

研究概要 第4部

瓜生 研究室(高分子材料化学)

教授 瓜生 敏之(昭和58年~平成11年)

昭和58(1983)年7月に工学部工業化学科助教授から生研教授に昇進して、研究室を興した。平成元(1989)年からの10年間の研究内容と成果を簡単に記す。なお、瓜生は平成11年3月に退官する。研究室の室員数および教職員の移動は多かった。昭和58年11月から助手の畠中研一は平成元年に東京工業大学助教授として移った。昭和59年2月から技官として在籍した吉田孝は平成元年に助手に昇任し、さらに平成5年北海道大学助教授に昇任した。平成5年から助手髪谷要、平成元年から技官奥山光作が在籍している。1989年からの10年間に、博士課程大学院生は8名、修士課程大学院生は27名であった。教職員、外国人客員研究員、受託研究員、および他大学卒論生など研究室に在籍した総人数は102名であった。この10年間の有審査論文の発表数は109編である。

研究テーマは、生化学機能性を有する高分子および液晶ポリマーの合成を中心にいくつかのテーマを同時に走らせた。研究室を興した初期には、立体規則性多糖の合成とその応用として抗凝血活性を持つ硫酸化多糖への変換を研究した。1987年1月から抗エイズウイルス活性を持つ硫酸化多糖の合成研究に着手したが、1989年頃がその合成の最盛期であった。また、1989年から抗エイズウイルス活性の硫酸化オリゴ糖の研究も始めた。液晶高分子の合成研究を1983年から今まで続けている。1982~1990年、電子線重合による高分子材料の開発を、そして、1986年から今までハイパーフォーマンスコンクリート用ポリマーの開発の研究を受託研究員を中心に行っている。

瓜生は文部省科学研究費補助金の重点領域(現特定領域)研究「スーパー糖鎖分子」の研究代表者を平成9年度から3年間の予定で務めている。これまでの研究業績が認められ、平成9年度日本化学会賞を平成10年3月に受賞した。

1. 高い抗エイズウイルス活性を有する硫酸化多糖の合成 (昭和62年~)

1987年初頭に、高い抗エイズウイルスと低い抗凝血活性を持つ硫酸化多糖の合成研究を開始した。いろいろ調べた結果、多糖カードランを硫酸化して得られるカードラン硫酸は、上記の条件を満たす特異な硫酸化多糖であることが分った。動物実験でも低毒性であったので、共同研究している会社が、エイズ薬としてのPhase I/IIの臨床試験を1992~93、1995~96年の2回に亘って行ったが、医薬にはなっていない。耐性マラリア薬としての臨床試験が現在進行中である。他にも、特殊な生理活性が認められ実験が計

画されている。また、カードラン硫酸の生体内における生理活性発現機構を、研究室で購入した500MHz NMR分光計を用いて検出する実験がうまく行っている。

2. 高い抗エイズウイルス活性の硫酸化アルキルオリゴ糖の合成(平成元年~)

中分子量を持ち、望ましくは経口投与できるような抗エイズウイルス活性の糖鎖分子を合成するため、硫酸化アルキルオリゴ糖を分子設計した。オリゴ糖の化学を最初から研究し、硫酸化多糖の高活性に匹敵する高い抗エイズウイルス活性を示す硫酸化アルキルオリゴ糖の合成に成功した。原料に使うラミナリベンタオースなどのオリゴ糖が、大量生産出来るようになれば、この化合物の高い活性は生かされるようになるだろう。

3. 液晶ポリマーの合成(昭和58年~)

高強度・高弾性率を示したり高い耐熱性を持つことで知られる液晶ポリマー、特にサーモトロピック液晶の合成研究を昭和58年から行っている。液晶ポリマーの乏しい研究手段の中で、我々は先ず高分解能固体NMR測定という新しい測定手段を駆使して、液晶ポリエチルの固体構造を解析し、高分子鎖のコンホメーションに関する新しい情報を世界に先駆けて発信した。その後、綿密な高分子構造設計を行えるようになり、それまで合成不可能と考えられていたサーモトロピック液晶性を示すポリアミド、ポリキノリン、およびポリウレタンを合成した。

4. 電子線重合による機能性高分子フィルムの開発

低エネルギー型電子線照射装置が開発され、新しい応用の道が探索された。本研究室では低エネルギー電子線照射の中に含まれる化学を基礎的かつ徹底的に研究した。耐摩耗性を持つ大型高分子フィルムの形で工業化された。

5. ハイパーフォーマンスコンクリート用ポリマー(混和剤)の開発(昭和61年~)

硬化後に高強度コンクリートを与えるような、あるいは生コンクリートの状態で高流動性を与えるような今までにない物性を有するコンクリートを生成する高分子を設計した。現在、カルボン酸系ポリマーとして知られる混和剤が企業化されている。

白石・工藤(一)研究室(有機合成化学)

教授 白石振作(昭和45年度~)

講師 工藤一秋(平成8年度~)

有機合成化学の使命は、新しい反応の開拓と新しい物質の創製である。一方、材料化学においては、物質の化学構造と物性(機能)との相関の解明は永遠の課題である。

当研究室では主として複素環化合物を研究対象とし、材料化学的な立場に立脚して、有機合成化学的研究を展開している。現在のスタッフは上記2名の教官と務川高志助手、高山俊雄技官の計4名であり、この10年間に荒木孝二現生産技術研究所教授が講師として(昭和61年度~平成2年度)、八代盛夫現工学系研究科助教授が助手として(平成1年度~平成4年度)それぞれ在籍していた。過去10年間における主要な研究内容は次の通りである。

1. オゾン処理による高分子表面の改質

ポリプロピレン(PP)樹脂は、密度が小さい、耐熱水性や耐溶剤性がある、成形加工性に富むなどの特長を有しているが、一方では表面が極めて低活性なため、その成型物表面に塗装、印刷、接着などをすることが困難である。これに関して、PPのフィルムをオゾン処理することにより表面を改質したところ、良好な塗装性が付与されることを見出した。

2. [3+2]成環付加反応生成物の転位反応

置換p-ベンゾキノン類とニトリルオキシドが[3+2]成環付加反応を引き起こすことはすでに報告済であるが、その成環付加体に水酸化ナトリウムなどの塩基を作用させることにより、基質の置換基によっては転位反応が進行することを見出した。この反応は見かけ上アルキル基が炭素陰イオンとして転位しており、極めて特異な反応ということができる(Fig. 1)。また、成環付加体ないしは上記の転位生成物に酸性条件下無水酢酸を作用させるとアルキル基の脱離を伴った芳香核化が進行することも分かった。

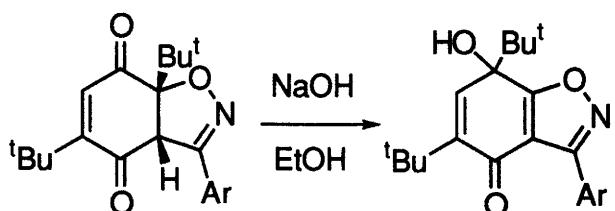


Fig. 1

3. 金属錯体液晶

6,6'-ジアミノ-2,2'-ビピリジンの長鎖カルボン酸ジアミドと2価の銅との錯体がサーモトロピック液晶性を示すことを見出した。この錯体は、剛直なコア部分から一方向にのみ柔軟な側鎖が伸びているという、一般に知られている液晶性分子とは異なる構造を有している。液晶性の発現は、この錯体がコア部分でanti Head-to-Headの形式で2量体を形成しているためであると結論された。

4. イタコン酸の合成化学的高利用

イタコン酸は糖類の代謝生成物であるため、バイオマスにより大量に供給が可能である。それにもかかわらず、この化合物は合成化学的に使用された例がほとんどない。我々はイタコン酸誘導体とブタジエンないしはイソプレンとのDiels-Alder付加体を酸化することにより、4級炭素を有するテトラカルボン酸、およびスピロ骨格を有するジ酸無水物に導くことができることを見出した。このジ酸無水物は位置特異的に求核攻撃を受けることから、完全交互共重合ポリイミドの合成に応用した。(Fig. 2)

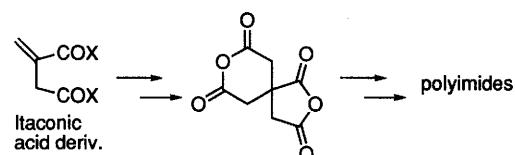


Fig. 2

5. その他

光学活性な2,2'-ビナフタール誘導体を不斉源とする不斉合成反応や、多種類の元素で配位可能な配位子を用いる新規反応の探索を行っている。

主要論文

- 1) 于, 白石, 表面技術, 41, 87 (1990).
- 2) Y. Inoue, S. Y. Ambekar, X.-H. Xu, S. Shiraishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2484 (1992).
- 3) T. Kuboki, K. Araki, M. Yamada, S. Shiraishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 948 (1994).
- 4) 木曾, 佐藤, 八代, 高山, 白石, 日本化学会誌, 135 (1994).

鈴木(基)・酒井(康)研究室(環境・化学工学)

教授 鈴木基之(昭和44年度~)

講師 酒井康行(平成10年度~)

この10年の間に川島博之助手が農水省農業環境技術研究所に転出(現東大農学部助教授), 迫田章義助手(1989年度着任, その後講師を経て, 現助教授), 酒井康行助手(1991年度着任, 現講師)の協力を得ている。技術官は藤井隆夫, 野村剛志(現迫田研), 鶴達郎の協力を得, この間の大学院修了者は修士課程23名, 博士論文の主査は課程博士, 論文博士合わせて9件を務めた。

研究テーマは從来から継続している吸着工学の展開を図りつつ, 環境のモデル化は地球規模での炭素循環モデルへ発展し, 水環境工学においては吸着と膜分離, また新たに動物細胞培養工学などの分野に化学工学的寄与を試み, システム的な研究としてはゼロエミッションを目的とする物質循環システムの検討を行っている。

1. 吸着工学

大量ガス分離は例えば燃焼排ガスからの二酸化炭素の分離が必要とされるようになると必須技術となるが, 圧力スイング吸着サイクルの高速化を図る為の研究を行った[1]。吸着の分子シミュレーションによって, 例えばメタン自動車に必要となるメタンガスの収藏に吸着現象を利用する際の吸着剤の有すべき機能, 吸着の限界などを明らかにすべき手法の検討を行った。また分子シミュレーションによるアルカロイドなど高分子の吸着の検討を行っている[2]。

2. 環境の数理モデル

地球温暖化の進行に伴って陸上の植生がどのように変化するのかをモデルにより予測する為に炭素循環に関しての動的モデルを作成し, 植生の変化を予測する手法を開発した[3]。

3. 水処理工学

特に水道の高度処理に関わる技術としてオゾン-吸着の組み合わせ, 高濃度有機物排水の生物処理と膜分離の組み合わせなどに関する処理の検討を行なっている[4, 5]。

4. 動物細胞培養工学

人工肝臓の作成を目的として, 動物細胞の培養に関する

基礎研究から始め[6], 一部, 本学の医学部との共同研究によりブタの人工肝臓の作成に成功した[7]。培養細胞を用いて環境毒性の検出をする手法の開発に取り組んでいる[8]。

5. ゼロエミッション

人間活動と環境が持続ある関係を保つ為には, 高密度化した工業社会のエコリストラクチャリングが求められる。物質循環系を完結したものとすることにより, 人間活動から環境への負荷を最少にする為に種々の技術開発やシステム的な検討が必要となる[9]。

引用文献

- 1) M. Suzuki, T. Suzuki, A. Sakoda and J. Izumi, Piston-driven Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption, *Adsorption*, 2, 111-119 (1996).
- 2) M. Suzuki, D. Wang and A. Sakoda, Molecular Dynamics Simulation of Liquid Phase Adsorption of Alkaloid onto Graphite Surface, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30, 954-958 (1997).
- 3) N. Goto, A. Sakoda and M. Suzuki, Modelling of Soil Carbon Dynamics as a Part of Carbon Cycle in Terrestrial Ecosystems, *Ecological Modelling*, 74, 184-204 (1994).
- 4) M. Suzuki, Activated Carbon Fiber-Fundamentals and Applications, *Carbon*, 32, 577-586 (1994).
- 5) 王建中, 迫田章義, 藤井隆夫, 金干杭, 西嶋渉, 岡田光正, 鈴木基之, パルス応答法による水道原水の生物活性炭処理における吸着能と生物分解能の定量, 日本水道協会誌, 65, 12-19 (1996).
- 6) Y. Sakai, A. Sakoda and M. Suzuki, Attachment kinetics of animal cells immediately after contact onto specific and/or non-specific surfaces, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 28, 590-595 (1995).
- 7) Y. Sakai, K. Naruse, I. Nagashima, T. Muto and M. Suzuki, Large-scale preparation and functions of porcine hepatocyte spheroids, *Int. J. Artif. Organs*, 19, 294-301 (1996).
- 8) M. Suzuki, K. Ichikawa, A. Sakoda and Y. Sakai, Long-term Culture of Primary Rat Hepatocytes with High Albumin Secretion Using Membrane-supported Collagen Sandwich, *Cytotechnol.*, 11, 213-218 (1993).
- 9) 鈴木基之, ゼロエミッションを目指した物質循環の構築, 経済研究, 789, 10-15 (1997).

二瓶・尾張 研究室 (環境計測化学・物質情報工学)

教授 二瓶好正 (昭和51年度~)

講師・助教授 尾張真則 (平成2年度~5年度)

本研究室はこの10年間、渡辺研究室、尾張研究室と共に第4部環境計測化学部門を担当してきた。昭和51年12月発足後、昭和60年まで工藤正博講師、平成元年度まで河合潤助手、平成2年度まで篠塚則子助手、平成5年度まで尾張真則助教授が在籍したが、現在は教授二瓶好正、助手石井秀司、技官富安文武乃進、日本学術振興会特別研究員坂本哲夫、博士研究員大森真二により構成されている。本研究室は工業分析化学ないしは物質情報工学の立場より、固体表面・界面のキャラクタリゼーションと固体の三次元微小局所における物質情報解析の方法論の研究を行うとともに環境計測化学への応用を行うなど、新原理に基づく物質解析法の開発や分析評価技術への応用に関する研究を行っている。また、新しい発想と最新の装置化技術を追及して未だ世の中に存在しない新装置を開発し研究を推進する基本姿勢が当研究室の特徴である。

1. X線光電子回折法に関する研究 (昭和53年~)

当研究室の角度分解X線光電子分光に関する研究成果より発展したX線光電子回折法は、その原理における新規性と美しい測定結果から、世界中の多くの研究者の強い興味を呼び、現在ではよく知られた測定法に成っている。この研究の発展段階を辿ると、1) 新現象の発見と原理の追及、2) 測定法の確立とその情報の評価と応用、3) 光電子回折の本質の追及、4) 高性能装置の開発と応用技術の展開に分けられる。最近の10年では、主として3)と4)の段階の研究を行っているが、特に平成10年度より日本学術振興会の未来開拓研究推進事業のプロジェクト「光電子スペクトロホログラフィーによる原子レベルでの表面・界面3次元構造評価装置の開発」を開始した。このプロジェクトにより、光電子回折法の普及を図るべく、一般の実験室において日常的に使用できる汎用型光電子回折測定装置の開発を行なっている。

2. 収束イオンビームを用いた局所分析法の研究 (昭和59年~)

イオンの計測は電子に比べその信号バックグラウンド比が著しく高いため、測定の絶対感度を高めることができる。したがって、ナノ領域のビーム太さの収束イオンビームを用いて二次イオン質量分析を行えば、究極の局所元素分析法を実現できる可能性がある。また、収束イオンビームの

加工特性を活用すると固体材料の任意の局所を分析できる。当研究室ではこのような発想のもとにサブミクロニン二次イオン質量分析装置を開発し、固体材料局所分析法の高機能化を実現した。三次元局所分析法の情報を豊富にし、しかも空間分解能を最高水準にするためには、収束イオンビームだけでなく電子ビームを組み合わせて用いる電子・イオンデュアル収束ビームの活用が効果的である。新しい装置の開発を行いつつ、性質の全く異なる二種類のビームを複合的に用いた新しい局所分析法の実現を進めている。

3. 環境微粒子の化学計測に関する研究 (平成元年度~)

我が国の大気汚染の内で、汚染の程度が高く、また測定法上の問題も多いため、その污染防治の対策の目処も立っていない項目として大気浮遊粒子状物質(SPM)を挙げることができる。当研究室では、局所分析法と多変量解析によるクラスター解析を用い環境微粒子の粒別起源解析法を確立した。まず、日本国内における沿道大気汚染、地下鉄構内空気汚染、複合地下街における空気汚染等を解析した。次いで、開発途上国において大気汚染が深刻になりつつある諸都市(ジャカルタ、大連、カイロ)の沿道大気汚染の解析と都市間比較を行い、各都市の交通公害対策の立案等に貢献した。

主要論文

- 1) "Principles of crystallography using Bragg reflection from atomically localized sources", S.Omori, H. Ishii and Y. Nihei, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91, 517-522 (1998).
- 2) "Photoelectron diffraction for the sulfur interlayer between CaF₂ epitaxial layers and sulfur-passivated InP(100)", S. Omori, H. Ishii and Y. Nihei, Appl. Surf. Sci. 121/122, 241-244 (1997).
- 3) "Development of ion and electron dual focused beam apparatus for high spatial resolution three-dimensional microanalysis of solid materials", Zh. H. Cheng, T. Sakamoto, M. Takahashi, Y. Kuramoto, M. Owari and Y. Nihei: J. Vac. Sci. & Technol., B16(4), 2473-2478 (1998).
- 4) "サブミクロニン二次イオン質量分析装置を用いた鋼中非金属介在物粒子の粒別分析", 富安文武乃進, 稲見晃宏, 阿部雅一, 二瓶好正, 鉄と鋼, 81(10), pp.977-982 (1995).
- 5) "電子線マイクロアナライザーを用いた地下街浮遊粒子状物質の粒別起源解析", 富安文武乃進, 荒井直昭, 小山英樹, 劉國林, 尾張真則, 二瓶好正, 日化, 1996(5), pp.500-507(1996).

林 研究室(焼結材料学)

教授 林 宏爾(昭和57年~)

この10年間における人事異動としては、徳満助手の移籍、築場および田中両技術官の任用、趙助手の任用と韓国仁荷大学助教授への移籍、板橋助手の定年退官、宇波助手の民間からの任用と移籍があった。同期間に在籍した大学院生は修士10人および博士4人であった。

本研究室では、金属、セラミックスおよび金属+セラミックスについて、(I)粉末の焼結・緻密化の現象の機構解明、理論の構築および技術の開発、(II)焼結材料の組織の形成機構の解明、(III)焼結材料の特性解明および特性評価法の開発、(IV)粉末および焼結材料の開発を行ってきてている。

1. 粉末の焼結緻密化の研究

粉末の固相焼結の緻密化においては「酸化物の還元反応によって生じるガスの孤立空隙内での平衡圧と緻密化の駆動力である表面応力との大小関係」も要因であるとする「平衡ガス圧説」を提唱・実証した。さらに、難焼結性である鉄の粗粉と Fe_3N 磁性粉も、前者は焼結温度における結晶形を面心立方晶から体心立方晶へ変化させることにより、後者は粒子表面にあらかじめ $\text{Fe}-\text{Zn}$ 化合物相を作った後、 Zn 液相焼結することにより、いずれも高密度焼結体が得られることなどを明らかにした。

2. $\text{SiC}(\text{w})/\text{Si}_3\text{N}_4$ 複合セラミックスの研究

$\text{SiC}(\text{w})/\text{Si}_3\text{N}_4$ 複合セラミックスの室温機械的諸性質に及ぼす諸因子の影響を、破壊の起源を考慮して定量的に調査すると共に、破壊靭性(K_{IC})の組織依存異方性の発現の有無は測定試片の予亀裂の形状に影響されることを解明した。

3. 金属基バリスターの開発

バリスターとしては主として ZnO 基セラミックスが用いられているが、金属粒子表面の酸化物被膜を利用した金属基のバリスター／オーミック性の新型導電材料を開発した。

4. K_{IC} を破面面積から見積もる方法の研究

破壊靭性(K_{IC})は、通常、予亀裂付き試片の破壊強度と予亀裂寸法から算出するが、硬質材料については、 K_{IC} は予亀裂無し試片を曲げ破壊して生じる破片の破面面積(S_{mf})と曲げ強さ(σ_m)との間に $\sigma_m = \psi K_{IC} S_{mf}^{1/2}$ の関係(ψ ；係数)が成り立つことを理論的に導出し、本式を用いた新 K_{IC} 測定法を考案した。

5. 多孔構造熱電発電装置用熱電素子の開発

熱電発電の新方式として、低カロリーの廃ガスを、多孔

構造とした熱電素子の一端(低温接点)から流入して他端部(高温接点)で燃焼することにより急峻な温度勾配が得られるとされるガス燃焼式多孔構造熱電発電装置が提唱されている。その新型の熱電素子として、素子そのものを多孔質としたクロメリ／アルメリ焼結接合体などを開発した。

6. サーミスタ／金属複合材料の開発

PTCRサーミスタとしては、 BaTiO_3 基セラミックスが用いられており、これには、 K_{IC} が低い、焼結の雰囲気が空気に限られるなどの欠点があるが、Pt添加により K_{IC} が向上すること、Ti粉を添加することにより焼結雰囲気を真空とした場合でもPTCR特性が発現することなどを見出出した。

7. 超微粒超硬合金の粒成長の数値計算研究

IC基板孔開けドリルやカッター用のWC-Co系超微粒超硬合金のWC粉粒度は、現在約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ に留められている。これは、これよりも微粒とするとWCの異常粒成長が起こりやすくなるからである。この原因は不明であったが、種々の合金モデルに基づいて、異常粒成長が起こり始める初期の平均粒度(d_0^m)と粒度分布を数値計算し、 $d_0^m \leq 0.1\text{ }\mu\text{m}$ での異常粒成長は本質的なものであることを示唆した

8. 新炭窒化物粉の合成の研究

従来市販または合成されたことのない遷移金属の窒化物粉と炭窒化物粉として、 MoN , WN , $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ および $\text{W}(\text{C},\text{N})$ 粉があるが、炭窒化物粉については、 $\text{Mo}+\text{C}$, $\text{W}+\text{C}$ 混合粉の高圧窒素ガス中加熱および常圧 NH_3 ガス中加熱により、合成可能であることなどを見出した。

9. 包析反応変態の研究

熱電変換素子用の二珪化鉄 $\text{FeSi}_2(\beta)$ は高温相の $\text{FeSi}(\varepsilon)$ と $\text{Fe}_2\text{Si}_5(\alpha)$ との包析反応によって生じ、この反応は極めて遅い。しかし、Pdの少量添加により同反応時間が約 $1/10$ に短縮されることおよびその原因などを明らかにした。

主要論文

- 1) K. Hayashi and T. W. Lim: Mater. Trans. JIM, 32, [4], 383-388(1991).
- 2) K. Hayashi and W. S. Cho: J. Hard Mater., 3, [3-4], 325-337(1992).
- 3) Y. Yanaba and K. Hayashi: Mater. Sci. Eng., A209, 169-174(1996).
- 4) N. Matsuoka and K. Hayashi: J. Japan Soc. of Powder Metallur., 45, [6], 535-543(1998).

工藤(徹)研究室(無機機能材料)

教授 工藤徹一(昭和63年~)

当研究室は昭和63年9月、教授 工藤徹一が民間企業から本所に新任、開設された。当初のスタッフは南直樹助手と高野早苗技官を加えた3名であったが、助手は岸本昭氏(現本所助教授)を経て、現在の日比野光宏助手に変わっている。この間在籍した大学院生は、在籍中を含めて、博士課程11名、修士課程22名である。

研究テーマの大半は、高性能電池、エレクトロクロミック調光素子など、各種電気化学デバイスに関するものである。薄膜の形成法も含めて、材料創成手段として、金属酸化物クラスターを前駆体とする独自のソフト化学を用いることが特徴的である。平成7年、本所に付属材料界面マイクロ工学研究センターが設立されたが、直ちにその材料分野を分担し、センターの目指すソフトプロセスの一環としてこのソフト化学を位置づけ、その体系化に努めている。以下に、主な研究の成果、進捗状況等について記す。

1. リチウム電池正極材料

種々リチウムイオンのインターラクションホストを合成し、正極活物質材料として評価するとともに、インターラクションの熱力学に関わる基礎的な研究も行っている。

(1) 金属バナジウムに過酸化水素を作用させて生じるボリバナジン酸(金属酸化物クラスター)から、ランダム層状構造をとる非晶質酸化バナジン(水和物)を合成した。この物質はV₂O₅一単位当たり2個のリチウムを収容できる高容量ホストである。これにモリブデンをドープすると数μmの厚さをもつ均質な膜を形成できるので、薄膜リチウム電池への応用についても検討している。(M. Hibino, M. Ugaji, A. Kishimoto and T. Kudo, Solid State Ionics 79, 239 (1995)).

(2) リチウムホストとして注目される六方晶酸化タンゲステンの新しい合成経路を見出し、ヒステリシス現象を示すその独特な充放電挙動をあきらかにした。

(W. Han, M. Hibino and T. Kudo, DENKI KAGAKU 66, 1230 (1998)).

(3) ReO₃構造をとる準安定なWO₃-Nb₂O₅系複合酸化物をソフト化学的に合成し、リチウムインターラクションの動力学を明らかにするとともに、リチウムイオン伝導性固体電解質への展開を目指している。(H. Yamada, M. Hibino and T. Kudo, Mater. Res. Bull. 34 (in press)).

(4) リチウムマンガン系スピネル型酸化物は、次世代4V級正極材料として、世界的に開発が急がれているが、その低温における組成電位関係を精密に測定し、挿入りリチウムの規則・不規則転移によると思われる異常をはじめて見出した。(H. Abiko, M. Hibino and T. Kudo, Electrochim. Solid-State Lett. 1, 114 (1998))

以上の研究の一部は科学研究費重点領域研究固体イオニクスの計画研究として推進された。

2. プロトン伝導材料

タンタルやタンゲステンの金属酸化物クラスターの非晶質構造を安井研究室と協力してあきらかにするとともに、そのプロトン伝導特性について研究した。タンタル系は、薄膜形態にしたものとエレクトロクロミック素子のイオン伝導層として評価し、良好な結果を得た。タンゲステン系は、シウ酸などの酸基を導入することにより高導電率化を図っている。(Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo, Solid State Ionics 66, 53 (1993), M. Hibino, H. Nakajima, T. Kudo and N. Mizuno, Solid State Ionics 100, 211 (1997)).

これらの研究は、平成10年受託のNEDO提案公募型研究(題目:プロトン伝導性無機高分子固体電解質を用いた電気自動車用中温作動燃料電池の開発、代表者:工藤徹一、期間:平成10~12年)に発展している。

3. エレクトロおよびサーモクロミズム材料

(1) WO₃薄膜は電気化学的還元・酸化に伴って着消色する(エレクトロクロミズム)。これを窓ガラスに用いたスマートウインドウは明るさの制御・省エネルギー効果がある。タンゲステンの酸化物クラスターからエレクトロクロミック膜を湿式法で作成する技術を開発し、その動特性等について評価した。この研究の一部は民間企業に移転され、自動車の防眩ミラーや窓の開発が進んでいる。(Y. Li, Y. Aikawa, A. Kishimoto and T. Kudo, Electrochim. Acta 39, 807 (1994)).

(2) 一方、VO₂薄膜は金属半導体転移温度を境に近赤外線(熱線)の透過率が変わる(サーモクロミズム)ので、これを用いることにより、インテリジェントなスマートウインドウを作成できる。バナジウムの酸化物クラスターを利用する湿式成膜法を開発するとともに、異種金属のドーピングにより転移温度を制御することにも成功している。(I. Takahashi, M. Hibino and T. Kudo, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L438 (1996)).

4. 金属酸化物クラスターからの準安定酸化物の合成

金属酸化物クラスター(=ポリ酸)の塩を前駆体として、従来の高温固相反応法では得られない種々の新規な準安定複合酸化物(例えば、パイロクロア型 Cs_xWO_3 、六方晶 Pb_xWO_3 等)を合成し、それらの電気物性などを調べた。とくに、低温合成された六方晶 K_xWO_3 は水を吸着し抵抗率が変化することを見出したので、湿度センサーへの応用について検討した。(J.Oi, A. Kishimoto and T. Kudo, J. Solid State Chem. 103, 176 (1993), K.Tatsumi, M.Hibino and T. Kudo, Solid State Ionics 96, 35 (1997), I. Tsuyumoto and T. Kudo, Sensor and Actuator B30, 95 (1996)).

5. 金属酸化物クラスターの構造等に関する基礎研究

当研究室において、物質合成の前駆体として多用している金属酸化物クラスターの固体は非晶質であるため、構造に関して不明なところが多くあった。タンゲステンやモリブデンのクラスターについて、溶液相から固相までの構造をNMR、ラマン分光等の多様な手段で明らかにした。(H. Nakajima, H. Tanaka, M. Hibino, T. Kudo and N. Mizuno, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 955 (1998))



図 グローブボックス中のリチウム電池試料の作成

安井 研究室 (無機性セラミックス)

教 授 安 井 至 (昭和50年度~)

1. 10年間の概要

この10年間は、過去からの研究テーマの重点化と、新規テーマへの挑戦の期間であった。これまで、ガラス、セラミックスなどの原子配列を基本とした、材料設計を研究室のターゲットとして設定し、計算機材料科学的なアプローチ、データベース構築による適正材料の選択、非晶質構造の回折法による精密解析などを実行してきた。しかしながら、材料科学の新しい進展に伴って、酸化物薄膜系の研究の必要を認識し、特に、スパッタリング法によるプラズマプロセスによる物理的製膜を化学反応論的に説明することが、科学と技術とを連結する鍵となるだろうとの発想から、研究を重点的に進めることとした。そのため、スパッタリングの専門家を研究室に講師として迎えた。一人目は、平成6~8年度に共同研究を行った重里講師（現青山学院大学理工学部助教授）であり、もう一人は平成9~10年度の亀井講師（現科技庁無機材質研究所）である。この両講師を迎えたことに加え、平成8年には前年度の補正予算によって措置された高次構造研究装置の一部として、3元同時スパッタリング装置、AFM、ESCA、精密触針型膜厚計などの新装置が導入され、透明導電膜であるITOの極限伝導度の検討などに有効に活用された。

材料系の研究と平行して、環境系の研究がもう1本の柱として育ってきた。その最大の理由は、平成5年度からスタートした文部省科学研究費補助金重点領域研究「人間地球系」である。この重点領域の総括班代表を務めたこともあり、また、企業内においてもLCA研究が必須の状況になったことを受けて、それまで少しずつ行っていたLCA研究を大幅に強化することとした。

さらに、これは科学研究とは言えないものの、職務として産学共同研究の推進方策について研究を行い、同時に文部省の推進者会議などへ参画した。その結果、国の制度が大きく変更され、あと2点を残してほぼ完成の域に到達したように思える。その2点とは、特許の帰属、ベンチャービジネスの役員就任である。

2. 材料系の研究の成果と今後の方向

これまで行ってきた非晶質・ガラスの原子配列に関する研究は、米国セラミックス協会においても高く評価され、平成10年5月に、同協会フェローの栄を得た。計算機材料科学的な検討をさらに進めるとともに、産学連携の研究としては、従来の結晶化ガラスの概念を広げた超微細結晶

構造をもつ新材料の開発などを推進している。

スパッタリングによる酸化物薄膜に関しては、透明導電膜ITO、サーモクロミック膜VO₂、高密度光記録材料PHB薄膜、その他の機能性薄膜について研究を推進してきたが、研究協力者としての2名の講師の実力と大学院生のがんばりによって、かなりの進展を見ることになった。今後は、ITOなどの導電メカニズムのさらなる詳細な解析、プラズマプロセスの化学反応容器としての性格の把握、などを通じて、スパッタリング法の材料合成法としての意味づけをより明確にしたい。

3. 環境系研究の成果と今後の方向

重点領域研究「人間地球系」の総括班代表を務めることによって、数多い研究成果が出てきた。しかしながら、その研究テーマの正式名称「人類生存のための地球本位型社会の実現手法」にも見られるように、環境研究は、最終的には社会システムをどのように変更するかといった提案を含むものでなければならない。

このような観点から、一般市民社会を十分に意識した研究成果の公表方法を探ってきた。例えば、一般図書の発行、インターネットページの開設、企業内研究者との共同研究、などである。

今後もこのような方向性を追求し、社会性の高い環境研究を行っていきたい。

4. まとめ

この10年間は、自分の専門分野が広がりを示した時期であった。これからどのように収束させるかを考える時期になっている。

年表(1989年から1999年)

平成2年	5月：日本セラミックス協会学術賞(安井)、7月：教授に昇進(安井)
平成3年	3月：長谷川講師、筑波技術短期大学助教授へ転出 4月：宇都宮助手誕生
平成4年	スパッタリングによる薄膜研究に注力 4月：坂村技官助手に昇格、ライフサイクルアセスメント研究
平成5年	4月：人間地球系重点領域研究スタート(安井=総括代表)
平成6年	5月：重里有三講師着任
平成7年	10月：補正予算にて、高次構造解析装置の導入
平成8年	5月：東京大学国際・産学共同研究センター発足、センター長着任 7月：同センター教授として転出、生研は兼任教授
平成9年	3月：重里講師、青山学院大学理工学部へ転出。 4月：亀井講師着任、6月：環境ウェブページ開始
平成10年	3月：人間地球系重点領域研究終了 5月：アメリカセラミックス協会フェロー
平成11年	3月：亀井講師、科学技術庁無機材質研究所に転出

山本 研究室（人工格子材料）

教授 山本 良一（平成3年度～）

当研究室は平成3年に東京大学先端科学技術研究センターより移籍した。その間に在籍した大学院学生は、修士課程20名、博士課程13名であった。（執筆時在籍者を含む）

研究の主たる対象は人工格子であり、当初は金属人工格子の磁性、輸送的性質、力学物性を中心に研究していたが、現在ではセラミック人工格子等も幅広く手掛けている。人工格子とは、異なる種類の物質の超薄膜（数Å～数十Å）を交互に積層した薄膜物質であるが、バルクにはない超周期構造を有すること、また、異種物質界面の面積が大きいことなどから、自然界の物質には見出されない、特異な物性の発現が期待される。実際、これまでに垂直磁気異方性や巨大磁気抵抗効果などが発見され、特に巨大磁気抵抗効果を利用したGMRヘッドを内蔵したハードディスクはすでに市場に出回っている。これら人工格子材料の物性は異種物質界面の構造に敏感であることから、物性を思い通りにコントロールするために、原子レベルでの構造制御技術の確立が不可欠である。当研究室では人工格子の物性研究と並行する形で、薄膜結晶成長に関する研究も行ってきた。研究の草創期において、金属では初めてとなるRHEED（反射高速電子線回折）強度振動の観察に成功したが、現在の研究の中心はサーフアクタントを用いた成長の制御である。また、実験の解析手法として、金属人工格子の物性の理論計算や結晶成長のシミュレーションも行っている。

当研究室では人工格子に関する研究の他に、コンピュータを利用した材料設計、地球環境に調和する材料に関する研究も行っており、将来の産業に役立つ高機能材料や、地球環境・資源を考慮した新しい材料の開発に主眼を置いている。

1. 金属、セラミックス薄膜の成長過程及び成長制御に関する研究（平成3年度～）

金属多層膜は巨大磁気抵抗効果や垂直磁気異方性などの興味深い物性を示すが、これらの物性は異種金属界面の構造に非常に敏感である。そこで多層膜の界面構造を制御することを目的として、結晶成長の初期過程に関する研究を行ってきた。これまでに、金属薄膜の成長中におけるRHEED強度振動を初めて観測することに成功している。現在は、薄膜制御法の一つである、サーフアクタントエピタキシー法を金属人工格子へ応用した研究を行っている。

2. 金属人工格子の材料物性、機能素子への応用に関する研究（平成3年度～）

Pt/Co等の貴金属／遷移金属系の多層膜は垂直磁気異方性を示し、カーリ回転角が大きいことから次世代の光磁気記録材料として期待されている。これらの多層膜の垂直磁気異方性の起源を探るために、スパッタ法、分子線エピタキシャル（MBE）法によって作製した多層膜の磁気測定、第一原理的電子論による磁気異方性エネルギーの計算を行い、異種金属間界面の存在と、強磁性層内に導入された歪による磁気歪効果の二つが垂直磁気異方性の原因であることを明らかにした。

3. マテリアルデザイン及びコンピュータシミュレーションに関する研究（平成3年度～）

バルク材料において、粒界の構造や粒界偏析は機械的性質に大きく影響することが知られている。本研究においては、粒界や異種金属界面の原子レベルでの構造と電子構造を理論計算により求め、界面の構造と物性の関係を明らかにした。また、これらのシミュレーション結果を利用して、近年のバーチャリティ技術を応用した仮想実験室の構築を現在行っている。

4. エコマテリアル（地球環境に調和する材料）、LCA（ライフサイクルアセスメント）に関する研究（平成3年度～）

環境負荷を総合的に且つ定量的に評価することが低環境負荷型材料を開発する上で重要な要素である。LCAはその中でも最も注目を集めている評価法であるが、多様な環境影響を定量的に評価するインパクト分析の研究は今まで不十分であった。そこで本研究では、日本の環境問題の現状に基づき、かつ、資源枯渇を環境影響項目として含めて統合評価する手法を考案し、これを材料に適用することによって材料を製造する際ににおける環境影響を統合的に評価することを行ってきた。

主要論文

- 1) K. Mae, K. Kyuno, R. Yamamoto: Computational Materials Science, 6, 225 (1996).
- 2) K. Kyuno, J.-G. Ha, R. Yamamoto, S. Asano: Phys. Rev., B54, 1092 (1996).
- 3) M. Kohyama, R. Yamamoto: Phys. Rev. B50, 8502 (1994).
- 4) 伊坪徳宏、森 実、山本良一：安全工学, vol. 35, No. 4, 271 (1996).

渡辺(正)研究室(生体機能化学)

教授 渡辺 正(昭和61年度~)

職員として吉田章一郎助手(61年4月, 早野茂夫教授の退官により移籍, 62年8月まで技官), 高寺喜久雄技官(平成元年4月~平成10年2月在籍のち住友製薬株式会社に転出), 李清技官(篠塚則子助教授の逝去により平成8年2月に移籍)を加え現在の総数3名。大学院生としては, この10年間に修士課程の学生23名と博士課程の学生9名(現員を含む)が在籍した。

なお渡辺の本務は, 昭和61年4月~平成4年6月(助教授)が附属計測技術開発センター, 平成4年7月~平成10年3月が第4部, 平成10年4月より再び計測技術開発センターとなっている。

化学の目で生体の分子メカニズムを調べ, 工学応用を目指す研究を実施。具体的なテーマには, 光合成の分子機構解析, バクテリオロドプシンの光電気化学, バイオ・イオンセンサーの開発, 電気化学計測法の開発と応用, 化学環境に対する生体応答の分子レベル解析(環境計測化学)などがある。センサーと計測化学にかかわる研究は計測技術開発センターの項に述べる。

1. 光合成反応中心の分子構築解明(平成元年度~)

ラン藻・高等植物など酸素発生型の光合成生物は, 光→電子エネルギー変換の根源をなす「反応中心」を2種類もつが, 分子レベルでのしくみはまだブラックボックスに近い。当研究室では, そのうち還元力產生を担う反応中心I(P700)の近傍に新規色素クロロフィル α' (Chl α' , Chl a

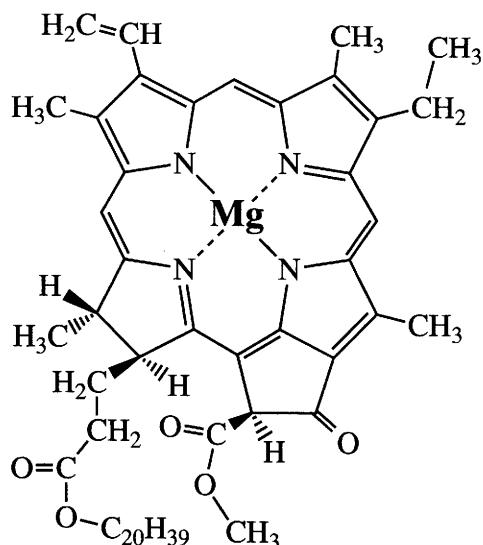


図1 クロロフィル α' の分子構造

のC13²立体異性体、図1)を検出し, その機能解明に向けた研究を続けてきた。まだ最終結論を得るには至っていないが, ここ10年間で以下を明らかにできた。

- Chl α' は, P700近傍を構成する約10個のChl型分子のうち2個を占める。
- 成熟葉でもグリーニング(光合成器官形成)途上の黄化葉でも, Chl α' /P700=2の化学量論が成立つ。また, 所外研究機関との共同研究により, 下等な光合成生物ヘリオバクテリアと好酸性バクテリアの反応中心にそれぞれ新規機能色素(BChl g' およびZn-BChl a)を検出し, 光合成研究に新局面を拓いた。

2. クロロフィル類の物理化学的キャラクタリゼーション(平成元年度~)

上記1の成果と過去の研究例は, Chl α' の二量体が反応中心Iそのものを構成する可能性を示唆している。そこで, Chl類の分子物性, とりわけ生体外での分子間会合挙動に注目した研究を行い, 今まで次の知見を得ている。

- 水性アルコール中や界面活性剤水溶液中で, a 型色素と a' 型色素は明確に異なる会合挙動を示す。
 - Chl α' は二量体を単位にして分子間会合しやすい。
- 以上をさらに多様な系で調べ, また会合体(二量体)のレドックス挙動解明も合わせて, P700=(Chl α')₂の仮説検証を進めている。

付随して, クロロフィル類の立体異性化と中心金属脱離の速度についても定量的データを集積した。

3. バクテリオロドプシンの機能解析と応用(平成6年度~)

高度好塩菌のもつレチナールタンパク質で, 光駆動プロトンポンプとして働くバクテリオロドプシン(bR)は, 特異な光応答と異常に高い安定性から, バイオエレクトロニクスへの応用が期待されている。光電気化学系を用いて光応答発生メカニズムを探り, 電極表面酸化物のプロトン解離平衡シフトが根源にあることを明らかにした。bRの分子配向制御を通じたデバイス化を検討中。

主要論文

- 1) A. Nakamura and T. Watanabe, *FEBS Lett.*, 426(2), 201-4 (1998).
- 2) T. Oba et al., *Photochem. Photobiol.*, 63(5), 639-48 (1996).
- 3) Y. Saga et al., *J. Phys. Chem. B*, 103(1), 234-38 (1999).

七尾 研究室 (機能性合金学)

教 授 七尾 進 (昭和55年度~)

新しい機能材料の構造と物性を原子レベルから探求することが、本研究室における研究の目的である。特に、薄膜材料の構造・物性と磁性、準結晶材料の構造の研究に力を注いでいる。また、シンクロトロンX線を用いた材料研究に関する新しい測定法の開発、陽電子消滅による欠陥の検出法の開発など、実験手法の開発研究も行っている。

現在のスタッフは七尾進教授と渡辺康裕助手と東芳技官である。この10年間には増田正孝現九州大学工学部助教授と桜井吉晴現高輝度光科学研究所センター主幹研究员が助手として在籍していた。過去10年間における主要な研究内容は次の通りである。

1. X線の散乱発光による磁性の研究

X線磁気吸収、磁気EXAFS、X線磁気ブレグ散乱、コンプトン散乱、X線発光分光の測定法の開発をおこなってきた。

X線磁気ブレグ散乱、X線磁気吸収は、従来の中性子散乱と異なり薄膜の研究に適しているばかりでなく、中性子吸収元素であるために中性子回折では磁気構造が解明されえなかったSm、Dy等の合金に対しても適用が可能で、スピン成分と軌道角運動量成分を分離する解析も可能であるという大きな長所がある。実際、X線磁気ブレグ散乱とX線磁気吸収を用いて、希土類合金中の磁化のスピン成分と軌道磁気モーメント成分の分離に初めて成功することができた。

磁気EXAFSでは、スピンの向きが検出可能な新しい解析法を開発した。この方法により、フェリ磁性体であるDyFe₂、NdCo₂合金に関して、スピン符号まで含めた動径分布を求めることに初めて成功した。

コンプトン散乱は電子の運動量分布を解析するのに極めて有効な測定法である。当研究室では、他の研究グループと協力してこの測定法の開発を行い、種々の遷移金属合金、希土類合金の電子運動量分布を解析した。

X線発光分光法は、物質の電子状態の詳細な情報を得る新しい手段である。当研究室では、発光分光法を用いて、Ni酸化物の電荷移動エネルギーを初めて直接的に求めることに成功するなど多くの成果をあげつつある。

2. 薄膜合金材料

希土類と遷移金属の合金をはじめとする種々の薄膜の原

子構造、電子構造、磁性を、主としてシンクロトロンX線を用いたX線異常散乱、X線磁気吸収、磁気EXAFS、X線発光分光によって研究してきた。これらによる材料の原子構造および電子構造の研究の一例はFe-Tb薄膜に関するものであり、Fe原子とTb原子の距離相関を詳細に調べ、垂直磁気異方性と構造の関連性を解析した。また、Fe-Nd-B合金薄膜においては、薄膜磁石としては最高レベルのエネルギー積を有する薄膜の作製に成功している。

3. 準結晶の作製と構造解析

準結晶は15年前に発見された物質で、原子配列が周期性を持たないにもかかわらず、高度な規則性と長距離相関を有しているという特異な固体である。当研究室では、準結晶の構造と物性の研究に不可欠な単結晶試料の作成に、Al-Cu-Li、Al-Pd-Mn、Al-Pd-Re、Al-Cu-Ru、Al-Cu-Fe-Ru系正二十面体相準結晶合金で成功している。これらの試料に対するX線構造解析では、周期性を前提にした従来のX線結晶学の解析法が使えないなどの、X線異常散乱法を適用するとともに、6次元仮想空間からの射影を用いた新しい手法を工夫して構造の骨格を明らかにした。

Al-Cu-Li準結晶に対しては、コンプトン散乱と陽電子消滅の測定を行って、電子運動量分布を3次元的に解析した。その結果、この系における伝導電子はプロッホ的、かつ等方的ではあるものの、準結晶特有の球面に近いブリルアンズの影響が極めて大きく、電子間相関が異常に大きい特性を有することを明らかにした。

4. 近似結晶の構造解析

近似結晶とは、対応する準結晶に近い局所構造を持つ一連の結晶相のことである。当研究室では、Al-Cu-Ru系準結晶の近似結晶である1/0、1/1の近似結晶の単結晶を育成することに初めて成功し、その結晶構造を明らかにした。

5. そ の 他

機能材料中の種々の微小欠陥の特性を、主として陽電子消滅を用いて研究している。

高性能電解コンデンサ電極材料の研究においては、同一体積で従来のアルミ固体電解コンデンサの2倍以上の容量を実現できるAl-Zr電極材料を開発した。

篠田 研究室 (機能性分子工学)

教 授 篠 田 純 雄 (平成2年度~)

平成2年4月に工業物理化学部門の中に新設され、助手山川哲、技術官大西武士(平成3年4月~)の職員計3名で運営している。なお、この8年間に在籍した大学院生は、修士課程19名、博士課程2名である(執筆時在籍中を含む)。本研究室では、金属一金属間の直接結合をもつクラスター化合物、幾何構造の精密制御された無機多孔体、ユニークな酸塩基性・酸化還元特性をもつテロポリ化合物などの特徴ある素材を生かし、触媒機能を中心とする物質機能の分子レベルでの設計・開発を行っている。特に、遷移金属-典型金属異核クラスターのもつ特異な触媒機能を種々の物理化学的手法を用いて解明するとともに、新規な工業触媒プロセスへの応用を目指している。例えば、Ru(II)-Sn(II)異核クラスターが、メタノールのみを原料として一段で酢酸を生成する(式(1))という全く先例のない反応の触媒となることを見い出し、検討を行ってきた。



本反応は、メタノールと一酸化炭素から酢酸を得るモンサント法と比較して単一原料プロセスであり、また触媒金属にRhよりも安価な金属を用いる点、装置腐食性の高いヨウ化物助触媒が不要である点にも特長がある。本反応においては、隣接する遷移金属サイトと典型金属サイトのもつ2元機能性が特に重要である。

今後の触媒プロセスの課題としては、上記のような単一原料への転換によるプロセスの単純化のみならず、有機資源の見直しと新たな活用、プロセスと環境との適合性、などの重要性が増すものと考えられる。このような観点から本研究室では、これまでに蓄積された知見に基づき、天然ガスの主成分であるメタンを出発原料とする反応や、ジメチル硫酸・ハロゲン化アルキルなどに比べて環境適合性の高いアルコールをアルキル化剤として用いる反応など、いくつかの新規反応を検討中である。

1. メタノールのみからの酢酸の一段生成機能をもつRu(II)-Sn(II)異核クラスター触媒の研究(平成2年度~)

標記の反応にSn(II)成分の不可欠であることが、Sn(II)配位子数を0, 1, 2とする一連のRu(II)錯体を用いた検討により明らかとなった。また、反応機構について、(i)カルボニル化過程は含まれない、(ii)律速段階はメタノールか

らホルムアルデヒドを生成する脱水素過程である、(iii)酢酸生成には、Ru(II)に隣接するSn(II)上での空配位座の生成が必須である、などの知見を得ている。

2. 固気相不均一系触媒によるメタノールのみからの酢酸の一段合成反応(平成3年度~)

結晶性のため、特定の径をもつ孔路(~0.7 nm)とスーパークージー(~1.3 nm)を有するNaY型ゼオライトを用い、メタノールのみからの酢酸合成に有効な固気相不均一触媒の調製を試みている。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ でイオン交換後、 SnCl_2 -NaClのメタノール溶液で処理する方法のほか、 SnCl_2 のアセトニトリル溶液中で生成する $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^{2+}$ カチオンでイオン交換後、Ru錯体で処理する方法、スーパークージー中に生成させたRu金属微結晶を Cl_2 ガスと SnCl_2 蒸気で処理する方法など、それぞれ特徴ある手法が開発された。

3. スラリー型触媒を用いるメタノール脱水素およびアルキル化反応の研究(平成3年度~)

液相懸濁系で沸騰・還流条件下に脱水素反応を行うと、生成する水素が自発的に系外に排出することにより逆反応が抑制されるとともに、液体として大過剰に存在する基質と触媒表面の相互作用など、種々の効果を期待できる。例えば、炭素担持Ru触媒によるメタノール転化反応では、固気相系で一酸化炭素・メタンが生成するのに対して、ギ酸メチル・メチラールが主生成物となり、その生成比は反応温度や基質液量に強く依存することを見い出した。また、種々の担持金属触媒を用いて、アルコールをアルキル化剤とする高沸点アミノ化合物のN-アルキル化反応を行ったところ、担体に特徴的な選択性を示すことが明らかとなつた。

主要論文(各1編のみ)

- 1) T. Ohnishi, T. Yamakawa, S. Shinoda : J. Chem. Soc., Dalton Trans., [5] 789 - 794 (1997).
- 2) S. Shinoda, T. Ohnishi, T. Yamakawa : Catalysis Surveys from Japan 1, [1] 25 - 34 (1997).
- 3) N. Meng, T. Yamakawa, S. Shinoda : React. Kinet. Catal. Lett., 58, [2] 341 - 348 (1996).

前田(正)研究室(金属資源工学)

教授 前田正史(昭和59年~)

旧職員

桑野芳一 辻英太 時田敏夫 小笠原義人

現職員

助手 池田貴(工博) 教務補佐員 斎藤加余子

研究支援推進員 中村成子(工博)

1. 概要

1984年に前田が、館教授、相馬併任教授の後任として鉄鋼製錬部門に着任した。試験溶鉱炉が千葉に健在であった。スタッフも、千葉と麻布(当時千葉実験所からはそのように区別した)に配置されおり、助手桑野、技官時田の両氏が千葉、技官辻(かの有名な辻女史のパートナーである)、事務官福尾さんが麻布であった。福尾さんは現在薬学部の教務掛長だが、桑野氏は残念ながら他界され、他の方は退官された。当時の所長は尾上先生で、第4部の講師として辞令をいただいた。本郷の助手を1年、トロント大(カナダ)でポスドクを2年やって生研に来たわけだが、31才、若いというか、幼いというか、これでとにかく4名のスタッフのリーダーになったわけである。特段ペアとなるべき教授もいなく、完全独立の講師という世間の常識では不可解、生研ではあり得る状況ではあった。もちろん学生は0。業務掛長の川島氏の心配そうな顔を今でも思い出す。とにかく試験溶鉱炉をやっていた資産というか、ジャンクというか、これが大量で、麻布では辻氏と二人でとにかく整理、片付けることから始めた。千葉はまだ溶鉱炉に関する実験を少し続けていたので桑野氏に任せた。

1985年、福尾事務官の本郷転出に伴い、池田技官を採用した。鉄鋼研で過員を長く続けていたにもかかわらず採用を認めていただいだのであるが、当時の若い講師は当たり前と思っていた。今思えば周辺は大変な努力をしていたのだと思う。部主任は現在法政大学におられる井野教授であった。千葉のスタッフも実験日以外は麻布に勤務するようお願いし、千葉実験所は半分体制になった。試験溶鉱炉も店じまいの時期が来たかと判断し、最後の試験溶鉱炉委員会を開いていただいた。委員長は山口(第3部)先生で、スケールの大きなお話を承りつつ試験溶鉱炉に引導を渡していただいた。亡くなられた木村司計掛長(当時)にはお世話になった。

千葉実験所としては将来計画に基づき新実験棟の建設の計画を進めたが、その際に試験溶鉱炉のリプレースという形も少々はあったかと推察している。驚張りの懐かしい旧

第二工学部の実験棟を始末することも大変な仕事であった。これには千葉の職員に相当お世話になった。膨大な数の備品を廃棄事務処理する事は相当の時間を使うことになった。新実験棟になってからは、新しい大型機械として電子ビーム熔解設備を設置した。これは、麻布にある小型機を50倍にしたもので、現在の大型機の原型になったものである。当時の原島所長と鳥尾事務部長には建物の仕様、装置の設置に大変なお世話をいただいた。

増子、大蔵両先生の強力な精神的なサポートをいただき、ともかく最初の一年はゆっくりと思っていたが、研究資金がないというより、周りをみるとみなさんがんばっているではないか。なにより選定研究を始め競争原理による研究費の獲得と言うことが目に見えていた。そのあとは、以下の経過にあるように走りっぱなしであった。生研にいないと出来なかったことばかりである。

2. 研究経過

2.1 太陽電池用シリコン原料

そのころから(今に至るまで狼少年のようであるが)太陽電池用のシリコン原料が不足すると言ふことで新原料確保のプロジェクトがあり、大学院時代の恩師佐野教授から手伝えと要請があった。なぜか資金は、委任経理金で、毎年800万円(確か三年間)だったと思う。今思えば信じられないほどありがたい話なのだが、当時はいきなりのこと、よく訳が分からず全部装置を買ってしまった。現在も続いている三好資金で北欧3国(ノルウェー、スウェーデン、デンマーク)のシリコン製造プラントを見学にいかせていただいた。国際会議ではだめで、純粋の見学だけということでこれは非常に参考になった。その折り立ち寄ったノルウェー工科大学の故ローゼンクビスト教授から受けた示唆は本当にそのあととの研究全体に大きな影響を与えた。ここで、高純度酸化シリコンの炭素による還元のプロジェクトを開始した。今に至るまで続いている太陽電池原料プロジェクトの第一歩である。試験溶鉱炉時代の研究室としての資産は豊富であったことは幸いだった。古いが使える実験装置と耐火物などの消耗品、また、スタッフが高温装置になれていると言うことは大いに助かった。還元プロセスを開発し、NEDOプロセスとしてパイロットプラントを日本板硝子の四日市工場に設置し、非常に苦労はしたが設置後3年で、当時の新記録の変換効率を達成するシリコン素材を製造することが出来たことは本当に幸いだった。酸化シリコンの還元過程は温度が3000度C近くになること、不純物と接触すれば直ちに汚染されるた

めシリコン化合物以外のものと接触できないこと、またこの温度では副産化合物（炭化物、酸化物）は、一度すべてガス相になり低温部で凝縮循環することなど、複雑で、実験室で再現することが困難なものであった。その後、炭素還元したあとのシリコンから微量炭素を除去する研究、方向性凝固法による遷移金属の除去、真空処理によるリンの除去、水蒸気プラズマによるボロンの除去と、シリコンの精製について研究を行い、現在も続いている。

3. 高温ガスと凝縮相の赤外発光分光

シリコンの還元の研究の過程で高温におけるガスの同定と計測が重要な課題であると認識し、赤外分光法による高温ガスの検出と同定の研究を同時に開始した。試験溶鉱炉時代から、高温場の直接観察と言うことに執念を燃やしていた桑野助手の経験と技術が物言つた。神戸製鋼所と共同研究に発展し、模擬溶鉱炉内でにおいて、一酸化シリコンガスが存在することを発見し、鉄の還元におけるシリコンの移動が従来の説明と異なることを明らかにした。この研究では日本鉄鋼協会の論文賞を受賞した。また、国外発表では、現在の藤田教授（第3部）となぜかモントルー（スイス）で一緒に異分野の方と日常的に接觸できる生研のありがたみを感じた。この研究は光学的には、古河電工と日本非晶質ガラス、製錬反応としては神戸製鋼、分光学的には日本電子と、きわめて多くの産業界の協力と批判を得た。

4. 酸化物融体の熱力学的研究

基本的なテーマとして継続的に行ってきました。一般に金属の生成には異相接觸による分配除去が使われるが、金属相から酸化物相へ移動する際には、当然化学種の変化が起こることになる。鉄鋼製錬では、りんと硫黄が2大不純物である。その除去能力を評価する新しい指標として炭酸ガスの溶解度を提案し、実測した。この研究と高温融体の直接赤外発光分光法を組み合わせて融体の構造に関する検討も行った。現在は、廃棄物処理、環境規制対応のため自然界に存在しない酸化物ハロゲン化合物の混合融体に関して同様の研究を進めている。

5. 溶融鉄合金の窒素

窒素は鉄の不純物として精密に制御することが重要な物質であり、過去にも多くの研究がなされているが、間接測定が多く信頼性が十分あるとはいえない。まず溶解度の研究を高温の重量法によって測定した。1600度Cで、数ppmの重量変化を精度良く測定する方法を開発し、鉄-クロム系融体の窒素の溶解度と溶解速度に関する研究を行った。液体金属からの窒素の離脱についても表面活性物質の影響などを電子ビーム熱源の無容器溶解（スカル）によ

って明確に示した。また直接計測のために質量分析法を併用し、リアルタイム実験を可能にした。小型の電子ビーム溶解装置は、当時の申請研究Bの設備充実で特審の競争に勝ったもので本当にうれしかったが、資金はもちろん十分ではなく、定価6000万円といわれ、部品だけを1000万円で購入、あとは手作りとなった。実際には当時この分野を熱心に研究していた旧日本鉱業の技術者に相当手伝ってもらった。記録には残らず、形にも見えないが、产学協力であった。役員の理解もあり、六本木から至近距離に彼らが本社勤務でいてくれたことが大きかった。都市型研究所のメリットが実質的にあったと思う。岡田所長（当時）には都市型溶鉱炉とからかわれたが。

6. チタンおよび金属間化合物

チタンを安価に作ると言うことも日本の大きな目的であった。塩素法に限られる方法は危険で設備コストが高い。酸化物をアルミニウムで還元するテルミット法は残留する酸素とアルミに問題がある。この研究では、酸素に汚染されやすいチタン金属を電子ビーム熱源のスカル溶解で清浄に溶かしつつ過剰アルミを添加することによりチタンから脱酸素が出来ることを可能なことを世界で最初に示した。千葉実験所で大型の誘導溶解装置（試験溶鉱炉付属）を用いてテルミットチタンを製造し、電子ビーム熔解法で脱酸素、脱アルミを行いチタンの製造が可能であることを実証した。金属間化合物は軽量で耐熱性に富む材料として国家プロジェクト化されていたが我々はその外からアプローチして外部批判勢力として働いたつもりである。きわめて自由な立場をほぼ保証されている大学にいる研究者の一つの機能として批判、評価があると強く思う。ここでも、チタン系金属間化合物中の酸素濃度と機械的性質について明らかにしたが、微量化学成分と機械的性質のリンクについては未だに解明出来ていない。測定手段、観測手段も進歩してきたので、見直していきたい。実際に使用される環境が中途半端な酸素ボテンシャルであることが多い材料なので、高温酸化についても評価した。酸素分圧を設定して表面の酸化について研究した。シリサイドについても同様の研究を行ったが、NEDOの提案公募の第一期で認められたプロジェクトであった。本所の香川と大阪大学の馬越が共同研究者として参加した。

7. 環境とリサイクル

金属資源工学を分野として標榜している以上資源問題は重要な研究課題である。1993年頃から前田個人として多くの研究調査、評論、講演活動を行ってきた。特に鉱物資源の有限については1960年代のローマクラブレポート以来何ら状況は変わっていないにもかかわらず、安価な一次資源に頼る先進国の嗜好型大量消費に問題提起してきた。

リサイクルはこのコンテキストで研究されるべきであるとして、多くの研究会を立ち上げた。複数の学会内に環境資源研究グループを設置するとともに、国のリサイクルプロジェクトの立案に参加した。産官学共同研究の必要性を主張しNEDOの再委託先として大学を認めた最初のプロジェクトとして現在まで続いている。通産省の友人たちに助けられた。大学研究者10名を選抜しチームを作った。毎年2回企業側チーム、大学側チームで研究発表会を実施し、お互いの評価を行っている。官が出資した研究資金を産学で共同研究していることになり、本来の产学協同とは異なるが、これまでの閉鎖的な手法とは異なる結果となり成果が上がっている。実験研究としては銅系のスクラップの高純度化の研究の基礎的検討を行っている。また、シュレッダーダストの処分問題を研究して行く過程でダイオキシンの発生機構についても研究の必要を感じて開始した。

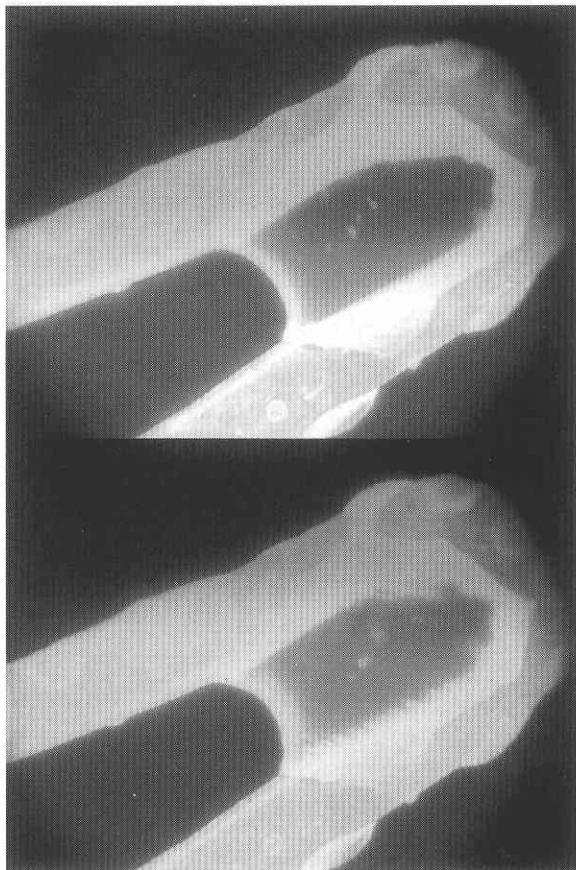


図1 ホットフィラメント法による、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系の2液相共存域の測定。(上) ホットフィラメント先端と2液相 (下) ホットフィラメント上で2液相がまじり合い単相に変化している様子

8. 产学連携

1997年に、この研究室にとって大きな一步を踏み出した。本所推進室主催の記者会見に研究トピックスを出すように浦室長から依頼を受け、シリコンについてお話しした。マスコミの大きく取り上げることとなり、また产学連携の実務を試金石としてやってみよという、鈴木所長(当時)の後押し、また产学連携法案を実際当事者として作っていた小生の個人的な友人たちの意向もあり、研究活動とどう折り合いを付けるかは走りながら考えることとして、一つの連携手段として大学主導で研究・生産企業を作ることを計画した。まず产学連携は学術活性化の手段としてのみ大学内に設置するという倫理を意識して始めたこととした。紙面がないので詳細は省くが、生研関係者から出資を仰ぎ株式会社アイアイエスマテリアルを1998年5月設立した。現在千葉実験所内でこの企業と前田研究室が民間等との共同研究を実施している。首尾良く生産活動のめどが立つよう研究成果がでたなら日本開発銀行の融資を仰ぎ、学外に工場設置し生産活動に移行することにしている。

以上前田が赴任してからの研究室の運営について概要を示した。在職していただいた職員には本当によくしていただきて研究活動を盛り上げてもらった。また、試作工場、映像技術、他部の研究室など、生研の総合力を大いに利用させていただいた。今後とも形は変わってもこの力が継続できることを祈りたい。

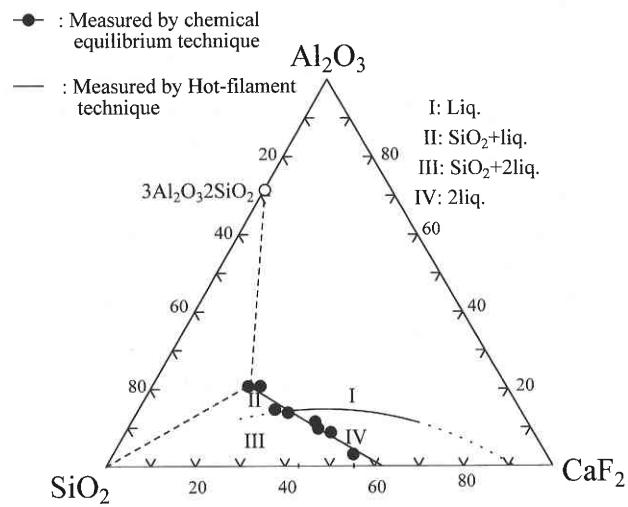


図2 1673 Kにおける $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系液相の相図

荒木 研究室 (有機反応化学)

教授 荒木 孝二 (昭和62年2月~)

生体では、生命現象という高度で多様な機能が発現されている。情報やエネルギーの伝達/変換/貯蔵をはじめとする生体機能の担い手は、タンパク質や核酸などの生命有機分子であり、これら生命有機分子がつくり出す組織化された超分子システムが効率の良い高機能発現を可能とする。荒木研究室では、このような生体超分子システムの機能発現の機構を分子レベルで理解し、高度な認識-応答機能、特徴的な分離・輸送機能、効率の良い光エネルギー変換機能などを持つ超分子システムを人工系で構築することを目指した超分子化学に関する基礎的な研究を進めている。また得られた知見に基づき、高選択性金属触媒、分子配向制御された超分子組織体、機能性有機発光材料、分子素子などの開発に向けた検討も行っている。この10年間の主な構成員は、教授 荒木孝二、助手 大月穂、技術官 丹波弘子(平成6年6月まで)および吉川功(平成9年4月より)であり、この間に外国人客員研究員 Lallan Mishra(バナラス・ヒンドゥー大教授)、外国人博士研究員および研究機関研究員 Sung-Kil Lee、研究機関研究員 務台俊樹が在室した。また、数多くの受託研究員、大学院生、および研究実習生も在室し、共同して以下の研究を進めた。

1. 選択性・輸送能を持つ分子/超分子システムの開発

生体膜に存在する能動輸送系(分子ポンプ)は、エネルギー変換や情報伝達に不可欠な膜内外の基質濃度差をつくり出す。本研究では、基質親和性スイッチングが可能なキャリア分子を用いて構築した分子/超分子システムが、人工液膜系で能動輸送を実現できることを実証し、選択性の高い分離・輸送系やエネルギー変換系の構築を目的としている。これまでに、光エネルギーやわずかなpH差を駆動力とする効率の良い能動輸送系の構築に成功しており、陰イオンやアミノ酸の選択性濃縮などへの応用を検討している。

2. 分子配向および自己組織化制御による超分子機能の設計

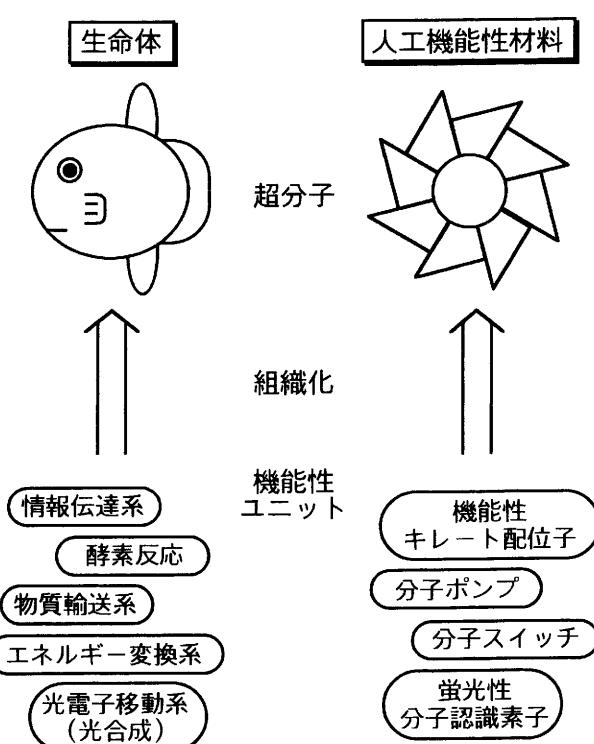
生体超分子システムのような高次組織体形成には、制御された超分子構造形成のための手法が不可欠となる。本研究では、自己組織化過程の階層化という視点から分子設計をおこない、サンドイッチ型電子供与性ホスト分子を用いた二次元異方性を持つ電荷移動超構造体の形成、核酸塩基間の多重水素結合網形成を利用した結晶、液晶、超分子ゲルなどの高次組織構造材料の開発などをおこなった。また、高分子側鎖配向により優れた液晶配向能を示す高分子膜の開発なども行った。

3. 新規な有機発光物質の開発とその機能設計

新規で機能性の高い有機発光物質を開発し、蛍光レセプターや有機電界発光材料などへの応用を目的としている。あらかじめ高い機能を持つ化合物に蛍光性を付与するという分子設計をおこない、ビブリジン、テルビリジン、キノリン、フェナジンなどを母骨格とする各種の新規蛍光物質を開発し、蛍光応答性レセプターや有機EL素子など、これら新規な有機蛍光物質の機能を解析した。

4. 機能性金属錯体の開発

遷移金属の持つ高い反応活性を有機配位子で制御するという視点に立ち、新規なキレート配位子を用いた選択性の高い酸素酸化反応触媒、アミノアシル転移反応モデル系の構築などを行った。また光機能性金属錯体を用いた光電子/エネルギー輸送系の構築について検討し、エネルギー/電子移動がスイッチング可能な分子素子および超分子素子の開発をおこなった。



香川 研究室 (金属材料科学)

教 授 香 川 豊 (昭和64年~)

香川研究室は1989年から活動を始めた。1990年4月に大蔵教授の退官に伴い、張東植助手、本田紘一技官(現助手)の2名が当研究室に移籍し、現在に至るまで職員3名で研究室を運営している。この10年間に在籍した大学院学生は、修士課程10名、博士課程8名であり、外国人博士研究員は5名であった(執筆当時在籍中を含む)。この間に、平成2年から先端素材研究開発センターの金属材料科学部門を担当することになった。センターでは界面力学特性に関する研究と新規複合材料の製造に関する研究を行った。1995年にセンターの时限に伴い、1995年度から新たに材料界面マイクロ工学研究センターが設立された。設立と同時にセンターの高次構造材料部門を担当することになり、1998年7月までセンターに在籍した。この間、界面力学特性の測定手法の開発及び複合材料中に発生するクラック、界面、繊維間の相互作用に関する研究をモデル材料系の複合材料を用いて行った。1998年7月より第4部に移籍し、現在に至っている。

研究テーマは、複合材料の製造、特性評価に関するものが主体であり、研究室開設時から(i)変形・破壊挙動の解明と定量評価、(ii)界面力学特性に関する研究、(iii)新規複合材料の作製、(iv)新しい力学試験装置の開発、に関して研究を行ってきた。最近では、新しい複合材料として「オプティカル複合材料」を提案すると共にその可能性を理論、実験の両面から研究を行っている。以下に主要な研究成果を述べる。

1. 複合材料の変形・破壊挙動の定量評価

セラミックス、金属系複合材料のミクロな破壊とマクロな破壊機構の相関性を通してより良い複合化効率を得るための方法を提案した。破壊機構の理解に重要な繊維とマトリックス間界面剥離、滑りなどの機構とそのミクロな発生因子との関連性を実験、理論の両面から調べた。構成素材および界面力学特性を用いて複合材料のマクロ挙動を解析した。これらの基礎的な知見をSiC繊維強化ガラス、SiC繊維強化SiCなどに適用し、応力集中、疲労やクリープ負荷が働くときの複合材料の持つ特性や構造設計時の留意点を明らかにすことができた。同時に、繊維強化セラミックスのマトリックスクラックと界面、繊維の相互作用をSiO₂繊維強化エポキシおよびPMMAマトリックス系など

のモデル材料を用いた実験とFEAやBEMを用いた数値計算から明らかにした。相互作用の研究では、二次元破壊挙動から三次元の挙動のその場観察手法、解析手法に発展しつつある。同様な手法を金属基複合材料にも導入し、SiC繊維強化Ti合金基複合材料の高温力学特性、界面の力の伝達機構や疲労損傷機構を解明した。

2. 複合材料の界面力学特性評価・解析

繊維強化セラミックス及び金属基複合材料の界面特性を測定する手法の開発と測定される結果を用いた界面力学特性設計を行った。その結果を用いて、「弱い界面」、「強い界面」という漠然とした特性値を定量評価・解析することを可能にした。(材料界面マイクロ研究センターの項参照)

3. オプティカル複合材料の製造と特性

ガラスあるいはプラスチックス系の透光性材料をマトリックスとした可視から赤外光領域で光学的に透明でプラスアルファの特性を兼ね備えた材料を得るために理論と材料製造を行なっている。これらのオプティカル複合材はマトリックスの持つ光学特性を犠牲にせずにプラスアルファーの機能を付け加えた新しい概念の複合材料として注目されている。現在までに、ガラス繊維強化型ガラス、エポキシマトリックス複合材料の製造と光学-力学特性、ガラス粒子分散エポキシ低熱膨張複合材料の製造と特性解析を行なってきた。これらの結果から、光学的特性を基にした新しい複合材料の可能性を提示することができた。最近、ピコ秒オーダーの極短光パルス透過波形解析を行い、複合材料中の散乱源との動的な相互作用の解析も開始した。さらに、この研究の延長として、光が材料中の欠陥、粒界、あるいは異相材料界面で散乱される現象を利用して材料中のミクロな破壊状態を知るための装置の開発と材料への応用を行っている。

主要論文(各1編のみ)

- 1) Y. Kagawa, T. Fujita and A. Okura: *Acta Metall. Mater.*, 42 (1994), 3019-3026.
- 2) K. Honda and Y. Kagawa: *Acta Mater.*, 44 (1996), 3267-3277.
- 3) Y. Kagawa, H. Iba, M. Tanaka and T. Chang: *Acta Mater.*, 46 (1998), 265-271.

森・石田 研究室(応用放射線材料学)

教授 石田 洋一(昭和41年度~平成3年度)
助教授 森 実(昭和57年度~)

放射線を利用した材料の微細組織のキャラクタリゼーションがこの研究室の主要課題である。石田教授が平成3年度に工学部材料学科に転任するまでは、両研究室は連携して、上記課題の研究に取り組んできた。

両研究室には助手市野瀬英喜、助手斎藤秀雄、技官葛巻徹が在籍していたが、助手市野瀬英喜、技官葛巻徹は平成4年度に工学部に転任した。この10年間に在籍した大学院学生は、修士課程11名、博士課程7名であった。この他に在籍した、研究員、外国人研究員は6名であった。

この10年間の具体的なテーマを示す。

結晶界面の構造と結合状態の研究として、窒化アルミニウムの面欠陥、炭化珪素、シリコン等の結晶粒界、ガリウム砒素／アルミニウム砒素のヘテロ界面等の金属、セラミックス、半導体の結晶界面の原子配列構造を高分解能透過電子顕微鏡により観察し、計算機シミュレーション図と比較してその構造を解析した。また、その結合状態を電子論的計算により調べた。これらの研究を通して、界面の原子構造とその性質との相関を明確にし、界面設計による材料の設計を提倡した。また、動的観察として、加熱ステージによりシリコン多結晶の高温挙動の観察も行った。

その一方、規則構造を有する超伝導酸化物の界面を作成した。ビスマス系超伝導酸化物ではその底面粒界超伝導特性が規則構造と相關することを明らかにした。

金属・セラミック接合界面の組織学的研究として、アルミナ／ニオブや窒化珪素／ニッケルおよび超伝導酸化物／銀接合界面を中心として種々の接合界面を作成し、その原子的構造を高分解能透過電子顕微鏡を用いて観察した。接合界面にある種々の規則性を明らかにし、熱歪みの緩和を界面の再構成に求めることができるなどを明らかにするなどの成果を得た。アルミナ／ニオブ単結晶の接合では、接合時金属側にいったん溶解したセラミックの構成成分が冷却時に析出し整合性の良い界面を生成する機構が見いだされた。このレジジ構造やミスフィット転位を伴う再構成が熱歪みの緩和に関わっていることが明らかとなった。また、窒化珪素／ニッケル系では多結晶の焼結窒化珪素を用いた場合とCVD窒化珪素を用いた場合では差が見られたが、窒化珪素とニッケルには面一致の関係がよく見られた。

ナノ結晶材料の組織学的研究としてガス中蒸着法で得られる超微粒子をそのまま真空中で圧縮成型したナノ結晶材

料を作成し、その界面構造の性格を高分解能透過電子顕微鏡で観察し、加熱ステージによりその安定性を調べた。金属単相のナノ結晶材料は500Kで粗大化が始まるのに対して、セラミック単相または金属／セラミック複合体の場合には100K以上でも粗粒化せず、ナノ結晶材料の状態にとどまっていることや、複合体は機械的性質にも優れていることが明らかにされた。

また、トリチウム透過電顕オートラジオグラフィによる粒界偏析の研究を行ってきた。これは水素の放射性同位体であるトリチウムを用いた水素の偏析状態を材料組織と同時に観察する方法であるトリチウム透過電顕オートラジオグラフィを粒界偏析の研究に応用したものである。試料としてオーステナイト系ステンレス鋼や、ニッケルチタン形状記憶合金、アルミニウムリチウム合金、イットリウム系超伝導酸化物、ニッケルアルミニウム金属間化合物等を用いた。この研究には同時に材料中から放出するトリチウムを計測するラジオガス分析を併用する。また、同時にボロンの偏析状態を知るためにフィッショントラックエッティング法もあわせて行っている。オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、粒界に析出した炭化物に多くの水素が偏析していることが明らかとなった。過時効により炭化物を大きくし、母相との界面のどの位置により偏析するかを見た結果、整合性の悪い曲線的な界面や短い界面、界面と粒界の3重線、界面のレジジのステップ構造などに多くの水素が偏析していることを見いだした。

超高压電子顕微鏡弱ビーム共通回析干渉法による結晶界面・格子欠陥の構造解析は粒界を挟んだ双方の粒の移動成分を測定する方法である弱ビーム共通回析干渉法を用いるものである。この方法は、当研究室で開発したものであり、極狭い領域を観察する高分解能電子顕微鏡法を補完する役割を果たしている。主としてオーステナイト系ステンレス鋼の界面の測定を行った。

トリチウムオートラジオグラフィの応用として高強度鋼中の水素の挙動の研究を行った。観察は透過電顕、走査電顕の両方で行った。これは主として焼き戻しマルテンサイトである高強度鋼においてみられる、水素が原因と思われる遅れ破壊に関連して、水素がどの位置にあるかを測定したものである。水素は粒界の析出物近辺に多く見られ、次に粒内に層状に現れた析出物の近辺に多く見られた。

迫田 研究室 (環境・化学工学)

助教授 迫田 章義 (平成2年度~)

講師に昇任させて頂き「迫田研究室」の看板があがってからの約10年間の主な研究を、主な出版物と共に整理してみた。立ちあげ当初から同じ化学システム工学専攻に所属する鈴木(基)教授、最近では酒井(康)講師の研究室との共同研究が主流をなしている。「環境・化学工学」の宿命であろうか、研究の対象は様々と変遷してきたが、化学工学の方法論を環境関連のテーマに適用して、いわば要領のいい問題解決策を探ってきたつもりであり、現在もそうである。今後は、学問の専門分野と自負している吸着工学の分野に軸足を置きながら、もう片方の足を環境工学のどこかに着地させたいと考えている。その際、あまり「環境」という言葉を使わずに、さりげなく、なお、下記の(4)(5)は着手したばかりであり、これまでの記録というより今度の展望である。

1. 浄水処理

より簡便、小規模、安価に安全でおいしい飲み水を供給するための新規な浄水処理技術の開発を行っている。処理の対象が溶存有機物であることから、やはり活性炭が主役であり、新規の機能性活性炭とその利用プロセスの同時開発が必要である。活性炭素纖維[1]、生物活性炭[2]を経て、現在は活性炭膜[3]に取り組んでいる。

2. 物質循環の数理モデル化

地球環境問題のひとつの温暖化の主たる原因として二酸化炭素の排出が注目され、各種の気象変動モデルが提案されたころ、それらモデルを補完する炭素循環モデルに取り組んだ[4]。また、我が国の産業連関と二酸化炭素排出の関連、さらに最近ではゼロエミッションをめざした物質循環と産業構造の検討も行っている。

3. 吸着の分子シミュレーション

吸着操作の飛躍的な展開には新規の吸着剤の開発が必須と思われるが、特に炭素系吸着剤についてはその設計法が体系化されていない。この問題に分子シミュレーションを取り組み、活性炭のガス吸着系[5]、低分子有機物の水溶液吸着系[6]、分子の変性を伴う巨大分子系と対象を拡げてきている。

4. ゼロエミッション技術

ゼロエミッションをめざした物質循環社会を実現するためには、社会システムの仕組みを考えることと、現状での未利用物質を価値のある資源に変換する技術の開発の双方が不可欠であろう。前者は(2)で述べたが、後者としては物理化学的処理として超臨界・亜臨界水による回分・連続反応、その液相熱重量解析、蒸煮爆碎、また生物的処理としてキノコの利用等を開始した。これに伴って、平成10年度からはポストドックの採用や千葉実験所の利用も始まった。

5. バイオアッセイと水処理の融合

新しい水質指標に生体反応による毒性評価(バイオアッセイ)が注目されているが[7]、その評価が対応策にどのように反映されるのかが定かでない。このための方法論の体系化にたいへん興味を持ち、また新たな挑戦を始めた。

- 1) Sakoda, A., M. Suzuki, R. Hirai and K. Kawazoe; Trihalomethane Adsorption on Activated Carbon Fibers; Water Research, 25, 219-225, 1991.
- 2) Sakoda, A., J. Wang and M. Suzuki; Microbial Activity in Biological Activated Carbon Bed by Pulse Responses; Water Sci. Tech., 34, 213-222, 1996.
- 3) Sakoda, A., T. Nomura and M. Suzuki; Application of Activated Carbon Membrane to Water Treatments; Adsorption, 3(1), 93-98, 1996.
- 4) 後藤尚弘、迫田章義、鈴木基之;炭素循環モデルによる地球温暖化の陸上生態系への影響予測;化学工学論文集, 19(5), 771-780, 1993.
- 5) Sakoda, A., N. Oka and M. Suzuki; Adsorption of Methane onto Activated Carbon by a Graphite Crystal Aggregate Model; Fundamentals of Adsorption, 5, 781-788, 1996.
- 6) Wang, D., A. Sakoda and M. Suzuki; Study on Adsorptive Separation of Berberine Alkaloids in *Corydalis Japonica* Makino by Molecular Dynamics Calculations; J. Chem. Eng. Japan, 30(6), 1098-1106, 1997.
- 7) Shoji, R., A. Sakoda, Y. Sakai, M. Suzuki and H. Utsumi; Rapid Bioassay of Toxicity in Environmental Water by LDL-Uptaking Activity of Human Cell; Water Sci. Tech., 38(7), 271-278, 1998.

光田 研究室（無機プラズマ合成）

助教授 光田好孝（平成3年度～）

本研究室は、平成3年4月の講師光田好孝の採用に始まり、平成7年4月の増子教授退官に伴い、同研究室助手虫明克彦が当研究室に移籍し、また、平成9年4月に技官小林剣二を新たに採用して、現在、職員計3名で運営している。なお、この8年間に在籍した大学院生は、修士課程9名であった。

当研究室においては、薄膜形成プロセスの最適化と薄膜堆積過程の解明を目指した研究を行っている。対象としては、現在、特に、熱力学的には高温高圧環境下でのみ安定なダイヤモンド膜の低圧気相合成と、本質的には高温結晶化プロセスを必要とする強誘電体複合酸化物結晶の低温形成を中心進めている。ダイヤモンド膜の気相合成では、堆積初期の核生成過程の制御による密着性の向上やヘテロエピタキシャル形成と、発光および吸光分光分析法を用いたプラズマ診断による成長機構解明を目標としている。一方、強誘電体複合酸化物薄膜の形成では、成長表面へのイオン衝撃を利用した低温結晶化バイアスパッタリング法の開発を目指した高品位チタン酸バリウム結晶膜の低温成長と、多元電子ビーム蒸発源を用いたイオンプレーティング法による高速堆積プロセスを目標としたニオブ酸リチウム結晶膜の高速堆積を行っている。

平成10年度には、材料界面マクロ工学研究センターへ配置換えとなり、以上のような薄膜形成プロセスをソフトプロセスとして発展させる研究を模索し始めている。

1. ダイヤモンド膜の低圧気相合成（平成3年度～）

マイクロ波プラズマCVD法を用いて、炭化水素を原料気体としてダイヤモンド膜を堆積している。

本研究テーマは、堆積初期の核生成現象と核生成後の粒成長過程に二分される。前者では、基体の表面前処理や堆積初期の過飽和度制御による核生成数密度の増加および生成核結晶方位の制御を試みている。これまでに、通常の手法と比較して、二桁程度の核生成数密度の向上に成功している。また、後者では、粒成長モードの制御ならびに投入電力の低減を目指した、希釈気体種による雰囲気制御について研究を進め、同時に、低圧環境下におけるダイヤモンド成長の反応機構の解明のために、紫外可視発光分光分析や紫外吸光分析を用いたプラズマ診断ならびに熱力学的平衡計算等を行い、成長機構のモデル化にも取り組んでいる。

また、現在、同軸円筒型共振器を利用したマイクロ波プラズマの発生法の開発に取り組んでおり、直径100mm程度の基板上に堆積を試みている。

2. チタン酸バリウム薄膜の低温結晶化（平成4年度～）

焼結体ターゲットを原料として外磁場型高周波スパッタリング法によりチタン酸バリウム膜をシリコン基板上に堆積している。堆積中に基板にも高周波を印加することにより基板に自己負バイアスを印加して、堆積表面にもイオン衝撃を加えると、衝突するイオンの運動エネルギーにより逆スパッタリングや表面拡散が促進され、低基板温度でも結晶膜が得られる可能性がある。現在、このバイアススパッタリング法を用いて、基板温度300℃において、比誘電率100程度の結晶膜が得られている。

3. ニオブ酸リチウム結晶膜の高速合成（平成8年度～）

二酸化ニオブと酸化リチウムを独立に電子ビームにより溶解蒸発させると同時に、基板に印加された高周波によりプラズマを発生する多元イオンプレーティング法によりニオブ酸リチウム膜を形成している。原料の蒸発速度と基板に衝突するイオンのエネルギーを制御することにより、結晶性の薄膜がおよそ20nm/sという高速で得られている。理論的には、さらに一桁程度の速度向上が期待され、堆積速度と結晶性の制御が課題となっている。

4. 微細デバイス作製のためのダイヤモンド表面終端構造制御（平成10年度～）

科学技術振興事業団より戦略的基礎研究推進事業に基づく助成を「表面吸着原子制御による極微細ダイヤモンドデバイス」（研究代表者：早稲田大学教授川原田洋）というテーマで受け、その研究分担内容として本テーマ研究を平成10年度より開始した。代表的な共有結合物質であるダイヤモンド表面には未結合手が存在し、通常は水素原子で終端されている。水素終端の場合表面はp型電気伝導となるのに対し、酸素終端の場合には絶縁体となるなど、表面終端構造を利用した電子デバイスの作製が可能であると考えられる。本テーマは、表面終端構造を超高真空下でのラジカルビーム相互作用により制御しようとするもので、デバイス作製の基礎技術の確立を目指すものである。

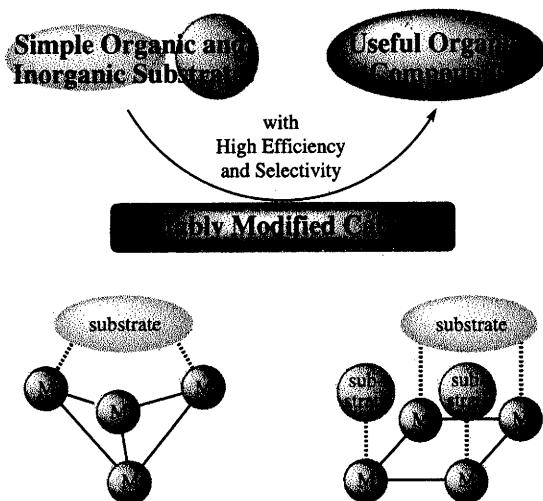
溝部 研究室 (有機金属機能化学)

助教授 溝 部 裕 司 (平成8年度~)

当研究室は、平成8年7月に溝部が本学大学院工学系研究科化学生命工学専攻から配置換により本所に着任して発足した。新規な有機金属化合物の合理的合成法の確立と、それらの特異な機能の開発を研究している。平成9年4月より、同年3月に本学大学院工学系研究科化学生命工学専攻博士課程を修了した清野秀岳が助手として参加し、現在までに本研究室での研究により博士1名、修士3名が課程修了して社会人となっている。具体的な現在の研究課題は、以下の通りである。

1. 多核金属錯体の合成と、それらを用いた有機合成・触媒反応¹⁾

金属多核反応場、とりわけ異種金属を含む多核反応場を設計し、異なる性質を持つ複数の金属の協働効果による基質の高度な活性化、異種基質の同時活性化、多核構造に基づく特異な基質どうしの配向等に由来する、高効率有機合成反応・触媒反応の達成をめざして研究を行っている



(図)。また、ここに用いる反応場が、従来研究されてきた比較的弱い金属-金属結合で構成されるクラスターではなく、カルコゲン元素など金属との親和性の高い典型元素の

架橋により骨格安定化することで、設計した構造が反応中に保持されるよう工夫を加えたクラスターである点にも特徴がある。これら多核錯体の合成法については、いまだに偶然に頼る自律縮合法が一般的であり、目的とする構造を高収率で得る合成法はいまだに例が少ない。これに対して、本研究では、様々な遷移金属クラスターについて、それらの合理的合成法について系統的な検討を行い、有用な合成経路の確立も進めている。

2. 窒素・二酸化炭素を資源とする有機合成反応²⁾

大気中に豊富に存在する不活性小分子である窒素および二酸化炭素をそれぞれ窒素・炭素源として用いて、温和な条件下で有用な有機化合物・高分子化合物へと誘導する新規な反応経路の開拓を試みている。そのために鍵となる遷移金属錯体触媒の設計と合成を広範に検討している。これまで主にモリブデンおよびタンゲステンの三級ホスフィンを補助配位子とする単核錯体について研究を行ってきたが、今後は異種金属を含む多核錯体上でのこれらの基質の活性化を詳細に検討していく予定である。

3. 機能性材料としての有機金属化合物の設計と合成

有機金属化合物はこれまで主として均一系での触媒としての利用を目的とした研究が行われてきているが、当研究室では、比較的低分子量の有機金属錯体を前駆体として利用した、有機金属ユニットを多数連結した高分子量の有機金属化合物を合成し、これらの特異な物性の検討と、電子材料、磁性材料、液晶などの機能性材料としての利用について検討を行っている。

参考論文

- 1) M. Hidai and Y. Mizobe, "Toward Novel Organic Synthesis on Multimetallic Centers: Synthesis and Reactivities of Polynuclear Transition Metal-Sulfur Complexes," *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance*, American Chemical Society, 310 (1996) および引用文献。
- 2) M. Hidai and Y. Mizobe, "Recent Advances in the Chemistry of Dinitrogen Complexes," *Chem. Rev.*, 95, 1115 (1995) および引用文献。

小田 研究室 (エネルギー変換材料)

助教授 小田克郎(平成8年度~)

当研究室は平成8年7月に開設し、昨年度(平成10年度)に最初の修士の学生が卒業している。今現在、修士の学生が2名在籍している。また、平成10年度にはドイツのマックス・プランク金属研究所から博士課程の大学院生を受け入れた。

研究テーマはバルク、薄膜を問わず、電磁気的な機能を持つ物質の創製と物性の解明に重点を置いている。平成10年度には従来から改良を進めていたアシストガン付きマルティターゲットイオンビームスパッタリング装置が完成して、金属、酸化物、窒化物等様々な種類の薄膜多層膜の作製が可能となった。測定手段としては特殊なものとして5Tまでの磁場中で測定可能な温度可変のメスバウアーフィルタ法、高周波帯域での電気特性周波数-温度依存性測定装置を用いている。

これまでに上で述べたイオンビームスパッタリング装置を用いて、 $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ リラクサー型強誘電体薄膜を作製して、現在この薄膜の原子、電子状態を電気的特性と共に調べている。既にバルク状の同じ組成の試料のメスバウアースペクトルの温度依存性から、この強誘電体が常誘電-強誘電相転移に際して示す散漫相転位機構を原子レベルでのFe、Nb原子の濃度揺らぎで説明している。

PZT強誘電体の誘電分散を複素誘電率の温度-周波数依存性から調べた。その結果、強誘電分域の分域壁の動き易さを活性化エネルギーとして定量的に求めている。その結果、PZTでは菱面体晶の方が正方晶よりも分域壁が動きやすいことがわかった。

また、 Fe_4N 窒化物(Fig.1)のメスバウアースペクトルを測定した。スペクトルを解析した結果、 Fe_{II} サイトには異なった2種類の環境が存在することがわかった(Fig.2)。これは、Fe原子のスピン方向とN原子との相対的な位置関係によることがわかった。

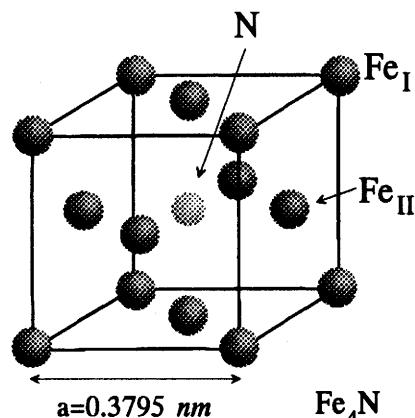


Fig.1 Fe_4N の結晶構造

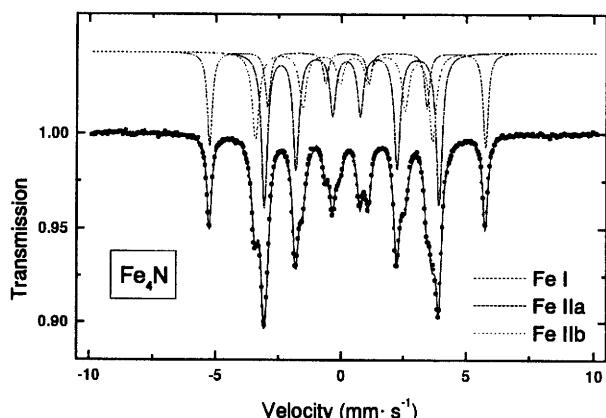


Fig.2 Fe_4N のメスバウアースペクトル

論文

- 1) K. Oda: Proc. of PRICM 3, 1239 (1998).
- 2) K. Oda, H. Nafe, F. Aldinger: Trans. MRS-J, in press.

岸本 研究室 (応用セラミック物性)

助教授 岸 本 昭 (平成9年度~)

当研究室は、平成9年7月岸本が本学工学系研究科先端学際工学専攻・応用化学専攻から異動し、発足した。固体化学をベースに、個々のテーマにおいては物性科学、物理化学、表面化学などの知識を生かして研究をすすめている。

- 1) 電気的手法による構造信頼性評価法の提案および高信頼化法の開発：絶縁性セラミックスの電気的破壊が、機械的破壊源と同種の欠陥に左右されることを見出し、機械強度分布の簡便代替評価法としての絶縁試験法を提案している。上記評価法を応用して、高強度部材のみを電気的に選別するスクリーニング法の開発も試みている。
- 2) 自己破壊検知機能を有するセラミックスの設計：異種物質複合という一つの手法で力学特性向上と機能性付与という複数の利点を構造材料に与えるための研究を行っている。特に後者が力学特性に対応して変化する系では、材料自身が破壊や損傷の検知機能を有するインテリジェントな材料となりうる。

3) トータルパフォーマンスに優れたセラミックス材料の開発：イオン伝導度を低下させないセラミックスの強化法を開発している。また、比較的低温で大気中成膜できる自己制御ヒーター(PTC材料)の作製に成功している。更に、供用時には高い信頼性を有し、不要時には強度を低下させができるリサイクル性に優れた材料の提案を行っている。

主 要 論 文

- 1) A.Yuzaki, A.Kishimoto and Y.Nakamura, "Thermal history of alumina toughened ionic conductive zirconia ceramics", Solid State Ionics, 109, 273-277 (1998).
- 2) A. Kishimoto, H. Ishida, and Y. Nakamura, "Design and Fabrication of a Strength Controllable Ceramic Composite", J. Ceram. Soc. Jpn., 106 [5], 537-538 (1998).
- 3) S. Hirano and A. Kishimoto, "Effect of Heating Rate on Positive-Temperature-Coefficient-of -Resistivity Behavior of Conductive Composite Thin Films", Appl. Phys. Lett., 73 [25], 3742-3744 (1998).

亀井 研究室 (機能性セラミック薄膜)

講 師 亀 井 雅 之 (平成9年度~)

当研究室は平成9年4月15日に発足し、スパッタリング法を用いた各種無機セラミック薄膜の作成と物性に関する研究を行ってきた。材料としては透明導電材料としての錫添加酸化インジウム薄膜、サーモクロミック材料としての酸化バナジウム薄膜、光記録材料としてのSmドープガラス薄膜などに関する研究を行い、酸化還元制御、エピタキシャル成長制御、プラズマプロセス技術などのプロセス技術と膜物性の相関を調べてきた。以下に具体的な成果等について概説する。

1. スズ添加酸化インジウム(ITO)薄膜のエピタキシャル成長技術と輸送特性の結晶成長方位依存性

格子定数のマッチングがITOと非常に良いイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の単結晶の低指数面を基板として用いることにより、ITO膜の成長方位を制御したヘテロエピタキシャル膜が得られることを示した。これをもとに同一条件下で同時に成膜した成長方位の異なるITO薄膜の輸送特性を比較することによって(111)エピタキシャルITO膜が常に(100)膜よりもキャリア濃度、易動度ともに劣ることを明らかにした。この現象は成膜手法によらず常に観測されることからITO物質本来の性質であることがわかり、ITOの(100)面と(111)面で擬アニオンサイトの分布が異なり、(111)面のほうが擬アニオンサイトに格子間酸素をとり込みやすく、その結果中性不純物散乱中心を形成しやすいと説明されることを示した。

2. プラズマ制御、下地層の導入による二酸化バナジウム薄膜の形成

二酸化バナジウムの薄膜を通常のマグネットロンスパッタリング装置を用いて得ようとする場合、その成膜条件は極めて狭い範囲でのみ実現され、制御が難しいものであった。

本研究ではスパッタカソードの磁場形状の変更によるアンバランスドスパッタリングとペヘリウムガス添加によるペニングイオン化を併用することにより二酸化バナジウムを得る条件が飛躍的に拡大することを示した。また、あらかじめW、Cuなどの金属膜をガラス基板上に形成した上に成膜すると、通常のスパッタリングにおいても二酸化バナジウム薄膜を容易に得ることができることを示した。

3. Sm添加ガラスの酸化還元制御によるホールバーニング薄膜

Sm添加ガラスにおいて室温ホールバーニング現象が報告されて以来光多重高密度記録材料としてこの材料は注目を集めてきた。実用化のためにはこの材料を薄膜化することが必要であり、本研究では高周波マグネットロンスパッタリング装置を用いてこの材料の薄膜化を試みた。その結果、薄膜の還元度の制御がホールバーニング特性に重要な因子であることを示した。さらに還元度の制御にはスパッタリングのような真空プロセスにおいても出発原料の酸化還元度が大きく関わっており、微妙に還元ぎみの条件の成膜においては薄膜構成元素の一部を酸化物出発ではなく金属出発とすることで容易に制御可能であることを示した。またこの製法を用いて同薄膜材料においてはじめて明瞭なホールバーニングを確認した。

主要論文(各1編のみ)

- 1) Masayuki Kamei, Yuzo Shigesato, and Satoru Takaki, J. Non Crystalline Solids 218, 267-272 (1997).
- 2) Hidetoshi Miyazaki, Masayuki Kamei, Yuzo Shigesato* and Itaru Yasui, Jpn. J. Applied Physics in press.
- 3) T. Futagami, Y. Shigesato, and I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys. 37 6210-14 (1998).

妹尾・岩元研究室(有機機能材料・有機材料化学)

教授 妹尾 学(昭和41年度～平成2年度)

講師 岩元 和敏(昭和60年度～平成2年度)

妹尾研究室は昭和41年8月に始まり、昭和60年、岩元講師の昇格に伴い、妹尾・岩元研究室として、有機機能材料を中心とする物質・材料化学を担当してきたが、平成3年3月末妹尾教授の退官により、その幕を閉じた。現在この分野の研究は荒木研究室に受け継がれている。

本研究室の活動ははじめ浅原研究室と協力して、有機工業化学分野での研究から出発したが、やがて化学反応の機能性に注目して研究を展開するようになった。化学反応が有用物質生産の方法であることは言うまでもないが、化学反応を一つの分子過程とみると、種々の変化がこれに伴い、エネルギー変換、動的秩序形成などの機能性を示す。はじめテロメル化反応に始まった研究は、有機電極反応に広がり、次に溶媒や触媒を含めた化学反応場の機能に焦点を移し、反応場の特性と反応制御の相関を統一的に理解するための研究を進めた。この研究は、さらに相関移動触媒、ミセル触媒、逆ミセル反応などの研究へと進展した。

研究室のもう一つの基本的テーマとして、膜法に関する研究がある。これは山辺研究室におけるイオン交換膜の研究に端を発するもので、当時従来の塩田法に代るイオン交換膜電気透析法による製塩という、長年のわが国化学工業の念願に応えるために、基礎的課題の解決に協力し、中性搅乱現象や一価イオン選択透過性の問題など、多くの成果を挙げることができた。これらの研究は、それ以後も研究室の基本的性格を与えるものとなり、種々の機能性膜の開発研究にとどまらず、イオン交換体や吸着材料、あるいは光応答性高分子や生体模倣輸送系の構築などの研究へと展開した。

これらの研究を支えるバックボーンとして熱力学の理論がある。研究室では単に現状の熱力学の理解にとどまらず、熱力学の手法自体の拡大をはかり、非平衡状態の熱力学の理論および応用の研究を進めた。とくに化学反応の非線形性に由来する散逸構造の形成とその機能について理論と実験の両面から検討を進め、たとえば非線形化学反応による膜能動輸送や記憶現象、あるいは絶対不齊合成などの機能発現の可能性を示した。

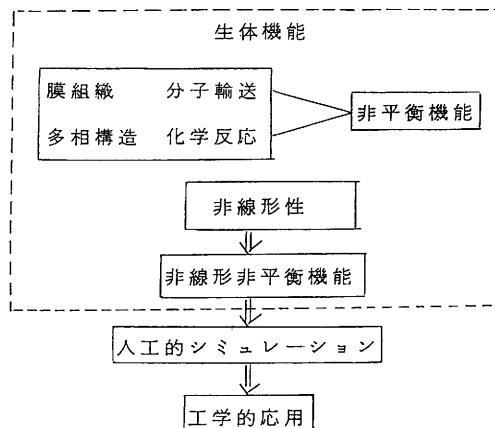
これらの研究は次のように分類することができる。

1. 膜の物質透過および関連する機能に関する研究
2. 機能性超分子および高分子に関する研究
3. 電極による反応規制とその応用に関する研究
4. 溶媒・触媒を含む反応場の特性に関する研究
5. イリドなど分極構造をもつ有機化合物に関する研究
6. 界面の関与する反応場の機能に関する研究

7. 非平衡機能の熱力学的解析に関する研究

以上の研究の成果は293編の原著論文として報告され、その他多数の総説、著書としても公にされている。これらの業績により、平成元年4月、日本化学会賞「輸送・反応機能を制御する非平衡系の工学的研究」をうけた。その骨子は図1のようにまとめられる。

物質輸送-化学反応システムの動的機能



現在、妹尾教授は日本大学理工学部物質応用化学科で、岩元教授は東海大学開発工学部素材工学科で、それぞれ教育・研究活動に従事している。

1989～1991年の代表的な発表論文を最後に示す。

発表論文(1989～1991)

- 1) Pervaporation of water-dioxane mixtures with poly(dimethyl-siloxane-co-siloxane) membranes prepared by a sol-gel process, Y. T. Lee, K. Iwamoto, H. Sekimoto, J. Membr. Sci., 42, 169-182 (1989).
- 2) Transition sequence and brythmicity in a chemical oscillation model showing chaos, M. Morita, K. Iwamoto, M. Seno, Phys. Rev. A, 40, 6592-6596 (1989).
- 3) Transport of fatty acids facilitated by n-hexadecyltrimethylammonium bromide micelles through a liquid membrane, M. Seno, Y. Shiraishi, S. Takeuchi, J. Otsuki, J. Phys. Chem., 94, 3776-3780 (1990).
- 4) Kinetic study of ion transport facilitated by crown ethers across water-nitrobenzene interface, M. Seno, K. Iwamoto, Q.-Z. Chen, Electrochim. Acta, 35, 127-134 (1990).
- 5) Kinetics of liquid-liquid extraction by micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide: Theory of simultaneous diffusion and solubilization-desolubilization, J. Otsuki, M. Seno, J. Phys. Chem., 95, 5234-5238 (1991).

高井 研究室(分離化学)

助教授 高井信治(昭和59年度～平成5年度)

本研究室は、山辺武郎先生退官のあと高橋浩先生により引き継がれたが、昭和58年に急逝されその後研究を引き継いだ。

この期間、李清技官の他5名の大学院生及び多くの研究生が在籍していた。

研究に関してはイオン交換樹脂、イオン交換膜、各種シリカ化合物、高速液体クロマトグラフィーの他医用材料及びこのシステム等多岐にわたった。イオン交換樹脂は新たなベースの開発や多孔質化などの機能化の他、キレート樹脂の開発に着手し、特に海水中のウランを採取する目的で設計されたアミドキシム樹脂が優れた性質を持っていることを実証した。この研究は通産省四国工業試験所、三菱化成との共同研究を行い、産官学の共同研究に関する初のモデルケースとなった。

イオン交換膜に関しては、すでに製塩工業で得た経験を基に新たな官能基を持つ透析膜の他、新たに非架橋イオン交換膜の開発を行い種々の形状のイオン交換膜についてもこれを得る基礎を作った。

シリカ関連化合物としてはHPLC用の化学修飾の他、超高速化を目的とした充填剤に多孔質バイコールガラスを試作し、これに表面の機能化を行い、多くの種類のHPLC用カラム充填剤を設計した。この充填剤を用いた高速液体クロマトグラフィーの基礎を作った。そして新たな機能が明らかとなったのでHPLC/MS等に応用されるようになって

来た。

また薬用人参などの植物成分についても極微量のものまで分離分析して、その成分を明らかにできることを証明した。HPLCに関してはその初期から研究を開始した経緯もあり、この時期に多波長検出器やマルチECDの設計試作を行った。これらは多変量解析法と組み合わせて、これまでにない新しい解析分野を開いた。

この手法を用いて完全分離しない系での各成分の認識やマルチECDではパーキンソン氏病の診断やアルツハイマー病の研究に大きく寄与した。

さらにこの手法をCCDカメラとPCを組み合わせ2次元電気泳動の解析システムにも応用して、遺伝子工学などのバイオテクノロジーの基礎に大きく寄与した。ほぼ並行して、人工腎臓、人工肝臓の材料開発を行い、吸着型人工臓器、特に人工肝臓に関しては多くの機能性炭素や酵素を含むマイクロカプセルの試作を行い、血清中の尿素を除去するシステムはその後装着型の人工臓器に道を開いた。またイオン交換膜と同様の技術を用いて光ファイバーセンサの開発を行い水溶液中の物質のみならず、非水溶媒でも使用できるように工夫し、これを生体内計測できる道を開いた。

このものは極細管に設計できるので毛細管や、将来脳内成分の連続計測の可能性も期待されている。

増子 研究室 (表面処理工学)

教 授 増 子 昇 (昭和49年度～平成6年度)

本研究室は1995年3月、増子の定年退官で終了した。「新しい黄銅材料の脱亜鉛腐食感受性評価試験法の開発」により(社)日本銅センターより日本銅センター賞(井上、増子:1989.11)を受賞。他に下記5件の論文賞を受賞している。

研究活動に当っては、職員として井上健助手(特別研究員、1993定年退職)、虫明克彦助手(特別研究員)、小野幸子博士(教務補佐員、1994年早稲田大学講師)、の協力を得た。

増子は該当年度の間に、表面技術協会会長(1990～1991)、日本鉄鋼協会副会長(1990～1991)、日本学術會議第15期、16期会員(1991～1997)、全国大学材料関係教室協議会会長(1992～1993)、電気化学会会長(1993)、資源・素材学会会長(1993)、日本学術振興会素材プロセシング第69委員会 委員長(1994～1995)、日本金属学会 副会長(1994～1996)等を歴任した。

受賞論文

- 1) 小野、川口、市野瀬、石田、増子；クロム酸水溶液中で生成されたアルミニウムアノード酸化皮膜の格子像観察；表面技術 **40**, 1361-1365 (1989) (表面技術協会 論文賞: 1991. 2).
- 2) 篠原、辻川、増子；3% NaCl水溶液中における高純度18Cr-14Ni鋼のガラス下すきま腐食のその場測定；防食技術 **39**, 238-246 (1990) (腐食防食協会 論文賞: 1992. 4).
- 3) 小野、増子；アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の構造と溶解挙動の電子顕微鏡による検討；軽金属 **43**, 453-458 (1993) (軽金属学会 論文賞: 1994. 11).
- 4) 増子、虫明、小池；電解酸化法による酸性硫酸塩溶液からの塩化物イオンの除去；資源と素材 **109**, 791-795 (1993) (資源・素材学会 論文賞: 1995. 3).
- 5) 虫明、松坂、増子；触媒塗布液へのシリカゾル添加によるチタン基体酸化イリジウム電極の長寿命化；表面技術 **46**, 70-74 (1995) (表面技術協会 論文賞: 1997. 2).

篠塚 研究室(応用環境化学)

助教授 篠塚 則子(平成4年1月～平成8年2月)

平成4年1月、講師就任に伴い研究室が発足した。平成5年4月より、高井助教授退官に伴って李清技術官が当研究室に移籍し、教職員2名で運営することとなった。平成5年より研究員2名、平成6年より受託研究員1名と研究生1名、平成7年より技術補佐員1名が加わった。大学院学生は、平成6年より平成8年の間に修士課程3名が在籍した。

当研究室では、フミン物質に関する研究を主要テーマとして進めてきた。生物の遺骸の残留物であるフミン物質は地球上に広く分布する難分解性有機物であり、生物に対して影響を与え、環境中で様々な機能を果たしている。フミン物質に関しては、土壤学の立場から陸成フミン物質を中心に研究されてきたが、当研究室ではとくに海底堆積物から抽出した海洋フミン物質に着目し、界面化学的・環境化学的アプローチにより、その物理化学的性質と環境中での機能の一端を明らかにしてきた。

1. 海洋フミン物質の環境化学的研究(平成3年度～)

まず、水に不溶な各種環境汚染物質と海底堆積物から抽出したフミン物質との相互作用について、蛍光分光分析法により検討した。汚染物質とフミン物質のそれぞれの蛍光を測定することにより、塩濃度、pH、汚染物質の電荷と構造などの作用因子を明らかにし、フミン物質の構造推定の一手段となる可能性が得られた。

種々の起源のフミン物質が水溶液中でどのような溶存状態にあるかは環境化学的にも重要であり、環境汚染物質や金属との相互作用における影響が大きい。また、フミン物質を分離・分画する際にも問題となる。各種フミン酸、フルボ酸の会合状態を主として動的光散乱法により調べた結果、フミン物質は水溶液中で会合し、その会合体特性は起源、濃度、pH、塩濃度等により変化すること、低濃度のフミン酸が会合する可能性があること、フルボ酸は会合しにくいことなどが明らかとなった。さらに、界面活性剤及びメタノールが会合状態に与える影響を調べ、非イオン界面活性剤の分散効果が認められた。

フミン物質は光分解によって安定な構造をとり、有機ハロゲン化合物の生成が抑制されることがわかった。光照射により、抗菌性など有用な性質を活かしたまま、浄水・配水過程で生じるトリハロメタンの低減が図れると期待される。

そのほか、フミン物質によるケロシンなど液体炭化水素の水への可溶化機構、フミン物質の抗菌作用、逆相カラムを用いた各種フミン物質の分離条件等について検討し、有用な知見が得られた。

2. HPLC用電気化学検出器による多次元解析(平成5年度～)

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用の電気化学検出器(ECD)について、電極材料の改良とマルチチャンネル化を行った。2カラム方式でそれぞれ4電極式検出器を用いたシステムにより、神経伝達物質の高感度分析が達成された。さらに、マルチECD-HPLCシステムを環境汚染物質であるフェノールとその誘導体の分析にも適用し、カラムだけでは分離分画が不可能な成分も高選択的に微量分析が可能となった。

3. 生理活性をもつ糖類の合成と機能に関する研究(平成5年度～)

植物成長促進作用(アレロパシー)を示す物質の一つである糖化合物、レピジモイド類似体を新規手法により合成した。また、抗生物質の一つであるプラジミシンがHIV細胞表層とバインディングすることに着目して、プラジミンのアグリコン部分を簡略化した構造をもつ類似体を合成した。

主要論文

- 1) 篠塚則子、フミン物質の界面活性、表面、31, 205 (1993).
- 2) 篠塚則子、フミン物質と環境、生産研究、45(7), 486-493 (1993).
- 3) N. Shinozuka, Y. Nihei, Interaction of Humic Acids with Some Hydrophobic Compounds, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 43(9), 698-703 (1994).
- 4) F. Mashige, Y. Matsushima, C. Miyata, R. Yamada, H. Kanazawa, I. Sakuma, N. Takai, N. Shinozuka, A. Ohkubo, K. Nakahara, Simultaneous Determination of Catecholamines, Their Basic Metabolites and Serotonin in Urine by High-Performance Liquid Chromatography Using a Mixed-Mode Column and an Eight-Channel Electrochemical Detector, *BIOMEDICAL CHROMATOGRAPHY*, 9, 221-225 (1995).

水野 研究室

助教授 水野 哲孝(平成6年10月～平成8年3月)

平成6年10月に研究室を持つことになった。1年半という短い期間で本郷に移ることになり卒業生はいない。ただし、工藤研や安井研との共同研究により二人の学生、一人の博士研究員とともに楽しい時を過ごすことができた。

無機材料は種々の使用環境下で安定であり、さらに構造や構成元素を変化させることにより分子認識、分離、反応などの機能を持たせることができる。その合成および利用は無機化学、材料化学、触媒化学へ大きく貢献すると考えられる。したがって、原子、分子レベルでの新材料の開発を目的として、以下の基礎および応用研究を行った。

- (1) 構造の規定された新しい無機酸素酸化合物の合成
(例えばゼオライト、ポリ酸)

- (2) (1)の応用としてメタン、エタンなどの低級アルカンをはじめとする新しい高選択性触媒反応系の開発
- (3) 酵素類似機能を有する無機分子の創製と応用

主要論文(各1編のみ)

- 1) N. Mizuno, H. Hatayama, M. Misono, Chem. Mater., 9, 2697 (1997).
- 2) N. Mizuno, H. Yahiro, J. Phys. Chem. B, 102, 437 (1998).
- 3) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, J. Am. Chem. Soc., 120, 9267 (1998).

加藤 研究室 (機能性高分子)

助教授 加 藤 隆 史 (平成3年度~8年度)

平成3年4月に加藤講師の着任に伴い発足し、平成8年7月の加藤助教授の配置換まで、5年3ヶ月間活動を行った。なお、平成8年4月~6月、木原秀元助手が在籍した。先進材料あるいは生命体との関係も深い「液晶」をはじめとする有機材料・機能性高分子について、以下のような研究が行われた。

1. 液晶材料の設計・合成・構造制御・機能化に関する研究

1.1 超分子液晶の構築

自然界において遺伝情報伝達・酵素機能・生体分子配列制御などに重要な役割を果たす水素結合を用いて、機能性超分子集合体を構築する方法論の開拓を行ない、水素結合相互作用の本質的寄与により安定な液�性を示す超分子液晶を得た。多様な分子間に形成する様々なタイプの水素結合により、低分子・側鎖型ポリマー・ネットワーク構造などを構築し、極めて高温まで安定な液晶相あるいは強誘電性液晶相などを発現させることに成功した。水素結合の形成・解離の可逆的制御により、動的な機能を有する従来ない性質を有する分子集合材料とすることことができた。イオン相互作用・電荷移動相互作用・双極子-双極子相互作用などの、様々な相互作用を複合的に働かせて高次の複合構造を有する液晶材料が得られた。

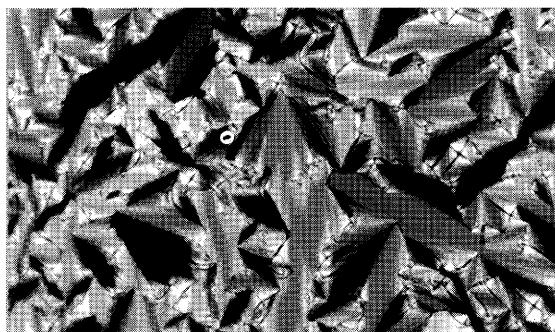


図1 超分子構造形成により発現するスマectチック液晶の偏光顕微鏡写真

1.2 高速応答液晶デバイスの開発

液晶分子と基板表面間への相互作用の導入、あるいは分子運動性を向上させるための分子設計などにより、高速で電場に応答する液晶材料の開発を行なった。大きな双極子

モーメントや強い相互作用基を有する高分子材料により表面を修飾した新しい基板を用いて、液晶バルク層に積極的に働きかけ、高速応答性を与える液晶デバイスの設計とその分子挙動解析を行った。

1.3 液晶のトライボロジー

2部木村好次教授との共同研究により、液晶材料を用いた摩擦のアクティブコントロールに関する研究を行なった。誘電異方性が正の室温液晶の電場下における潤滑挙動が調べられた。

2. 機能性ポリマー材料の構造制御と機能化

2.1 光・電子機能性ポリマー材料の設計・作製

液晶ポリマーの側鎖に導電性部位を導入することにより、分子配向性と電子活性をあわせもつポリマー材料が得られた。フォオトクロミック分子を水素結合などの非共有結合を介して側鎖型液晶ポリマー系に導入することにより、光による記録書き込み・消去が可能な非共有結合型ホストゲストシステムを作製した。

2.2 分子配向性ポリマーアロイの構築

主鎖型液晶性ポリエステルと汎用性高分子を相互作用により相溶性をブレンドすることにより、機械的性質の制御可能な新しいタイプのポリマーブレンドが得られた。

代表的な論文

総説・解説

- 1) 加藤隆史, 高分子, 42, 672 (1993).
- 2) 加藤隆史, 油化学, 43, 805 (1994).
- 3) T. Kato and J. M. J. Fréchet, *The Polymeric Materials Encyclopedia, Synthesis, Properties and Applications*, J. C. Salamone Ed. CRC, p. 8158 (1996).

オリジナル論文

- 1) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 25, 6836 (1992).
- 2) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1644 (1994).
- 3) T. Kato, M. Nakano, T. Moteki, T. Uryu, and S. Ujiie, *Macromolecules*, 28, 8875 (1995).
- 4) T. Kato, Y. Kubota, T. Uryu, and S. Ujiie, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 1617 (1997).
- 5) S. Machida, T. Urano, K. Sano, and T. Kato, *Langmuir*, 13, 576 (1997).