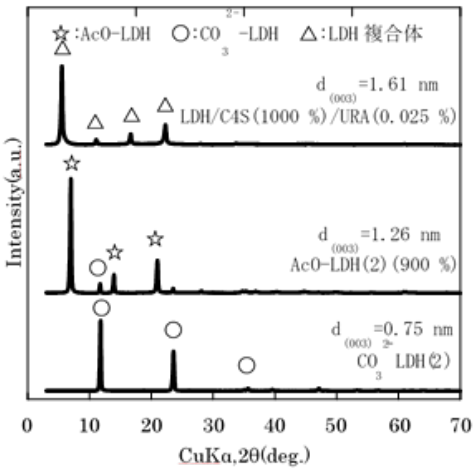


図１　合成した LDH の X 線回折パターン

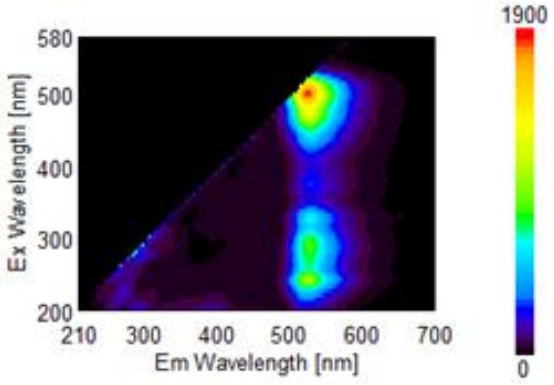


図２　LDH/C4S/URA 複合体の 3D 蛍光スペクトル

[1] 笹井亮，森田理夫，*粘土科学*，**2011**, *49*, 1-5.

お問い合わせ先
氏名：伊達勇介
E-mail：date@yonago-k.ac.jp

I-14

$Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ 鋳造合金における LPSO 相の Al 置換効果

（仙台高専マテリアル環境工学科[1]、仙台高専専攻科[2]、仙台高専総合科学系理教科[3]）
○庄子和哉[1]・武田光博[2]・今野一弥[3]

キーワード：Mg 合金、長周期積層構造、組織観察

１．緒言

LPSO 相を有する Mg-RE-TM 合金は、高い強度と耐クリープ性を持ち、Al 合金にかわる構造材料として、自動車、電子機器等への応用が期待されている。$Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 鋳造合金は 14H 型 LPSO 構造を有し、$Mg_{97}Al_1Gd_2$ 鋳造合金は 14H 型 OD 構造を有していることが報告されている。本研究では、$Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金に耐食性向上のため Zn を Al に置換した際の組織変化を調べるため、$Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ 合金(x=0.1,0.3,0.8)の TEM 観察を行った。

2. 実験方法

$Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ 合金の試料は射出鋳造法によって作製した。鋳造試料を 100μm の薄片状に切削し、イオンスライサーを用いて TEM 観察試料を作製した。試料の評価は JEM-2100 を用い STEM-EDS、制限視野電子線回折像より行った。

3. 実験結果および考察

本要項においては $Mg_{97}Zn_{0.9}Al_{0.1}Gd_2$ の結果について記載する。図 1 は $Mg_{97}Zn_{0.9}Al_{0.1}Gd_2$ 鋳造合金の ADF-STEM 像とそれに対する元素マッピング像である。STEM 像中の明るいコントラストは、電子線回折像ならびに EDS 分析により Mg_3Gd タイプの $Mg_3(GdZnAl)$ であると推察される。また、析出相の周りにはラメラ組織が観察された。図２はラメラ組織から得られた電子線像である。ラメラ組織のほとんどが 14H-LPSO と思われる電子線回折像を示したが、一部に 18R-LPSO と思われる電子線回折像が観察された。図 1 の元素マッピングはこのラメラ組織に Gd、Zn、Al を含むことを示しており、周期構造中に $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ および $Mg_{97}Al_1Gd_2$ とは異なる添加元素クラスターが存在している可能性が示唆された。

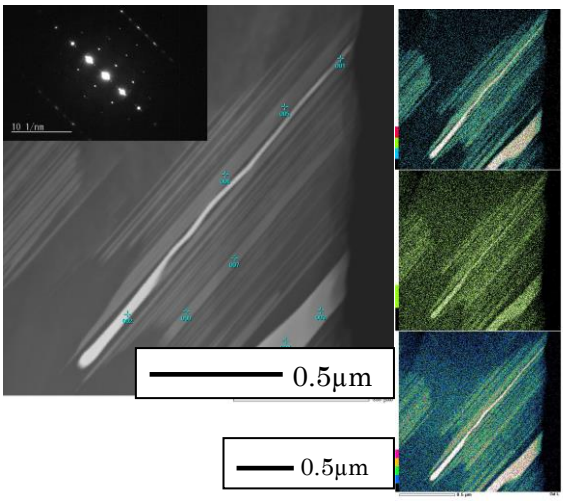


図 1. 左: ADF-STEM 像と電子線回折像、右:元素マッピング像(上:Zn、中:Al、下:Gd)

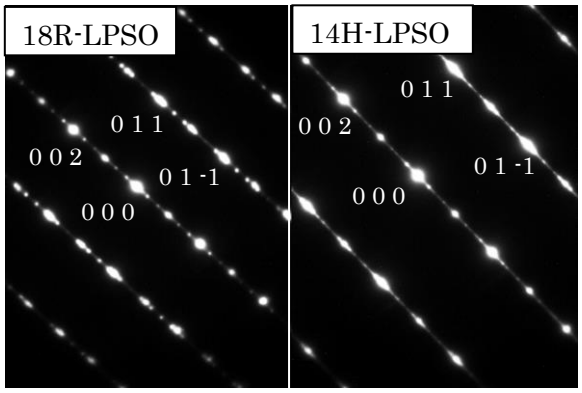


図 2.　ラメラ組織の電子線回折像

お問い合わせ先
氏名：武田光博
E-mail：m-takeda@sendai-nct.ac.jp

I-15

Mg-(Zn, Al)-Gd 鋳造合金における LPSO 相の発現メカニズム

（仙台高専生産システムデザイン工学専攻[1]、マテリアル環境工学科[2]、総合科学系理数科[3]）

○澁谷　臨[1]・武田　光博[2]・今野　一弥[3]

キーワード：Mg 合金、長周期積層構造、組織観察、発現メカニズム、体積分率

【研究背景及び研究目的】

軽量構造材として注目される Mg-M(金属)-RE(希土類金属)系合金は、特異な長周期積層(LPSO)相を形成することが知られている。近年では、Mg-Al-Gd 系においても LPSO 相の発現が報告されており、従来から LPSO 相の形成が確認されている Mg-Zn-Gd 系合金と共に、溶解後の熱処理によって LPSO 相が発現するタイプⅡであることが知られている。Mg-Gd への Zn と Al の単独添加は、析出相を形成し、LPSO 相発現を阻害する要因である。このため、本研究室では、Mg-Zn-Gd 系鋳造合金へ Al を添加することによって、鋳造まま材における LPSO 型 Mg-(Zn, Al)-Gd 合金の作製に成功した。

LPSO 相の発現メカニズムは解明されておらず、本研究では、Mg-(Zn,Al)-Gd 系鋳造合金における析出相と、LPSO 相の体積分率から発現メカニズムの解明に向けてアプローチを試みた。

【試料作製及び実験方法】

$Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ の試料は、組織観察を行うための射出鋳造試料と、組織の熱的な安定性を確認するために、鋳造後に炉内で徐冷を行った徐冷試料を作製した。分析装置は、SEM、TEM、XRD を使用した。

【実験結果】

図 1 は、$Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ 鋳造合金の SEM 像を示している。Mg-Gd への Zn と Al の単独添加の場合には、ラメラ組織の形成が確認できなかったが、Zn と Al を複合添加した鋳造合金には、図に見られるラメラ組織の形成が見られた。このラメラ組織内には、TEM 観察より 14H 型 LPSO 相を形成していた。

図 2 は、Al 添加量に対する LPSO 相の体積分率の関係を表したグラフである。この図から Al を 0.3at.%添加した場合においてラメラ組織は最大になるように見られた。Mg-Zn-Gd 系合金へ僅かに Al を添加した場合であっても、LPSO 相を形成することがわかる。XRD 及び SEM 観察より、Al の添加によって、本来安定相である Mg_3Gd の析出を抑制し、LPSO 相形成を促すものと考えられる。Al の過剰添加においては、析出物 Al_2Gd を形成し、LPSO 相の発現を阻害する。

鋳造まま材における LPSO 相の発現は、Mg_3Gd と Al_2Gd の析出及び冷却速度によって抑制されているように見られた。よって LPSO 相の発現条件は、Zn,Al の適度な複合添加及び鋳造時の冷却速度が発現要因になっている。

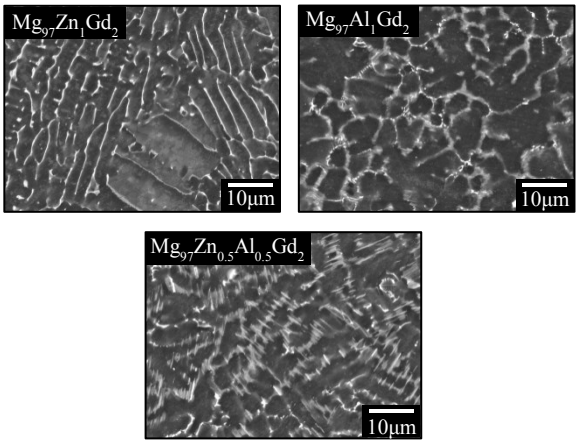


図 1: $Mg_{97}Zn_{1-x}Al_xGd_2$ 鋳造合金の SEM 像

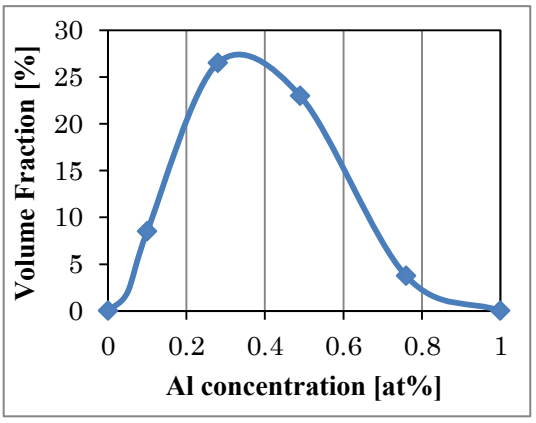


図 2: ラメラ組織の体積分率における Al 組織依存性

お問い合わせ先
氏名：今野　一弥
E-mail：kazuya@sendai-nct.ac.jp

I-16

無溶媒反応を用いた新規硫黄系化合物の合成と有機系正極活物質への応用

（米子高専物質工学科 [1]）
○井田健太郎 [1]・石水友梨 [1]・七瀬浩希 [1]・谷藤尚貴 [1]

キーワード：無溶媒反応、ヨウ素、ジスルフィド、リチウム二次電池、正極活物質

1. 緒言

次世代型電子機器に必要とされる高容量二次電池の開発において，近年理論容量の高い有機物 [1)] や硫黄系 [2)]の正極活物質が注目されている．硫黄ー硫黄結合を有する単体硫黄や有機ポリスルフィド化合物では，その結合のほとんどが電子とリチウムイオンの受容サイトとなるために，電池の材料とした際に高い理論容量に基づく容量の大きな電池としての動作が期待される．しかしながら，単体硫黄では放電により電子を受け取って生成した硫化リチウムが電解液へ溶出してしまい，充電時に電極に再集積し無いために，繰り返し起こらねばならない電気化学反応は進行せずに放電量が急速に減少してしまう問題点が克服できていないことから二次電池としての機能を果たせない．そこで我々は，理論容量はやや減少するものの，電解液への溶出を減少させる目的として，有機ポリスルフィドに注目した．これらは単体硫黄と同様の電気化学反応性を示す(Fig 1)とともに，適切な有機基を選択することによって電極からの活物質溶出の抑制が期待できる．本研究では，この有機ポリスルフィド化合物を，ヨウ素によるカップリングで得たチオスルホン酸エステルを起点として 3 段階で合成し，それを正極活物質として導入した二次電池の充放電特性を評価した．

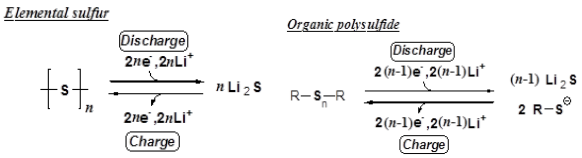
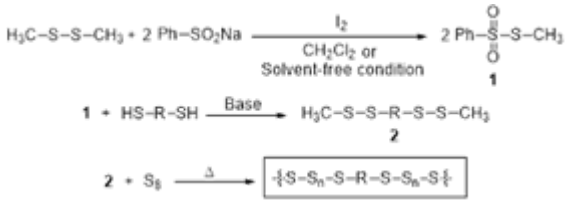


Fig1. Charge/Discharge mechanism of elemental sulfur organic sulfur compounds

2. 実験と結果

Scheme に従って，はじめにチオスルホン酸エステルの合成を行った．ジメチルジスルフィドとベンゼンスルフィン酸ナトリウム，ヨウ素を適切な反応比で混合すると反応は 2 時間程度で進行して，チオ硫酸ナトリウムを用いた分液処理のみで目的物 **1** が得られた．チオスルホン酸エステルは，2 価のスルフィドと 6 価のスルホンが結合した構造を持ち，求核剤がスルフィドに攻撃することでチオアルキル基が結合した生成物を与える特性を持つことから，チオールは反応してジスルフィドに変換することができた．これらの反応は溶液中だけでなく，全て無溶媒条件でも収率を落とすことなく進行した．これらのジスルフィドは更に単体硫黄と混合し加熱するとアモルファス状の固体が生成した．この固体は基質のジスルフィド，単体硫黄とも異なる成分であり，ジスルフィド結合の間に新たに単体硫黄由来の二価硫黄が挿入されたポリスルフィド系化合物であると予想している．

合成した材料の充放電特性は，導電性炭素繊維・バインダー，錠剤整形した試料を正極活物質として混合することでボタン型電池を作製して評価を行った．充放電挙動の評価を行ったところ，単体硫黄由来の高い容量，プラトー電位，500 Ah/kg を越える放電容量が観測され，単体硫黄で起こる容量の低下はほとんど見られなかった．発表では，各種測定データをふまえた上で，今後の材料改善等に関する議論を行う．



Sheme1. Synthesis of organic polysulfide compound.

3. 参考文献

1) 例えば，Y. Morita et al., N. Tanifuji, *Nature Mater.*, **10**, 947-951(2011)
2) S. S. Zhang, *J. Power Sources.*, **231**, 153-162(2013)

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail：tanifuji@yonago-k.ac.jp

I-17

有機硫黄系正極活物質におけるロック挙動

（米子高専物質工学科）
○石水友梨・井田健太郎・七瀬浩希・谷藤尚貴

キーワード：リチウム二次電池，正極活物質，ジスルフィド，ロック挙動

1. 緒言

現在市販されているスマートフォンのような電子機器類では，電池の充電が早く切れるなどの問題を抱えており，二次電池の改良は急務となっている．電池は主に正極，負極，電解質，セパレーターから構成されており，その中でも負極材料を既存の黒鉛リチウムから金属リチウムへ代替すると，約 10 倍の容量密度を示すことが知られているが，それに対応する正極活物質は未だに見出されていない．正極活物質として硫黄系化合物は高容量が期待できる [1] が，その合成化学的な難しさから研究はあまり進められておらず，未開拓な状況である．本研究グループでは独自に開発した非対称ジスルフィド化合物の合成法 [2]を起点として，任意の有機基を導入した有機硫黄系化合物（Fig.1）の合成に成功し，ボタン型リチウム二次電池の正極活物質として機能性を評価した．

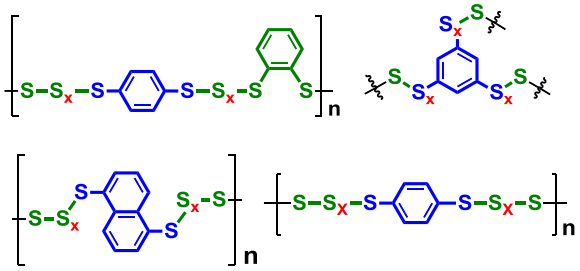


Fig.1 合成した有機ポリスルフィド

2. 実験

有機ポリスルフィドの合成は独自に開発したチオスルホン酸エステル，非対称ジスルフィド化合物，ジスルフィド結合への加硫処理の 3 つの反応を用いて行った．まず，チオスルホン酸エステルの合成はヨウ素の昇華･酸化特性による無溶媒条件で行った．次に合成したチオスルホン酸エステルとチオール，アニリンをメノウ乳鉢上で混合することでジスルフィド誘導体を合成した．さらにジスルフィド誘導体と単体硫黄を共栓付試験管内で混合，加熱することで有機ポリスルフィドの合成に成功した．これら 3 つの反応は，無溶媒条件特有の反応メカニズムで進行することがひとつの特徴であり，また無駄な溶媒使用を回避することができるため溶媒費用削減にも繋がるメリットがある．合成した有機ポリスルフィドは導電性炭素，バインダーと共によく混合してリチウム二次電池の正極活物質として導入することで，電池としての機能性評価を行った．

3. 結果・考察

機能性評価を行った有機ポリスルフィドのうち最もよい性能を示したものについて報告する（Fig.2）．この化合物では電位の安定性を示す広域なプラトー電位と 550 Ah/kg を超える高い充放電容量を示した．この容量は従来電池材料の正極活物質であるコバルト酸リチウムの約 3 倍に相当する．さらに充電が完了した際には電池内の抵抗値が急激に上昇するロック挙動を示した．これは化合物の特性で，現在二次電池の問題点となっている過充電を他の制御回路を必要とせずに防止できることを示している．また，ロッキング剤として他の高容量な材料に少量添加することでも応用可能である．これは材料の複合化による高機能活物質の創製とさらなる低コスト化が期待できる知見となった．その他の有機基を導入した際の充放電特性は当日報告する．

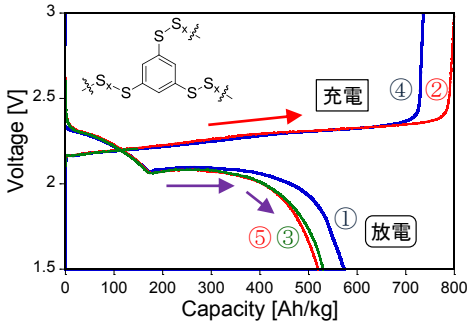


Fig.2 有機ポリスルフィドの充放電特性

4. 参考文献

1)Liu,M.,Visco,S.J.,DeJonghe,L.C.,*J.ElectroChem. Soc.*,**138**,pp.1896-1901(1991).
2)Fujiki,K.,Tanifuji,N.,Sasaki,Y.,Yokoyama,T., *Synthesis*., **34**, pp. 43-348 (2002).

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail：tanifuji@yonago-k.ac.jp

I-18

無溶媒合成による有機ジスルフィド系正極活物質材料の合成

（米子高専物質工学科[1]）
○七瀬浩希[1]・谷藤尚貴[1]

キーワード：リチウム二次電池，無溶媒合成，有機硫黄化合物，正極活物質，加硫

1. 緒言

現代社会において携帯型電子機器は広く普及しており，日常生活では欠かせない存在となっている．機器には多様な機能が搭載されているが，それらの使用を支えるためには電池の高機能化が必要不可欠である．そこで本研究では，従来のリチウムイオン二次電池の電池容量を大きく上回る高容量を示すリチウム二次電池に注目し，正極活物質として有機ジスルフィド化合物の新規開発を行うことで，次世代型二次電池の創生を目的としている．

有機ジスルフィド化合物中の S-S 結合は酸化還元において可逆的な開裂-再結合挙動を示し，電池として利用可能であることが報告されているが，一般に有機系活物質は充放電の繰り返しにより容量低下が起こりやすいという問題点があり，これらの解決策として，新規ジスルフィド化合物の開発による難点の克服を試みた．

これまでに本研究グループでは独自のチオール・ジスルフィド合成方法[1)]を用いて，任意の有機基を導入したジスルフィドポリマー・コポリマーの合成に成功し，得られたポリマーをリチウム二次電池の正極活物質に利用した際の充放電特性評価から，S-S 結合間の有機基と充放電特性に相関関係があることが見出された．現在はこの知見を利用し，合成したジスルフィドポリマーに加硫処理を行うことによる，ジスルフィド材料の機能改善に取り組んでいる．

2. 実験

モノマーのチオスルホン酸エステルは，ジスルフィドとスルフィン酸ナトリウムをヨウ素による酸化的クロスカップリングで反応させることで合成した．次に，この基質に求核剤のチオール，触媒のトルイジンを加え，無溶媒条件下で混合することでジスルフィドポリマーの合成を行った．そして，得られたポリマーと単体硫黄を混合加熱し加硫生成物とした（図-1）．

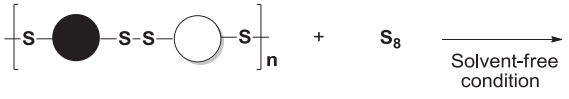


図-1. ジスルフィドポリマーへの加硫

3. 結果および考察

加硫処理において，ジスルフィドポリマーが単体硫黄と反応し，生成物を生じていることが薄層クロマトグラフィーによる反応追跡で確認できた．現在は，このポリマーと反応する単体硫黄の最大量を探索している段階であり，適切な反応比を見つけ出すことで混合加熱のみという簡便な方法で材料を合成できるというメリットが得られると考えている．また，加硫処理における加熱の際に温度設定に工夫することで反応促進を試みており，温度設定の際には用いるジスルフィドポリマーの TG-DTA の測定結果（図-2）から原料が分解しない最適の温度を確認した上で反応条件の検討を行い，加熱温度を上げることによる反応促進が有効であることが反応追跡により分かった．

今後は，様々な材料へ加硫処理を行うことにより，最適な反応比を見つけ出すとともに，ジスルフィドポリマーに対する加硫の効果を明らかにし，これまでに得られた S-S 結合間の有機基が与える充放電特性に関する知見から，電池材料としての機能改善に取り組んでいく予定である．

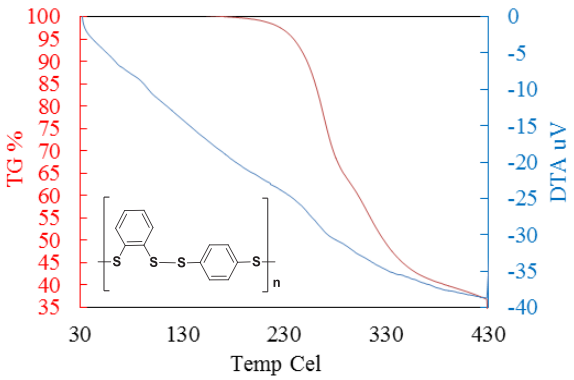


図-2. ジスルフィドポリマーの熱による質量変化

Ref.
1) M. Ikedsa, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, *Chem. Commun.*, **13**, 1355-1357(2007) .

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail：tanifuji@yonago-k.ac.jp

I-19

メソポーラスシリカ薄膜への光機能性分子導入とその光挙動

（米子高専物質工学科[1]，米子高専物質工学専攻[2]）
○西尾幸祐[1]・萩野大輔[2]・谷藤尚貴[1]

キーワード：ジアリールエテン，メソポーラスシリカ，有機-無機ハイブリッド，光，ナノマシン

1. 緒言

「ナノマシン」とはマイクロ以下ナノスケール以上の小さな機械や機能性材料のことを指し，これを部品としたデバイスは占有空間や消費エネルギー，排出物質を大幅に削減でき，機械中心で成立する現代社会のさらなる効率化に貢献することが期待される．しかしながら，盛んに応用研究が進められているにも拘らず，実動するナノマシンは存在せず，ナノデバイスの開発は未発達な状態である．そこで本研究では，光で分子構造が変化する機能性材料と，その変化を機能として活かすことができる担体をハイブリッドすることでデバイス開発の世界にブレイクスルーを起こしたいと考えた．具体的には，規則的細孔を有する多孔質に光照射で開閉可能なバルブ様の構造を作ることで物質の流出入を物理的に制御できる新規有機-無機ハイブリッド材料の創生を目標とした．

2. 実験

2-1. ジアリールエテン誘導体の合成

物質の流出入を制御するナノマシンを開発するにあたり，細孔に修飾する動作部位の部品に求められる要素としては，(1)長寿命であること，(2)安定動作すること，(3)貯蔵した分子を漏出しにくいこと等が挙げられる．これらの条件を満たす分子として，フォトクロミック分子ジアリールエテンに着目した．ジアリールエテンは熱的安定性，繰返し耐久性に優れる光機能性材料であり 1)，上述した必要条件を満たすことから，この分子を物質の貯蔵に特化した構造に設計することで真に実用的なナノマシンを創生できると予想した．そこで本研究では，分子内の回転運動の影響を受けない縮環チオフェンを基本骨格に有する剛直な構造のジアリールエテン誘導体の設計・合成を試みた．

2-2. 多孔質薄膜の合成

ジアリールエテンを坦持する機能性材料として，規則的細孔の多孔質材料であるメソポーラスシリカを選択した．この多孔質は界面活性剤が溶液中で形成するミセルにケイ酸を被覆，縮合させることで合成でき，鋳型の界面活性剤の長さを調整することで細孔のサイズを調節できることから，坦持する分子のサイズと適合する細孔を作ることが可能である．本研究では，ジアリールエテンを効果的に動作させるために光学デバイスへの応用が指向されているメソポーラスシリカ薄膜の合成を試みた．薄膜の合成は Zhao らの方法 [2)]を参考にして作製し，作製過程で界面活性剤とジアリールエテンを同時に添加する改良方法により分子の複合化を試みた．

3. 結果と考察

誘導体の合成では，縮環チオフェンの対称性から生じる溶媒への低溶解性をどう克服するかが目的分子完成の鍵になった．本研究では，合成過程で長いアルキル基をもつユニットを導入することで溶解性をある程度改善し，目的分子の前駆体となるジアリールエテン合成まで成功した．この分子は光照射により適切なフォトクロミズムを示すことが確認された．

作製した薄膜は分子の導入の有無に関わらず同じ XRD パターンが得られたことから，分子の導入で細孔構造が変化しないことが示唆された．また，紫外光を照射した薄膜の吸収スペクトルを観測すると溶媒環境では見られない挙動が見られ，薄膜では分子が細孔内に吸着し，細孔特有の影響を受けていると考えている．

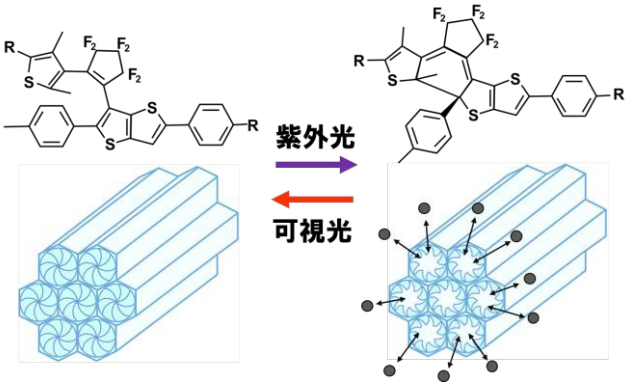


Fig. 有機-無機ハイブリッドデバイスの動作概念図

Ref.
1) 松田建児，山口英裕，谷藤尚貴，機能材料，**28**，30-37(2008). 2) Dongyuan Zhao, Peidong Yang, Nick Melosh,Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky, Adv. Mater. , **10**, 1380-1385(1998).

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail： tanilab@hotmail.co.jp

I-20

メソポーラスシリカの鋳型除去を
非加熱で行う試み

（米子高専専攻科 物質工学専攻工学専攻[1]　米子高専 物質工学科[2]）
○萩野大輔[1]・谷藤尚貴[2]

キーワード：メソポーラスシリカ、SBA-15、MCM-41、酸処理、サクセス

1．緒言

技術の進化は日進月歩である．それは，これまでの我々を支えてきた様々なデバイスを見ればよくわかる．文書作成，プレゼンテーション，インターネットなどを目的としたパーソナルコンピューター(PC)，無線による通話やメールなど，持ち運べる電話機をコンセプトに開発された携帯電話，現在は小さな PC とも呼ばれているスマートフォンなど我々の生活や仕事の進化とともに技術は進化している．技術が進むにつれてデバイスの小型化が進み，今日まで様々なデバイスが開発されてきた．

今回我々が研究を行っているメソポーラスシリカとジアリールエテンによる複合材料は，ナノサイズのデバイスを目指して研究を行っている．適切な分子設計がなされたジアリールエテンのフォトクロミズムからは，1 分子レベルで可逆的かつ大きなモルフォロジー変化を誘起することが出来る．この性質を機能材料として具体化するため，無機多孔質化合物とフォトクロミック分子を組み合わせた複合材料の創製を考えた．今回は，細孔径の異なる二種類のメソポーラスシリカを合成し，焼成処理ではない別の化学的手法を用いた界面活性剤の除去，除去後の比表面積の比較を行った．

2．実験

2-1．メソポーラス粉末(SBA-15)の低温合成

1.7 M HCl 144 ml に，P123 4.1056 g を加えて 40 °C で 4 h 撹拌して調整した溶液に TEOS 8.0002 g を滴下によって加え，さらに 2h 撹拌した．この白濁した溶液を 48 h，100 °C で水熱合成した混合物をろ過，洗浄によって as made の SBA-15 を回収した．次に SBA-15 の鋳型となる界面活性剤を取り除くために，12M HCl 20ml を加え，2h 撹拌した後，ろ過，洗浄を行い，低温による合成で SBA-15 を得た．

2-2．メソポーラス粉末(MCM-41)の低温合成

NaOH 0.3745 g に H2O 45 ml を加え攪拌し，CTAB 1.804 g を加えて 30 分攪拌後，TEOS 8.0164 ml を滴下によって加え，さらに 2h 撹拌した．この白濁した溶液を 48 h，100 °C で油浴熱合成した混合物をろ過，洗浄によって as made の MCM-41 を回収した．次に MCM-41 の鋳型となる界面活性剤を取り除くために，12M HCl 15 ml を加え，一晩撹拌した後，ろ過，洗浄を行い，低温による合成で MCM-41 を得た．

2-3．メソポーラスシリカ(2 種)の酸処理

合成したメソポーラスシリカ (SBA-15，MCM-41)の粉体を各 1 g 別の規格瓶に量りとり，HCl を 15 ml 加えマグネチックスターラーで一晩撹拌し，吸引ろ集で粉体を回収し，乾燥した．回収したものから 50 mg とり試薬瓶に保存．残りの粉体に HCl を 15 ml 加え，一晩撹拌後，回収，乾燥を行った．上記の操作を SBA-15 では計 7 回，MCM-41 では計 10 回行った．

2-4．メソポーラスシリカの焼成処理

前項(2-1, 2-2)で作製したメソポーラスシリカの半分を別のるつぼに移し，540 °C の乾燥機中で一晩静置した．回収した試料は，X 線回折と比表面積測定によって鋳型除去の評価を行った．

3．結果及び考察

合成した SBA-15 の鋳型である界面活性剤を分解除去するには，本来 540 °C の熱で焼成する必要があった．しかし，500 °C を超える高温で加熱してしまうと，有機物が分解され，目指している機能の発現が見込めない．そこで本研究では細孔内の界面活性剤を酸処理だけで取り除くことにした．その結果，酸処理 3 回目には 829.3 m^2/g となり，焼成処理後の 826.9 m^2/g とほぼ同様の比表面積が確認され，酸処理だけで界面活性剤の完全除去にサクセスした．しかし，MCM-41 では酸処理を 10 回行っても比表面積は 209.9 m^2/g までしか到達せずに，焼成処理後の 1175.0 m^2/g には遠く及ばなかったため，SBA-15 のような鋳型の完全除去には至らなかった．今後は，MCM-41 においても鋳型の完全除去にサクセス出来るように酸処理条件の再検討を行う．

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail：tanifuji@yonago-k.ac.jp

I-21

ハイブリッド車用インバータ製造における CO_2 誘発量の評価

（仙台高専専攻科生産システムデザイン工学専攻[1]、仙台高専マテリアル環境工学科[2]、東京大学大学院工学系研究科[3]、交通安全環境研究所[4]）
○秋元裕太[1]・葛原俊介[2]・醍醐市朗[3]・新国哲也[4]・小鹿健一郎[4]

キーワード：ハイブリッド車、LCA、CO_2、ICP-MS

１．緒言

近年、自動車の環境性能評価として、走行時の燃費、電費のみでなく、製造・廃棄を含むライフサイクル全体での評価の必要性が高まっている。

著者らは、ハイブリッド車用インバータの製造時に係る CO_2 誘発量は 7～79 kg/台と報告した[1]。同時に誘発量の幅が 10 倍あることが検討課題として残った。インバータの 70.8 %を占める Al の原単位の幅（0.3～13 kg-CO_2/kg）が大きすぎるのが原因であると結論付けた。

本報では、インバータ部品の Al 純度の分析を通じて Al 製品類の絞り込みを行い、CO_2 誘発量の精度向上に関して検討した結果を報告する。

２．実験方法

以下に示す順序で CO_2 誘発量原単位の絞り込みを行った。

(1) X 線分析顕微鏡で元素の半定量分析を行う。
(2) 「IDEA Ver.1.1.0」のデータベースから CO_2 誘発量原単位を選択する。
(3) (1)と(2)を用いて CO_2 誘発量を算出する。
(4) CO_2 誘発量原単位を製品や材料等の種類から分類する。
(5) ICP-MS、ICP-AES を用いて Al 製品中の不純物元素の定量分析を行う。
(6) 定量分析結果から CO_2 誘発量原単位の絞り込みを行う。
(7) (6)で得られた値と部品重量を掛け合わせ、CO_2 誘発量の算出を行う。

３．結果と考察

Al の原単位を製品や材料等の種類から分類した結果を Table 1 に示す。インバータの冷却部分に使用されている部品であることから、「a. 押出品、圧延品」、「b. 鋳物、ダイカスト製品」、「c. 板材、形材（汎用、大型、小型）」と推定した。その結果、この時点で原単位は 4.5～11 kg-CO_2/kg となった。

一方、Al 材の不純物元素の定量分析では、Si、Fe、Mg が 0.63、0.23、0.55 wt%という結果を得た。この結果から原単位を前述の 3 種類の項目の中から Table 2 のプロセスまで絞り込むことができた。その結果、CO_2 誘発量原単位は 9.8～11 kg-CO_2/kg となり、CO_2 誘発量は 37～41 kg となった。

Table 1　従来の報告で使用した原単位

分類	CO_2 誘発量原単位 [kg-CO_2/kg]
a. 押出品、圧延品	9.8～11
b. 鋳物、ダイカスト製品	4.5～5.4
c. 板材、形材（汎用、大型、小型）	10～11
d. 板材、形材（その他）	4.1～12
e. 箔、線、リム材、棒材、粉末、管材、ペースト	10～13
f. 地金	0.4～14
g. アルミニウム製製品	8.5～13
h. アルミニウム化合物	0.3～2.5

Table 2　不純物元素分析から絞り込まれた CO_2 誘発量原単位

プロセス名	CO_2 誘発量原単位 [kg-CO_2/kg]
アルミニウム板材（汎用）の製造	11
アルミニウム・同合金圧延品（抽伸、押出品を含む）の製造	11
アルミニウム形材（小型）の製造	10
アルミニウム押出品（抽伸品を含む）の製造	10
アルミニウム圧延品の製造	9.8

［参考文献］
[1] 葛原俊介ほか “X 線分析顕微鏡と ICP-MS を用いたハイブリッド車用電動部品の構成素材分析と製造時の CO_2 評価” 日本化学会第 94 春季年会（2014）

お問い合わせ先
氏名：葛原俊介
E-mail：kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

I-22

レアメタルに TBBPA を含む混合物の加熱分解時における有機化合物の熱的挙動に関する検討

（仙台高専専攻科生産システムデザイン工学専攻[1]
仙台高専マテリアル環境工学科[2]）
○水戸智世[1]・葛原俊介[2]

キーワード：TBBPA、レアメタル、臭化揮発法、臭素系有機化合物、GC/MS

１．緒言

廃電子機器からレアメタルを含む有価金属を熱プロセスによって回収する際、TBBPA(テトラブロモビスフェノール)などが主成分である臭素系難燃剤の処理も課題である。この場合、排ガスに含まれる有機化合物の系統的な把握は非常に重要な要素である。

本報では TBBPA と PdO、Bi_2O_3 の混合試料の加熱試験をそれぞれ行い、TBBPA 熱分解時における有機化合物の気固分配挙動をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で評価した結果を報告する。

２．実験方法

・ガス-固体残渣試料の有機化合物の定性分析

PdO+TBBPA、Bi_2O_3+TBBPA の混合試料 2g を Ar 雰囲気下、280~800℃の温度域で電気炉を用いて加熱試験を実施した[1]。水とアセトンで排ガスに含まれる有機化合物を捕集した。一方、固体残渣試料に含まれる有機化合物の抽出はアセトンを溶媒として、超音波洗浄によって行い、洗液を分析試料とした。有機化合物の分析は GC/MS で行い、カラム保持温度を 300℃に設定した。分析で得られた化合物の定性的な評価を行うと共に、検出ピークの面積値を用いて半定量的な評価も行った。

３．実験結果および考察

PdO+TBBPA の加熱時にガスと共に排出される有機物および固体残渣で検出された有機物の面積値を表 1 に示す。450℃に着目するとガス側から排出された面積値は 1×10^{10}、固体残渣からは 1×10^{6} である。これらの関係を比率で表すと、10000:1 となるため固体残渣中には有機化合物がほとんど残留しないことが明らかである。また、280、780℃でも同様である。

図 1 に PdO+TBBPA の加熱時にガスと共に排出される有機物の面積値を示す。280℃では 4×10^{9}、800℃で 9×10^{9} となる。3 つの温度に対する面積値の比較を行うと、280℃の面積値 1 に対して、450℃では 2.7、800℃では 2.2 となり、450℃が最大であった。

検出された化合物の組成式を Br の数で分類して、面積値で割合を整理したものを表 2 に示す。450、800℃では TBBPA が検出された。分解されずにそのまま揮発したと考えることができる。Br=0 の化合物については 280℃で 99.3%、450℃で 63.9%、800℃で 11.0%占めている。この時、検出された化合物の組成式は $C_{19}H_{15}O_3$ または $C_{25}H_{35}O$ である。TBBPA の分解後、$C_9H_{10}Br_2O$、$C_6H_3Br_2O$ となり、さらに Br の分解と分解物同士の反応によって $C_{19}H_{15}O_3$ などが形成された可能性があると考えることもできる。一方、Br=2 の化合物は 280℃、450℃、800℃において 0.2%、18.3%、22.1%組成式は $C_9H_{10}Br_2O$、$C_6H_3Br_2O$ となる。TBBPA の構造と非常に良く似た化合物が検出された。

Table 1　ガスおよび残渣試料から検出された有機物の比較

温度[℃]	280℃	450℃	800℃
ガス面積値	4×10^{9}	1×10^{10}	9×10^{9}
固体残渣面積値	2×10^{6}	1×10^{6}	-
ガス/固体残渣比	2000	10000	-

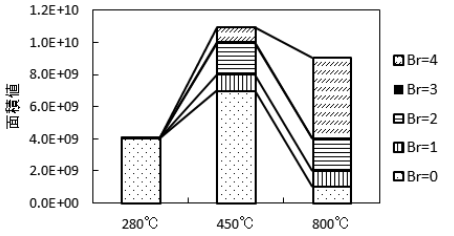


Fig. 1　PdO+TBBPA 加熱時に発生した有機物の量的関係

Table 2　排ガスに含まれる臭素系有機化合物の一例

Br	280℃	450℃	800℃	化合物の組成式
0	99.3%	63.9%	11.0%	$C_{19}H_{15}O_3$, $C_{25}H_{35}O$
1	0.5%	9.1%	11.0%	$C_{18}H_{36}BrO$, C_3H_5BrO
2	0.2%	18.3%	22.1%	$C_9H_{10}Br_2O$,$C_6H_3Br_2O$
3	0%	0.5%	0.6%	C_6HBr_3O
4	0%	8.2%	55.2%	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$(TBBPA)

[参考文献]

[1] 佐野ら, *資源・素材学会秋季大会講演資料*, (2013), 619.

お問い合わせ先
氏名：葛原俊介
E-mail：kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

I-23

高品位電子基板類の加熱処理時における貴金属の分配挙動

（仙台高専専攻科生産システムデザイン工学専攻[1]、
仙台高専マテリアル環境工学科[2]、国立環境研究所[3]）
○安藤成美[1]・葛原俊介[2]・寺園淳[3]・小口正弘[3]

キーワード：電子基板、加熱処理、貴金属

１．緒言

アジア諸国の一部では，廃電気・電子機器の基板から貴金属を回収するために野焼きなどの不適正処理が行われているところもある．不適正処理は環境に悪影響を及ぼすばかりではなく，貴金属回収率の悪化を招く可能性もある．

本研究では，不適正処理が貴金属回収率に及ぼす影響を定量的に把握することを目的として，IC チップの加熱試験を行い，金属の気固分配挙動について検討を行う．本報では，加熱処理前の IC チップの Au の定量分析結果について主に報告を行う．

２．試料および分析方法

PC のメモリ基板から IC チップを採取し，小型高速粉砕機で粉砕した．Fig. 1 に試料調整フロー[1]を示す．試料 1.0g を硫酸，硝酸，王水を用いてそれぞれ分解処理を行い，得られた溶液を濾過した．濾液を 0.5%硝酸で希釈し，ICP-MS で分析した．残渣は SEM-EDS で分析した．

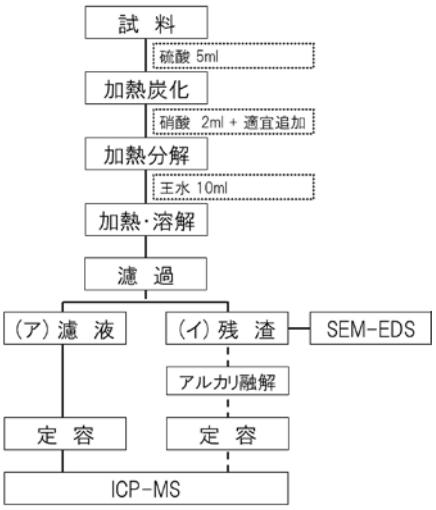


Fig. 1　試料調整フロー

３．実験結果

IC チップ中の Au の定量分析を行った結果，Au は濾液側(ア)に 2,400 [mg-Au/kg-IC] 含有していることが分かった．また，半定量分析値 [g-metal/kg-IC] において，Fe が 200 で最も多く，次いで Sn，Ni がそれぞれ 110，100 であった．Fe は ICP-MS で使用している Ar ガスの分子干渉による影響が考えられ，Sn ははんだ由来であると考えられる．Fig. 2 に残渣の二次電子像，Fig. 3(a)に Si，(b)に Al のマッピング像をそれぞれ示す．SEM-EDS で得られた Si および Al の半定量値 [g-metal/kg-IC] はそれぞれ 380，196 であった．その他，Ti や Cu などの元素が検出されたが，Au の存在を認めることは出来なかった．よって試料に含有する Au は本研究で採用した前処理方法で濾液へ分配される可能性が高いことを指摘できる．また，残渣は SEM-EDS の半定量分析結果より，IC チップ内のガラスシートに起因するものであると考えることが出来る．今後，残渣を Na_2CO_3 を用いてアルカリ融解し，Au の定量分析を行い，詳細について検討を行う．セラミックコンデンサや他の部品類に含まれる貴金属類の分析も行う．

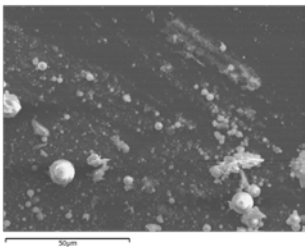


Fig. 2　観察面の二次電子像

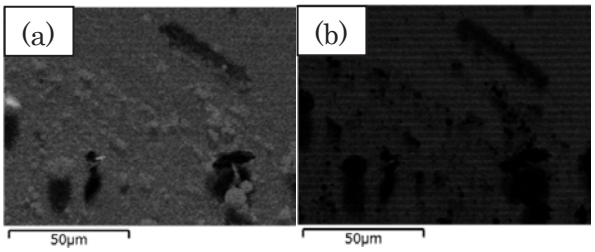


Fig. 3　元素マッピング像　(a)Si，(b)Al

[参考文献]
[1]飯島健ら，第 24 回分析化学基礎実習資料，(2014)，p. 10-15

お問い合わせ先
氏名：葛原俊介
E-mail：kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

I-24

加圧処理した銅フタロシアニン薄膜の特性解析

（明石高専電気情報工学科[1]、茨城高専電気システム工学科[2]、
茨城高専電子制御工学科[3]）
○苅山将伸[1]・豊島晋[1]・若松孝[2]・金成守康[3]

キーワード：有機薄膜、冷間等方圧加圧法（CIP）、銅フタロシアニン、真空蒸着

１．はじめに

私たちの身の回りにおいて、薄膜技術を応用した様々な製品が存在している。この材料には、大きく分けて有機材料と無機材料の二種類がある。このうち、有機材料は柔軟性に優れており、印刷技術を用いることで安価で大面積化されることが期待されるデバイスであるが、無機デバイスと比べエネルギー変換効率が低いことが問題視されている。有機薄膜の電気的・光学的特性は、有機デバイスの性能に大きく関係してくるため、有機デバイスの性能を向上させる方法として、有機薄膜の特性を向上させることが非常に重要となってくる。その方法の一つとして、加圧処理が考えられる。有機材料である銅フタロシアニンは加圧処理を行うことで膜厚が減少し、機械的な強度や表面平坦性が増す[1]が、分子配向が変わらないこと[2]が報じられている。加圧処理後の有機薄膜の電気特性の変化は明らかにされておらず、加圧処理による薄膜の構造の変化より電気特性の変化が期待できる。

本研究では、薄膜に冷間等方圧加圧法（CIP：Cold Isostatic Pressing）により有機薄膜に加圧処理を施し、その電気特性について評価を行った。

２．実験方法

有機薄膜の作製には真空蒸着装置を使用した。次の図 1 のようにガラス基板上に 2000Å の透明導電膜（ITO:酸化インジウムスズ）によって形成された 0.5mm ギャップ電極上に、有機材料（CuPc：銅フタロシアニン）を、蒸着時間を 50min、有機材料の加熱温度を 700℃、基板温度を室温 26℃、真空度を 1.02×10^{-6}Torr として膜厚 3000Å の有機薄膜素子を形成した。

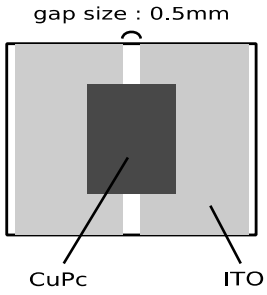


図 1 薄膜素子の構造

ITO 電極間に電流を流すことで、この薄膜の I-V 特性を測定した後、CIP 装置を使用して 100MPa の圧力処理を行い、I-V 特性を測定して加圧処理の有無による有機薄膜の電気特性の変化について評価した。

３．解析結果

圧力処理を行う前後の有機薄膜の I-V 特性図を次の図 2 に示す。同図において、加圧処理を施した薄膜は直列抵抗が大きくなり、エネルギーのロスが大きくなる。よって、圧力処理は有機薄膜の電気特性を劣化させることが確認できた。表面粗さ計で膜の断面を測定した結果、膜の表面は加圧前と比較すると凹凸が激しくなっていることが分かった。

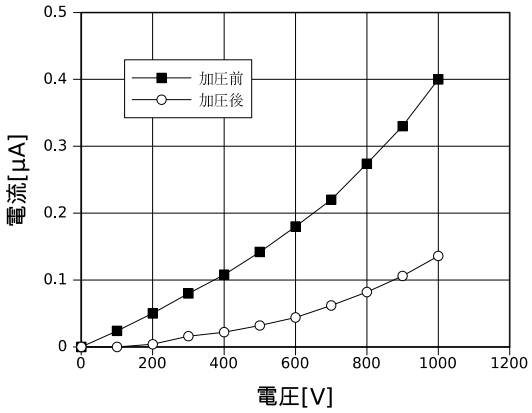


図 2 加圧前後の薄膜の I-V 特性

４．まとめと課題

CIP 処理を施した CuPc 薄膜では導電性の減少が確認できたが、CIP 処理薄膜自体に傷がついている状態も観測できているため、加圧処理効果を適切に評価するために薄膜を傷つけない CIP 処理と測定方法を検討する必要がある。

参考文献

[1] Moriyasu Kanari, Takashi Wakamatsu, Randy Gui Guan Fatt, and Ikuo Ihara: Appl. Phys. Express 4 (2011) 111603.
[2] 三国拓也, 豊島晋:電気関係学会東北支部連合大会, (2012), 2I01

お問い合わせ先
氏名： 豊島　晋
E-mail：toyoshima@akashi.ac.jp