

## 層状複水酸化物の複合化と評価

(米子高専物質工<sup>1</sup>、米子高専技教セ<sup>2</sup>、日大<sup>3</sup>)○澤脩都<sup>1</sup>・伊達勇介<sup>1</sup>・須崎萌美<sup>1</sup>・日野英壺<sup>2</sup>・藤井貴敏<sup>3</sup>・青木薫<sup>1</sup>

キーワード：機能性材料、センシング、有機無機ハイブリッド

## 1. 緒言

層状複水酸化物 (LDH) は、正に帯電した金属水酸化物が規則的に積層した基本層の間に水分子や陰イオンが中間層として挟まれた構造をしている。LDH は一般  $[M^{2+x}M^{3+x}(OH)_2][A^{n-x/n} \cdot mH_2O]$  (M: 金属イオン、A: 陰イオン) で表される粘土鉱物の一種であり、層間イオンが様々な陰イオンに交換可能といった陰イオン交換能を有する粘土鉱物の総称である。この機能を利用し LDH に界面活性剤や発色試薬を複合化させることで、分子検知能を付与した新たな機能性材料を創生することが可能である。この場合、得られる複合体は多くの場合粉末状でハンドリング性に劣るため、何らかの方法で固体化する必要がある。本研究では、ポリマー溶液または熔融状態のポリマーに高電圧を印加することで繊維を紡糸する電界紡糸法を利用して、PMMA ナノファイバーと層状複水酸化物の複合化を試みた。また、得られた複合材料中の LDH に発色試薬を組み込み、その発光特性について評価した。

## 2. 実験

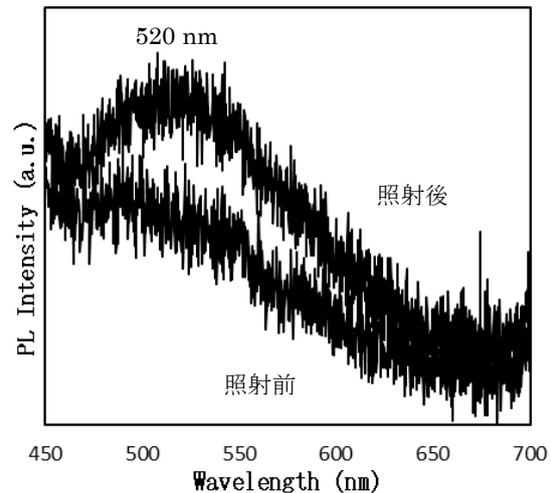
電界紡糸法を用いて PMMA ナノファイバーと Mg-Al 系 LDH (協和科学工業 DHT-6) を複合させた。LDH は 7.6~80.7 mg 添加し P-LDH 複合体 A~D を作製した (P-LDH)。得られた複合体は XRD、TG/DTA、SEM により評価した。次に、メタノール中に P-LDH および所定量の酢酸を添加し、40 度で 1 時間加熱し P-酢酸イオン型 LDH (P-AcO LDH) を合成した。次いでメタノールを入れた容器に P-AcO LDH を入れ、界面活性剤であるブタンスルホン酸 (C<sub>4</sub>S) およびフルオレセイン (AFD) を添加し、40°C で一時間加熱し、P-LDH/C<sub>4</sub>S/AFD 複合体 1~5 を作製した<sup>[1]</sup>。加える AFD および C<sub>4</sub>S 量を変えた複合体を作製した。得られた複合体は XRD により評価した。また発光特性評価は励起光として 365 nm の紫外光を試料に照射したときの蛍光スペクトルを測定することで行った。

## 3. 結果・考察

PMMA ナノファイバーおよび P-LDH 複合体の XRD パターンから 11°、22°付近に LDH

の(003)および(006)面に由来するピークが認められた。ピーク強度は LDH の添加量に応じて増加した。SEM 観察結果において PMMA ファイバー中に LDH が取り込まれており、ファイバー表面に LDH 結晶が露出している様子も認められた。また XRD の結果と同様に添加量と露出する LDH 結晶量は比例しており、添加量に関係なく PMMA ファイバー中に LDH が複合化される様子が認められた。

最も LDH 含有量の多い P-LDH 複合体 D から合成した P-LDH/C<sub>4</sub>S/AFD 複合体の XRD 測定の結果、複合体に由来するピークは認められなかった。しかし、この複合体の蛍光測定を行った結果、520 nm 付近にフルオレセインに特有な蛍光発光を観測した。このことから P-LDH/C<sub>4</sub>S/AFD 複合体は合成できているが、一部の LDH にしか色素が取り込まれていないと考えられる。P-LDH/C<sub>4</sub>S/AFD 複合体からの蛍光強度を増強させるために、より多くの AFD を導入するための条件について最適化が必要である。

図1 P-LDH/C<sub>4</sub>S/AFD 複合体の PL スペクトル

[1] Date et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 148–153(2017)

お問い合わせ先

氏名：伊達勇介

E-mail : [date@yonago-k.ac.jp](mailto:date@yonago-k.ac.jp)

(久留米高専専攻科物質工学専攻<sup>1</sup>、久留米高専材料システム工学科<sup>2</sup>)○園田 瑞歩<sup>1</sup>・村岡 幸樹<sup>1</sup>・奥山 哲也<sup>2</sup>・小袋 由貴<sup>2</sup>

キーワード：複合酸化物、近赤外線反射顔料、液相合成、スピネルフェライト

### 1. 緒言

近年、都市部における建造物の赤外線吸収によって引き起こされるヒートアイランド現象が深刻化している。そこで、赤外線反射材料として有彩色の複合酸化物顔料が注目されている。代表的な遮熱顔料として、Fe-Cr系酸化物が多用されているが<sup>1</sup>、Crは人体や環境に対して悪影響を与えるため、低環境負荷の元素を用いた遮熱顔料の開発が求められている。

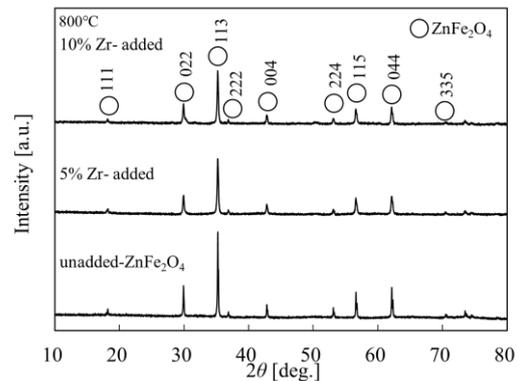
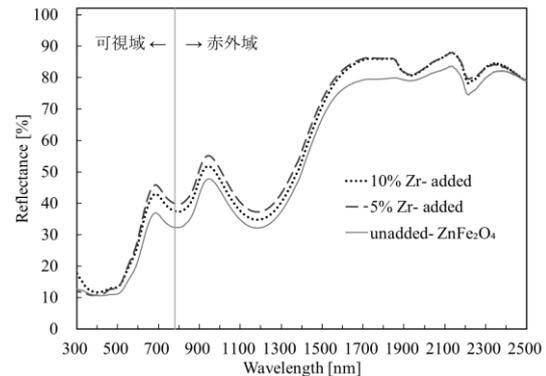
亜鉛フェライト ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) は、環境調和性、資源量、コストの三条件を満たす複合酸化物である。スピネル型構造では、A サイトと B サイトに異なるカチオンを独立に置換できるため、異種元素のドーピングによってその光学特性を制御できると考えられる。本研究では、有機酸錯体法により  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  を調製し、得られた試料の結晶構造、粒子形態及び光学特性について調査を行った。さらに異種元素 (Ti, Zr) を添加した  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  を調製し、その近赤外領域の反射特性に与える異種元素の影響を調べた。

### 2. 実験方法

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末は有機酸錯体法で合成した。硝酸亜鉛、硝酸鉄及びリンゴ酸を 1:2:3 のモル比でイオン交換水に溶解させ、蒸発乾固することで前駆体を得た。異種元素の添加には、硝酸酸化ジルコニウムまたはチタンテトライソプロポキシドを用い、添加量は 5 mol% と 10 mol% とした。空气中 400°C~1100°C で 2 時間熱処理した粉末を試料とした。試料の評価は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定と紫外可視分光 (UV-vis) 測定により実施した。

### 3. 実験結果および考察

図 1 には、800°C で 2 時間熱処理した試料の XRD パターンを示している。無添加では、すべての回折ピークがスピネル型構造の  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  相に帰属され、単相が生成したことがわかった。Zr を添加した試料においても、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  が得られた。(113)面の回折ピークに Scherrer 式を適用して平均結晶子径を見積もったところ、無添加及び Zr を 5%, 10% 添加した試料の結晶子径は、それぞれ 87 nm, 36 nm,

図 1  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の XRD 測定結果図 2  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の拡散反射スペクトル

43 nm であった。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の結晶子サイズは、異種元素の添加によって抑制されていることが明らかである。

次に、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の光学特性を UV-vis 測定から調べた。図 2 に、800°C で処理した試料の拡散反射スペクトルを示す。いずれの試料も 550 nm 以下の波長領域で光吸収特性を示した。近赤外域に注目すると、800 nm, 1200 nm で大きな吸収が確認された。これは、 $\text{Fe}^{3+}$  の d-d 遷移に起因する。1500 nm~2500 nm の波長領域では、無添加試料が 80% の反射率を、Zr 添加試料が 86% の反射率を示すことがわかった。

参考文献 1) 川上徹, 機能性顔料とナノテクノロジー, シーエムシー出版 2006, p.43-52.

問い合わせ先 / 小袋 由貴

E-mail : [obukuro@kurume-nct.ac.jp](mailto:obukuro@kurume-nct.ac.jp)

## タピオカ代替食品の開発を志向した 食品成分を含む人工カプセルの開発 (米子高専物質工学科)

○山根浩暉・前田瑞歩・藤元悠・谷藤尚貴

キーワード：タピオカ，人工カプセル，弾性，官能試験，分子ガストロノミー

### 1. 緒言

タピオカは日本において 3 度の流行時期（1992 年前後，2008 年前後，2017 年～）を経て市場規模を拡大させているスイーツの具材であり，今後の販売動向に関心が持たれている食材である．スイーツはその嗜好的なニーズと主食ではないという観点から，栄養価については議論されてはいない．しかしながら，タピオカ粉の成分であるキャッサバ澱粉は，ほとんどが糖質であり，今後のブームを継続させていくためには，味覚だけでなく，粒の内部構造にも焦点を当てた多様な商品開発が必要であると考えている．その際に，従来国内で生産されていた人工イクラと呼ばれる，アルギン酸をカルシウムイオンで錯形成させる膜により作製できる人工カプセルに着目し，これをタピオカの代替品または，添加物として導入すると第二世代のタピオカの創製につながると考え，添加物のスクリーニングと，作製したカプセルの物性測定，官能試験によって，新しい食品としての可能性について検討を行った．

### 2. 実験方法

人工カプセル形成に必要とする条件（1-2% アルギン酸 Na 水溶液）で水の部分にかき氷シロップや，野菜のドライパウダー，トマトピューレ，トマトジュース，野菜ジュースを添加した試料液を，1% 塩化ナトリウム水溶液にスポイトで滴下して，カプセル状の物質が生成したら，一定時間後に取り出して水洗いして，各種分析を実施した．初めに全ての試料については，試食で味覚の感想を集めて，良好な反応を有するもののみ，原料成分の比率を変更して，比較評価を行った．

### 3. 結果・考察

かき氷シロップ（シンセイフーズ製，メロン味）で作製したカプセルは 30-50wt 添加した際に，弾性・食味の良い粒になった．しかし，100% シロップで作製した場合，カプセルの形状は球形を維持できなかった．

次に，トマトピューレ（日本デルモンテ株式会社製）で作製した人工イクラでは，砂糖

の添加量を含めて多様な条件で作製を試みたところ，トマトピューレ 50%，砂糖 30% で，食感もよく，トマトの味覚と甘みが混じったカプセルが完成した．このカプセルは無糖ヨーグルトと合わせて食するアンケートを行ったところ，大変良好であった．

その他に，ドライ粉末（三笠産業株式会社製）の野菜を用いて検討を行ったところ，ニンジン粉 2% で，ニンジンの風味を残したカプセルができ，さらに砂糖を 30% 添加すると，カプセルの弾性はそのままに食べやすい味覚に変換も可能になった．またホウレン草粉とショウガ粉でも検討を行ったがニンジン粉と同様に粉 2% では，風味が残り，砂糖を 30% 添加すると，食べやすい味覚になった．

作製したカプセルについて，膜成分の形成する，塩化カルシウム溶液への浸漬時間の違いについてクリープメーター（山電製 RE2-3305S）を用いて弾性を評価したところ，浸漬時間が長くなるにつれてカプセルの応力がたまることが分かった．これは浸漬による錯形成で生成する膜の厚みが増したためであると予想される．

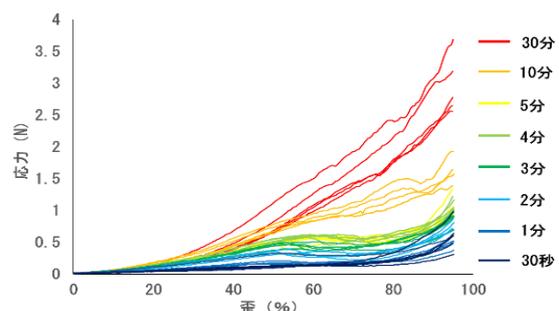


図1. クリープメーターによる塩化カルシウム水溶液への浸漬時間別のカプセルの弾性評価

### <参考文献>

[1]江口智美，日本調理科学会誌，49 巻，pp.1-6 (2016)

お問い合わせ先

氏名：谷藤尚貴

E-mail：[tanifuji@yonago-k.ac.jp](mailto:tanifuji@yonago-k.ac.jp)

キーワード：軽量構造材、Mg 合金、LPSO 相、組織観察、構造解析

### 1. 緒言

近年、環境問題や省エネルギー問題などが大きな社会問題化する中で、次世代の軽量構造材料として、LPSO 相を含む Mg 合金が大きな注目を集めている。2001 年に河村等によって報告されたこれらの LPSO 型 Mg 合金は、合金組織内に独特な長周期積層(LPSO)相を形成し、超々ジュラルミンを超える 610MPa の引張強度を示すことが知られている。しかし、この LPSO 相では、結晶多型を形成させることも報告されており、不明瞭な熱力学的な構造群が、これらの合金系における応用に対する障害にもなっている。

2015 年に我々の研究グループでは、LPSO 型 Mg 合金系ではじめてとなる LPSO 構造の規則化に成功した。Mg<sub>76.7</sub>Al<sub>10</sub>Y<sub>13.3</sub> 合金(at.%) において見出されたこの規則構造は、Al と Y の添加元素からなる L<sub>12</sub> クラスタが、hcp-Mg の c 軸方向に、10 層周期を基本とする 10H 型 LPSO 構造をもつ新規構造であることも明らかにしている。また、熱処理時間と共に増加するこの新規規則構造は、熱力学的な安定構造であることも明らかにしているが、規則構造に対する添加元素の寄与については、まだ理解が進んでいない。

本研究では、Mg 中における添加元素の組織に対する役割を検証するために、Al と同じ fcc 構造を有する Cu を添加した Mg-Cu-Y 合金の組織における組成変化を調査した。

### 2. 実験方法

Mg<sub>bal</sub>(Cu<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (x=2.0, 3.3, 4.7) (at.%) の各射出铸造試料は、高周波溶解後に、2×5×35mm の銅製鑄型への射出铸造によって作製した。各試料の熱処理条件は、示差走査熱量計(DSC)による観測結果より、430℃、24h と決定した。熱処理材は、Ar ガス雰囲気中の石英管内での熱処理後に水中への急冷によって作製した。作製した各試料は、X 線回折(XRD)による構造解析および走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察を行った。

### 3. 実験結果と検討

図 1 には、各熱処理材の XRD の観測結果を示している。x=2.0, 3.3 の鑄造材および熱処理材には、それぞれ 18R 型と 10H 型の LPSO 構

造の形成が見られており、これらの合金においては、鑄造時に LPSO 相がすでに形成されていることが確認された。一方、x=4.7 の合金においては、Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> の析出相と共に、2θ=7.9° 付近にピークをもつ、比較的大きな単位胞を有する未知の構造も見られている。

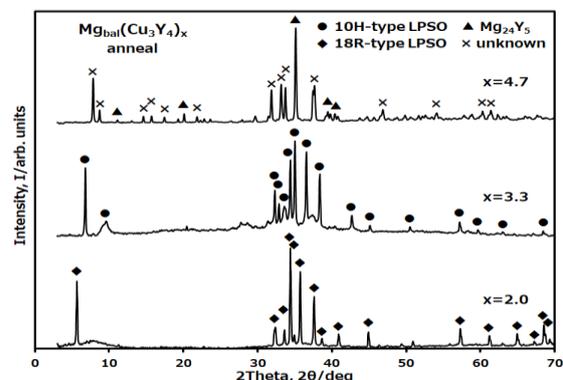


図 1 Mg<sub>bal</sub>(Cu<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (x=2.0, 3.3, 4.7) の熱処理材の XRD パターン

x=2.0, 3.3 の鑄造材にラメラ相として見られる LPSO 相は、熱処理による成長を示すことから、これらの合金組成における熱力学的な安定相と見られる。鑄造後の熱処理によって LPSO 相を発現させる Mg-Al-Y 合金との対比からは、Mg-Cu-Y 合金における Cu が、LPSO 相の熱力学的な安定化または形成温度領域の拡大に寄与しているように見られる。

### 4. 結言

本研究では、Mg の組織に対する Cu, Y の添加効果を調査するため、Mg<sub>bal</sub>(Cu<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 合金の組成に対する組織変化を調査した。x=4.7 の合金では LPSO 相の発現が確認できなかったものの、添加元素の減少と共に 10H 型(x=3.3)、18R 型(x=2.0)の LPSO 相の構造的変化が観測された。また、x=3.3, 2.0 の合金では、鑄造材における LPSO 相の形成も観測されており、添加元素が LPSO 相に対する熱力学的な安定化または形成温度領域の拡大に寄与しているものと考えられる。

お問い合わせ先

氏名：今野一弥

E-mail：[kazuya@sendai-nct.ac.jp](mailto:kazuya@sendai-nct.ac.jp)

## 石こう/卵殻複合材料の開発

(米子高専物質工学科)

○渡部琢磨・井田彩音・田山凌太・谷藤尚貴

キーワード：石こう，卵殻，吸着，シックハウス症候群，

### 1. 緒言

国内で壁材として広く利用されている建築材料のひとつに石こうがある。石こうは硫酸カルシウムを主成分とした，強度，耐火性，遮音性，施工性にすぐれる非常に有用な建築材料であり，我々のグループでは，先行研究で食品廃棄物である鶏卵卵殻の化学・物理的特徴に着目した研究を推進してきた。本研究では，卵殻の構造的特徴[1]を利用した新しい環境材料開発に関する成果を報告する。

卵殻は化学・物理的な吸着特性を有する天然化学物質であり，それを既存の建築材料に組み合わせると，新しい複合材料の創製が可能と仮説を立て，それが建築材料に求められる生活環境を改善する役割の高機能化に繋がることを研究目標に設定した。具体的には，昨年度の研究で開発した石こう板に導入した卵殻中の卵殻膜がホルムアルデヒドを吸着した知見に加えて，外側の硬い殻の方で煙を吸着させる機能が有ることを明らかとしたので，これを PM2.5 等の粒子状物質の様な有害化学物質の低減を達成できる機能が付与させた建材にするための応用を目指した。

### 2. 実験方法

石こう粉は市販の新品と，リサイクル石こう粉（西伯郡南部町細田企画から提供）を用い，卵殻（ケンコーマヨネーズ株式会社提供）の含有率 50-80%で混ぜて，水を加えて混合した後に 200 mm×70 mm×9.5 mm の型に入れて固化さ

せた。作製したボードを組み合わせて，空中の PM2.5 濃度の変化に影響が有るかについて，PM2.5 デジタル粉じん計（柴田理化製）で評価を行った。



図-1 石こう/卵殻 (3:7) 複合ボード

### 3. 結果・考察

石こうは卵殻の含量を 70%まで増やしても，ボードの構造は維持することができた（図-1）卵殻の機能に関する予備試験として卵殻のみをハイボリュームエアサンプラーにて流量 100 L/min で 24 時間捕集した空気を PM10 分粒装置に取り付けた PTFE 製フィルターで評価したところ，明らかに卵殻による PM10 の吸収が起きていることが確認された。発表当日は，PM2.5 に関する，吸着機能に関する結果についても報告する。

#### <参考文献>

[1] Zhou, J., Wang, S., Nie, F., Feng, L., Zhu, G. and Jiang, L., *Nano Reserch*, **4**, 171-179(2011)

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

(仙台高専生産システムデザイン工学専攻<sup>1</sup>, 仙台高専総合工学科<sup>2</sup>)○管野未来<sup>1</sup>・柳生穂高<sup>2</sup>・矢入聡<sup>2</sup>キーワード：超伝導，水素置換，フッ素置換，BaBiO<sub>3</sub>，CaH<sub>2</sub>

## 1. まえがき

超伝導体は絶縁体の前駆体に電子あるいはホールを適量ドーブした物質であることが多く、ホールドーブによって超伝導体を示す物質に、Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>がある<sup>[1]</sup>。BaBiO<sub>3</sub>のBaは+2価、O<sub>3</sub>は-6価であるため、Biは+4価となるが、+4価のBiは存在せず、実際は+3価と+5価のBiで形成されるためその結晶構造は歪んでいる。このBaBiO<sub>3</sub>に+1価のKを注入することで、歪みがとれ超伝導体となる。電子ドーブでも同様に歪みがとれると考えられるがこれまで報告例はない。そこでBaBiO<sub>3</sub>に水素やフッ素を置換することで、電子をドーブし、超伝導化させることを目的とする。

## 2. 実験方法

初めに、BaBiO<sub>3</sub>を作製し、CaH<sub>2</sub>とPTFE(テフロン)を用いて水素とフッ素での部分置換を行う。得られた試料の粉末X線回折像から結晶構造を決定する。以下に実験手順を示す。

I. BaCO<sub>3</sub>とBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を化学量論比に従って量りとり混合する。電気炉で720℃、12hで仮焼き後、800℃、16hで焼成してBaBiO<sub>3</sub>を得る。

II. a)水素置換では、BaBiO<sub>3</sub>とCaH<sub>2</sub>をモル比が表1となるよう量りとり、各々が混ざらないよう、真空で封入する。

b)フッ素置換では、BaBiO<sub>3</sub>とテフロンを重量比が表1となるよう量りとり、混合してペレット状に成型後、真空で封入する。

III. 試料を表1の条件に従って加熱する。

IV. 粉末X線回折実験を行い、得られた試料の結晶構造を決定する。

表1:実験条件

	モル比	加熱温度[℃]	加熱時間[h]
水素置換	1:1	300,400	120
	1:0.5	300	
	1:2	280	72
	重量比		
フッ素置換	10:x (x=1-4)	250	72
	10:x (x=0.1-1)	300	

## 3. 実験結果

水素置換を試みて得られた試料の粉末X線回折像を図1に示す。図1より、全ての試料において母体からの変化とは異なる不純物によるピークが現れた。不純物の多くはBiやBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることから、CaH<sub>2</sub>の還元力が強すぎたため試料が分解したと予想される。そのためさらに低温での実験を進めていく。

フッ素置換を試みて得られた試料では、250℃の試料の18°付近にテフロンが析出が見られた。これは反応せずに残ったフッ素だと考えられる。他の試料は母体との大きな変化は見られなかった。

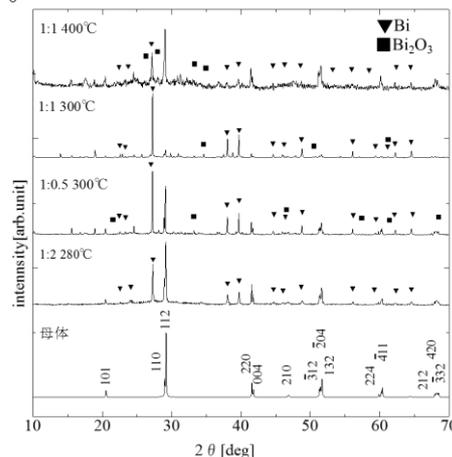


図1：水素置換試料の粉末X線回折像

## 4. まとめ

今回の実験ではBaBiO<sub>3</sub>に水素とフッ素を一部置換することにより、超伝導化させることを目的とした。水素置換の実験では、高温で加熱したことにより試料の分解が起き、不純物が多く析出した。フッ素置換では置換されずにフッ素が残ってしまった。

今後、水素置換は低温の200℃と150℃で実験を行い、フッ素置換は、テフロンでは難しいためPVDFを使用する。

## 5. 参考文献

[1] 桜井雅一, PE Mijnaerends, RS Markiewicz, Science 5 (2011), pp. 698-702

お問い合わせ先

氏名：管野未来

E-mail：a1912613@sendai-nct.jp

キーワード：パルス通電焼結, PECS, 薄肉材料

### 1. 緒言

現在薄肉材料は蒸着や圧延によっておもに製造され, 多くが半導体や液晶の導電膜など光機能的・化学的な用途で利用されている. しかし, パルス通電焼結 (Pulsed Electric Current : PECS) 装置を用いた薄肉材料の作製を検討している文献がなく, ほとんどが焼結による物性を調べるものである. よって本実験では, PECS 装置を用いた薄肉材料の作製を試み, その特性について調査することを目的とする. 薄肉材料の厚さの目標は 100  $\mu\text{m}$ 以下とする.

### 2. 実験

試料は薄肉材料として身近であるアルミニウム粉末 2 種: ミナルコ製アトマイズアルミニウム粉末 #245 (粒径 75-150  $\mu\text{m}$ ), #500M (粒径 10-12  $\mu\text{m}$ ) を用いた. まず, 粒径と重量を決定するために下の表 1 に示す条件でそれぞれの粉末を  $\phi 20\text{mm}$  の黒鉛ダイに詰めて焼結した. 焼結条件は全てにおいて 500 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 分間で昇温し, その後 5 分保持し, 放冷した. 焼結時の加圧力は 8.74MPa, 焼結雰囲気は真空中 (20Pa) とした. 粒径と重量の決定後は焼結条件を決定するため, 加圧力を 20 MPa に変え, 温度を 500 $^{\circ}\text{C}$ , 520 $^{\circ}\text{C}$ , 540 $^{\circ}\text{C}$  と変化させた.

焼結後は, 試料の焼結寸法・重量・密度の測定と光学顕微鏡による組織観察を行い, 評価した.

### 3. 結果及び考察

粒子径が小さいほど未焼結の部分が増えていき, 厚さが測れないほど脆く出来上がった. 測定が可能な最も薄いものは 0.1g #245 粉末の 278  $\mu\text{m}$ であった. 0.1g より少ない量はダイに均一に詰めるのが困難であるため, 目標の厚さを達成するためには #500M 粉末が適当であると判断した.

次に #500M 粉末の重量を変えて焼結を行った試料の組織写真を図 1 に示す. 0.2g の方が焼結は進んでいるが, 粒子が凝集したことにより粉の分布がバラバラになっている. これが脆さの原因であると考えられる.

表 1. 実験条件

	5g	2g	0.5g	0.2g	0.1g
#245粉末	○	○	○	-	○
#500M粉末	-	-	○	○	-

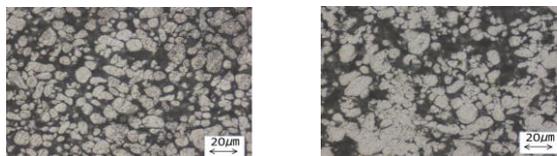


図 1. #500M 粉末の重量による焼結の違い (左: 0.5g, 右: 0.2g)

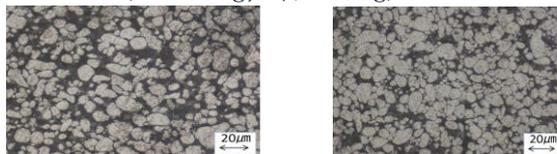


図 2. #500M 粉末の加圧方向による焼結の違い (加圧方向と左: 平行断面, 右: 垂直断面)

#500M 粉末は粒子径がかなり小さいので, 全ての条件において未焼結であった. 図 2 から, 加圧力のかかる方向によって焼結の様子が異なることがわかったので, 加圧条件を変えることで #500M 粉末の薄肉材料焼結は可能であると考えられる.

焼結温度の決定は 0.2g の #500M 粉末を用いて行った. 試料は焼結温度 520 $^{\circ}\text{C}$ 以上で延性をもつようになった. 組織観察においては図 3 に示すように 540 $^{\circ}\text{C}$ の試料は相が均一になり完全に焼結できていた. したがって加圧力と温度を 20MPa/540 $^{\circ}\text{C}$ にすると完全な薄肉材料ができると考えた. しかし, 上記の条件で出来た材料の薄さは約 260  $\mu\text{m}$ であった. 焼結が進めば厚さは減るはずであるので, なぜこのような結果がでたのかを検討する必要がある.

検討の方法としてはアルキメデス法によって密度を精密に求めることや, カーボンシートを用いず焼結を行い, 厚さや組織に変化がみられるかを調査する. これらの結果については当日発表する.

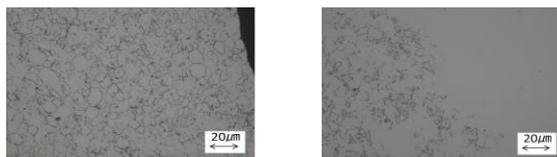


図 3. 焼結温度による 0.2g #500M 粉末の組織観察結果比較 (左: 520 $^{\circ}\text{C}$ , 右: 540 $^{\circ}\text{C}$ )

お問い合わせ先  
氏名: 川上 雄士  
E-mail: [kawakami@kurume-nct.ac.jp](mailto:kawakami@kurume-nct.ac.jp)

# PA-10 パルス通電焼結法を用いた多孔質チタンの作製と評価

(久留米高専専攻科物質工学専攻<sup>1</sup>, 久留米高専材料システム工学科<sup>2</sup>, 大分高専機械工学科<sup>3</sup>, ナンヤンポリテク<sup>4</sup>)

○徳富弘大<sup>1</sup>・川上雄士<sup>2</sup>・坂本裕紀<sup>3</sup>・Shahrin Firdaus<sup>4</sup>

キーワード：多孔質チタン，リン酸カルシウム，歯科用インプラント，パルス通電焼結法

## 1. 緒言

純チタンおよびチタン合金は、機械的性質や生体適合性などに優れていることから、生体材料への応用が期待されている。その用途の一つとして歯科用インプラントが挙げられるが、チタンと人骨との間で弾性率が異なるという問題がある。そこで、チタンの弾性率を人骨に近づけ、かつ生体適合性を向上させる手段として多孔質化がある。また、リン酸カルシウムの添加によって人骨との早期結合が期待される。

本研究ではパルス通電焼結(PECS:Pulsed Electric Current Sintering)法を用いて多孔質チタンおよびチタン-リン酸カルシウム複合体を作製した。そして作製の際の種々の条件が焼結体にどのような影響を及ぼすか検討した。

## 2. 実験方法

本研究で用いたチタン粉末は粒径を 100, 125, 150 $\mu\text{m}$  の 3 種類に篩い分けしたもので、単一の粒径のみを用いたものおよび各粒径の粉末を所定の質量で積層傾斜化させたものを用意した。チタンとリン酸カルシウムは重量比 97:3, 95:5, 90:10 の割合で混合粉末を用意し焼結した。焼結条件は 570 $^{\circ}\text{C}$  で 15 分保持とし、加圧力は 30MPa とした。その後、機械的性質の向上を図り焼結温度を上げて追加の実験を行った。

試料の評価としては、計算密度の算出、アルキメデス法による密度および気孔率の測定、硬さ試験と圧縮試験による機械的性質の測定、光学顕微鏡による組織観察を行った。

## 3. 結果と考察

Fig.1 に単一粒径および積層型傾斜試料(FGM)の密度および弾性率を示す。まず単一の粒径のみを用いたものについて見ると、各粒径の試料間で大きく密度が異なるということはなかったが、その中では 125 $\mu\text{m}$  で焼結したものが最も緻密となった。傾斜材の密度はそれらよりも高く、より緻密化されていることが分かる。このような傾向は、原料粉末内の粒度分布によるものと考えられる。続いて、各試料に対して圧縮試験を行い、得られた応力-歪み線図を用いて弾性率を求めた。各試料によって殆ど差はなく全体的に人骨の弾性率に対して低い値となったことが分かる。降伏応力についても同様の結果となり、十分な機械的性質は得られなかった。これは、組織観察の結果から試料が多孔質になりすぎていることが原因であると

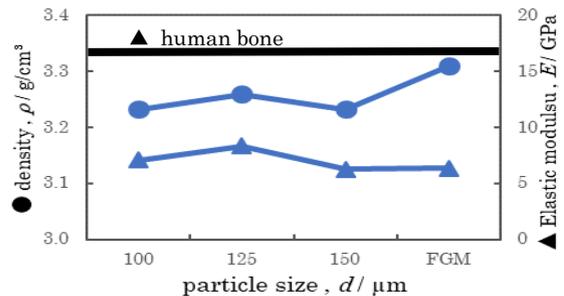


Fig.1 粒径の違いによる変化

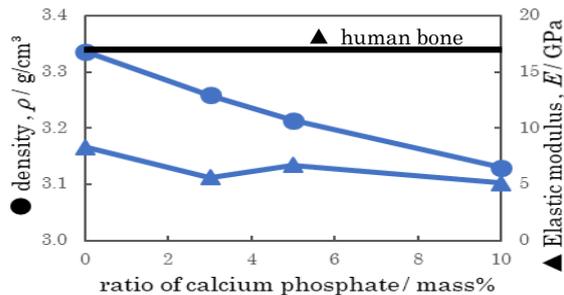


Fig.2 リン酸カルシウムの割合による変化

考えられる。そのため、焼結条件の変更などによって試料の密度を向上させる必要がある。

Fig.2 に示すリン酸カルシウムを添加した試料について見ると、その密度および機械的性質のどちらもチタンのみの試料と比較して低下していることが確認できた。これはチタン粉末とリン酸カルシウム粉末間での焼結性が悪いことにより、緻密化が阻害されているためだと思われる。

なお焼結温度を上げてチタン粉末を焼結したところ、特に 700 $^{\circ}\text{C}$  での焼結において顕著な弾性率の上昇が確認できた。このことから、混合粉末に対しても同様の条件での焼結を行った場合、適切な気孔率や生体親和性を保持したまま機械的性質の改善が期待できる。

## 4. 結言

本研究で得られた試料はインプラント材料として十分な性質を持たず、焼結条件の変更などにより改善する必要がある。どのような因子が改善に有効か引き続き検討していきたい。

お問い合わせ先

氏名：川上雄士

E-mail：[kawakami@kurume-nct.ac.jp](mailto:kawakami@kurume-nct.ac.jp)

(仙台高専電気システム工学科<sup>1</sup>、仙台高専総合工学科<sup>2</sup>)○藤原百合<sup>1</sup>・柳生穂高<sup>2</sup>キーワード：超伝導，複合アニオン化合物，水素導入，CaH<sub>2</sub>

### 1. まえがき

複合アニオンは、複数のアニオンの組み合わせにより、新しいタイプの無機材料として注目を集めているが、合成手法が乏しい<sup>1)</sup>。水素に高圧をかけて固体にすることで高温超伝導体になると予想されているが、実現は難しい。そこで H を物質内に固溶させる研究が行われている。物質に水素が導入されると、O と H をもつ複合アニオン化合物になるため新たな物性が発現する可能性がある。今回は新しい複合アニオン化合物の作製を目的とし、SrFeO<sub>2.5</sub> へ水素を導入し、実験条件や物性を調査する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 SrFeO<sub>2.5</sub> の作製と解析

SrFeO<sub>2.5</sub> の作製には、間接法を用いた。間接法で行うと、反応による副生成物の除去が不要という利点がある。

- I. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SrCO<sub>3</sub> をモル比 1:2 で混合し、電気炉で 720°C, 12h 仮焼き後、金型成型機でペレット状に成型する。その後、電気炉で 1100°C, 24h 本焼きする。
- II. I で作製した母体と CaH<sub>2</sub> を窒素で満たしたグローブボックスにて表 1 の条件で秤量し、母体と CaH<sub>2</sub> を図 1 のように離して置き、真空に封じ切る。
- III. 電気炉で管内試料を表 1 の条件で加熱する。
- IV. 粉末 X 線回折像で結晶構造を同定する。

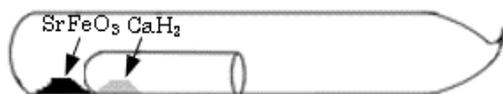


図 1: 間接法の概略図

表 1: 実験条件

モル比	加熱温度(°C)	加熱時間(h)
1:2	280-500	48-120
1:3	280-500	48-120

#### 2.2 試料への水素導入

水素を導入する前に、試料の周りについて水分などを除去するために活性化処理を行う。その後、水素吸蔵合金の圧力 - 等温 (PCT) 特性評価装置を用いて SrFeO<sub>2.5</sub> への水素導入を行う。かけた水素圧の変化量から試料への水素導入量を見積もることができる。今回は処理なし 1 時間で活性化処理を行った後、試料温度を設

定して水素導入を行う。水素導入後の試料の粉末 X 線回折像から結晶構造の変化を確認する。

### 3. 実験結果

図 2 に得られた試料の粉末 X 線回折像を示す。すべての条件で母体と比べピークが変化した。また、これらのピーク位置が SrFeO<sub>2.5</sub> の報告例と一致していることが確認できた。280°C で作製した試料は CaH<sub>2</sub> と良く反応しているのに対し、500°C で作製した試料は CaH<sub>2</sub> と良く反応していない。これは CaH<sub>2</sub> の状態が影響していると考えられる。また 280°C で作製した試料は、黒から茶色に変化した。これは CaH<sub>2</sub> との反応で結晶構造が変化したためだと考える。SrFeO<sub>2.5</sub> の作製にはモル比 1:3, 280°C, 48h の条件が適していることが、この実験より得られた。水素導入は実験条件の選定中であり、詳細は当日報告する。

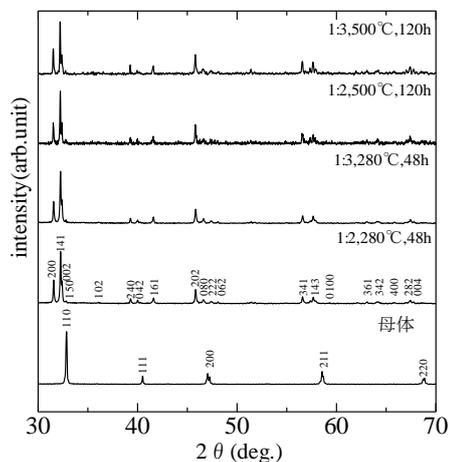


図 2: 得られた試料の粉末 X 線回折像の結果

### 4. まとめ

今回の実験では、SrFeO<sub>2.5</sub> の作製を行った。得られた試料の粉末 X 線回折像の結果より、SrFeO<sub>2.5</sub> を得られた。

得られた試料への水素導入の条件を明らかに追って物性の測定を行う。

### 5. 参考文献

[1] [https://www.mixed-anion.jp/\(2019.11.25\)](https://www.mixed-anion.jp/(2019.11.25))

お問い合わせ先

氏名：藤原百合

E-mail: [s1500231@sendai-nct.jp](mailto:s1500231@sendai-nct.jp)

(鈴鹿高専 材料工学科<sup>1</sup>)○伊藤 亜優<sup>1</sup>・下古谷 博司<sup>1</sup>

キーワード：ジャトロファ，亜鉛イオン，吸着

**緒言**

ジャトロファは非食用で食糧との競合を起さず栽培が極めて簡単であり，アジアやアフリカなどで栽培されている．近年，このジャトロファから搾油した後の搾りかすの有効利用が問題となっており，その有効利用法の開発が切望されている．我々の研究室では，このジャトロファ搾りかすには金属イオン吸着能や色素吸着能が有ることを報告している．

一方，亜鉛イオンは，発展途上国での水質汚染の原因因子として問題となっている．

そこで，本研究では，このジャトロファ搾りかすの金属イオン吸着能に着目し，溶液中の亜鉛イオンに対する吸着挙動について検討したので報告する．

**実験方法****試料と試薬**

試料は，ジャトロファ搾りかす(乾燥物)を乳棒ですりつぶした後ミキサー(サン株式会社 FM-50)で粉碎し，ふるいで粒径を 150～300 μm に揃えたものを使用した．塩酸，水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬工業株式会社，塩化カリウム，塩化亜鉛はナカライテック株式会社の特級を使用した．

**吸着実験**

ストック溶液として 100ppm の塩化亜鉛溶液を調製した．100ml の三角フラスコに試料を適量添加し，塩化亜鉛ストック溶液 25ml と蒸留水 20ml を加えた．反応混合物の pH を目的値になるように 0.1M:塩酸溶液または 0.1M:水酸化ナトリウム溶液で調整し，最終容量が 50ml になるように蒸留水で希釈した．その後，恒温振とう機 (THOMAS KAGAKU CO. LTD) で一定時間振とう (25°C, 100rpm) した．溶液から 1.0ml を分取し，遠心分離 (15,000rpm, 30min) した後，得られた上澄み液 0.5ml を分取し，2ppm になるように 5%:塩化カリウム溶液 0.15ml と蒸留水 11.85ml で希釈した．亜鉛イオン濃度は原子吸光光度計 (SHIMADZU AA-6200) で測定した．

なお，吸着率は次式により求めた．

$$\text{吸着率 (\%)} = ((C_0 - C) / C_0) \times 100$$

$C_0$ : 初期濃 (ppm)  
 $C$ : 上澄み液の亜鉛イオン濃度 (ppm)

本研究では，亜鉛イオン吸着率の pH 依存性，試料添加量の影響，振とう時間の影響，Langmuir および Freundlich 吸着等温式について検討した．

**結果と考察**

亜鉛イオン吸着率の pH 依存性について調べた結果，pH5 までは直線的に亜鉛イオン吸着率が増加し，pH6 からは減少したため pH5 を最適 pH とした．

次に，亜鉛イオン吸着率に対する試料添加量の影響について検討した結果，添加量 0.075g までは直線的に亜鉛イオン吸着率が増加し，その後頭打ち状態となった．従って，亜鉛イオンの最適吸着添加量は 0.075g とした．

また，亜鉛イオン吸着率と振とう時間の関係について調べた結果，60 分で頭打ち状態となった．そのため，亜鉛イオンに対する最適吸着振とう時間を 60 分以上とした．また，振とう時間 10 分で吸着率が約 80% に達したことから，ジャトロファ搾りかすは短時間で水中に溶存する亜鉛イオンを吸着できると考えられる．得られた最適吸着条件を Table 1 に示した．

Table 1 亜鉛イオン最適吸着条件

pH	添加量	振とう時間
5	0.075g	60 分以上

最後に，Langmuir および Freundlich 吸着等温式については当日報告する．

問い合わせ先

氏名：下古谷 博司

E-mail：hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

(鈴鹿高専 材料工学科)

○杉本真美加・下古谷博司

キーワード：カオリン，ジャトロファ搾りかす，凝集

## 1. 緒言

非食料系バイオマスであるジャトロファについて、軽油代替燃料を搾取した後の搾りかすを利用することでジャトロファ全体の利用効率を高めることが切望されている。また、現在汎用されている凝集剤は、ポリアクリルイミンなどの有機系高分子と硫酸バンドなどの無機系高分子に大別される。有機系高分子はポリマー中に残存するモノマーに神経毒性が有り、発がん性も指摘されている。一方、無機系高分子はそのイオンであるアルミニウムイオンがアルツハイマー症を引き起こす原因の一つである可能性が指摘されている。そのため、これらの欠点を克服する新たな凝集剤の開発が期待されている。そこで、本研究では、ジャトロファ搾りかすの有効利用法として凝集剤への応用を考え、カオリン懸濁液に対する凝集能について検討したので報告する。

## 2- 実験方法

### 2.1 試料と試薬

ジャトロファ搾りかす(乾燥物)はミキサー(サン株式会社 FM-50)で粉碎し、ふるいを用いて粒径を 150~300  $\mu\text{m}$  に揃えた。0.2g を蒸留水 20ml に加えたものを試料として使用した。塩酸、水酸化ナトリウムなどの試薬は富士フィルム和光純薬工業株式会社の特級を使用した。

### 2.2 凝集活性測定法

凝集対象物としてカオリン 4g を蒸留水 1000ml に混合したものを使用した。カオリン懸濁液 3ml

を試験管に入れ、1.25ml 加えた。反応混合物に 0.1M 塩酸溶液、0.01M 塩酸溶液、0.1M 水酸化ナトリウム溶液のいずれかを適量加え、任意の pH に調整した。その後、最終容量が 6ml になるように蒸留水で希釈し、ボルテックスミキサーで攪拌した。得られた溶液の波長 550nm における吸光度を分光光度計(HITACHI U-1800)で測定し、次式により凝集活性を算出した。なお、試料を欠いたものをコントロールとして用いた。

$$\text{凝集活性(\%)} = ((A-B) / A) \times 100$$

A：コントロールの波長 550nm における吸光度

B：試料の 550nm における吸光度

## 3. 結果と考察

凝集活性の pH 依存性について調べた結果、pH4 付近で凝集活性が観察された。これは、ジャトロファ凝集剤が pH4 付近で正の電荷を有し、凝集剤として働いていることが示唆された。また、ジャトロファ搾りかすの添加量を増やすにつれて凝集活性も増加したが、0.15g を添加したところでほぼ頭打ち状態となった。このことから本実験条件下では、ジャトロファを 0.15g 添加することで最大凝集活性を得られると判断した。

-----  
問い合わせ先  
氏名：下古谷 博司  
E-mail：hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp