

3. 実験結果

- F 含有 Li 塩による PGM 回収実験

図 3 に廃触媒添加試料の Pt, Rh, Pd, Li の浸出率を示す。Li 塩を添加した試料における各々の元素の最大回収率は、それぞれ Pt 100%、Rh 86.5%、Pd 86.1%であった。Li 塩無添加でも、焼成処理のみで Pt 回収率が 3.5%から 84.3%へ大幅に上昇した。Li 塩添加により、95.3%~100%まで向上し、王水による回収率と同等もしくはそれ以上となった。自動車廃触媒中の微量な PGM も、Li との複合酸化物を生成したことが示唆される。また、Rh は最大回収率が王水とほぼ同値に達したが、Pd は王水から 5.9%下回った。また、 Li_2CO_3 濃度の低下に伴い、PGM 回収率は若干の低下傾向を示すものの、最大値と最小値の差は、Pt, Rh, Pd 全てにおいて 5%程度であった。 Li_2CO_3 の濃度に関わらず、Li 塩の存在が複合酸化物の生成を促し、一定の回収率が得られたと考えられる。

一方、Li 浸出率は、 Li_2CO_3 濃度 100%で 97.9%であったが、 Li_2CO_3 濃度 0%で 50.7%であった。 Li_2CO_3 濃度の低下が Li 浸出率を低下させる結果となった。一連のプロセスにおいて、PGM だけでなく Li も回収するためには、複合酸化物生成時の Li 塩中の F 濃度を抑制する必要があることが分かった。

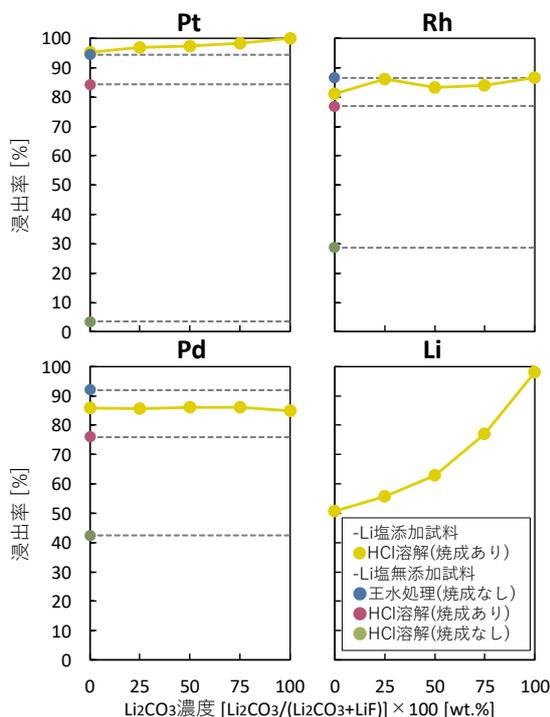


図 3 PGM および Li の浸出率

- 反応機構の推定

図 4-1、4-2 に、コーゼライトの焼成試料および HCl 抽出残渣の XRD プロファイルを示す。焼成試料において Li_2CO_3 濃度に関わらず、Al, Si の化学形態は Li との複合酸化物 $\text{Li}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{SiO}_2$ および Li_4SiO_4 , LiAlSiO_4 であ

った。HCl 抽出残渣からこれらの Li 複合酸化物は確認されなかった。また、 Li_2CO_3 添加および Li 塩無添加試料では MgAl_2O_4 、LiF 添加試料では MgF_2 、Li と複合酸化物を生成していないコーゼライト由来の一部の化合物およびハロゲン化合物が HCl に不溶であった。

廃触媒中の微量な PGM もコーゼライトと同様な反応が起こると仮定すると、Li と Al, Si, Mg などに加えて PGM も関連した複合酸化物が生成されたと考えられる。それにより、PGM が HCl に容易に溶解する形態となり、王水回収時や Li 塩無添加の HCl 溶解時よりも高い回収率となったと推測される。

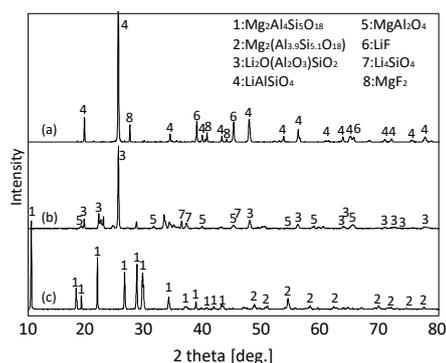


図 4-1 コーゼライトの焼成試料の XRD プロファイル(a)LiF 添加 (b) Li_2CO_3 添加 (c)Li 塩無添加

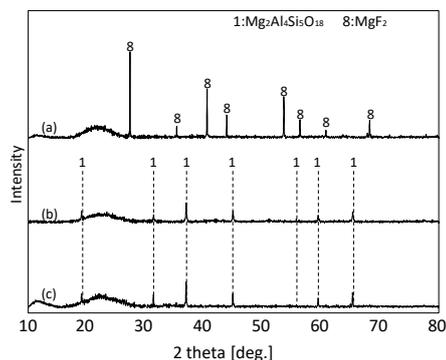


図 4-2 コーゼライトの HCl 抽出残渣の XRD プロファイル(a)LiF 添加 (b) Li_2CO_3 添加 (c)Li 塩無添加

【謝辞】

本研究は科研費基盤 B(17H01925)の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

【参考文献】

- [1] JOGMEC. 金属資源情報. 2019 年 PGM 市場の見通し,
<http://mric.jogmec.go.jp/reports/current/20190703/114102/>, (参照 2019-09-02)
 [2] R. Kasuya, T. Miki, Y. Tai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2013, **121** [2] 261-264.

お問い合わせ先
 氏名：葛原俊介

E-mail : kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

廃 LIB 正極材からの高効率 Li 回収

(仙台高専専攻科生産システム工学専攻¹、仙台高専総合工学科²)

○山田悠人¹・葛原俊介²

キーワード：金属回収、LIB、正極材、Li、PVDF

1. 緒言

近年、電気自動車等の急速な普及等により、リチウムイオン二次電池(LIB)の生産量が増加するとともに、リチウムの価格が高騰している。我が国におけるリチウムのリサイクル率はゼロであり、全量を輸入に頼っているのが現状である。図 1 に Li 循環利用による PGM 回収プロセスにおける本研究の位置付けを示す。著者らは、正極材モデル(LiCoO₂)から Li を水浸出により 90%以上回収する条件を見出した。しかしながら、実サンプルではバインダーの PVDF(C₂H₂F₂)のみならず正極板に含有する Al が Li 回収および炭酸 Li 精製に及ぼす影響について明らかになっていない。本研究では、使用済み LIB からの Li 高効率回収を目的として焼成試験を行い、Li 回収率と F の分配挙動を定量的に評価した。

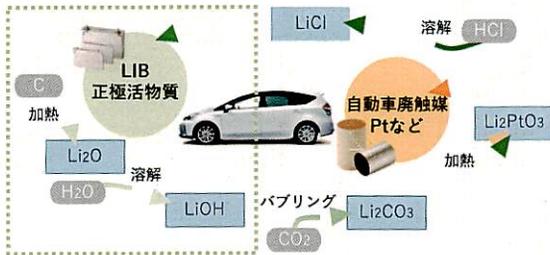


図 1 Li 循環利用による PGM 回収プロセス

2. 実験方法

【試料】

使用済み LIB から取り出した正極材をカッターミルで粒径 250 μm 以下に粉砕した。100℃に設定した乾燥器で 1 day 乾燥したものを試料とした。試料の元素濃度を表 1 に示す。前処理をせずにそのまま焼成に用いる試料を”粉末試料”とする。試料 2.5 g を 10~12 MPa で 20 分間プレスして作製した試料を”顆粒試料”(φ:5 mm, h:25 mm)とする。

表 1 試料の元素濃度

元素	wt. %
Co	50
Al	9.3
Li	5.1
C	4.6
F	4.2

【実験手順】

試料 5 g をアルミナボートに乗せ、石英管中心部(図 2)に挿入した。雰囲気ガスとして Ar を

用い、流速 100 mL/min に設定した。室温から 100℃、100℃から 500℃までの 2 段階で昇温を行い、共に 10℃/min の昇温速度とした。保持時間を 100℃では 10 min、500℃では 60 min とした。焼成試験終了後、焼成残渣をメノウ乳鉢で手粉砕し、超純水 300 mL を加えて室温で 1 h 超音波照射した。超音波照射後濾過を行い、濾過残渣と濾液に分けた。その後、実験条件に合わせて複数回焼成や水浸出を行い、濾過残渣と濾液(500 mL メスアップ)をそれぞれ分析対象とした。濾液中の各金属濃度を ICP-AES、濾液中の F を IC で定量分析し、Li と F の水での浸出率を算出した。

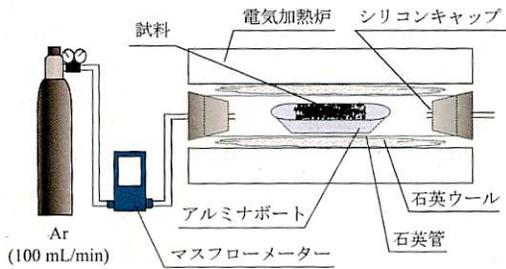


図 2 焼成試験装置

3. 結果と考察

【Li と F の浸出率】

図 3 に試料形状と Li 浸出率の関係を示す。粉末試料において、Li 浸出率 98%を達成することができた。1回目で 87%が浸出し、その後の焼成と 2 回の水浸出でさらに Li を回収することができた。一方、顆粒試料では、Li 浸出率が 89%に留まった。1 回目の浸

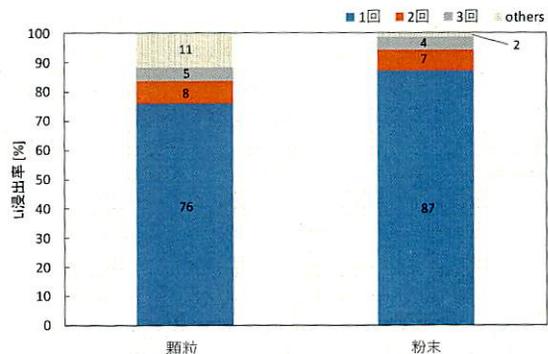


図 3 試料形状と Li 浸出率の比較

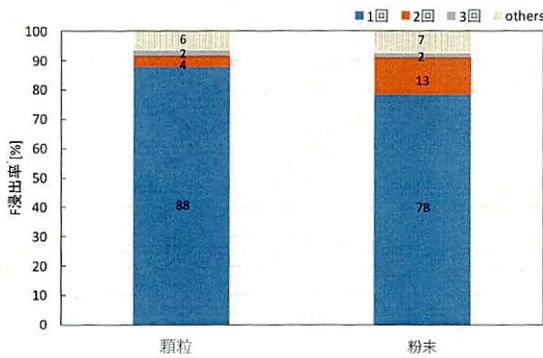


図 4 試料形状と F 浸出率の関係

出率を粉末試料と比較すると、10%の差があり、高密度が高いほど Li 浸出率が低下する傾向を示した。図 4 に F 浸出率の結果を示す。両方の試料において 90%以上の F が浸出した。1 回目の浸出で顆粒試料が粉末試料より 10%多いが、最終的な浸出率に大きな違いはなかった。

【水浸出における Li と F の化合物形態】

図 5 に粉末試料の Li と F の浸出量を示す。Li と F の浸出比(mmol)は 3.6 : 1.0 であり、浸出した Li のうち、1.0 mmol は LiF の化合物形態で浸出したと推測される。残り 2.6 mmol は LiOH や LiCO₃ で浸出したと考えられる。筆者らのこれまでの検討¹⁾から、純度 99%の炭酸 Li を精製するには F/Li の濃度比を 1/20 にする必要がある。今回の実験では F の浸出率は 93%であるが、実際には 5.4%以下にしなければならない。PVDF の熱分解反応は 350℃で開始する²⁾と報告されており、分解に伴い HF を放出する。低温での分解反応により F の浸出を制御し、浸出量を低減させることが可能であると予想する。それに伴う PVDF の熱分解挙動を検討する必要がある。

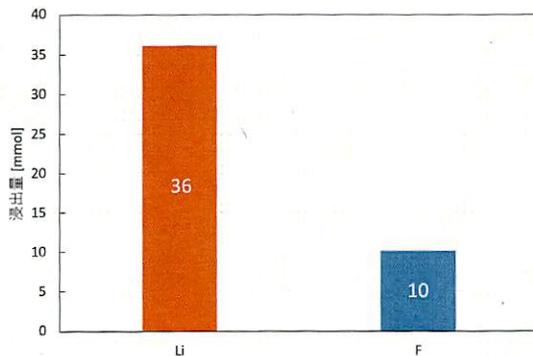


図 5 Li と F の浸出量の比較

【PVDF の熱分解挙動】

図 6 に PVDF の熱分解挙動を示す。室温から 1000℃まで昇温した場合、450℃付近で重量が減少し始め、450℃～500℃で急激に減少したのち、ほぼ横ばいとなった。図 7 に PVDF を

400、450、500℃で焼成したときに得られた F と C の残留率を示す。全ての焼成温度にて F 残留率は 1%程度であり、99%の F が揮散したことがわかった。C の残留率が 60%程度であるので、HF 以外の有機化合物の形態でも揮散していると推察される。この結果を基に実試料において、400℃前後で焼成した場合の F の分配を確認し、Li と F の選択的な回収プロセスを確立するための諸条件について検討していく。

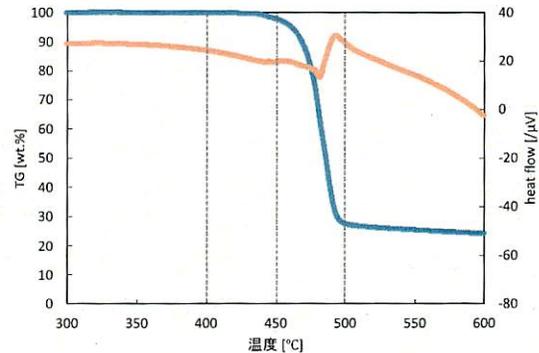


図 6 PVDF の熱分解挙動(室温～1000℃)

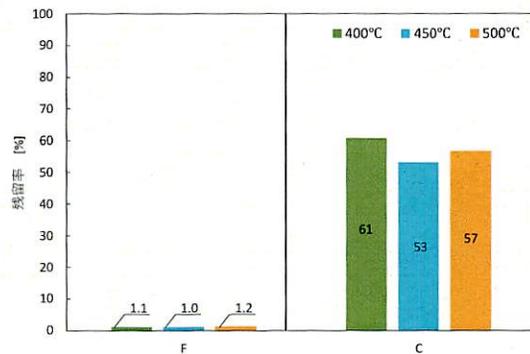


図 7 設定温度で保持した場合の PVDF の熱分解挙動

参考文献

- [1] 継田風花, 平成 30 年度仙台高等専門学校卒業論文(2019)
- [2] Junya Yamashita *et al.*, TANSO 2002, 182-191.

謝辞

本研究は、科研費基盤 B 17H01925、科研費基盤 C 19K12435、第 45 回(平成 30 年度)岩谷科学技術研究助成の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

お問い合わせ先

氏名：指導教員名 葛原俊介
E-mail : kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

高温の酸化および窒化雰囲気中で熱処理した 316L 鋼のミクロ組織と機械的特性

(鈴鹿高専材料工学科[5 学年]¹, 鈴鹿高専材料工学科²)

○野原多朗¹・大島元希¹・中川沙織²・黒田大介²

キーワード：316L 鋼，高温酸化，高温窒化，ミクロ組織，機械的特性

1. 緒言

小型人工衛星の一体運用と IT 技術の融合によりモバイル通信，交通，防災分野の社会インフラが劇的な進歩を迎えようとしており，低コストかつ長寿命の小型人工衛星の量産が求められている．そこで現在，耐食性や力学的特性が良好で安価な Fe 系耐熱合金を宇宙機・衛星用推進装置の構成材料への適用が検討されている．宇宙機・衛星用推進装置の構成材料には，大気圏再突入時には 1100°C における耐酸化性，宇宙軌道上での姿勢制御時には 800°C における耐窒化性が必要となる．

そこで本研究では，Fe 系耐熱合金に対してそれらの環境を模擬した熱処理を施し，ミクロ組織と機械的特性におよぼす熱処理条件の影響を調査した．

2. 実験方法

厚さ 1.9 mm の 316L 鋼の板材から機械加工により幅 10 mm，長さ 70 mm の短冊状試料を切り出した．さらに，放電加工により標点間部分の断面積が 7.6 mm² の引張試験片を作製し，#240，#600 のエメリー紙による湿式研磨により表面状態を均一にした．宇宙機・衛星用推進装置ではヒドラジン (N₂H₄) を N₂，H₂，NH₃ に分解することで推力を得ている．また，大気圏への再突入時は大気中で高温に加熱される．したがって，本研究では N₂H₄ の分解を模擬するために NH₃ 中で 800°C および 900°C に 24 h 保持後空冷の熱処理を行った．また，大気圏への再突入を模擬するために純空気中において 800°C および 1100°C の温度で 6 h，12 h，24 h，48 h 保持後空冷の熱処理を行った．熱処理前後の 316L 鋼の特性評価として，室温大気中での引張速度 1 mm/min の引張試験，曲げ共振法による弾性率測定，走査型電子顕微鏡 (SEM) による引張試験後の破面観察，光学顕微鏡によるミクロ組織観察，マイクロビッカース硬さ試験機による硬さ試験，X 線回折装置 (XRD) による構成相の同定などを行った．なお，ミクロ組織観察試料のエッチングには塩酸硝酸混合溶液 (HCl : HNO₃ = 1 : 1) を用いた．

3. 実験結果と考察

3.1 熱処理による引張特性の変化

純空気中および NH₃ 中で熱処理した 316L 鋼

の応力-ひずみ曲線の結果の一部を Fig.1 に示す．As received 材は 0.2% 耐力，引張強さ，破断伸び，断面減少率はそれぞれ 291.6 MPa，684.9 MPa，74.9%，76.4% であった．純空気中において 800°C で 48 h 熱処理した場合，0.2% 耐力，引張強さ，破断伸び，断面減少率の値は As received 材と比較してそれぞれ 91%，97%，89%，87% の値であり，引張強さおよび破断伸びの低下はわずかであった．1100°C で 24 h 熱処理した場合，0.2% 耐力，引張強さ，破断伸び，断面減少率の値は As received 材と比較してそれぞれ 66%，76%，94%，86% の値であり，熱処理時間の増加にともない 0.2% 耐力，引張強さは大幅に低下した．また，NH₃ 中で 24 h 熱処理した場合，0.2% 耐力，引張強さ，破断伸び，断面減少率の値は As received 材と比較してそれぞれ 119%，107%，67%，52% の値であり，引張強さは増加し，伸びは大幅に低下した．

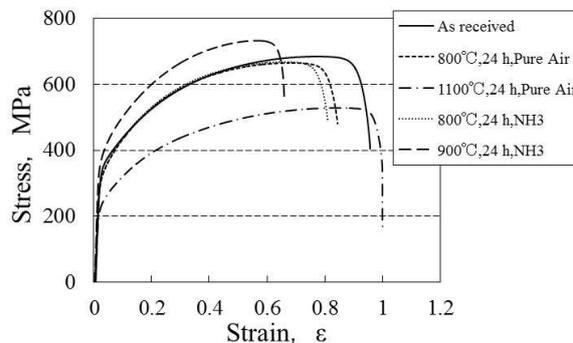


Fig. 1 Stress-strain curve of 316L steel heat-treated in each heat treatment condition.

3.2 熱処理による弾性率の変化

As received 材の弾性率は 186 GPa であった．一方，純空気中において 1100°C，24 h の熱処理を施した試料の弾性率は 155 GPa であり，NH₃ 中において 900°C，24 h の熱処理を施した試料の弾性率は 197 GPa であった．弾性率の変化には，熱処理により形成された析出物が寄与していると考えられる．

3.3 熱処理による破面形態の変化

熱処理前後の 316L 鋼の破面形態の変化を Fig. 2 に示す．純空気中で 1100°C の熱処理を施した試料および NH₃ 中で 900°C の熱処理を施した試料では熱処理前と比較して粗大なディ

ンプルが観察された。また NH₃ 中で 900°C の熱処理を施した試料では、へき開破壊で生じたと思われる脆性破面が確認された。

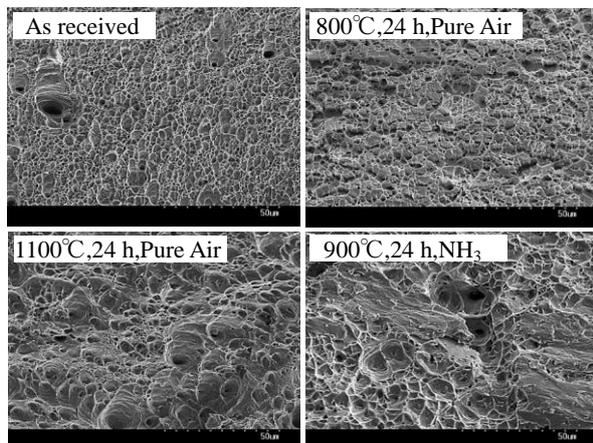


Fig. 2 SEM image of fracture surface of 316L steel heat-treated in each heat treatment condition.

3.4 熱処理による構成相の変化

熱処理前後の 316L 鋼の XRD パターンを Fig. 3 に示す。熱処理前の試料では 316L 鋼の構成相である fcc (γ 相) の回折ピークのみが確認されたが、純空气中で 1100°C の熱処理を施した試料では γ 相に加えて bcc (α 相) の回折ピークが確認された。また、NH₃ 中で 900°C の熱処理を施した試料ではそれらに加えて Cr₂N の回折ピークを確認した。NH₃ 中で 900°C の熱処理を施した試料の引張強さおよび延性の低下には Cr₂N の析出が寄与していると考えられる。

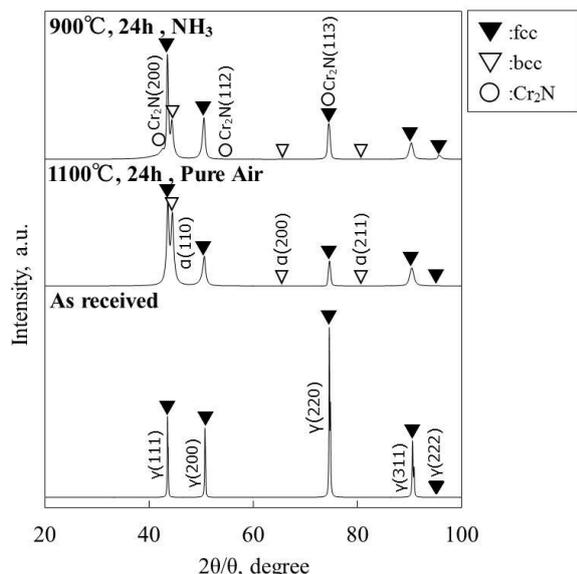


Fig. 3 X-ray diffraction profile of 316L steel in each heat treatment condition.

3.5 熱処理によるマイクロ組織の変化

熱処理前および種々の条件で熱処理した

316L 鋼のマイクロ組織写真を Fig. 4 に示す。熱処理前の試料のマイクロ組織ではオーステナイト系の微細な柱状組織が観察された。NH₃ 中で 900°C の熱処理を施した試料では結晶粒の粗大化はわずかであった。また、純空气中で 800°C および NH₃ 中で 800°C の熱処理を施した試料のマイクロ組織は等軸組織であった。Fig. 3 に示した XRD の結果から、等軸組織は α 相であると考えられる。一方、純空气中で 1100°C の熱処理を施した試料では顕著な結晶粒の粗大化が認められ、さらに試料表面に化合物相が形成されていた。熱処理後に試料表面を研磨せずに構成相を同定した場合には Fe₂O₃ および Cr₂O₃ の回折ピークが確認されていることから、試料表面の化合物相はこれらの酸化物であると考えられる。

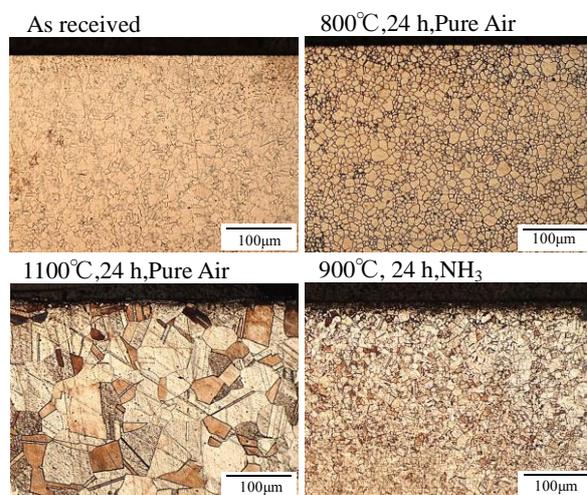


Fig. 4 Microstructure of 316L steel heat-treated in each heat treatment condition.

4. まとめ

1. 純空气中において 1100°C で熱処理した試料は高い延性を示したが、0.2%耐力、引張強さおよび弾性率は大幅に低下した。この原因の1つとして α 相の増加による軟化が考えられる。
2. NH₃ 中において 900°C で熱処理した試料では 0.2%耐力、引張強さ、弾性率は増加し、破断伸び、断面減少率が大幅に低下した。引張特性の低下には熱処理により形成された Cr₂N が寄与していると考えられる。
3. 純空气中および NH₃ 中において 800°C で熱処理した試料の引張特性は、熱処理前とほぼ同等であった。
4. 800°C を超えない温度範囲であれば 316L 鋼は宇宙機・衛星用推進装置の構成材料として適用が可能であると考えられる。

お問い合わせ先

氏名：黒田大介

E-mail：daisuke@mse.suzuka-ct.ac.jp

純空気中および NH₃ ガス中で熱処理した Ni 系耐熱合金の力学的信頼性の検証

(鈴鹿高専材料工学科[学科 5 年]¹, 鈴鹿高専材料工学科²)

○大島元希¹・野原多朗¹・中川沙織²・黒田大介²

キーワード：625 合金、熱処理、マイクロ組織、高温酸化、高温窒化

1. 緒言

宇宙機・衛星用推進装置に使用される金属材料は、宇宙軌道上での姿勢制御時には 800 °C 以上の N, H および NH₃ の混合ガス雰囲気中に暴露される。また、大気圏再突入時には金属材料は約 1100 °C の酸化雰囲気中に暴露される。したがって、耐熱性はもちろんこれらの環境中に暴露された後にも十分な力学的耐久性を維持できる金属材料の選定が重要である。

そこで本研究では、宇宙航空分野での適用可能性の検討を目的とし、耐食性および高温耐酸化性に優れた 625 合金に対し純空気中および NH₃ ガス中で 800 °C 以上の温度で熱処理を施し、引張特性、弾性率、硬さ等の機械的特性を評価した。また、表面組成およびマイクロ組織の変化におよぼす熱処理条件の影響も調査した。

2. 実験方法

供試材である 625 合金を、機械加工により幅 10 mm、長さ 70 mm の短冊状試料に切り出した。また、放電加工により標点間部分の断面積が 6 mm² の引張試験片を作製し、#240, #600 のエメリー紙による湿式研磨にて表面状態を均一にした。これらの試験片について実際の環境を模擬し、800 °C および 900 °C の NH₃ ガス中において 24 h 保持後空冷の熱処理、ならびに 800 °C および 1100 °C の純空気中において 6 h, 12 h, 24 h, 48 h 保持後空冷の熱処理を行った。

その後、特性評価として引張速度 1 mm/min での引張試験、曲げ共振法による弾性率測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による引張試験後の破面観察、光学顕微鏡によるマイクロ組織観察、マイクロビッカース硬さ試験機による硬さ試験、X 線回折装置 (XRD) による構成相の同定、SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による表面組成の分析を行った。なお、マイクロ組織観察試料のエッチングには塩酸硝酸混合溶液 (HCl : HNO₃ = 5 : 1) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 熱処理による機械的特性の変化

引張試験により得られた熱処理前後の 625 合金の応力-ひずみ曲線を Fig. 1 に示す。熱処理前の引張強さは 975 MPa、破断伸びは 54% で

あった。対して NH₃ 中で 900 °C、24 h 維持後空冷の熱処理を施した場合、引張強さおよび破断伸びはそれぞれ 934 MPa、43% と僅かに低下した。また、純空気中で 1100 °C、24 h 維持後空冷の熱処理を施した場合の引張強さおよび破断伸びは 838 MPa、40% であった。なお、800 °C で熱処理を施した場合においては純空気中、NH₃ 中のいずれにおいても顕著な引張強さおよび破断伸びの低下は認められなかった。

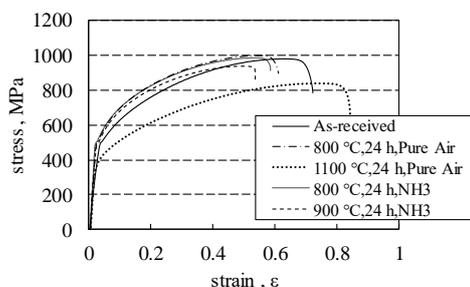


Fig. 1 Stress-strain curve of Alloy 625 heat-treated in each heat treatment condition

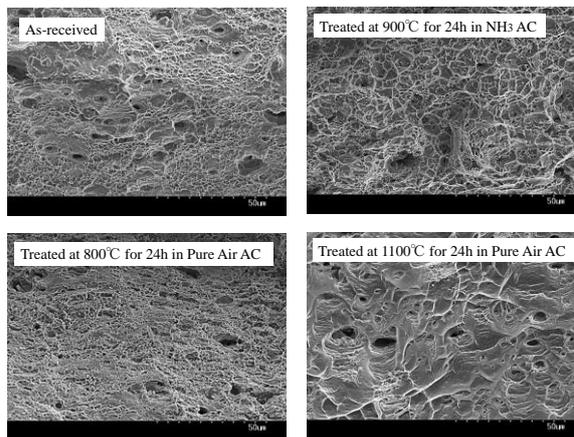


Fig. 2 SEM image of fracture surface of Alloy 625 heat-treated in each heat treatment condition

熱処理前および種々の条件で熱処理した 625 合金の破面の SEM 写真を Fig. 2 に示す。純空気中で 1100 °C、24 h 保持後空冷の熱処理を施した試料は粗大化したディンプルを有するやや平坦な破面であった。一方、純空気中で 800 °C、24 h 保持後空冷および NH₃ 中で熱処理を施した試料では、そのいずれにおいても顕著

なディンプルの粗大化は認められず、延性的な破面形態であった。

なお、弾性率についてはいずれの熱処理条件においても大きく変化することはなく、約 200 GPa の一定値を維持した。

3.2 ミクロ組織および硬さの変化

熱処理前および種々の条件で熱処理した 625 合金のミクロ組織写真を Fig. 3 に示す。熱処理前の試料は、オーステナイト系の柱状晶を有する比較的微細なミクロ組織であった。純空气中で 800 °C の熱処理および NH₃ 中で 900 °C の熱処理を施した試料では、結晶粒径をほぼ一定に維持したまま等軸晶が増加する傾向が認められた。一方、純空气中で 1100 °C の熱処理を施した試料では顕著な結晶粒径の粗大化および柱状晶の増加が認められた。なお、光学顕微鏡によるミクロ組織観察では、いずれの熱処理を施した場合においても試料表面に化合物層の存在は認められなかった。

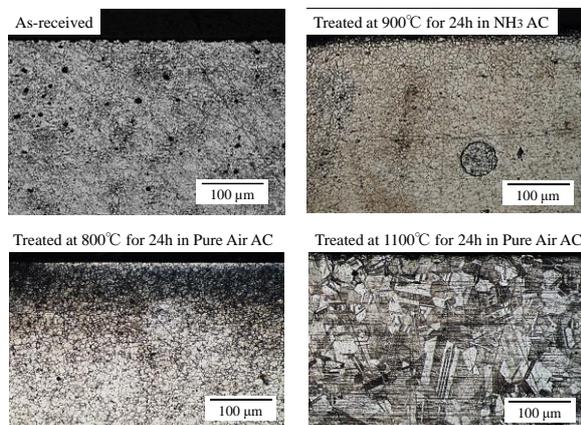


Fig. 3 Microstructure of Alloy 625 heat-treated in each heat treatment condition

また、NH₃ 中で熱処理を施した試料の試料断面における中心部分および表面近傍硬さは約 252 HV であり、熱処理前後での硬さの変化および測定箇所による硬さの変化は認められなかった。一方、純空气中で熱処理を施した試料の表面近傍の硬さは 1100 °C においては約 215 HV、800 °C においては約 240 HV であったが、1100 °C で熱処理した試料では中心部分の硬さがやや低下する傾向が認められた。

これらの結果から、625 合金を高温酸化雰囲気中ならびに高温窒化雰囲気中に保持しても、機械的特性の低下要因となる化合物の試料表面への形成はほとんど無いと考えられる。

3.3 構成相の同定および表面組成の分析

熱処理前後の構成相についての XRD パターンを Fig. 4 に示す。熱処理前および純空气中で熱処理を施した試料のいずれにおいても 625 合金に由来する fcc の回折ピークのみが認められ、酸化物などの化合物の回折ピークは認められなかった。一方、NH₃ 中で熱処理を施した試

料では Ni と Cr の窒化物および Ni₃Nb と考えられる回折ピークが認められた。Fig. 1 に示したように、NH₃ 中で 900 °C の熱処理を施した試料では延性の低下が確認されているため、XRD で確認された化合物は安定相の δ 相ではなく、延性の低下要因となる準安定相の γ' 相であると考えられる。

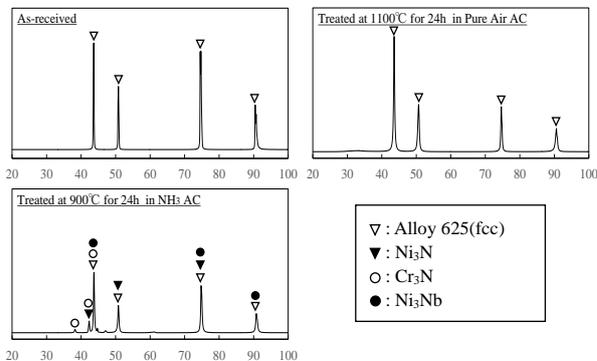


Fig. 4 X-ray diffraction profiles before and after heat treatment

※Vertical axis : Intensity / a.u.
Horizontal axis : 2θ / degree

EDX による表面組成の分析においても、純空气中で熱処理を施した試料は熱処理前の試料とほぼ同等の組成を示した。また、粒界と粒内での組成比にも大きな差異は認められなかった。一方、NH₃ 中で熱処理を施した試料では粒内の組成は熱処理前の試料とほぼ同等であったが、粒界近傍における Ni および Cr の減少ならびに Nb の増加が顕著であった。これより、NH₃ 中で熱処理を施した際の Ni₃Nb の析出は、粒界近傍にて生じているものと考えられる。

4. まとめ

625 合金に対して純空气中および NH₃ 中で 800 °C の熱処理を施しても、ミクロ組織、構成相および機械的特性に顕著な変化は認められなかった。一方、NH₃ 中で 900 °C の熱処理を施した場合には、窒化物の形成ならびに γ' 相の析出に起因すると考えられる延性の低下が認められた。純空气中で 1100 °C の熱処理を施した場合には、結晶粒の粗大化に伴う引張強さの低下が顕著であった。

しかしながら、従来宇宙機・衛星用推進装置に多用される Co 基耐熱合金は窒化雰囲気に対して脆弱であり、NH₃ 中で 900 °C の熱処理を施した場合には破断伸びは 10% 程度まで低下する。一方、本研究で 625 合金に対して同様の熱処理を施した場合の破断伸びは、前述の通り 43% であった。これより、625 合金は特に高温窒化雰囲気中に長時間保持した場合にも、良好な力学的信頼性を維持すると考えられる。

お問い合わせ先

氏名 : 黒田 大介

E-mail : daisuke@mse.suzuka-ct.ac.jp

インディゴ類を用いる蓄電池：高電圧化の検討

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、産総研 電池技術研究部門²、
神戸高専応用化学科³)

○吉田航^{1, 2}・八尾勝²・竹市信彦²・安田佳祐³

キーワード：リチウムイオン電池、有機正極活物質、インディゴ、化学修飾、高電圧化

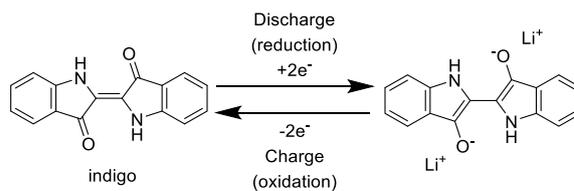
1. 緒言

高電圧、高エネルギー密度であるリチウムイオン電池 (LIB) は、スマートフォンやノートパソコンなどの小型電子機器の電源をはじめ幅広い分野で利用されている。さらに今日では LIB を備えた電気自動車の商品化されており、次世代の産業社会を支える重要な構成要素として更なる高容量化、高出力化、低コスト化が求められている。加えて、リチウムイオン電池の研究結果⁽¹⁾で日本人の吉野彰氏が 2019 年度ノーベル化学賞を受賞し、再び注目が集まっている。現行のリチウムイオン電池では正極活物質にコバルト酸リチウム (LiCoO₂) が用いられており、LiCoO₂ のコバルト資源の希少性や偏在性由来する資源問題解消のため、代替材料が求められている。そこで、我々は正極活物質に酸化還元活性のある有機化合物を用いた、有機リチウムイオン電池に焦点を当てた。

正極活物質として機能する有機化合物として、インディゴ類やキノン系化合物の一部に報告例があり、本研究ではインディゴ類に着目した。インディゴは、2 電子移動型の酸化還元反応を示すことが知られており (Scheme 1)、理論容量は 204 mAh/g、平均電圧は 2.3 V vs. Li⁺/Li である⁽²⁾。

本研究では、置換基や構造が電圧に与える影響を調べるために、化学修飾したインディゴやインディゴの異性体を合成し、その電池特性を評価した。より高電圧な活物質の発見は、容量と平均作動電位の積から求められるエネルギー密度を向上させる可能性を持っている。

今回、2ヶ所の窒素部位にメチル基を導入した *N,N'*-ジメチルインディゴ、インディゴの異性体であるイソインディゴを合成し、その電池特性を評価した。特にイソインディゴは、インディゴと全く同じ分子量、理論容量を有する化合物である。イソインディゴはこれまで、太陽電池用材料を指向したイソインディゴ系ポリマーなどの研究報告例⁽³⁾はあるが、電極活物質としての報告例はなく、その電池特性に興味を持たれる。

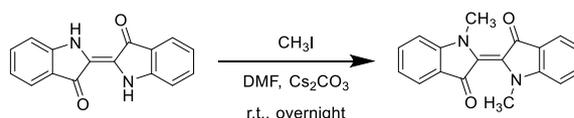


Scheme 1

2. 実験操作法

2.1. *N,N'*-ジメチルインディゴの合成

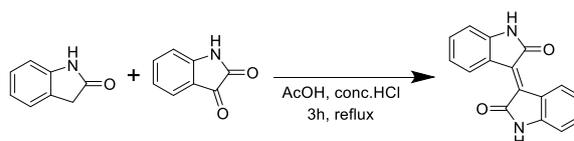
文献⁽⁴⁾に従って *N,N'*-ジメチルインディゴを合成した (Scheme 2)。インディゴとヨードメタン (2.4 当量) を炭酸セシウム (2.1 当量) 存在下、DMF 溶媒中で一晩反応させた。クロロホルムで希釈後、水と食塩水で洗浄し、カラムクロマトグラフィーによって生成物を分画した。*N,N'*-ジメチルインディゴは濃青紫色の粉末として収率 26% で得られた。¹H NMR (chloroform-*d*₁) を測定し、文献⁽⁴⁾と一致していることを確認した。



Scheme 2

2.2. イソインディゴの合成

文献⁽⁵⁾に従ってイソインディゴを合成した (Scheme 3)。イサチンとオキシインドールを少量の濃塩酸を含む酢酸溶媒中で、還元条件下、3 時間反応させた。冷却後、水で洗浄を行い、生成物を得た。イソインディゴは濃赤茶色の粉末として収率 72% で得られた。¹H NMR (DMSO-*d*₆) を測定し、文献⁽⁵⁾と一致していることを確認した。



Scheme 3

2.3. コインセルの作製

合成した正極活物質、アセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを 4:5:1 の重量比となるように秤量・混合し、正極を作製した。

作製した正極、金属リチウム負極、ガラスフィルターセパレータ、および電解液 (γ -ブチロラクトン $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 2.7 mol/kg もしくは、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (1/1 in vol.) LiPF_6 0.9 mol/kg) を用いて低湿度雰囲気下でコインセルを組み立てた。

その後、100 サイクルの充放電試験を、電流密度: 20.0 mAh/g、温度: 30 °C の条件で行った。比較として、インディゴを正極活物質に用いて同様に電池を作製し、充放電試験を行った。

3. 結果・考察

Figure 1 にインディゴと N,N' -ジメチルインディゴを正極活物質に用いた電池の初回充放電曲線を示す。 N,N' -ジメチルインディゴの分子量は 290 g/mol であり、2 電子移動型の反応を想定すると、理論容量は 184 mAh/g となる。 N,N' -ジメチルインディゴを用いた電池の初回放電容量は 100 mAh/g であり、理論値の 54% と低い。これは N,N' -ジメチルインディゴが種々の溶媒に対して高い溶解性を有するため、電極作製時の操作 (混合や金属メッシュ圧着) で用いた溶媒に活物質が溶解し、損失している懸念がある。また、 N,N' -ジメチルインディゴの平均電圧は 2.5 V vs. Li^+/Li とインディゴよりも 0.2 V 高くなっている。インディゴの 2ヶ所の窒素部位にメチル基を導入することで、大きな分子量の増加なしで平均電圧のより高い正極活物質の合成に成功した。詳細は不明であるが、インディゴの窒素部位にアルキル基を導入することで、インディゴ母骨格の分子軌道のエネルギー準位が変化し、その結果、電圧上昇をもたらした可能性があると考えている。

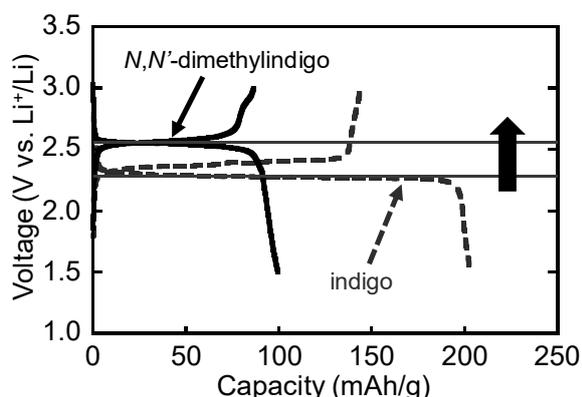


Figure 1. Charge and discharge curves of the coin cells using indigo (dashed line) and N,N' -dimethylindigo (solid line) as the positive electrode active materials.

Figure 2 にインディゴとイソインディゴを正極活物質に用いた電池の初回充放電曲線を示す。イソインディゴを用いた電池の初回放電容量は 186 mAh/g で、理論値の 91% であった。また、平均電圧は 2.4 V vs. Li^+/Li であり、インディゴに比べて 0.1 V 程度電圧が高くなっている。イソインディゴではインディゴと比べ、カルボニル基がより窒素部位に近く、ベンゾ環からの距離も長い。そのため、共役構造が変化し、電圧挙動の影響が見られたと推察している。

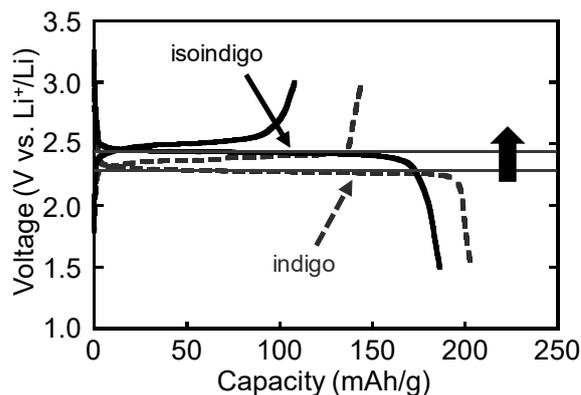


Figure 2. Charge and discharge curves of the coin cells using indigo (dashed line) and isoindigo (solid line) as the positive electrode active materials.

サイクル試験では N,N' -ジメチルインディゴ、イソインディゴを用いた電池のどちらも、インディゴを用いた場合と同様に、2 サイクル目に大きな容量低下が起こり、その後も緩やかに容量が低下し続けた。化学修飾等によるサイクル特性の向上は認められなかった。

以上より、インディゴの化学構造を変化させることにより、インディゴを電極として用いる電池の電圧が上昇することが明らかとなった。

今後は、構造と物性の相関についての議論を進め、より高電圧を示す正極の開発に繋げる。

参考文献

- (1) A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5798.
- (2) M. Yao *et al.*, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 950.
- (3) G.E. Park *et al.*, *Org. Electron.*, **2016**, *34*, 157.
- (4) C.-Y. Huang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 15205.
- (5) M. Ashizawa *et al.*, *Org. Electron.*, **2016**, *35*, 95.

お問い合わせ先

氏名: 安田佳祐

E-mail: yasuda@kobe-kosen.ac.jp

インジウム-銅複合酸化物を母体とする

優環境型の緑色無機顔料の開発

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)○野方亮良¹・安田佳祐²

キーワード：緑色無機顔料、酸化インジウム、酸化銅 (I)、酸化銅 (II)、希土類イオン

1. 緒言

顔料とは水や有機溶媒に対して不溶性あるいは難溶性の色のある微粉末である。これをビヒクル (分散媒体) の働きにより粒子状態で物体に固着、あるいは物質中に分散することで着色する。顔料の色は、可視光を選択的に吸収することによって現れ、吸収光に対する補色が色として認識される。

顔料は主に無機顔料と有機顔料の 2 種類に大別される。無機顔料は有機顔料に比べて彩度に劣るものの、隠ぺい力、耐熱性、耐候性に優れており丈夫なため、塗料やタイルの着色剤として需要の多い材料である。

現在、工業用として広く利用されている緑色顔料として、 Cr^{3+} を発色源とする酸化クロム (Cr_2O_3) が挙げられる。 Cr^{3+} は d^3 の電子配置をとり、スピン許容の $d-d$ 遷移が可能であるため、赤～赤紫領域に相当する可視光を選択的に吸収することにより緑色を呈する。しかし Cr_2O_3 の製造には原料として非常に強い酸化力を有する有害物質である六価クロムが使用されており、製造過程においても六価クロムが排出される恐れがあるため環境や人体に対して有害であることが問題点である⁽¹⁾。そのため、近年では有害な化学物質を用いている顔料に代わる、環境や人体に調和した無機顔料の開発が求められている。

Cr^{3+} のほかに緑系統の色を呈するイオンとして Cu^{2+} がある。 Cu^{2+} は d^9 の電子配置をとり、スピン許容の $d-d$ 遷移によって赤～赤紫領域に相当する可視光を吸収することにより青緑～緑色を呈することが知られている⁽²⁾。

これまでに、人体及び環境に対して無害な In_2O_3 及び CuO を固相法により 1000°C で焼成した $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ が黄緑色を示すことが報告されている⁽³⁾。そこで、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ を合成する際の焼成温度及び出発原料の検討を行い緑色度の向上を目指した。また、結晶格子の拡大により緑色領域をより効率よく反射させるため、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の In^{3+} 及び Cu^{2+} サイトにイオン半径の大きな希土類イオンを置換した試料の合成を行った。

2. 実験操作法

2・1. 固相法

$\text{In}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{O}_{5+8}$ ($x = 0, 0.1$) ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ce}$) の組成となるように In_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、及び希土類酸化物 (希土類 = $\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ce}$) を秤量し、メノウ乳鉢で 10 分間混合した後、電気炉を用いて $800, 900, 1000$ 及び 1100°C で 2 時間焼成した。

2・2. キャラクタリゼーション

色度の評価方法として、明度を表す L^* 値、色度を表す a^* 値、 b^* 値を採用した。 a^* 値は赤色度、 $-a^*$ 値は緑色度、 b^* 値は黄色度、 $-b^*$ 値は青色度を示す。今回は $-a^*$ 値に注目して評価を行った。また、粉末 X 線回折 (XRD) によって結晶構造の解析を行い、紫外可視分光光度計によって紫外可視反射スペクトルを測定した。

3. 結果・考察

In_2O_3 及び CuO を合成し、 $800, 900, 1000$ 及び 1100°C で焼成した試料の色度を Table 1 に示す。Table 1 より、焼成温度が 900°C 以上になると、高い $-a^*$ 値を示し、 900 及び 1000°C で焼成した試料は、同程度の $-a^*$ 値を示した。しかし、 1100°C まで焼成温度を上げると $-a^*$ 値は低下した。

Table 1. Color coordinate of the $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ samples calcined using CuO at $800, 900, 1000$, and 1100°C for 2 h

Calcination temp. ($^\circ\text{C}$)	L^*	a^*	b^*
800	69.32	-1.95	10.14
900	46.05	-25.84	14.24
1000	39.70	-25.42	14.59
1100	31.28	-12.43	5.88

XRD パターンより、 800°C で焼成した試料は、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認され、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークは確認されなかったため、 $-a^*$ 値が低くなったと考えられる。 900 及び 1000°C で焼成した試

料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認され、 900°C 以上で $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ が生成したため、高い $-a^*$ 値を示したと考えられる。 1100°C で焼成した試料も $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認されたが、 In_2O_3 及び CuO の未反応のピークが大きくなっていったため、 $-a^*$ 値が低くなったと考えられる。

$\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の緑色度の向上を目指すため、これまで出発原料として用いていた酸化銅の銅イオンの価数を 2 価 (Cu^{2+}) から 1 価 (Cu^+) として $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ を合成し、 800 、 900 、 1000 及び 1100°C で焼成した試料の色度を Table 2 に示す。Table 2 より、焼成温度が $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ と上がるに伴い、 $-a^*$ 値が高くなり、 1000°C で焼成した試料が最も高い $-a^*$ 値を示した。しかし、 1100°C まで焼成温度を上げると $-a^*$ 値は低下した。また、 1000°C で焼成した試料は、 CuO を出発原料として合成した $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ よりも高い $-a^*$ 値を示した。

Table 2. Color coordinate of the $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ samples calcined using Cu_2O at 800 , 900 , 1000 , and 1100°C for 2 h

Calcination temp. ($^\circ\text{C}$)	L^*	a^*	b^*
800	53.52	-2.02	3.41
900	55.82	-21.19	13.42
1000	41.53	-27.71	15.57
1100	29.29	-12.19	5.45

XRD パターンより、 800°C で焼成した試料は、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認され、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークは確認されなかったため、 $-a^*$ 値が低くなったと考えられる。 900°C で焼成した試料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認されたが、未反応の In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが大きく、未反応物が多く残った。 1000°C で焼成した試料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークのみが確認された。これらのことから、焼成温度が上がるに伴い、未反応の In_2O_3 及び CuO が減少し、 1000°C で焼成した試料が高い $-a^*$ 値を示したと考えられる。しかし、 1100°C で焼成した試料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 In_2O_3 及び CuO に帰属されるピークが確認され、 In_2O_3 及び CuO の未反応のピークが大きくなっていったため、 $-a^*$ 値が低くなったと考えられる。

さらなる緑色度の向上を目指し、格子の拡大により緑色領域をより効率よく反射させるため、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の Cu^{2+} (0.73 \AA)⁽⁴⁾ サイトにイオン半径の大きな希土類イオン (Sc^{3+} (0.745 \AA)⁽⁴⁾, Yb^{3+} (0.868 \AA)⁽⁴⁾, Y^{3+} (0.900 \AA)⁽⁴⁾, Sm^{3+} (0.958 \AA)⁽⁴⁾, Ce^{4+} (1.01 \AA)⁽⁴⁾) を置換した試料を合成した。 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の Cu^{2+} サイト

に希土類イオンを置換した試料の色度を Table 3 に示す。Table 3 より、 Cu^{2+} サイトに Sc^{3+} 、 Yb^{3+} 及び Y^{3+} を置換すると、無置換の $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ より高い $-a^*$ 値を示し、 Yb^{3+} を置換した試料が最も高い $-a^*$ 値が得られた。一方、 Sm^{3+} 及び Ce^{4+} を置換すると、 $-a^*$ 値が低下した。また、 $\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ は市販の酸化クロム (Cr_2O_3) よりも高い $-a^*$ 値を示した。

Table 3. Color coordinate of the $\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{R}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ce}$) samples at 1000°C for 2 h

Samples	L^*	a^*	b^*
$\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	41.53	-27.71	15.57
$\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	47.98	-29.51	15.81
$\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	47.83	-29.95	14.43
$\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	46.93	-29.74	14.52
$\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	45.04	-26.84	14.13
$\text{In}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	46.24	-27.30	16.33
Cr_2O_3	49.22	-19.17	16.17

XRD パターンより、 Cu^{2+} サイトに Sc^{3+} 、 Yb^{3+} 及び Y^{3+} を置換した試料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 及び In_2O_3 に帰属されるピークが確認され、無置換の $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の試料よりも $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークが低角度側にシフトしていることが確認された。一方、 Cu^{2+} サイトに Sm^{3+} 及び Ce^{4+} を置換した試料は、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 及び In_2O_3 に帰属されるピークに加えて、 CuSmO_2 及び CeO_2 に帰属される不純物のピークが確認され、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークのシフトは確認されなかった。これらのことから、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の Cu^{2+} サイトにイオン半径が約 0.90 \AA 以下の希土類イオンは置換するが、イオン半径が 0.90 \AA よりも大きい希土類イオンは置換できないと考えられる。

紫外可視反射スペクトル測定より、 $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の Cu^{2+} サイトに Yb^{3+} を置換すると、緑色領域の反射率が低角度側にシフトし、反射率が大きくなっていることが確認された。このことから、 Cu^{2+} サイトに Yb^{3+} を置換することにより、結晶格子の拡大によって緑色領域をより効率よく反射したため、緑色度が向上したと考えられる。

参考文献

- (1) P. Li *et al.*, *Dyes Pigm.*, **2009**, *80*, 287.
- (2) F. Funabiki *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 5081.
- (3) S. Diwa *et al.*, *Dyes Pigm.*, **2016**, *134*, 506.
- (4) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1981**, *A32*, 751.

お問い合わせ先

氏名：安田佳祐

E-mail：yasuda@kobe-kosen.ac.jp

ヒメツリガネゴケの形態形成に関与する NAC ファミリー遺伝子の解析と芽分化条件

(群馬高専物質工学科)

○渡邊武海、大岡久子

キーワード：ヒメツリガネゴケ、NAC ファミリー遺伝子、形態形成、芽分化条件

1. 緒言

コケ植物は通常胞子で繁殖する。胞子は水分を与えられると発芽し分裂を繰り返し、薄い糸状の原糸体を形成する。原糸体はさらに分岐を繰り返し、やがて小さな芽が分化する。この芽が成長し葉や茎のような茎葉体（配偶体の本体）となる^[1]。このようにコケ植物は、二次元的な単純構造の原糸体から、より複雑な三次元的な茎葉体の形態をとる。この初めの段階にあたる芽の分化の研究は、さらに複雑な構造をとる高等植物の形態形成機構を理解する上でも重要である。さらにコケ植物などの下等植物では機能が重複する遺伝子が少ないため、高等植物よりも遺伝子機能の解析が容易である^[2]。

植物の形態形成に関与する遺伝子として NAC ファミリー遺伝子が存在する。NAC ファミリーはペチュニアの NAM、シロイヌナズナの ATAF1、ATAF2、CUC1、CUC2 の共通配列から特徴付けられた保存性の高い NAC ドメインを有する遺伝子ファミリーである。NAC 遺伝子は植物特異的転写因子で、シロイヌナズナの CUC1、CUC2、CUC3、NAC1 では形態形成に関与することが知られている。またシロイヌナズナの ATAF1、ATAF2、や NAP などにはストレス応答に関与していることが知られている^[3]。特に CUC1、2 は子葉の分化に関与する遺伝子であり、植物の初期発生に関わることから、コケ植物の芽分化にも NAC ファミリー遺伝子が関与していると考えた。コケ植物における NAC ファミリー遺伝子として VNS 遺伝子が知られていて、コケ植物の茎葉体における通水細胞や支持細胞の発達に関与する^[4]。これは茎葉体構造の形態形成に関与する遺伝子であるが、一方で原糸体の芽分化に関与する遺伝子は明らかにされていない。

本研究では全ゲノムが解析されコケのモデル植物であるヒメツリガネゴケを用いて、原糸体から芽が分化する際に関与する NAC ファミリー遺伝子の同定を目的とした。

2. 方法

2.1 系統解析

ヒメツリガネゴケの NAC ファミリーを調査するために NCBI^[5]を利用してヒメツリガネ

ゴケの NAC 遺伝子の塩基配列とアミノ酸配列を収集した。タンパク質のドメインを予測するソフトウェアである InterPro Protein sequence analysis & classification を用いて収集したアミノ酸配列を解析し、PS51005 にヒットした部分を NAC ドメインとして抜き出した。抜き出された NAC ドメインのアミノ酸配列を配列アライメントプログラムである ClustalX を用いてマルチプルアライメントし、系統樹描画プログラムである NJPlot を用いて無根系統樹を構築した。アライメント解析ではシロイヌナズナの 7 個の機能既知 NAC ファミリータンパク質 (CUC1、CUC2、CUC3、NAC1、ATAF1、ATAF2、NAP) を同時に解析し系統樹に加えた。

2.2 BAP による芽分化誘導

BCDATG 培地で培養したヒメツリガネゴケの原糸体を Knop 液体培地に継代し、1 週間振とう培養した。これをさらに Knop 固体培地に継代して 1 週間前培養した後に、植物の成長を刺激する植物ホルモン（サイトカイニン）の一種である 6-ベンジルアミノプリン（以下、BAP）^[6]を 1ppm 含む Knop 培地に移した。BAP を含む Knop 培地へ継代してから 7 日まで 1 日ごとに顕微鏡観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 系統解析

NCBI から 97 個の NAC ファミリーに関するアミノ酸配列が得られた。それらを InterPro Protein sequence analysis & classification で解析し重複する NAC ドメインのアミノ酸配列を削除すると 41 個の NAC ドメインが得られた。これをそれぞれ PpNACw001 から PpNACw041 と名付けた。この 41 個の NAC ドメインのアミノ酸配列と機能既知 NAC ファミリータンパク質で系統樹を作成した結果、形態形成に関与することが知られている機能既知 NAC ファミリータンパク質は系統樹において近い分岐に集約することが明らかにされた。この部分を抜き出し図 1 とする。図 1 では形態形成に関与することが既に知られている NAC タンパク質を枠で囲った。これら既知 NAC タンパク質と近い分岐である

ものは 8 つ存在し、それぞれ PpNACw011、PpNACw017、PpNACw019、PpNACw020、PpNACw024、PpNACw025、PpNACw028、PpNACw033 であった。

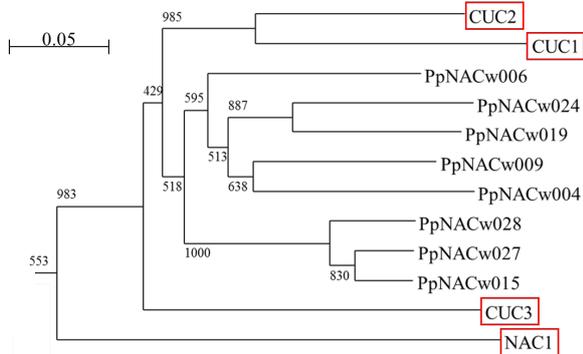


図 1 系統樹 形態形成関与部

形態形成機能が知られている NAC タンパク質は近い分岐に集まることから、機能未知である 8 つの NAC タンパク質も形態形成に関与すると考えられる。この結果よりヒメツリガネゴケでは 8 種の NAC 遺伝子が芽分化の形態形成に関わると推定した。

3.2 BAP による芽分化結果

BAP 処理後の経過を 1 日ごとに顕微鏡で観察した写真を図 2 に示す。BAP 処理 0 日目及び 1 日目では芽分化が見られなかったが、2 日目以降は原系体の各所で芽分化が見られ、また 4 日目以降では大きく成長した芽が観察された。一方、BAP を添加せず培養した原系体では、7 日目においても芽の分化は観察されなかった。以上の結果より、BAP 処理後 2 日目には芽が観察されることが明らかにされた。

4. まとめ

系統解析の結果、形態形成に関わる NAC ファミリー遺伝子を 8 つ推定した。また 1ppm の BAP を含む Knop 培地でヒメツリガネゴケ培養することで芽分化が誘導されることがわかった。今後、この芽分化の時期に 8 つの NAC ファミリー遺伝子の発現解析をすることで芽分化に関与する NAC ファミリー遺伝子を明らかにすることが可能になると考えられる。

参考文献

- [1] 岩月善之助, 「日本の野生植物コケ」, 平凡社, 13-17 (2009)
- [2] S.A. Rensing, *et al.*, The physcomitrella genome reveals evolutionary insights into the conquest of land by plants *Science*, 319, 64-69 (2008)
- [3] H.Ooka *et al.*, *DNARES.*, 10, 239-247

(2003)

- [4] Xu, B *et al.*, Contribution of NAC transcription factors of plant adaptation to land. *Science* 343, 1505-1508 (2014)
- [5] NCBI (National Center for Biotechnology) <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>
- [6] 大澤勝次、江面浩「植物バイオテックの基礎知識」 43-44 (2005)

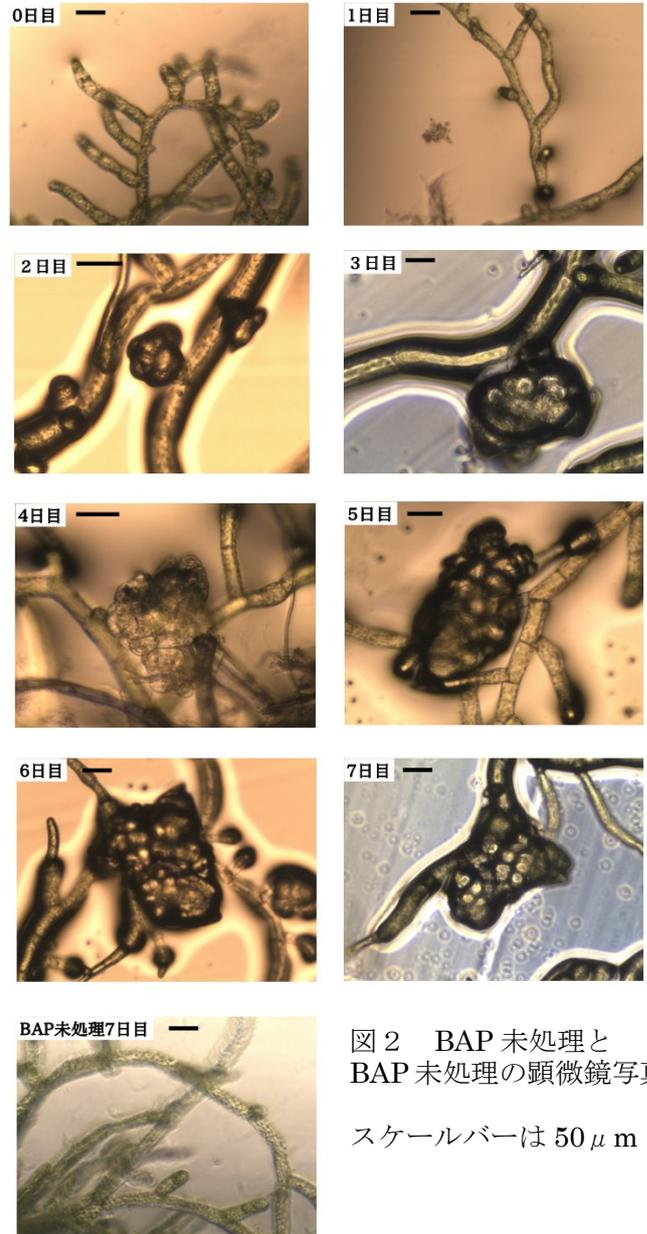


図 2 BAP 未処理と BAP 未処理の顕微鏡写真
スケールバーは 50 μ m

お問い合わせ先
氏名：大岡久子
E-mail：ooka@gunma-ct.ac.jp

ハナミズキの葉の採取時期とカルス化の関連性

(群馬高専物質工学科)

○横山青南、浅香万里、大岡久子

キーワード：ハナミズキ、植物組織培養、カルス誘導

1. 緒言

ハナミズキ (学名: *Cornus florida*) は春ごろ白やピンク色などの総苞片を開き、秋には赤い実を实らせるアメリカ原産の樹木である^[1]。植物の品種改良に用いられる技術のひとつにカルス培養があり、ハナミズキでは従来種子からのカルス誘導が行われてきた。しかし操作面において簡便さに欠けるなどの問題があるため本研究室では、より簡便な方法として葉を用いたカルス誘導方法が試行されてきた。立見の研究^[2]において外植片として用いる葉の採取時期がカルス化率に影響を及ぼすことが示唆されたが、その詳細は明らかにされていない。カルス化にどの時期の葉が最適なのかを明確にするため、本研究では出芽から葉の伸長が停滞するまでの時期を対象とし、葉の採取時期とカルス化の関連性を研究することとした。

2. 実験操作

2. 1 供試植物

供試植物は群馬工業高等専門学校 of 物質工学科棟IとIIの間にある、総苞片が白色のハナミズキの葉とした。

2. 2 葉の伸長の記録

葉が出始めた 2019 年 4 月 1 日から伸長が停滞した 2019 年 6 月 4 日まで 20 枚の葉の縦方向の長さを測定、記録した。

2. 3 葉からのカルス誘導

<葉の採取>

4 月下旬から 6 月上旬のハナミズキにおいて縦方向の長さが 2、4、6、8 cm の葉を採取し、それぞれカルス誘導を 3 反復行った。

<培地組成と植物ホルモン>

カルス誘導にはムラシゲ・スクーズ培地を用いた。植物ホルモンはオーキシシンとして、2、

4-ジクロロフェノキシ酢酸 0.5 ppm、サイトカイニンとして 6-フルフリルアミノプリン 0.4 ppm を添加した。

<培養方法>

殺菌した葉をメスを用いて 5 mm 角に切断して外植片とし、1 シャーレにつき 3 枚を置床し培養した。培養した外植片は各条件につき 10 シャーレで、培養条件は 25 °C、14 時間日長 (LH-220N型人工気象器使用) とした。

3. 結果及び考察

3. 1 葉の伸長の記録

観察開始からの経過日数と葉の大きさ (20 枚の葉の平均長) の関係を Fig. 1 に示す。

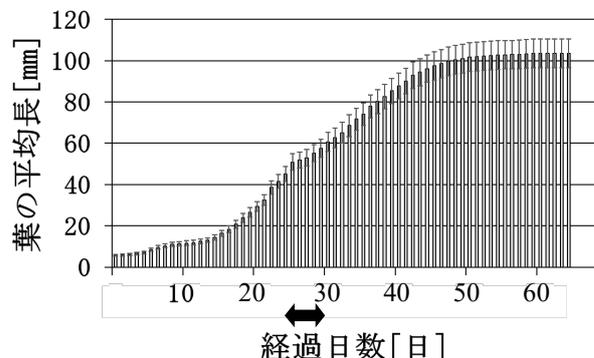


Fig. 1 葉の大きさと経過日数の関係

葉が出始めてから徐々に伸長速度が増加していき、およそ 15 日目~45 日目までの 1 ヶ月間、ほぼ一定の速度で伸長した。その後は伸長速度が低下し、約 50 日目以降、伸長が停滞した。両矢印については 3. 2 で説明する。

3. 2 葉からのカルス誘導

培養 1 ヶ月後におけるカルス化率を次の式で算出し、培養開始日ごとのカルス化率を葉の大きさごとに分けて Fig. 2 に示す。

$$\text{カルス化率}[\%] = \frac{\text{カルス化した外植片の総数}}{\text{外植片の総数}} \times 100$$

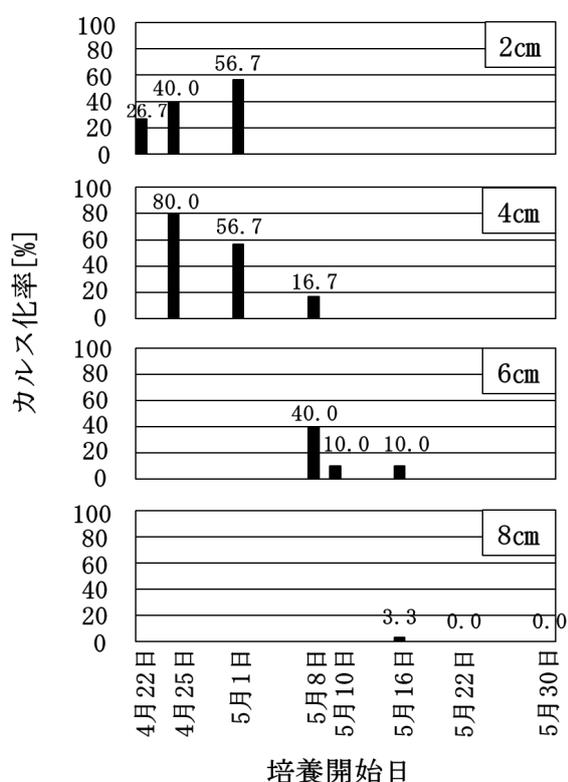


Fig. 2 培養開始日と葉の大きさごとのカルス化率

培養開始日ごとにみると4月25日と5月1日のカルス化率がほかの培養開始日に比べて高かった。Fig. 1で見るとおよそ出葉25日目から30日目の時期 (Fig. 1の両矢印で示した部分) であることが分かった。5月10日以降はどの培養開始日でもカルス化率10%以下という結果であった。葉の大きさごとのカルス化率を比較すると、8cmの葉に比べて2、4cmの葉のカルス化率が高いことが分かる。しかし8月に2cmの葉を採取して同じ方法でカルス誘導を行った結果、1つもカルス化しなかったことから、材料として用いる葉の大きさのみがカルス誘導の効率に関係するわけではないことがいえる。

これらの結果より、カルス誘導には葉の採取時期が重要であり、葉の受けるUV量、気温が関連していると考えられる。春と夏で同じ2cmの葉のカルス化率が大きく異なったことに関しては次のように考察する。春の

葉は冬の間休眠状態だった葉であるのに対し、夏の葉は休眠期間を持たずに出てきた葉であるという点で異なる。休眠にはアブシジン酸という植物ホルモンが関係しているが、アブシジン酸はストレスホルモンとも呼ばれ、カルス培養に用いた研究例^[3]も報告されている。したがって、冬芽の休眠がカルス化に影響を及ぼしているのではないかと考えた。また、カルス化に適している時期以降の多くの外植片では培養開始から数日後に脱色が見られ、葉の周囲に紫色の色素がにじみ出ている様子が観察された。なおこのような状態になった外植片はカルスを形成しなかった。植物は外的刺激によってエチレンを発生する。また、エチレンには紫色の色素であるアントシアニンの合成を促す効果があることが分かっている^[4]。このことから葉が切断されたことに対するストレス応答でアントシアニンが流出したのではないかと考えた。

4. 結論

ハナミズキの葉は出葉して約15日目からおよそ1ヶ月の間に盛んに伸長することが明らかにされた。また、カルス化には出葉後約25日目から30日目付近の時期の葉を用いることが望ましいということも分かった。今後はカルス誘導の検討や、休眠に関与するアブシジン酸を用いた培養を行うことにより、休眠とカルス化の関連性を明らかにできると期待される。

5. 参考文献

- [1] 北村四郎、村田源著『色日本植物図鑑・木本編I』p.198、1978
- [2] 立見勇樹 平成30年度 卒業論文
- [3] 樋口暢宏、前田英三、アブシジン酸前処理によるイネカルス再分化の促進、pp.359-368
- [4] 服部洋子ら、植物のシグナル伝達—分子と応答—pp.126-132、2010

お問い合わせ先

氏名：大岡久子

E-mail：ooka@gunma-ct.ac.jp

La-Ti-O-N 系セラミックス微粒子の合成と光触媒特性

(仙台高専専攻科 生産システム工学専攻¹、仙台高専 総合工学科²)

○石井駿¹・松原正樹²・葛原俊介²・佐藤友章²

キーワード：光触媒，可視光応答，二酸化チタン，チタン酸ランタン

【緒言 Introduction】

光触媒材料は光照射により有機物や細菌、有害物質などを分解することが可能な材料のことであり、近年では水からの水素製造などエネルギー製造プロセスへの応用が期待されている。代表的かつ実用化が進んでいる光触媒材料として、二酸化チタン(TiO_2)が挙げられるが、バンドギャップが約 3.2 eV であるため紫外光照射でしか光触媒活性を示さない。紫外光は太陽エネルギーの 5%程度であり、太陽光照射下において高効率で反応する可視光応答型光触媒の研究が進められている。この中で Zhang ら¹⁾は、 LaTiO_2N が可視光領域で励起すると報告した。

本研究では、液相合成法の一つで粒径制御が比較的容易なゾル-ゲル法により La-Ti-O-N 系セラミックス微粒子を合成し、合成条件における光学特性、紫外光照射下および可視光照射下での光触媒活性評価を行った。

【実験方法 Experimental】

La-Ti-O 系セラミックス微粒子の合成は、まず、1-ブタノールにチタン(IV)テトラブトキシド、硝酸ランタンを溶解したものと、1-ブタノールに 25%アンモニア水と H_2O を溶解したものを混合し、加水分解させて 1 時間攪拌した後、沈殿物を得た。得た沈殿物を固液分離し、室圧下 65 °C の条件で乾燥した。その試料は管状炉を用いて大気中と窒素ガス雰囲気中にて熱処理し、メノウ乳鉢で粉碎し粉末試料として得た。また窒素の流量は 0.2 L/min とした。

得られた粉末試料は、X 線回折(XRD)、拡散反射式紫外線可視分光光度計(UV-vis DRS)、

レーザー回折式粒度分布測定、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)により特性評価した。光触媒活性はメチレンブルー(MB)の流通式光分解実験により評価を行った。

【結果 Results】

La と Ti を 1 : 1 の割合で合成し、大気中で熱処理した試料の XRD 測定結果を図 1 に示す。大気中で 900, 1000, 1100 °C, 10 h の条件で焼成を行った。3 つの試料においてそれぞれ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークがみられ、熱処理温度の上昇に伴いピーク強度が大きくなっていた。また、僅かに LaTiO_3 のピークもみられた。窒素ガス雰囲気中で熱処理した試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。窒素雰囲気にて大気中と同様の条件で焼成を行った。大気中と同様に $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークがみられ、熱処理温度の上昇に伴いピーク強度が大きくなっていた。僅かに LaTiO_3 のピークもみられた。大気中および窒素雰囲気処理で最もピーク強度の大きかった 1100 °C の熱処理温度の試料に対して Fixed Time (FT) 法により測定した XRD 回折の結果を図 3 に示す。窒素雰囲気の回折ピークが大気中に比べ、僅かに低角側にシフトしていることがわかる。これは結晶の酸素サイトの一部が窒素に置換されたか、または、結晶格子中に窒素が侵入したことで面間隔が変化し、低角側にシフトしたと考えられる。

大気中処理、窒素雰囲気処理試料の UV-vis DRS の測定結果から T_{auc} プロットにより光学バンドギャップを求めたところ、大気処理では 900 °C が 3.99 eV, 1000 °C が 4.02 eV,

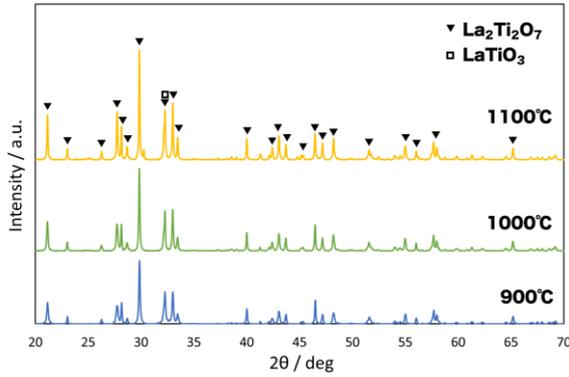


図 1 900~1100°C, 10h, 大気中の試料における XRD 測定結果と $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 のピーク値

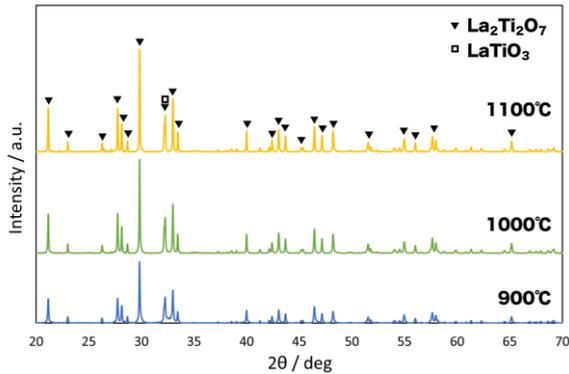


図 2 900~1100°C, 10h, 窒素雰囲気中の試料における XRD 測定結果と $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 のピーク値

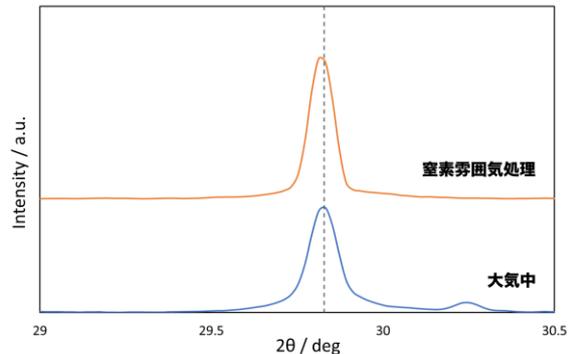


図 3 1100°C, 10h, 大気中, 窒素雰囲気中の試料における FT 法による XRD 回折の結果

1100 °C が 4.00 eV であった。窒素雰囲気処理の試料は 900 °C が 3.22 eV, 1000 °C が 3.17 eV, 1100 °C が 3.21 eV であった。大気処理に比べ窒素雰囲気処理の光学バンドギャップが低エネルギー側にシフトしており、可視光応答の可能性を示唆する結果が得られた。

大気中処理した試料の SEM 観察結果を図 4 に示す。900 °C で熱処理した試料の一次粒子径が 10~50 nm であるのに対し、1000 °C の試

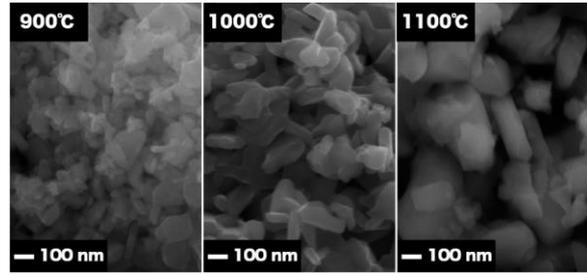


図 4 大気中で熱処理した試料の SEM 観察

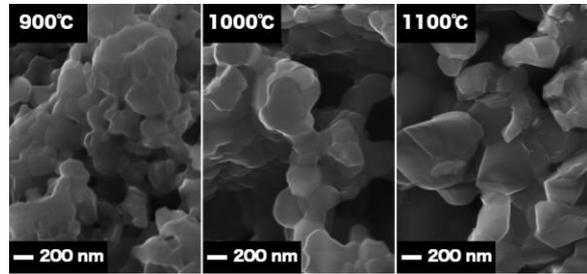


図 5 窒素雰囲気中で熱処理した試料の SEM 観察

料は 50~200 nm, 1100 °C の試料は 100~300 nm と熱処理温度の上昇に伴い粒子径が大きくなっていった。窒素雰囲気処理した試料の SEM 観察結果を図 5 に示す。熱処理温度の上昇とともに 100 nm から 500 nm 程度まで粒子径が増大していくが、窒素雰囲気処理の場合には大気中処理に比べて一次粒子径が大きくなった。当日は紫外光照射下と可視光照射下での MB 光分解実験による光触媒活性について報告する。

【結言 Conclusion】

ゾル-ゲル法により La-Ti-O-N 系セラミックス微粒子の合成を行い、大気中と窒素雰囲気中で熱処理を行った。XRD 測定結果よりすべての試料が $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が主体であることが確認された。また、SEM 観察により、焼成温度の上昇に伴い一次粒子が数 10 nm から数 100 nm 以上まで粗大化していることが確認された。

【参考文献】

[1] H. Zhang et al., "Preparation of high surface area LaTiO_2N photocatalyst", *Mater. Latt.* **62** (2008) pp.2729-2732.

問い合わせ先
氏名：佐藤友章
E-mail：tomo@sendai-nct.ac.jp

畳み込みスパース表現を用いた分散圧縮符号化

(久留米高専専攻科機械・電気システム工学専攻¹、久留米高専制御情報工学科²)

○溝上智仁¹・黒木祥光²

キーワード：分散圧縮符号化，畳み込みスパース表現，辞書学習

1. 緒言

動画圧縮技術である分散圧縮符号化 [1] の主な特徴は以下の 3 つで表される：(a) 計算負荷が符号器側から復号器側へ移される；(b) 符号器は動画をキー・フレーム (KF) とノンキー・フレーム (NKF) で構成されるグループオブピクチャ (GOP) に分割し、ランダム射影で画像の次元を減らして復号器に送信する；(c) 復号器は受信した低次元信号を圧縮センシングで復元する。従来のブロックベースの復号器は、圧縮された KF を、DCT 行列を辞書として復号する。一方、NKF は復元する辞書を設計するため、既に復元された 2 枚の KF の動き補償より生成されるサイド情報を用いる。本研究では、圧縮センシングのスパース表現において畳み込みスパース表現 [2] を適用する。畳み込みスパース表現は信号をフィルタと係数の畳み込みの和で表現する手法である。フィルタは信号の部分的な特徴を持ち、係数は信号におけるそれぞれの特徴の分布を示す。動画の隣接するフレームにおいて、物体の変化は微小であり、その変動は畳み込み辞書の係数の分布の変化で表現できる。これは、畳み込みスパース表現は物体の動きを表現ために動き補償を必要としないことを意味する。本研究では、NKF の復号に畳み込みスパース表現を用いる。

2. 従来手法

分散圧縮符号化 [1] の符号器は 1 フレームを重複しないブロックに分割する。i 番目のブロックを $f_{NK,i}$ と表し、ランダム行列 Φ_{NK} に圧縮されたブロックを $y_{NK,i} = \Phi_{NK} f_{NK,i}$ と表す。符号器は $y_{NK,i}$ のみを復号器に送る。復号器は $y_{NK,i}$ に対して辞書の線形結合係数のスパース性を仮定し、信号を復元する。 $f_{NK,i}$ は

$$\begin{aligned} & \operatorname{argmin}_{f_{NK,i}, D, x_i} \frac{1}{2} \|y_{NK,i} - \Phi_{NK} f_{NK,i}\|_2^2 \\ & + \frac{\lambda_1}{2} \|f_{NK,i} - D x_i\|_2^2 + \lambda_2 \|x_i\|_1 + \lambda_3 h(f_{NK,i}) \end{aligned} \quad (1)$$

より得られる。ここで x_i は辞書の係数であり、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は各項の重みパラメータである。辞書 D はサイド情報 $f_{SI,i}$ によって作成される。サイド情報は既に復元された 2 枚の KF から動き補償を用いて生成される。上式の最後の項 $h(f_{NK,i}) = \|\Psi(f_{NK,i} - f_{SI,i})\|_1$ は正則化項である。ここで、 Ψ は転置 DCT 行列である。

畳み込みスパース表現 [2] は信号 s をフィルタ d_m と係数 x_m の畳み込みの和で表現し、

$$s = \sum_m^M d_m * x_m \quad (2)$$

で表される。ここで、 M はフィルタと係数の数である。フィルタと係数は最適化問題

$$\begin{aligned} & \operatorname{argmin}_{d_m, x_m} \frac{1}{2} \left\| \sum_m^M d_m * x_m - s \right\|_2^2 \\ & + \mu \sum_m^M \|x_m\|_1 \text{ s.t. } \|d_m\|_2^2 = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

を解くことで得られる。 μ は正則化項のパラメータである。固定されたフィルタに対して、係数 x_m は最適化問題

$$\operatorname{argmin}_{x_m} \frac{1}{2} \left\| \sum_m^M d_m * x_m - s \right\|_2^2 + \mu \sum_m^M \|x_m\|_1 \quad (4)$$

を解くことで求められる。

3. 提案手法

提案手法は従来の分散圧縮符号化の辞書と係数の線形結合を、畳み込みスパース表現に置

き換える. 動画の隣接フレームは同じ特徴を持つ傾向にあるため, $\mathbf{K}\mathbf{F}$ で作成した辞書が次の $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ の復元に有効である. よって, 式 (1) は

$$\operatorname{argmin}_{\mathbf{x}_m} \frac{1}{2} \left\| \Phi \sum_m^M \mathbf{d}_m * \mathbf{x}_m - \mathbf{y}_{\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}} \right\|_2^2 + \mu \sum_m^M \|\mathbf{x}_m\|_1 \quad (5)$$

に書き換えられる. ここで Φ はランダム行列であり, 符号器側で 1 枚の $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ 全体を圧縮して $\mathbf{y}_{\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}}$ を生成する. \mathbf{d}_m は $\mathbf{K}\mathbf{F}$ より特徴を得たフィルタである. このフィルタ \mathbf{d}_m は最適化問題

$$\operatorname{argmin}_{\mathbf{d}_m, \mathbf{x}_m} \frac{1}{2} \left\| \sum_m^M \mathbf{d}_m * \mathbf{x}_m - \mathbf{f}_K \right\|_2^2 + \mu \sum_m^M \|\mathbf{x}_m\|_1 \text{ s.t. } \|\mathbf{d}_m\|_2^2 = 1 \quad (6)$$

より得られる. ここで \mathbf{f}_K は既に復元された $\mathbf{K}\mathbf{F}$ である. 上式で得られたフィルタ \mathbf{d}_m は次に復元する $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ の特徴を持っている.

4. 実験

従来手法と提案手法から復元された $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ を比較するため, 2 つの動画, “foreman” と “coastguard” を実験に用いる. GOP は 1 枚の $\mathbf{K}\mathbf{F}$ と 1 枚の $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ から構成される. $\mathbf{K}\mathbf{F}$ はあらかじめ JPEG により 20% に圧縮される. Φ の圧縮率は 0.5 である. 式 (5) を解いて, 係数 \mathbf{x}_m を取得し, 前の $\mathbf{K}\mathbf{F}$ から設計された \mathbf{d}_m を使用して $\mathbf{f}_{\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}}$ を再構築する. 本実験では, 畳み込みスパース表現のフレームワークである SPORCO [3] を用いた. 従来の分散圧縮符号化の復号器は既に復号した $\mathbf{K}\mathbf{F}$ から動き補償を用いてサイド情報を作る. しかし, 畳み込みスパース表現の物体の動きへの頑健さを検証するために本研究では動き補償を行わずに, 復号する $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ の 1 つ前の $\mathbf{K}\mathbf{F}$ のみを参照し, サイド情報を作る. 図 1, 図 2 に従来手法と提案手法が復元した $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ を示す.

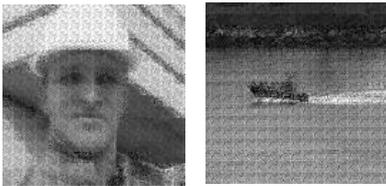


図 1. 従来手法



図 2. 提案手法

図 1 は分割したブロック間にノイズが載っているのに対し, 図 2 はブロックノイズが発生していない. 表 1 に 10 セットの GOP の平均の PSNR を示す.

表 1. GOP10 セットの平均 PSNR [dB]

データセット	従来手法	提案手法
foreman	21.41	21.70
coastguard	22.26	24.47

両方のデータセットにおいて, 提案手法が高い精度で $\mathbf{N}\mathbf{K}\mathbf{F}$ を復元している. 特に, 海面や壁面などのシンプルな特徴をより良く復元できていることがわかる. 以上の結果より, 提案手法は動き補償を用いずにブロックノイズを発生させることなく動画の復号をできることがわかる.

5. 結言

本研究では, 畳み込みスパース表現を用いた分散圧縮符号化を提案した. 提案手法では畳み込みスパース表現で信号を表現することにより, 動き補償を用いたサイド情報を作ることなく動画内の物体の動きを表現した. また, 提案手法はシンプルな特徴を持つフレームにより効果的であることを確認した. 今後の課題として, 畳み込みスパース表現を用いた $\mathbf{K}\mathbf{F}$ の復元が挙げられる.

参考文献

- [1] F. Tian, J. Guo, B. Song, H. Liu, and H. Qin, “Distributed compressed video sensing with joint optimization of dictionary learning and l_1 -analysis based reconstruction,” *IEICE Trans. Inf. & Syst.*, vol. E99-D, no. 4, pp. 1202-1211, 2016. DOI: 10.1587/transinf.2015EDP7373.
- [2] B. Wohlberg, “Efficient algorithms for convolutional sparse representation,” *IEEE Trans. on Image Processing*, vol. 25, no. 1, pp. 301-315, Jan. 2016.
- [3] B. Wohlberg, “Sparse optimization research code (SPORCO),” Software library available from <http://purl.org/brendt/software/sporco>, 2016.

お問い合わせ先

氏名: 黒木祥光

E-mail: kuroki@kurume-nct.ac.jp

ダム湖におけるカビ臭物質 2-MIB の発生機構の検討

(呉高専専攻科プロジェクトデザイン工学専攻¹, 呉高専環境都市工学科²)

○大室ひな¹・堂野克人¹・黒川岳司²

キーワード：ダム湖，カビ臭，2-MIB，放線菌，濁度

1. 序論

ダム湖における水質問題のひとつにカビ臭の発生がある。広島県安芸高田市にある土師ダム八千代湖においてもジェオスミンと 2-MIB のカビ臭がしばしば発生している。中田¹⁾は、土師ダムでの 2-MIB は、一般的な藍藻類由来ではなく、底泥に存在する放線菌由来であると推定しており、近年の頻発は 1999 年からアオコ対策として導入された曝気循環装置により底層の水温と溶存酸素 (DO) が上昇し、放線菌が活性化したことが要因のひとつと考えられている。そこで本研究では、土師ダムでの 2-MIB が底泥や濁質中の放線菌由来であることに着目し、ダム湖内の懸濁物質 (濁質) の分布や濁質を含んだ水塊の動きを把握し、2-MIB の発生機構の検討を試みた。

2. 対象ダム湖の概要

土師ダム八千代湖 (図 1) は一級河川江の川水系に属し、総貯水容量は 47,300 千 m³ で、堤高は 50m である。年間の水交換回数は 10~20 回程度で、堤体からの放流の他に太田川水系への発電取水もあり、その分水率は 60% を超える。

図 2 に八千代湖の最深河床高の縦断形と各設定水位を示す。カビ臭が問題となる夏季 (洪水期) では、洪水貯留準備水位で運用されるため、最深の堤体付近でも水深 30m に満たず、発電取水口や湖心観測所がある堤体から上流約 1km 地点の水深は、出水時を除き 15m 前後である。湖底形状に関しては、1973 年の運用開始から主に堤体から 3~6km の区間で堆砂が進んでおり、現在では、渇水時に堤体から 3km より上流部において河床や河岸の露出が生じやすい状況にある。

3. 使用データおよび現地観測の概要

国土交通省土師ダム管理所が所有する 2002 年以降の水質、気象の定点観測値を中心に、広島市水道局から提供頂いたカビ臭データを合わせて分析を行った。湖内 2-MIB 濃度は 2016 年、2017 年のデータを用いた。また、2017 年、2018 年の秋季に水質分布観測と ADCP による流動および濁度分布の同時観測を行った (図 1)。

4. 結果及び考察

4.1 放線菌活性/2-MIB 発生の条件

図 3 に 2-MIB が 2 回上昇した 2012 年、図 4 に 1 回も上昇しなかった 2010 年のそれぞれ 6~8 月の 2-MIB 濃度と降水量等を示す。なお、いずれの期間も曝気循環装置が稼働しており、DO については放線菌に至適な好気状態であった。

2012 年 (図 3) の 6 月下旬は流入量が比較的小なく滞留状態であったことが 2-MIB 上昇の一因

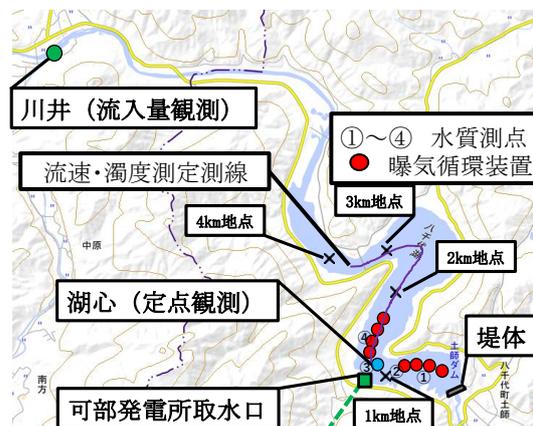


図 1 土師ダム八千代湖 (引用: 国土地理院地図)

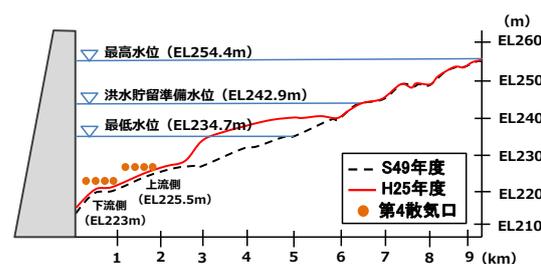


図 2 最深河床高の縦断形と各設定水位 (標高)

と考えられる。2010 年 (図 4) 6~7 月に 2-MIB が発生しなかったのは、反対にまとまった降水で 1 か月に 10 回程度の水交換が行われたためである。ただし、同年 8 月は降水量が少なく停滞気味でも発生が見られなかった。これは、放線菌の至適温度である 25°C を超過したためで、8 月上旬まで水温が 25°C に達しなかった 2012 年 (図 3) では再び 2-MIB が上昇している。このように、放線菌に至適な条件下 (水温 20~25°C, 好気状態) で、滞留時間が数週間以上の滞留的な状態が継続した場合に 2-MIB が生成しており、湖水の流動・滞留状況が 2-MIB の発生や抑制に関係している。

ダム湖内の濁度は、図 3 に示すように洪水濁水で上昇するが、八千代湖では 2-MIB の変化が出水による濁度上昇に反応しておらず、土壌由来の濁質成分が出水流入後に比較的粒径の小さい濁質の沈降途中や一旦堆積した濁質の再巻き上げ過程の中で 2-MIB を産生していると推測される。

図 5 に、堤体から 4, 3km 地点の 2-MIB 濃度を示す。流入水中には潜在的に放線菌が存在するが、4km 地点より上流までは活性化することなく流

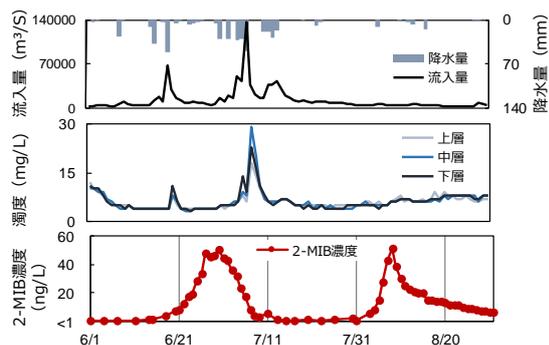


図 3 流入量・降水量・濁度・2-MIB 濃度 (2012)

下し、滞留的であった 6/28 などでのみ 3km 地点以降で急増しており、放線菌の活性条件が整い、緩やかに流下する場合に 2-MIB が産生される。

4.2 湖内の水質・流動分布と濁質の移動形態

図 6 に、2017/11/15 に観測した測点①～④ (図 1) での水温および濁度の鉛直分布を示す。上層約 14°C、下層約 13°C で秋季・冬季でも水温成層を形成している。これは中層に位置する発電取水口から取水されていることの影響と考えられる。濁度は水温成層に応じた鉛直分布を形成し、水温躍層部分と湖底付近で比較的高い。また、測点毎で明確な違いが見られないことから、堤体から発電取水口周辺までは水平分布としては安定した水塊が形成されていることが分かる。

図 7 に、2018/12/12 に ADCP を用いて観測した上流側浅水域から取水口付近までの縦断流速分布と推定濁度分布を示す。この濁度は、次式で示される ADCP のセンサーからの距離 D での反射強度 I と濁度 C (mg/l) の関係式から推定した。

$$40\log C = I - B + K \log D + 2\alpha D$$

ここで、 α は吸収係数で $\alpha=1.68$ 、定数の、 K は実測濁度を用いてキャリブレーションを行い $B=78.8$ 、 $K=72.93$ とした。

流動としては、全域で数 cm/s 以下と流れは緩やかであるが、上流側の浅水域の湖底付近でやや流速が高まっている。濁度分布は全体的には水温成層と対応して水深に依存し、上流側浅水域の湖底から発電取水口の位置に相当する水深 5~11m の範囲で濁度が高くなっており、下流側の取水口に濁質が吸い込まれるような形になっている。この水温成層に依存した濁質の緩やかな水平貫入的な移動が浅水域の湖底付近で高まった 2-MIB が発電取水口から放水される機構と推察される。

5. 結論

土師ダム八千代湖の 2-MIB は放線菌由来であり、放線菌の活性条件は、好気状態、水温 20~25°C、数週間以上の滞留時間の 3 つにまとめられ、この条件により 2-MIB 発生が決定付けられていることが明らかとなった。また、放線菌を含む濁質は、出水後平常時の緩やかな流下に伴い、浅水域の湖底から水温躍層付近に浮遊し発電取水口に向けて、徐々に放線菌の活性が高められ 2-MIB を産生しながら移動していることが示唆された。

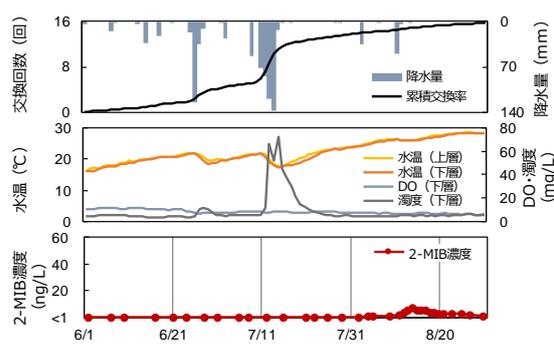


図 4 交換回数・降水量・水温・2-MIB 濃度 (2010)

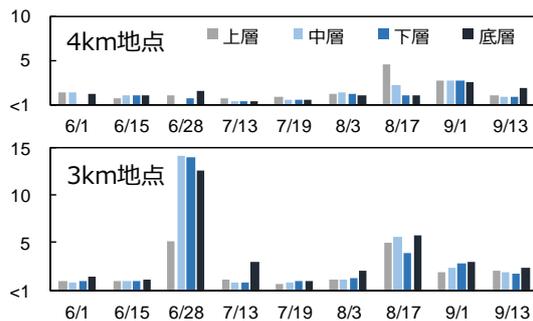


図 5 各地点の 2-MIB 濃度 (ng/L) (2017)

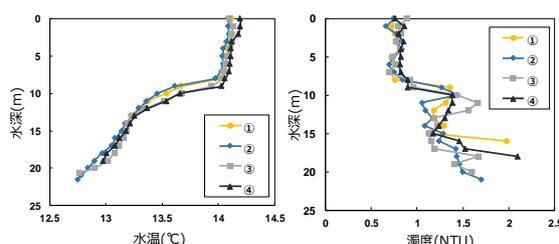


図 6 水温・濁度鉛直分布 (測点①～④; 2017)

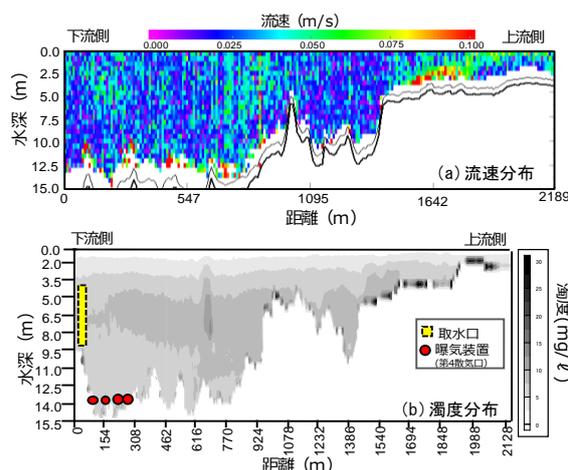


図 7 流速および推定濁度の縦断分布 (2018)

参考文献 1) 中田浩三: 土師ダム貯水池で近年発生したカビ臭に関する考察, 水道協会雑誌, 第 76 巻, 12 号, pp.22-30, 2007.

お問い合わせ先

氏名: 黒川岳司

E-mail: kurokawa@kure-nct.ac.jp

メカニカルクリンチ接合体の水素環境下における割れ形成メ

カニズムとその抑制方法の考察

(久留米高専材料工学科¹、久留米高専材料システム工学科²)○今富大介¹・佐々木大輔²

キーワード：水素脆化、メカニカルクリンチ、結晶粒界、微小ボイド

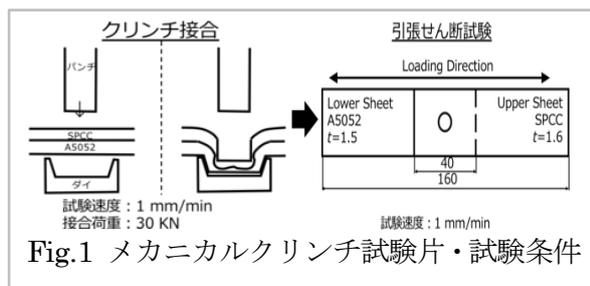
1. 緒言

材料の接合法の一つに塑性加工を用いるメカニカルクリンチがある。メカニカルクリンチは Fig.1 に示すように板材をパンチとダイでかしめる接合法である。自動車の軽量化や接合のコストを低減させる利点があるため、利用の拡大が望まれている。

自動車鋼板はスケール除去を目的に電気メッキの前処理として硫酸や塩酸を用いて酸洗を行う。その過程で水素が材料中に侵入することが報告されている。⁽¹⁾水素は特定の金属材料中に侵入すると金属の機械的性質を劣化させる水素脆化を発現することが知られている。

自動車に用いられる軟鋼-アルミニウムクリンチ接合体において平滑材では水素脆化を起ささないがクリンチ接合後では水素脆化を引き起こし、引張試験において最大荷重が低下することが報告されている。⁽²⁾

そこで本研究では SPCC 材と A5052 材のメカニカルクリンチ接合体に対して引張せん断強度とその破壊挙動に及ぼす水素の影響を明らかにした。また、対水素脆化特性の向上が可能であるか考察する。



2. 実験方法

2-1. 水素チャージ材における引張せん断試験中のき裂の巨視的観察

試験片と試験条件を Fig.1 に示す。接合方法にはメカニカルクリンチを用いた。ダイ直径、ダイ深さは 9.4mm、2.0mm で、クロスヘッドスピードを 1mm/min とした。試験片は引張せん断試験前に 3g/l NH₄SCN+3%NaCl の混合液に浸漬し、電流密度は 14.8A/m²、太極には白金ワイヤを用いて水素チャージを行った。引張せん断試験では、試験を停止し、切断面観察をする事でクリンチ接合部が水素の影響を受ける場合

の破壊挙動を明らかにした。試験後は光学顕微鏡(以下 OM)、電子顕微鏡(以下 SEM)を用いて破面観察を行った。

2-2. 未チャージ材における接合部のひずみの観察

加工時の内部応力が水素脆化発現の重要な因子であると考え、EBSD による内部応力の微視的観察を行った。2-1 と同じ条件の試験片をスカイッターで切断し、切断面を#1000 まで乾式研磨を行い、研磨剤として 1 μ m のアルミナを用いて 10 分間、0.3 μ m のアルミナを用いて 10 分間、0.05 μ m のコロイダルシリカを用いて 20 分間バフ研磨をした。研磨後、付着したコロイダルシリカは界面活性剤で除去し、無水エタノールを用いて超音波洗浄を施し、EBSD による観察を行った。またビッカース硬さ試験を行うことで数値としてひずみ量の変化を示した。接合前の母材と大きな塑性変形が生じる最小板厚部を測定し、その変化を比較した。

3. 実験結果

Fig.2 に引張せん断試験の荷重変化を示す。Fig.2 に示すように破断のびは 1.533mm、最大荷重は 3703N であった。破断までの荷重と変位の関係はほぼ線形であった。Fig.2 中白抜き四角で示す点で試験を停止し、切断面観察を行った。クロスヘッド変位が 1.4mm の時に試験を停止させた場合の切断面観察結果を Fig.3 に示す。クリンチ接合部に 0.17mm のき裂が発生している事が確認された。接合による組織の流動方向と荷重負荷方向に、き裂が巨視的に沿っていないことが確認された。接合部表面では、き裂が粒界に沿わないが、表面から 0.08mm から 0.17mm の範囲では、き裂が結晶粒界に沿って進展している事が確認された。Fig.4 に接合部の EBSD による観察結果を示

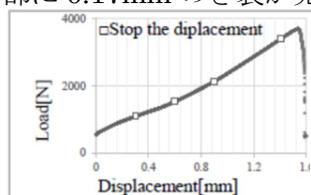


Fig.2 引張せん断試験の荷重変化

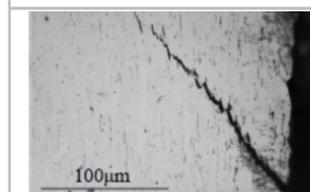


Fig.3 OM による切断面観察結果

す. Fig.4(a)は結晶方位の分布の状態を色合いで表示したものである. Fig.4(b)はひずみの大きさを色合いで表示したものである. この図において青から黄に色が変化するようにしたがひずみ量が大きい. クリンチ接合部では特に粒界に大きなひずみが蓄積されていることが確認された. ピッカース硬さ試験によると母材の HV は 140, 最小板厚部の HV は 224 であり, 約 1.6 倍硬化していることが確認された. 接合部においてひずみの蓄積があることを示唆している.

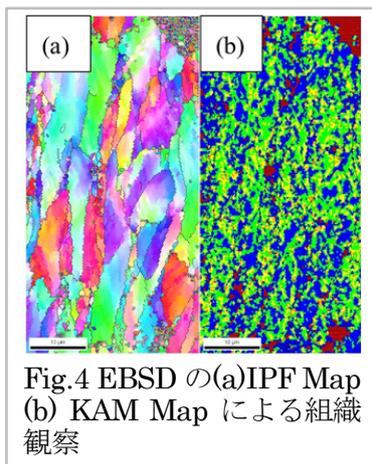


Fig.4 EBSD の(a)IPF Map (b) KAM Map による組織観察

4. 考察

4-1. 材料内での水素の分布

Fig.5(a)に材料内の水素の分布を示す. 拡散によって材料内に侵入した水素は不純物原子, 水素原子対, 結晶粒界, 微小空洞, 内部界面および転位などにトラップすることが知られている. 大きな塑性変形を伴うメカニカルクリンチでは多量の転位が導入されることから, 特に転位にトラップされる水素が多いと考えられる. また, 加工硬化がおきていることから Fig.5(b)に示すように転位の一部は粒界を越えずに蓄積する. 転位に付随してトラップされた高い濃度の水素が運ばれるため, 転位の蓄積箇所では高濃度水素領域が形成される. そこで Fig.4 中の粒界近傍のひずみが多い箇所がその領域と考えられる.

4-2. 水素の濃化によるき裂発生, 成長への影響

Fig.5(c)にき裂の成長過程を示す. 水素の添加によって原子空孔が安定化されることから, 高濃度水素領域である粒界で特に微小ボイドは多く生成される. これによりき裂の発生は水素の添加によって早期に起きる. その後, 微小ボイドとき裂が連結することで成長する. これは Fig.3 に見られるように粒界に沿ってき裂が進展していることから確認される. き裂先端の微小領域でボイド堆積率が増加すると応力伝達能が低下するため, き裂の成長を容易にする. 同時に引張せん断試験時にき裂先端の応力集中箇所水素固溶度が増加する. 固溶水素濃度が高まる局所領域では水素助長局所塑性変形 (HELP) 理論が考えられる. 固溶水素原子のもつ弾性応力場が転位とほかの転位との弾性相互作用を弱めることで新たな転位の発生が容易になってき裂の進展が活性化される.⁽³⁾

4-3. 対水素脆化特性の向上に向けて

水素脆化を発現させないようにするには水素濃度を低下させることが有効と思われる. 加

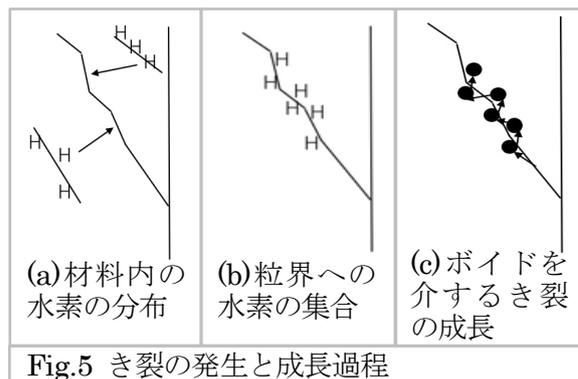


Fig.5 き裂の発生と成長過程

工硬化によって導入された転位は応力除去焼きなましを用いることでトラップした水素を伴って移動する. 試料表面へのすべり抜けにより水素が放出され, 水素濃度を低下させることができる. 今後は応力除去によるひずみ量の変化と引張強さの関係を明らかにしていく.

5. 結言

本研究ではメカニカルクリンチ接合体における引張破壊挙動への水素の影響を明らかにした. 大きな塑性変形を伴うメカニカルクリンチによって接合部には多量の転位が導入され, 結晶粒界に蓄積される. この時, 転位には水素がトラップされており, 結晶粒界において高濃度水素領域が形成される. 水素は格子欠陥を安定化させることから, 微小ボイドの生成を促進する. この微小ボイドによりき裂は粒界に沿って発生, 成長するため引張強さが低下する. 同時に HELP 理論によってき裂の進展は活性化される. 対水素脆化特性の向上について, 応力除去焼きなましが有効であると考えられる.

6. 参考文献

- (1) E. Naveen, B.V. Ramnath, C. Elanchezian and S. S. M. Nazirudeen, "Influence of organic corrosion inhibitors on pickling corrosion behavior of sinter-forged C45 steel and 2% Cu alloyed C45 steel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.695, pp.3299-3309 (2017).
- (2) D. Sasaki, T.Yuki, K.Toru, "Hydrogen Embrittlement Caused by Work Hardening and Stress Concentration on Mild Steel/Aluminum Clinched Joint" *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 67, No. 2, pp. 170-176, (2018)
- (3) M. NAGUMO, "Fracture Process of Hydrogen Embrittlement~Mechanism of Hydrogen Embrittlement~" *JHPI* Vol.46, No.4, pp. 190-199, (2008)

7. 謝辞

本研究は第 26 回鉄鋼研究振興助成受給のご支援を承りました. ここに感謝の意を示します.

お問い合わせ先

氏名: 佐々木大輔

E-mail: d-sasaki@kurume-nct.ac.jp