

挨拶

熊本大学工学部附属工学研究機器センター
センター長 石飛 光章

工学部研究機器センター報告第43号をお届けいたします。本報告は、平成22年4月から平成23年3月までの間に工学研究機器センターの機器もしくは同センター内の機器室を使用したプロジェクトや研究に関して学内外で発表された論文等の要旨をお知らせするものです。

本年度も多くの皆様にご利用いただき、充実した内容の報告を発行することができましたことを、感謝申し上げます。

今年度も引き続き最新機器の導入を図る取り組みを進めた結果、平成23年3月末までに、「粉末X線回折データ検索システム ICDD」が新しく入りしたのであわせてお知らせいたします。

今後なお一層ご利用いただきますようお願いいたします。

以上

【物質生命化学科】

- 43-1 Codeposition of W Oxide with Zn-Ni Alloy Electrodeposited from Sulfate Bath
- 43-2 層状水酸化物を経由した酸化銅ナノシートの作製
- 43-3 光反応による酸化銅薄膜の作製
- 43-4 種々の金属をドーブさせた層状亜鉛水酸化物の作製
- 43-5 構造を制御した銀酸化物の作製と光特性の評価
- 43-6 グラフェン酸化物ナノシートの光電気化学
- 43-7 層状 ZnO 化合物の光電気化学特性
- 43-8 鉄系酸化物材料の光触媒および光電気化学特性
- 43-9 層状構造を有する銀酸化物の作製およびその特性の評価
- 43-10 グラフェン/ニッケル複合めっきの作製とその特性解析
- 43-11 酸化グラフェンナノシートの光電気化学
- 43-12 Preparation and Photoluminescence Properties of Inorganic-Organic Hybrid
Nanosheets by surface modifying method
- 43-13 Photoelectrochemistry of Graphene Oxide Nanosheet
- 43-14 誘電体酸化物ナノシートの作製と特性評価
- 43-15 Chromatographic separation of DNA from protein solution by cellulose beads
grafted with cationic polymer chains through ATRP

- 43-16 Novel endotoxin assay by adsorption method with polycationimmobilized cellulose beads and limulus amoebocyte Lysate
- 43-17 Selective removal of endotoxin from a DNA solutionby cross-linked cyclodextrin beads

【沿岸域環境科学教育研究センター】

- 43-18 改良型 POM による干潟域を含む三次元流動モデルの検討
- 43-19 PS 灰造粒物による閉鎖性海域における底質環境改善技術の開発
- 43-20 有明海における改良型人工巣穴を用いた底質改善技術の現地実証試験
- 43-21 熊本港における「なぎさ線の回復」現地実証試験に関する研究
- 43-22 有明海における塩生植物の生息環境特性に関する研究
- 43-23 順応的管理の視点からの閉鎖性水域における環境改善の技術体系
～有明海を例に～
- 43-24 熊本沿岸海域における秋季の *Skeletonema costatum* 増殖環境特性と HSI モデル
の適用
- 43-25 離散ウェーブレット変換を用いた有明海湾奥部の貧酸素水塊の変動特性と気象要素

【理学部 理学科】

- 43-26 Y および Pb で置換した Bi-2212 単結晶の化学的・構造的不均一性と輸送特性

Codeposition of W Oxide with Zn-Ni Alloy Electrodeposited from Sulfate Bath

大学院自然科学研究科 後期課程 佐藤徹哉

株式会社ワールドメタル 神田勝美

九州産業大学 工学部 小林繁夫

大学院自然科学研究科 教授 松本泰道

1. Introduction

Zn coating by electrodeposition from an aqueous solution has good corrosion resistance, uniform film thickness, and enable to plate at low temperature. Therefore, Zn coating has been utilized in the production of steel sheets. In order to improve the corrosion resistance by Zn coating, Zn alloys electrodeposited with Al, Ni, Co and Mo have been researched and developed¹⁾.

Especially, the electrodeposited Zn-Ni alloy is used as automotive body panels to bring the excellent corrosion resistance.

On the other hand, W can not electrodeposit as a metal from a sole aqueous solution, but codeposit as a alloy with iron-group metals (Fe, Ni, Co). Codeposition of W improves corrosion resistance because of formation of passive films on the surface and change from crystal to amorphous films. In addition, tungstate has been researched as a chemical conversion coating material for an alternative chromate coating²⁾.

For the purpose of improving the corrosion resistance of Zn-Ni alloy electrodeposition, we tried codeposition of W with Zn-Ni alloy electrodeposited from sulfate bath. In this paper, we will report about the behavior of Zn-Ni-W electrodeposition and the analysis results of the deposit.

2. Experimental

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.43 mol/L), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mol/L), and $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol/L) were used as the reagent for the preparation of an aqueous electrolytic solution. $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.11 mol/L) was used as the complexing agent. The pH of the electrolyte solution was adjusted to 4.00 with NaOH or H_2SO_4 . Low carbon steel sheets with an exposed surface area of 1cm^2 were used as the cathode. Ti mesh deposited with Pt was used as the anode. The electrodeposition was performed at 40°C with quiescent bath under galvanostatic conditions (current density : $0.1\text{--}100\text{ A/dm}^2$, amount of charge : 600 C/dm^2). The content of the deposit was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP). Mapping analysis of cross section of the deposit was performed using electron probe micro analyzer (EPMA). The surface of the deposit was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

層状水酸化物を経由した酸化銅ナノシートの作製

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 田中陽子

九州大学 大学院工学研究院 准教授 伊田進太郎

大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 緒言

層状水酸化物は、水酸化物ホスト層とアニオンによるゲスト層が交互に重なっており、一部の層状水酸化物はインターカレーション反応によりナノシートへ剥離出来る。CuO は 1.2eV のバンドギャップを持った p 型半導体として知られており、太陽電池や電極センサー、触媒などに利用されている。現在、TiO₂をはじめとした n 型半導体ナノシートについての報告は多いが、p 型半導体ナノシートの報告は少ない。水酸化物ナノシートを出発物質として酸化物系のナノシートが合成できれば、p 型ナノシートを開発する上での革新的な方法となる可能性がある。また、p 型のナノシートが合成できれば n 型ナノシートとの接合により、薄型可視光応答性の太陽電池、光触媒の開発への応用も期待できる。

2. 実験操作

Cu(NO₃)₂、ドデシル硫酸ナトリウム、C₆H₁₂N₄ を混ぜ、30 度で 1 日攪拌を行った。遠心分離を行い、層状物質を得た。この生成物をオレイン酸ナトリウム溶液に入れ、3 日間 30 度の水浴で攪拌し遠心分離後、1-ブタノールを加えた。80 度で 1 週間攪拌することにより、CuO ナノシート溶液を得た。また、ナノシートの光電流の測定を行い、評価は、XRD、XAFS、IR、AFM、SEM、KFM、TG-DTA、UV-Vis で測定を行った。

3. 結果と考察

層状物の XRD パターンでは(00l)面の回折ピークが観察され、面間隔は 2.7nm であった。オレイン酸イオンをインターカレートすると、さらに面間隔が広がり 3.7nm となった。また、FT-IR より層間には DS⁻が含まれていることが示された。TG-DTA、元素分析の結果より、組成は[Cu(OH)_{1.47}](DS)_{0.54}・0.1H₂O と決定された。青白色の Cu 層状物をブタノール中で攪拌することにより、溶液は茶色に変化し、厚さ 1.7nm、幅 0.5~1.0 μm のナノシートへと剥離された。ナノシートのバンドギャップは、UV-vis の測定から 2.85eV と示された。これは CuO 本来のバンドギャップより大きく、量子サイズ効果が起こっていると考えられる。ナノシートの光電流の測定では、UV 光照射下において最大 3 μA の光酸化電流が得られた。

光反応による酸化銅薄膜の作製

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 村上和繁

// 講師・JST, CREST 鯉沼陸央

// 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 緒言

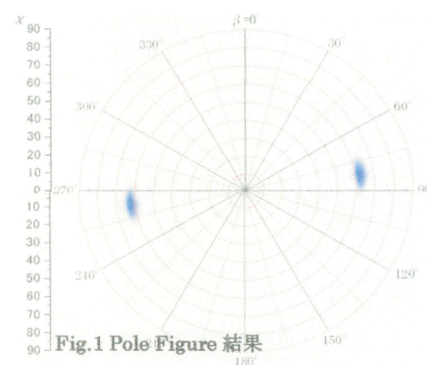
現在、高機能な半導体エレクトロニクス素子には高度に配向性が制御された単結晶薄膜が多く用いられている。基板上に結晶軸のそろった層を形成させるエピタキシャル成長法は、様々な機能性をもった単結晶薄膜を作製することができる。また CuO などの単斜晶の結晶構造を有する物質は、ミラー指数(hkl)において $k \neq 0$ のときに、原子配列にキラリティーが存在することが知られている。本研究では、安価で簡易なシステムで無機薄膜を合成することができる光電析法によって、キラリティーを持つ酸化銅エピタキシャル膜を成長させることを目的とする。キラルな性質をもつ酸化銅の作製が可能なら、均一系触媒作用や酵素としての働き、またはキラル分子の電気化学的センサーとして実用化されることが期待される。

2. 実験

酒石酸と硫酸銅を 0.2M ずつはかりとりイオン交換水 100mL 中で混合・pH 調整を行った。石英セルの中に $\text{TiO}_2(100)$ 、またはチタン酸ナノシートを吸着させた基板を入れ、基板の表面に光があたるように水銀ランプを照射させ酸化銅薄膜を成長させた。

3. 結果と考察

X-ray Pole figure の測定から χ の角度が約 65° 辺りに 2 点の強いピークが見られた。今回の(111)面と(002)面との面角度が 65.9° である。これは $\text{TiO}_2(100)$ の $[010]$ 方向と $\text{CuO}(002)$ の $[100]$ 方向のミスフィットの割合が 1.9% と非常に小さく結晶内の酸素原子の配列状況も非常に似ているため、 $\text{TiO}_2(100)$ 上には $\text{CuO}(002)$ 面が選択的に析出したものと考えられる。



種々の金属をドーピングさせた層状亜鉛水酸化物の作製

大学院自然科学研究科	前期課程	重田彩子
〃	前期課程	松田祐貴
〃	後期課程	アルツァンジョル・オズゲ
九州大学 大学院工学研究院	准教授	伊田進太郎
大学院自然科学研究科	教授	松本泰道

1. 緒言

層状水酸化物 (LHs) は、水酸化物のホスト層とゲスト層が交互に積層した構造をしている。ホスト層は一部の OH 基の欠損により正の電荷をもち、層状水酸化物を剥離することによって得られるナノシートは、正電荷を持つ極薄の二次元結晶となる。ゲスト層はアニオンと水分子で構成され、層状化合物の電荷を保っている。アニオンはイオン交換することが出来る。また、現在普及している ITO (インジウム・スズ酸化物) 透明電極は、レア金属のインジウム(In)を用いており高価なため、代替材料の研究が進められている。そこで、層状亜鉛水酸化物 (Zn LHs) に他の金属をドーピングさせることにより、ITO の代替材料となる可能性が期待される。よって本研究では、種々の金属を様々なモル比でドーピングさせた層状亜鉛水酸化物の作製を行った。

2. 実験

硝酸亜鉛、ドデシル硫酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミン、種々の金属硝酸塩 (チタン: チタン酸アンモニウム錯体) を用いた溶液反応により、金属(M)をドーピングさせた層状亜鉛水酸化物(Zn/M LHs、M=Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Li、Al)の合成を行った。特性評価は、XRD、FT-IR、SEM、ICP、TG/DTA、元素分析で行った。

3. 結果と考察

合成した Zn/M LHs の XRD 測定を行ったところ、低角度側に(001)面、(002)面と等間隔にピークが現れたため、合成物は層状構造を有していることがわかった。Zn/Ti LHs に関しては、Ti の濃度が上昇するにつれて低角度側のピークが見られなくなり、層状構造が構築できなくなることがわかった。また、FT-IR の結果から、全ての合成物において -OSO_3^- のピークが見られたため、層間にドデシル硫酸イオンが含まれていることが分かった。そして、800℃に焼成した合成物の XRD 測定の結果から不純物のピークが現れなかった Zn/Li LHs と Zn/Co LHs に関してはドーピングが行われたのではないかと考えられる。

構造を制御した銀酸化物の作製と光特性の評価

大学院自然科学研究科 前期課程 元田龍一

// 講師 鯉沼陸央

// 教授 松本泰道

ナノレベルサイズの金属では、表面に局在化した自由電子の集団振動によって引き起こされる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により照射光とカップリングした光吸収によって多色性を示すことが知られている。LSPR 効果を示す物質はディスプレイや光センサーとしての応用が可能である。

本研究では、層状金属酸化物状に光還元析出させた銀粒子に単色光を照射し特定サイズの銀粒子をイオン化させ除くことによる発色の確認、および LSPR を示す大きさ、構造を有する銀酸化物の作製を目的とした。

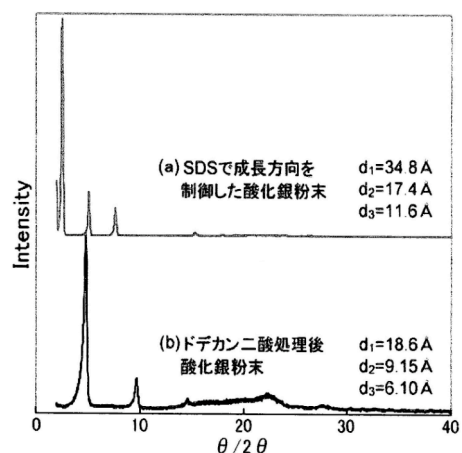


図1. 層状構造を有する酸化銀のXRDパターン

図 1(a)は界面活性剤である SDS を用いて成長方向を制御した酸化銀粉末の XRD パターンであり、図 1(b)は(a)をドデカン二酸($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$)溶液に加えて攪拌を行い得られた粉末の XRD パターンである。低角側の強いピークは層状構造を示しており、(a)と(b)のピークを比較すると層間分子の大きさから酸化銀の層間の SDS がドデカン二酸に置換されたと判断できる。この粉末をホルムアミドに加え層状酸化銀を剥離させ、TEM の測定を行ったところ、デバイリングは見られず、六方晶系 Ag_2O に対応する回折点が明確に得られ、シート表面は〈0001〉配向を示したため得られた酸化銀シートがc軸配向性を持つ単結晶で構成されていることが分かった。

グラフェン酸化物ナノシートの光電気化学

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST	渡辺裕祐
工学部 物質生命化学科 4年・JST, CREST	立石光
〃	〃
〃	〃
大学院自然科学研究科 講師・JST, CREST	畠山一翔
九州大学 大学院工学研究院 准教授	鯉沼陸央
大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST	伊田進太郎
大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST	松本泰道

1. 目的

グラフェンナノシートは、量子ホール効果などの異常な物理特性を持っている。それ故、広い分野でデバイスとして応用するために多くの研究が行われている。グラフェン酸化物ナノシート(GO ナノシート)もまた、高い表面積、触媒活性、電極触媒活性を持っているのでナノ材料として期待される。さらに、酸素官能基群による親水性、マイナスチャージにより、ナノ複合材料を構築するのに適している。GO ナノシートは太陽電池の光電極材料、光触媒へ応用できる可能性を持っているかもしれない。しかしながら、基本となる光電気化学特性はまだ測定されていない。本研究では、GO ナノシートのバンドギャップ、フラットバンドポテンシャル、バンドエネルギー位置を検討した。

2. 方法

NaNO_3 、 H_2SO_4 、 KMnO_4 、 H_2O_2 を使い、Hummers'法でグラファイト粉末を酸化した。生成物を数回純水で洗浄、乾燥後、純水に 1.2 mg/mL の濃度で加え 2 時間超音波を照射した。遠心分離後、上澄み液をナノシート溶液とした。光電気化学特性を測定するための電極は ITO ガラスにナノシート溶液を滴下したもの(DGO)と、電気泳動で ITO 上に付着させたもの(EGO)の二種類を使用した。電気泳動を電極間距離 1 cm、5 V で 10 分行うと、GO ナノシートがアノード側の ITO に付着した。光電気化学特性は三極セル、電解質溶液として 0.1 M K_2SO_4 溶液で測定した。光源は高圧水銀ランプを用いた。GO ナノシート膜の光伝導性は、ITO くし型電極にナノシート溶液を滴下し測定した。GO ナノシートの表面分析は XPS によって行った。

3. 結果および検討

光をオン/オフしながら CV 曲線を測定すると、全ての GO 電極でアノード、カソード光電流がはっきり観測され、アノード光電流の方が大きかった。DGO 電極の場合、初めに 0 V から 0.8 V まで掃引させてもアノード光電流はほぼ観測されなかったが、一度 0 V から -0.8 V まで掃引すると観測された。3 サイクル目となるとアノード、カソードの両側で光電流が観測された。電位を -0.8 V に 20 分固定した後、XPS で測定すると、 C=O 、 C-O-C が一部還元されていた。一方、EGO 電極では最初の掃引で大きな光電流が観測された。これは、電気泳動によって GO が部分的に還元され、ITO に GO が強く付着しているからだと考えられる。ITO 基板のアノード側の光電流は $10 \mu\text{A}$ 以下ととても小さく、全ての観測された光電流は GO に由来するもので、ITO 基板によるものではないと考えられる。

単色光を当て光電流測定を行うと、450 nm から 500 nm で観測された。この結果から、GO は n 型半導体なのでバンドギャップは約 2.6 eV で、 E_f と伝導体の差は 0.2 eV であると推測した。

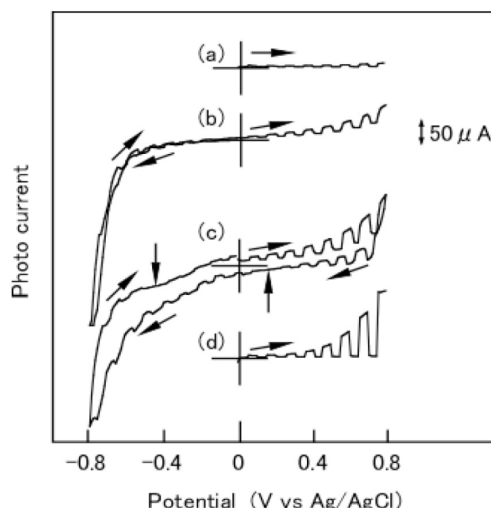


Fig.1 CV 曲線:(a)DGO (0 V→0.8 V, 一周目), (b)DGO (0 V→-0.8 V→0.8 V, 一周目), (c)DGO (三周目), (d)EGO (0 V→0.8 V, 一周目)

層状 ZnO 化合物の光電気化学特性

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST

松田祐貴

〃

後期課程・JST, CREST アルツァンショベル・オズゲ

〃

前期課程

重田彩子

九州大学 大学院工学研究院 准教授

伊田進太郎

大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST

松本泰道

1. 目的

層状化合物は、酸化物からなるホスト層とゲスト種が交互に積層した構造を持っている。層間となるゲスト層には様々なアニオン分子をインターカレートすることが可能である。ZnO は 3.37 eV の広いバンドギャップを有する半導体であり、色素増感太陽電池、発光材料への応用が研究されている。今回、層状構造を有する ZnO の合成法として電解合成法を用いた。電解合成法は”one step”で行うことができ、制御が容易であるという利点がある。

層状 ZnO 化合物のホスト層中に一価のアルカリ金属である K、Li をドーピングすることや、層間にフタロシアニンのような色素をインターカレートすることで光電流値や発光強度の増加がみられた。よって、本報告では電解合成法による層状 ZnO 化合物の作製とその光電気化学特性について報告する。

2. 方法

層状 ZnO 化合物は、電解合成法により合成した。三極セルを用い、0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、0.005 M $\text{NaCl}_2\text{H}_2\text{SO}_3$ (SDS)、0.0005 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液 (70°C) 中、ITO ガラス基板を作用極、Pt 板を対極、Ag/AgCl 電極を参照電極として、-1.1 V の定電位電解により ITO 基板の上に膜を得た。ホスト層へ K、Li をドーピングする場合、混合水溶液中に $\text{K}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{NO}_3)$ を Zn に対して 1/5, 1/10 のモル比で混合した。また、層間に Cu フタロシアニン (CuPc) をインターカレートする場合も同様に、CuPc を Zn に対して 1/500, 1/100 のモル比で混合した。得られた層状 ZnO 化合物は XRD, SEM, TEM, CV, 蛍光分光光度計により評価した。

3. 結果および検討

Fig. 1 は合成した層状 ZnO 化合物の XRD パターンである。XRD パターンを見ると、各サンプルとも層状構造と見なせる (00n) ブラッグ反射が見られた。また、XRD の結果から算出した層間隔は各サンプルとも 32 Å と一致した。Fig. 2 は Li をドーピングした層状 ZnO 化合物の 0.1 M K_2SO_4 溶液中での CV 測定結果である。水銀ランプを照射した状態では、最大 1.6 mA/cm² 以上の光電流が観察された。この値は、ドーピングしていない層状 ZnO 化合物の値よりも大きい値となった。

以上より、本研究では電解合成により作製した層状 ZnO 化合物において K、Li をドーピングさせることで光電流値の増加が示された。

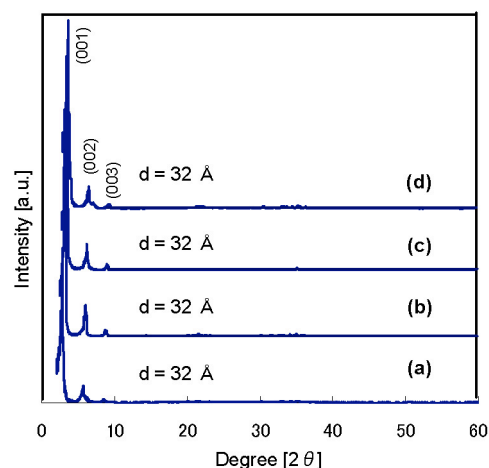


Fig. 1 XRD patterns of (a) layered K/ZnO, (b) layered K/ZnO-CuPc, (c) layered Li/ZnO and (d) layered Li/ZnO-CuPc.

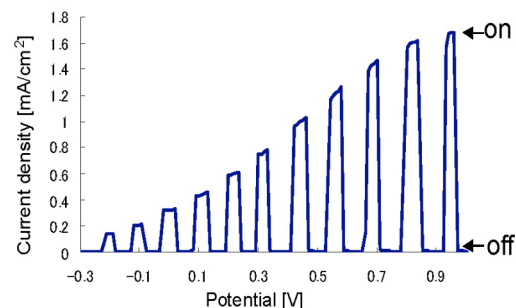


Fig. 2 Cyclic voltammogram of layered Li/ZnO.

鉄系酸化物材料の光触媒および光電気化学特性

大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST 松永拓也

九州大学 大学院工学研究院 准教授 伊田進太郎

大学院自然科学研究科 助教・JST, CREST 谷口貴章

〃 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 緒言

近年、CO₂の大量排出による地球温暖化問題の解決策として、従来の化石燃料を消費する発電方法から、風力や地熱、太陽光などの自然エネルギーを使用した発電方法にシフトしてきている。中でも太陽光エネルギーの利用は、太陽光発電や光触媒を用いた水の分解による水素の生成など盛んに研究されている。本研究では、鉄酸化物である CaFe₂O₄ を用いた光応答材料の開発、光活性評価を行った。鉄を使用した光触媒が実用化すれば、現在光触媒で使われている Ti や Ta などと比べて非常に豊富な資源であるので、安価に生産可能で今後の普及に繋がるというメリットがある。CaFe₂O₄ は可視光応答物質であり、太陽電池や光触媒への応用が期待できる。本研究では、CaFe₂O₄ を固相法と錯体重合法の 2 通りで行い、作製した生製品の構造や光活性の違いを調査した。

2. 実験操作

目的物質である鉄酸化物 CaFe₂O₄ は、固相法と錯体重合法の 2 通りで作製した。固相法では、出発物質として、CaCO₃ と Fe₂O₃ を化学量論比で秤量し、メノウ乳鉢で粉碎・混合し、1100℃で 5 時間焼成反応し目的物質を作製した。錯体重合法では、Ca(CH₃COO)₂・H₂O と Fe(NO₃)₃・9H₂O を化学量論比で秤量し、少量のポリエチレングリコールを含む溶液中で溶解させ、加熱させながら攪拌させた。さらに、450℃中で攪拌しながら水分を完全に蒸発させて、茶色の先駆体を得た。最後に、先駆体を加圧でペレット状にし、1100℃で 5 時間焼成反応を行った。上記の手法で作製した CaFe₂O₄ の構造、特性評価を行うために XRD、SEM、UV-vis、CV、光電流測定、光触媒活性測定を行い比較した。

3. 結果と考察

固相法と錯体重合法で作製した、試料の結晶構造を XRD で評価した結果、同一のピークが見られたことから、同じ構造の CaFe₂O₄ 結晶が生成されたことが分かった。次に、SEM や BET 値の結果を比較したところ、結晶の大きさに違いが見られた。錯体重合法で合成した方が、固相法で合成した粒子と比べて全体的に小さいことが観察された。光電流測定の結果からは、両者に大きな違いが見られた。CaFe₂O₄ 電極を用いて光電気化学特性を 0.1M 硫酸溶液中で測定した。図 1 は錯体重合法での光電流測定結果である。光を照射した状態では、最大で -2.5mA 以上の光電流が流れた。一方、固相法で同様の光電流測定を行ったが光電流があまり見られなかった。理由としては、錯体重合法で作製すると結晶性が高い物質が得られるために、結晶性の差が光電流の値に大きく影響したのではないかと考えられる。他にも、MgFe₂O₄ など組成を変えて作製した物質の光電気化学特性を調査した。

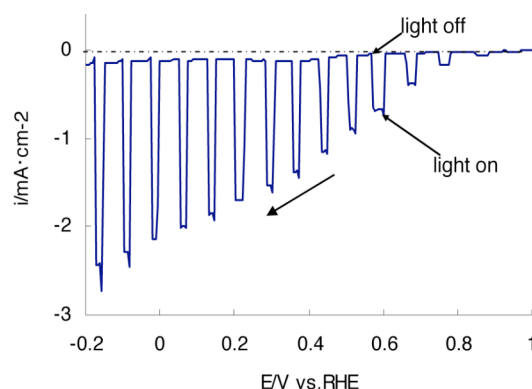


図 1 錯体重合法による CaFe₂O₄ の光電流測定結果

層状構造を有する銀酸化物の作製およびその特性の評価

大学院自然科学研究科 前期課程 元田龍一

〃 講師 鯉沼陸央

〃 教授 松本泰道

1. 緒言

銀のナノシートは導電性デバイスとしての利用や、局在表面プラズモン共鳴による多色性物質、バイオセンサーなどへの応用が可能である。しかし、現在のところ粒子サイズの小さいナノプレートや厚さが20～30nmのシートは報告されていても、厚さが原子相レベルでのナノシートは発見されていない。もし原子相レベルの厚さの銀ナノシートを得ることができれば金属ナノシートの研究の発展に大いに寄与するであろう。

酸化銀ナノシートの還元により一層の銀ナノシートを得ることを最終目標としており、その足がかりになるものとして、溶液系で厚さが1nm程度の酸化銀ナノシートの作製およびその特性評価を行った。

2. 実験操作

硝酸銀溶液に、両親媒性物質(ドデシル硫酸ナトリウム、カルボン酸など)を溶かしておき、溶液のpHをヘキサメチレンテトラミン、水酸化カリウム溶液を用いて上げることで、 $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ の自発的反応が起こり、溶液中に含まれた両親媒性物質により成長方向が制御され得られる酸化銀は層状構造をとる。層状酸化銀は有機溶媒を用いて剥離し、XRD、SEM、TEMなどを用いて特性評価を行った。

3. 結果、考察

硝酸銀、ドデシル硫酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミンを溶かした溶液を90℃の水浴中で3時間攪拌し、得られた酸化銀粉末のXRD測定を行ったところ低角側に得られた強いピークから層間が20.44Åであった。層状酸化銀をホスト相、SDS、HMTをゲスト層とする層状構造体が形成されたとみなすことができる。得られた層状酸化銀はホルムアミドで剥離しTEM測定を行った。図1に示すのは得られた層状酸化銀のTEM測定結果である。

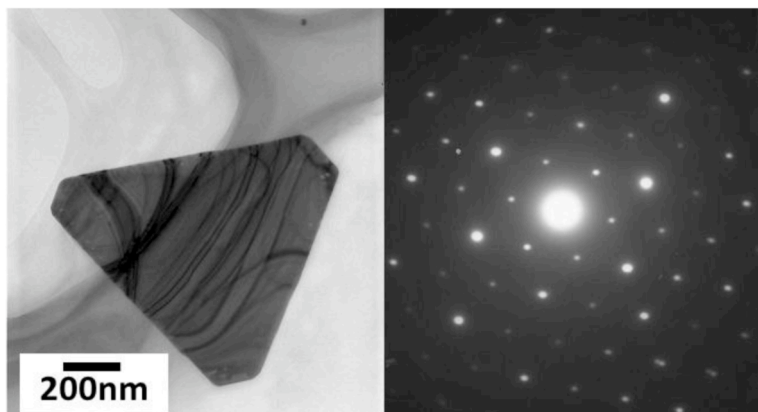


図1、酸化銀ナノシートのTEM測定像(左、観測像 右、回折格子像)

回折格子像より六方晶の Ag_2O の $\langle 1100 \rangle$ 、 $\langle 1120 \rangle$ に対応する回折点が明確に得られ、このシートは単結晶で構成されていることが分かった。また、シート表面は $\langle 0001 \rangle$ 配向を示していたことからc軸配向性を持つことが分かった。

グラフェン/ニッケル複合めっきの作製とその特性解析

大学院自然科学研究科 前期課程 片平健太

〃 後期課程 佐藤徹哉

〃 教授 松本泰道

1. 緒言

グラフェンは優れた電氣的、機械的、化学的特性を有しており、最も注目されているナノ材料の一つである。現在、様々な分野でその作製と特性解析が行われており、トランジスタ、透明電極、液晶デバイス、ウルトラキャパシタなど多彩な活用が期待されている。表面処理の分野においてもこのグラフェンを複合めっきとしてめっき皮膜に導入することで、導電性やめっき皮膜の硬度向上など新規な機能性発現が期待できる。そこで本研究では、グラフェンをニッケル皮膜に導入することで、グラフェン/ニッケル複合めっきを試み、その特性解析を行った。

2. 実験

酸化グラフェンはHummer's法により作製した。まず、グラファイト粉末(99.999%) 0.25 g と NaNO_3 0.25 g を H_2SO_4 11.5 mL に加え氷浴中で 30 min 攪拌を行った。これに KMnO_4 3 g を加え、 35°C で 1 h 攪拌した。純水 23 mL を添加し、 95°C で 1 h 攪拌し、さらに純水 100 mL、 H_2O_2 3 mL を加えた。遠心分離で分離した粉末を塩酸および純水で洗浄し、 70°C で 1 day 乾燥させた。次に、酸化処理したグラファイト粉末を純水に添加し、2 h 超音波処理した後、10000 rpm で 90 min 遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物を分離することで、剥離した酸化グラフェン溶液を得た。これに Ni Watt 浴組成(NiSO_4 300 g/L、 NiCl_2 60 g/L、 H_3BO_3 30 g/L)になるよう金属塩を添加し、グラフェン/ニッケル複合めっき浴を調製した。陰極に銅版(被めっき部 1 cm $\times$ 1 cm)、陽極に Ni 板を用いて浴温 50°C 、電流密度 5 A/dm 2 、電解時間 20 min の定電流電解法で電解を行った。

3. 結果と考察

得られた酸化グラフェン溶液は沈殿することなく安定して分散しており、AFM より単層剥離したグラフェンの状態を確認した。図 1 にグラファイト粉末および得られた電析膜のラマンスペクトルの結果を示す。(a)はグラファイト粉末のラマンスペクトルの結果であり、 1590 cm^{-1} 付近と 1360 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが観測された。 1590 cm^{-1} 付近のピークは G バンドと呼ばれ、グラファイトに関係するピークである。また、 1360 cm^{-1} 付近のピークは D バンドと呼ばれ、主にグラフェンの結晶の欠陥に起因するものである。この二つのピークはグラファイトおよびグラフェンに特有のピークである。(b)のグラフェン/ニッケル複合めっき浴から得られた電析膜では、ブロードな G および D バンドが観察されたが、酸化グラフェンを含まない Ni Watt 浴からの電析膜(c)では確認されなかった。次に、表面の C のケミカルシフトを調査するため、電析膜を XPS で評価した。図 2 に XPS C1s スペクトルを示す。グラフェン/ニッケル複合めっき浴から得られた電析膜の(a)では、C-C 由来の 285 eV よりも高エネルギー側の 289 eV 近傍において、C-O 結合由来のピークが微弱ながら検出された。これらの結果から、Ni 電析膜内へ酸化グラフェンが複合化されたことが示唆される。なお発表では、複合化した電析膜の特性評価の結果も併せて報告する。

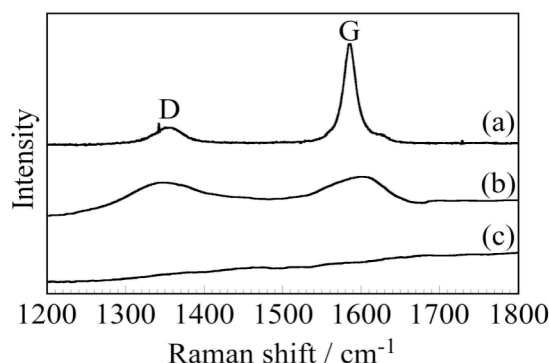


Fig. 1. Raman spectra of graphite and Ni deposits. (a)Pure graphite powder (b)Oxide grapheme / Ni composite deposit (c) Pure Ni deposit

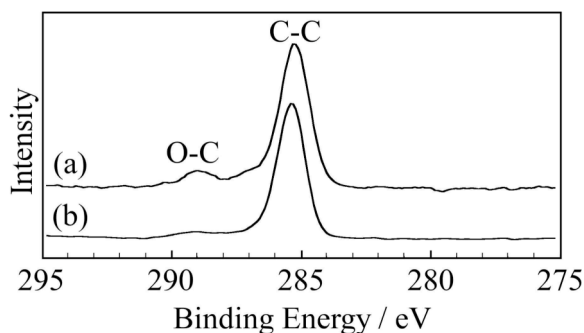


Fig. 2. C1s XPS spectra of Ni deposits. (a) Oxide grapheme / Ni composite deposit (b) Pure Ni deposit

酸化グラフェンナノシートの光電気化学

工学部 物質生命化学科 4年・JST, CREST	立石光
大学院自然科学研究科 前期課程・JST, CREST	渡辺裕祐
工学部 物質生命化学科 4年・JST, CREST	畠山一翔
大学院自然科学研究科 助教・JST, CREST	谷口貴章
〃 講師・JST, CREST	鯉沼陸央
九州大学 大学院工学研究院 准教授	伊田進太郎
大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST	松本泰道

1. 緒言

グラフェンナノシートは、量子ホール効果などの異常な物理特性を持つ。たとえば、電氣的、熱的に高い伝導性を有し、また、高い透明性を有している。そのため、ウルトラコンデンサや、太陽電池及び、透明電極などのデバイスとしての応用が期待され、多くの研究がおこなわれている。また、その酸化物である酸化グラフェンナノシートは、多くの酸素官能基を有しているので、マイナスチャージで多くの電子キャリアを持つため、光電極デバイスへの応用が期待されるが、その基本となる光電気化学特性はまだ測定されていない。そこで、本研究では、酸化グラフェンナノシートの光電気化学測定を行い、バンド構造について検討した。

2. 実験

Hummers'法により酸化グラフェンを作成した。その後、純水に 1.2 mg/mL の濃度で加えて超音波を照射、超遠心分離後、上澄み液を回収し酸化グラフェンナノシート溶液とした。そして、ITO ガラス上にナノシート溶液を滴下した電極(DGO)と、電気泳動法により ITO ガラス上に付着させた電極(EGO)を、三電極方式で、光のオン/オフを行いながら CV 曲線を測定した。光源は、高圧水銀ランプを用いた。また、アクションスペクトルも測定した。酸化グラフェンナノシートの表面分析は XPS によって行った。

3. 結果と考察

酸化グラフェンの光電気化学特性を測定したところ、DGO、EGO 電極ともにアノード、カソード光電流が観測された。DGO 電極の場合、始めに 0 V ~ +0.8 V 側に掃引するとほとんどアノード光電流は観測されない(a)、しかし、0 V ~ -0.8 V 側に掃引するとはっきりとしたアノード光電流が観測された(b)。一方、EGO 電極の場合は、始めに 0 V ~ +0.8 V に掃引してもはっきりとしたアノード光電流が観測された(c)。ITO 基板のアノード光電流は $10 \mu\text{A}$ 以下ととても小さいので、観測された全てのアノード光電流は GO に由来するものではないかと考えられる。また、DGO と EGO 電極の XPS 測定を行ったところ EGO 電極は還元が進行していることが分かり、CV 測定後は DGO 電極も還元が進行していることが分かった。このことから、還元が進行することにより導電性が上がり、半導体的性質をもつようになったと考えた。また、アクションスペクトルを測定したところ、酸化グラフェンナノシートは 450 nm ~ 500 nm 付近から光電流が観測された。これらの結果から、酸化グラフェンナノシートは n 型半導体でバンドギャップは約 2.6 eV であると推測した。

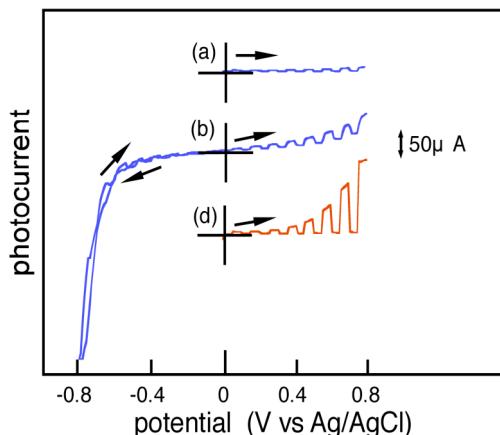


Fig. 1 CV 曲線: (a) DGO (0 V → +0.8 V), (b) DGO (0 V → -0.8 V → +0.8 V), (c) EGO (0 V → +0.8 V)

Preparation and Photoluminescence Properties of Inorganic-Organic Hybrid Nanosheets by surface modifying method

大学院自然科学研究科 後期課程・JST, CREST 船津麻美
〃 准教授・JST, CREST 坂田眞砂代
〃 教授・JST, CREST 松本泰道

INTRODUCTION

Nanosheets is a very interesting material because it is said that it was almost composed only of the surface. So, their thickness is in the molecular range. Thus, It might show the singular phenomenon very much, and an interesting report is done in various areas though nanosheets is very sensitive. Therefore, it can be expected to show a very interesting character nanosheets if quite different materials can be united.

In the present study, it reports that the material of an inorganic/organic hybrid type was able to be made by an easily surface modifying method and an interesting characteristic was able to be confirmed from the viewpoint of photoluminescence.

EXPERIMENTAL

Starting materials $\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -nanosheets were prepared as described Ida et al¹⁾. We approached modified nanosheets through two methods. One was “Protein-modifying method” and the other, “Functional group-modifying method”. Both of them could be easily-administered very much. Photoluminescence of these modified nanosheets was determined by using a Spectrofluorophotometer FP-6500 (JASCO, Japan) with a 150-W Xe Lamp at room temperature. Another characterization was analyzed by XRD, XPS, SEM, AFM, and ICP measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

1: Protein-modifying method

This method could be easily-administered and could modified nanosheets a wide variety of protein. The condition of product materials was turned into by type of protein and pH value of solution. In addition, these protein-modified nanosheets was indicative of interesting reaction by interaction between DNA and excitation spectra shifted.

2: Functional group-modifying method

This method could build multiple functional groups into nanosheets, not intercalation but covalent attachment. We found that photoluminescence intensity of nanosheets were affected by means of introduced into multiple functional groups and density.

REFERENCE

- 1) S. Ida, et al., “J. Am. Chem. Soc.” 2008, 130, 7052-7059.

Photoelectrochemistry of Graphene Oxide Nanosheet

工学部 物質生命化学科	4 年・JST, CREST	立石光
大学院自然科学研究科	前期課程・JST, CREST	渡辺裕祐
工学部 物質生命化学科	4 年・JST, CREST	畠山一翔
大学院自然科学研究科	助教・JST, CREST	谷口貴章
〃	講師・JST, CREST	鯉沼陸央
〃	教授・JST, CREST	松本泰道

Abstract

We report the photoelectrochemical properties of graphene oxide (GO) and reduced GO nanosheets. The photoelectrochemical measurements show GO probably has a nature of n-type semiconductor by conducting electrochemical reduction. The bandgap energy was estimated to be about 2.6 eV by means of action spectral and UV-vis measurement.

Introduction

Graphene has high electrical and thermal conductivity. These outstanding properties have strongly attracted their potential applications for ultracapacitors, solar cells, and liquid crystals etc. Graphene oxide (GO), oxidized graphene, is also attractive functional material, due to the high catalytic and electrocatalytic activities as well as high specific surface area. It may have a possibility to be used as a photoelectrode material in solar cells and/or photocatalysts. Nevertheless, their fundamental photoelectrochemical properties have not been reported yet. In this study, for the first time, we have challenged to reveal photoelectrochemical properties involving bandgap, flatband potential, and the band energy positions of GO and electrochemically reduced one.

Experimental

Graphene oxide (GO) was obtained by the modified Hummers method¹. 60 mg of GO was added to 50 mL of distilled water. The mixture was sonicated followed by ultracentrifuging for removing aggregated GO nanosheet. The electrode to measure the photoelectrochemical properties of GO nanosheet was prepared by dropping the solution on ITO glass substrate (DGO) and electrophoretic deposition technique (EGO), and then followed by drying in vacuum. In the case of EGO, the bias voltage was 5 V under the electrode distance of 1 cm in the solution 3 cycles as for 10 minutes, and the deposition occurred at the anode ITO. The photoelectrochemical properties were measured using three electrode systems consisting of working (GO/ITO), counter (Pt), and reference (Ag/AgCl) electrodes. 0.1 M K₂SO₄ solution was used as electrolyte in a quartz cell. A high pressure 500 W Hg lamp was used as the light source. The action spectral measurement and surface analysis of the GO nanosheet was made by monochromater and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively.

Results and Discussion

Figure 1A shows cyclic voltammogram (CV) of GO and reduced GO nanosheet electrodes under chopped light illumination. The anodic photocurrent was generally larger than cathodic one. An anodic photocurrent was observed hardly in initial cycle from 0 to 0.8 V for DGO (a), while large anodic photocurrent was obtained during potential sweep from -0.8 V to 0.8 V after the initial sweep (b). The anodic photocurrent was observed more clearly in 2nd and 3rd cycles (c). EGO gives larger photocurrent even under initial sweep than DGO (d), likely due to the partial reduction of GO in electrophoretic deposition process. The reaction is redox reaction depended on functional groups existing GO surface. It is revealed by XPS measurements. The results show oxidation degree of GO observed photocurrent (samples are (b), (c) and (d)) is lower than that GO of photocurrent hardly observed (sample is (a)). These anodic photocurrents are based on the GO nanosheet, as ITO substrate shows no remarkable anodic photocurrent under the given experiment condition. Figure 1B shows action spectrum measured at 0.8 V. The onset is about 450~500 nm, indicating that the bandgap energy correspond to ca. 2.6 eV. The same value was also observed in the UV-vis absorption spectrum as shown in Figure 1C. From above the photoelectrochemical results, we concluded GO probably has a nature of n-type semiconductor by conducting electrochemical reduction and the bandgap energy is about 2.6 eV.

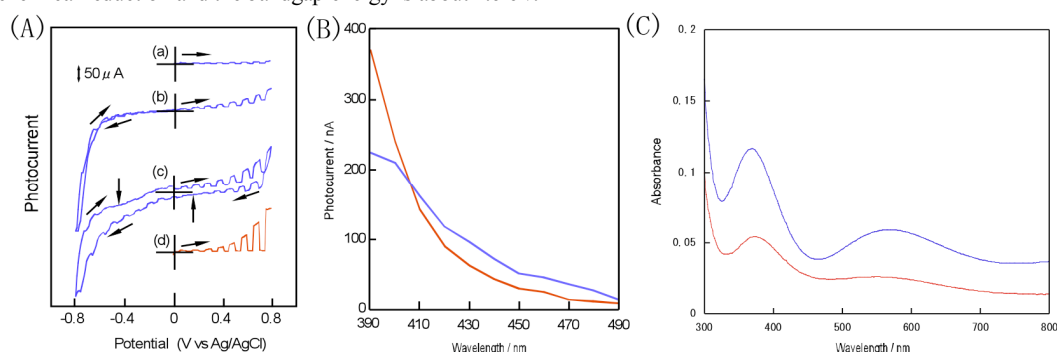


Figure 1 (A) CV curves are (a) initial cycle of DGO, (b) cycle after sweep from 0 to -0.8 V for DGO, (c) 3rd cycle of DGO, (d) initial cycle of EGO. (B) Action spectrum is DGO (blue) and EGO (red) at 0.8 V. (C) UV-vis absorption spectrum is DGO (blue) and EGO (red).

誘電体酸化物ナノシートの作製と特性評価

大学院自然科学研究科 講師・JST, CREST 鯉沼陸央

工学部 物質生命化学科 4年 合六晴佳

〃

岡澤祐輝

大学院自然科学研究科 教授・JST, CREST 松本泰道

1. 目的

ペロブスカイト構造を有するチタン酸バリウム(BaTiO_3)やチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は強誘電性に基づく大きな誘電率や圧電定数を示すのみでなく、微量のドナー元素の導入によって、半導体的性質も示す。このような性質を利用して、高容量セラミックスコンデンサなどのエレクトロニクス分野で幅広く応用されているが、更なる性能や効率の向上のためには、小型化が重要になってくる。我々は既に様々な酸化物および水酸化物のナノシートを簡便で単純な装置のみを利用するソフト溶液プロセスによって作製してきた。ナノシートは、非常に高い2次元異方性を有するため、誘電体膜を極限まで薄くすることが可能であり、さらにそのナノシート自身が単結晶で存在するため、誘電効率も非常に高いものと期待される。そこで本研究では、高誘電率を有する BaTiO_3 および SrTiO_3 のナノシートを溶液反応によって作製した。

2. 方法

BaTiO_3 および SrTiO_3 ナノシートは、層間にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) あるいはフェニルホスホン酸を有する層状酸化物を作製した後、界面活性剤によって剥離して作製した。層間にドデシル硫酸ナトリウムを有する層状酸化物は、塩化バリウムとシュウ酸チタニルアンモニウムの混合溶液に SDS を加え、塩基性にした後、室温で攪拌し作製した。一方、フェニルホスホン酸を有する層状酸化物は、チタン酸バリウム粉体にフェニルホスホン酸を加え 150℃で水熱処理を行って作製した。作製した層状酸化物およびナノシートは、LCR メータを用いて誘電測定を行った。

3. 結果および検討

図1は、層間に SDS を有する BaTiO_3 の XRD パターンを示している。低角側に等間隔の回折ピークが観察されたことから、この物質は層状構造を有していることが分かった。その層間隔は、3.5 nm であり、これは層間に SDS 分子が2分子で存在していることを示唆している。

一方、フェニルホスホン酸で作製した BaTiO_3 の層間隔は 1.6 nm であった。これらの層状酸化物を、SDS およびホルムアミドのような界面活性剤を用いて処理したところ、チンダル現象を示すコロイド溶液が生成した。そのコロイド溶液をマイカ上に滴下し、AFM 測定を行ったところ、図2に示すような層の厚さが 2 nm 程度のナノシートを観察することができた。

現在、作製したナノシートの誘電特性を調査中である。

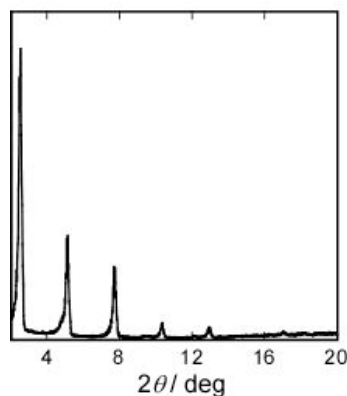


Fig.1 SDS を含む BaTiO_3 の XRD パターン

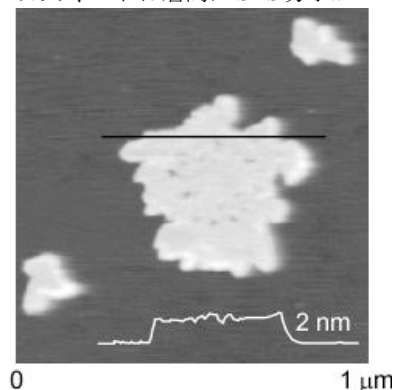


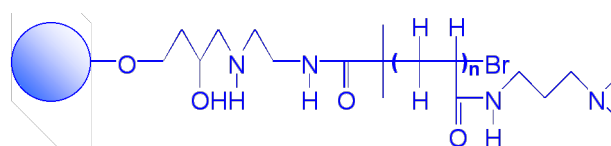
Fig.2 BaTiO_3 ナノシートの AFM 像

Chromatographic separation of DNA from protein solution by cellulose beads grafted with cationic polymer chains through ATRP

(ATRP 法によりカチオン性ポリマーをグラフト化させたセルロースビーズの調製とタンパク質水溶液からのDNAのクロマト分離への応用)

大学院自然科学研究科	後期課程	M. Ashaduzzaman
〃	前期課程	立中 佑希
〃	前期課程	石倉 圭
〃	准教授	坂田 眞砂代
〃	教授	國武 雅司

As a novel DNA adsorbent, micro-porous cellulose beads grafted with poly(dimethylaminopropylacrylamide) (polyDAPA) have been prepared by surface initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). In this paper, we report the synthesis of the DNA adsorbent by SI-ATRP, and then provide a method for the chromatographic separation of DNA from a protein solution using the beads-packed columns.



PolyDAPA-grafted cellulose beads

To synthesize the DNA adsorbent, at first, ethylenediamine was grafted onto chloromethyloxirane-activated cellulose beads. Then 2-bromo-2methylpropionyl bromide (BMPB) was introduced into the aminated beads as initiating sites for SI-ATRP.¹⁾ Cu(I)Br/phenanthroline catalyst-ligand system was used for DAPA polymerization in H₂O at 100°C. The content of initiating sites and the degree of polymerization (amino-exchange capacity; AEC) were adjusted by changing BMPB content of beads and polymerization time, respectively. The resulting various cationic beads, which had diameters of 44 - 105 μm and matrix's pore-sizes of 1×10³-2×10³ as molecular mass exclusions (M_{lim}), were used as adsorbents. We tried to separate DNA and bovine serum albumin (BSA) using cationic polymer beads packed column by chromatographic separation. DNA concentration in a sample solution was determined by fluorometric analysis using a Spectrofluorophotometer FP-6500 (JASCO, Japan) with a fluorescent dye 4',6-diamidino-2-phenylindole dihydrochloride hydrate. Protein concentration was measured using the bicinchoninic acid protein assay at 562 nm.

Chromatographic separation of BSA and DNA (salmon sperm, Mw: 3×10⁵) was investigated using various polyDAPA-grafted cellulose beads packed columns (polyDAPA-cell) (Table1). It was proved that each bead selectively adsorbed DNA from the BSA/DNA solution. The polyDAPA-cell-3, which has the largest content of initiating sites (BMPB: 0.36 m-mol/g) and the largest DAPA-polymerization degree (AEC: 14.9 m-mol/g) showed the highest DNA-selectivity at pH 7.0 and ionic strength (μ) 0.2: DNA recovery was <0.1 % (<10 ng/mL) and BSA recovery was 94%. When each DNA-saturated column was then treated with the salt gradient concentration, the purified DNA was eluted successfully (DNA recovery: 13-36%). The polyDAPA-cell-1, which has the smallest content of initiating sites (BMPB: 0.21 m-mol/g) and the smallest DAPA-polymerization degree (AEC: 0.7 m-mol/g) showed the highest DNA-recovery under a salt gradient condition (0.2-2.0 M). The results indicate that polyDAPA-grafted cellulose beads allows specific separation of DNA from proteins. We assume that the remaining DNA, which was not eluted, was strongly adsorbed onto the their polyDAPA chain by hydrophobic binding and multipoint attachments.

Table 1. Chromatographic separation of BSA and DNA

Cationic beads	Content of BMPB (m-mol/g)	AEC (m-mol/g)	BSA elution buffer Ionic strength μ=0.2		DNA elution buffer 0.2-2.0M NaCl aq.	
			Recovery of DNA %	Recovery of BSA %	Recovery of DNA %	Recovery of BSA %
polyDAPA-cell-1	0.21	0.7	<0.1	90	36	7
polyDAPA-cell-2	0.26	1.9	2	71	15	20
polyDAPA-cell-3	0.36	14.9	<0.1	94	13	1.6

A 60 mL of BSA solution supplemented with DNA (BSA:1 mg /mL, DNA: 10 μg/mL, pH 7.0, μ = 0.2) was passed through a 3.2 mL-column at 0.2 mL/min. The DNA-saturated column was washed with 60 mL buffer (pH 7.0, μ = 0.2), and then treated with 60 mL of 0.2-2.0 M-NaCl solution (gradient condition).

1)G. Morandi, L. Heath, and W. Thielemans,, *Langmuir*. **25**, 8280 (2009).

(Abstract of 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption, p. 397, 2010. 5)

Novel endotoxin assay by adsorption method with polycation-immobilized cellulose beads and limulus amoebocyte Lysate

(ポリカチオン修飾セルファインとリムルス試薬を用いた吸着法によるエンドトキシン定量)

大学院自然科学研究科

准教授 坂田 眞砂代

〃

前期課程 緒方 達也

チッソ株式会社ファインケミカル部

主幹 戸所 正美

大学院自然科学研究科

教授 國武 雅司

We developed a new endotoxin (lipopolysaccharide; LPS) assay using poly(ϵ -lysine)-immobilized cellulose beads (PL-Cellufine)¹⁾ and Limulus amoebocyte lysate (LAL) reagent. In this study, we describe the optimal conditions of LPS adsorption on the beads and the LAL reaction of the LPS adsorbed on the beads. We also compare this adsorption method with a standard solution method for LPS assay.

First, LPS (*Escherichia coli* UKT-B, Wako) was selectively adsorbed on the beads in a solution containing various LAL-inhibiting or LAL-enhancing compounds (NaCl, amino acids, EtOH, proteins) and the LPS adsorbed on the beads was separated from the compounds by centrifugation. Second, the LPS adsorbed on the beads directly reacted with the LAL reagent (Limulus II single test Wako), and LPS concentration was determined by turbidimetric time assay using Toxinometer ET-2000 (Wako).

The relationship between LPS concentration and LAL gelation time was investigated by adsorption method using PL-Cellufine. As shown in Fig.1, each calibration ($n = 5$) curve obtained between 0.0056 and 5.6 EU/mL was well correlated. Table 1 shows a comparison of the adsorption method with the standard method. In the adsorption method, the LPS concentration in a sample solution showed more approximate values (apparent LPS recovery 88-120%) to the original LPS concentration. By contrast, the apparent LPS recovery by a common standard method was unsatisfactory (the recovery 55-60%). This adsorption method could be used widely as a means of assaying LPS in solutions containing LAL-inhibiting or enhancing substances.

1) M. Todokoro, M. Sakata, et al., *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **25**, 601 (2002).

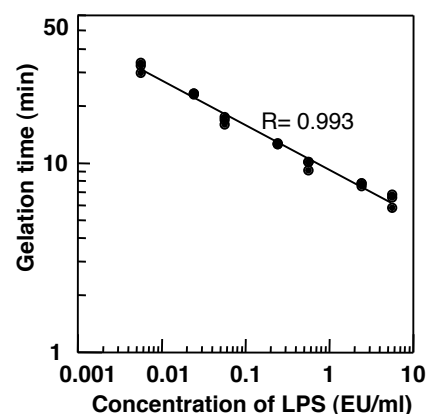


Fig. 1. Standard curve of LPS by the adsorption method using PL-Cellufine described in the text. Purified LPS (*E. coli* UKT-B) was added to LPS-free water. The LPS solution (0.0056-5.6 EU/ml) was used as a sample. Gelation times for LPS adsorbed on PL-Cellufine are shown as the total data of five measurements.

Table 1 Recovery of LPS from the compounds by the adsorption method and the standard method

Sample			Apparent recovery of LPS by LAL test	
Compound		Concentration of LPS added	Adsorption method	Standard method
Name	Condition ^a	EU/mL	%	%
NaCl	0.2 M in H ₂ O ($\mu=0.2$)	0.5	100	55
NaCl	0.4 M in H ₂ O ($\mu=0.4$)	0.5	105	40
Methionine	5 wt% in H ₂ O	0.5	105	60
Phenylalanine	5 wt% in 0.02 M-PBS (pH 7, $\mu=0.05$) ^a	1	120	44
Vitamin K	1 mg/mL of 95 vol% EtOH aq.	0.2	88	No gelation

To LPS-free solutions containing various compounds, 0.2-1.0 EU/mL of *E. coli*UKT-B was added. LPS concentration in the sample was assayed by the adsorption or standard method. Apparent recovery of LPS was estimated from the standard curve (LPS in water).

Selective removal of endotoxin from a DNA solution

by cross-linked cyclodextrin beads

(架橋シクロデキストリンビーズによるDNA溶液からのエンドトキシン選択除去)

大学院自然科学研究科	准教授	坂田 眞砂代
〃	前期課程	吉村 佳奈
工学部物質生命化学科	学部学生	坂本 逸美
大学院自然科学研究科	教授	國武 雅司

The removal of lipopolysaccharide (LPS) from a contaminated DNA solution was achieved using cross-linked cyclodextrin (CyD polymer) beads as LPS adsorbents. The LPS-removing activity of the β - and γ -CyD polymer beads was compared with that of common cationic LPS adsorbents. The γ -CyD polymer beads selectively removed LPS from a DNA solution (50 mg ml⁻¹, pH 6, ionic strength $\mu = 0.2$) containing natural LPS (15 EU ml⁻¹), without the adsorption of DNA. The adsorptions of LPS and DNA were 85% and <1%, respectively.

Table 1 Characteristics of polymer adsorbents

Name of beads	Ligand	Matrix ^a	Pore size of matrix/ M _{lim} ^b	AEC ^c / meq g ⁻¹	SD ^d / wet-mL dry-g ⁻¹
β -CyD polymer	β -CyD	β -CyD/CMO=40/60 ^e	1×10^4	<0.1	5.5
γ -CyD polymer	γ -CyD	γ -CyD/CMO=40/60	1×10^4	<0.1	5.2
DEAE-Sepharose [®]	Diethylamino-ethanol	Sepharose CL-6B	3×10^4	0.1	21.5
PL-Cellufine ^f	Poly(ϵ -lysine)	Cellufine-CPC [®]	4×10^5	0.4	11.2

a. Spherical beads, diameter: 44-105 μ m.

b. Value (molecular-mass exclusion) deduced from the molecular weight of the polysaccharide by size-exclusion chromatography.

c. Anion-exchange capacity was quantified by pH titration and elemental analysis.

d. Swelling degree in water.

e. CMO ratio of 60 unit-mol% in the CyD/CMO suspension.

f. ETclean-L[®] (Chisso, Japan, commercial LPS adsorbent)

(Analytical Sciences, Vol. 27, pp.213-216, 2011.2)

改良型 POM による干潟域を含む三次元流動モデルの検討

沿岸域環境科学教育研究センター	教授	滝川	清
熊本大学大学院 自然科学研究科		末益	潤
熊本大学技術部		矢北	孝一
株式会社独立総合研究所		青山	千春
国土交通省国土技術政策総合研究所		森本	剣太郎

研究の目的：

近年、有明海を含めた各地の沿岸域において、底質の泥化、貧酸素水塊や赤潮発生の増加・大規模化等の環境変動に関する諸問題が顕在化し、現地調査に基づく底生生物、水質、潮流、物質循環等の研究や水質及び底質改善対策等が進められている。これらの環境変化は、物理的・生物化学的要因などが指摘されているが、干潟域を含めた沿岸域は複雑な場であることから、諸問題の要因と干潟環境との明確な因果関係が十分に解明されていない現状にある。流動場の特性は海域の物理環境を支配する大きな要因であり、特に、干潟域が発達した有明海・八代海等での流動場の3次元流動特性を検討する場合、複雑な海底地形の変化、潮汐に伴う干潟の干出・冠水、さらに河川流入等に起因する密度成層の形成等、多くの変動要因が複雑に影響しており高精度の計算が要求される。このような干潟域で計算精度を上げるための一手法として、 σ 座標系3次元流動モデルであるPOM (Princeton Ocean Model)を改良し、干出・冠水域の計算を可能とした事例が報告されている。 σ 座標系は、海底地形を滑らかに表現可能で、沿岸に近づくほど鉛直分解能が高まるという利点がある反面、座標変換によって運動方程式中の水平圧力勾配項で誤差の蓄積が生じるという問題が指摘されている。この数値誤差は、海底勾配の大きさ、密度成層の強さ、計算格子の粗さ等が原因で増幅される。そのため誤差軽減手法として、細かい格子を用いる、表層と海底付近の格子間隔を対数分布とする、圧力項に高精度差分を用いる等の提案が示されている。

そこで本研究ではPOMに、表層及び底層付近で格子間隔を密にし、鉛直方向の格子配置を不等間隔とした手法を組み込み、干潟の干出・冠水を再現可能とした3次元流動解析を行った。この解析結果を検証するために、潮流・潮位の実測値との比較検討を実施した後、干潟域を有する有明海へ適用し、3次元の流動特性について検討を行った。

研究の内容：

本研究では、双曲型関数を用いて表層及び底層付近で格子配置が密となる不等間隔格子へ座標変換を行った。双曲型関数中では y_j ：変換後の格子点、 η_j ：変換前の格子点、 N ：層数を示す。 α を調整することで、境界付近での格子を密に配置することができる。本研究では、表層及び底層に総格子数の約1/4が集まるように $\alpha=2.5$ を採用した。

双曲型関数を用い表層と底層付近で、格子間隔を密に配置し、境界付近で急激に変化する速度等に対応可能とした。上記の不等間隔格子への座標変換は、中心差分を用いて近似すると、変数変換は、格子点における y_j の値が与えられていれば良いことが知られている。計算条件は、格子幅400m、格子数($x=225, y=350, z=14$)、干潟閾値0.3m、計算時間は15日間とした。境界条件は、大浦における潮位変動を参考に、西側の海境界より富岡における主要4分潮を与え、助走期間の24時間までに振幅を徐々に増加させた。

なお解析は、流速の実測データが確認されている2001年を対象とし、塩分、海水温、河川水の流入、風向・風速等は考慮していない。

主要な結論：

(1)大浦検潮所の実測潮位(2001年冬季)と計算潮位の M_2 潮の計時変化結果より、有明海の湾奥における潮位変動を代表する大浦と比較した場合、計算結果の振幅が若干低い値を示すが、周期は、実測値と同じように変化することが確認できた。

(2)湾中央2カ所(A, B点)での潮流の M_2 潮の実測値(2001年5月：水深3m)と計算値の潮流楕円を検討した。その結果、A点では短軸長は、ほぼ同じ値となったが、計算値の長軸が短く、南北成分が過大・過小に評価されたことが分った。一方、B点では、計算値の短軸長が等しく、長軸長は若干短い、実測値と計算値の流向の一致は良好となった。

(3)満潮と干潮における計算結果の水深分布を検討した。水深5mに注目すると、満潮と干潮での水平方向の移動距離が約8kmとなり、干潟の干出・冠水の再現が可能となっている。

PS 灰造粒物による閉鎖性海域における 底質環境改善技術の開発

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

研究の目的

日本の閉鎖性海域の多くは、赤潮や貧酸素水塊の発生、生物の種数・個体数の減少等の環境悪化に伴う諸現象が問題となっている。これらは、負荷の蓄積および海岸線の人工化や干潟の埋め立てによる自浄作用の衰退等、様々な原因により引き起こされているものと考えられる。近年、これらの問題への対策の一つとして人工干潟の造成や覆砂事業が行われている。しかし、環境保全への関心の高まりから、それらの事業に用いられる天然砂の採取が一部自治体で禁止される等、その確保が困難になりつつある。

そこで著者らは、閉鎖性海域における底質環境改善の促進を目的として、天然砂の代替材と成り得る PS (Paper Sludge) 灰造粒物を開発した。これは、製紙過程で発生する PS 灰を用いて、泥分を多く含む浚渫土と固化助剤（生石灰）および水を混合・攪拌させて製造するものである。本研究では、物理特性、化学特性および耐久性・安全性の把握を目的とする室内試験と、現地適用性を確認することを目的とする現地実証試験の研究経過を報告する。

研究の内容

PS 灰造粒物を製造するにあたって、配合条件の検討を行った。コストと強度を考慮した結果、配合比を PS 灰：浚渫土：生石灰=70：30：5 とし、造粒物の含水率が 40%程度となった。今回製造した PS 灰造粒物の粒度分布は、粒径 2mm 以上が約 66%を占める。

室内試験は、海水への暴露試験（5 週間）、振とう試験（6 時間）、生物毒性試験（96 時間：OECD ガイドライン準拠）および溶出試験（海洋汚染防止法判定基準準拠）を行った。

現地実証試験は、2009 年 8 月より熊本港近傍のエコテラス護岸に PS 灰造粒物を投入して行っている。現地実証試験地は、熊本港東側堤防の護岸部で実施した。本試験では、PS 灰造粒物と浚渫土との混合率を 0%、40%、70%、100%に変化させた 4 つの区画と、対照区として護岸前面干潟の区画の計 5 区画を設定した。

主要な結論

①室内試験結果から、PS 灰造粒物は海水への暴露および振とうによっても粒状を維持した。また、溶出試験でも基準値を上回る有害物質は検出されなかったことから、PS 灰造粒物の耐久性および安全性が高いことが確認された。②生物毒性試験では、PS 灰造粒物に含まれるアルカリ分の溶出による pH の上昇およびそれに伴う試験対象生物の生存個体数の減少が確認された。今回の生物毒性試験は、材料と試験液を 1:2 の割合で投入し、試験液の交換も行わないという生物にとって過酷な条件下で行った。海水交換が常時行われる実際の海域では、アルカリ分の溶出が生物に与える影響は小さいと考えられる。③現地実証試験地の各区画における pH の経時変化と 2mm 以上の PS 灰造粒物の割合から、PS 灰造粒物 70%および 40%混合区の表層、上層および中層では、両者は互いに同じ変動傾向を示していた。すなわち、pH は PS 灰造粒物の粒径 2mm 以上の割合に比例して上昇しており、PS 灰造粒物の粒径を調整することで pH 上昇を抑制出来ることが示唆された。

有明海における改良型人工巢穴を用いた底質改善技術の 現地実証試験

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清

大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

社会環境工学科 岩尾 大輔

沿岸環境科学教育センター 研究員 五十嵐 学

研究の目的

筆者らは、有明海の底質環境改善を目的として、水位差や潮流を利用し、堆積物内部へ酸素を豊富に含んだ海水を供給することで底質の改善を図る「人工巢穴」を考案し、2006 年より現地実証試験を行ってきた。その結果、人工巢穴は上層水の浸透による底質改善効果を有し、人工巢穴本体が生物の着床基盤となる等、一定の成果が得られている。しかし、時間経過と共に人工巢穴内部では浮泥の堆積及び付着生物の増加が確認され、海水供給機能による底質改善効果が3～6ヶ月程度の持続期間に止まる問題点が示唆された。そこで筆者らは、人工巢穴内部への浮泥堆積および生物付着を抑制する改良型人工巢穴を考案・製作し、2009 年 6 月からその現地実証試験を行なっている。本研究では、改良型人工巢穴の現地適用可能性を検討することを目的として、人工巢穴の設置 24 週後（6 ヶ月後）までの追跡調査結果から、人工巢穴内部及び周辺部への浮泥堆積抑制効果ならびに人工巢穴による底質及び生物生息環境の改善効果を報告する。

研究の内容

現地実証試験地は熊本市西部の坪井川河口北側に位置する百貫港付近の干潟域であり、人工巢穴内部及び周辺部の浮泥堆積量調査、人工巢穴設置地点及びその周辺の底質調査（硫化物、全炭素量等）及び底生生物調査を行なっている。改良型人工巢穴は、A0、A1、A2 及び S タイプの計 4 タイプある。A0 タイプは、浮泥堆積や付着生物への対策を施さず、他のタイプとの比較検討に用いる。A1 及び A2 タイプは、A0 タイプのアクリルパイプ上部に笠を取り付け、それぞれの傘の形状は異なる。これにより、傘の近傍では常時乱流が発生し、それによって冠水時に巻き上げられた浮泥の移流・拡散方向が変わることによる人工巢穴内部への浮泥堆積抑制効果を期待した。S タイプは浮泥防止策として A1 タイプと同じ笠を取り付け、更に生物の付着を防止するためにアクリルパイプの内外に潮位変動に伴って上下運動をする浮きを有する。現地には、各タイプのアクリルパイプの長さを 50cm と 100cm に変えた計 8 種類の人工巢穴を各 4 基ずつ、計 32 基を 1m 間隔に設置した。

主要な結論

人工巢穴内部の浮泥堆積量の経時変化は、調査期間中を通してアクリルパイプの長さ 100cm の人工巢穴が 50cm のそれと比べて浮泥堆積量が少ない傾向が見られた。この理由として、アクリルパイプが長い場合は、それが短い場合と比べて浮泥巻き上げに伴う高濁度水がパイプ上部の入口まで到達しにくい事、及び干潟の干出に伴う水没時間が短いためと考えられる。また、アクリルパイプが 50cm 及び 100cm の人工巢穴いずれも、A1 及び A2 タイプの浮泥堆積量が A0 タイプよりほとんどの調査時期で少なくなった。このことから、アクリルパイプ上部に取り付けた傘による人工巢穴内部への浮泥堆積抑制効果が示唆された。

表層（0～1cm）における硫化物の経時変化より、S タイプのアクリルパイプ 100cm（S-100）の場合、設置前に 0.54mg/g-dry という高い値を示していたのに対し、4 週後は全地点の中で硫化物の減少速度が最も大きくなり、さらに 16 週後以降は水産用水基準である 0.2mg/g-dry を下回る値で推移した。このことから、改良型人工巢穴は高い底質改善効果を有する可能性が示唆された。

熊本港における「なぎさ線の回復」現地実証試験に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清

大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

社会環境工学科 橋本なつみ

沿岸環境科学教育センター 研究員 五十嵐 学

研究の目的

有明海は我国の干潟総面積の約 40%に及ぶ広大な干潟が発達した大型閉鎖性内湾であるが、近年、貧酸素水塊の発生等の環境悪化に伴う諸現象が慢性化し、悪循環に陥っているものと懸念されている。その原因は地球温暖化や負荷の蓄積等様々な事象が考えられるが、沿岸域の開発や海岸線の人工化等による本来水辺や海岸線に存在する潮上帯から潮下帯までの連続した地形の場所（以下なぎさ線）の減少も原因の一つとして挙げられる。本来なぎさ線は生物多様性が高い場所で、多種多様な生物の生息・生育の場となっており、それらの生物活動の下、食物連鎖を通じた物質循環がバランス良く効率的に行なわれることで高い浄化機能を有している。著者らは、なぎさ線を回復・保全するためになぎさ線を人工的に造成し、干潟生態系が有している自己再生機能（浄化機能）を回復（復元）させる「なぎさ線の回復」という現地実証試験を行っている。本研究では、人工なぎさ線の造成 3～4 年後までのモニタリング結果から、なぎさ線の回復効果やその持続性を把握するとともに、多種多様な生物が生息できる効果的な地盤高、底質環境の検討を行った。

研究内容

熊本港は、広大な干潟上に浚渫土を用いて建設され、船舶が利用する岸壁を除いて、周囲を石積み護岸によって囲まれた人工島である。この熊本港の東側と北側の石積み護岸前面において、2007 年に東なぎさ線、2008 年に北なぎさ線を造成し、定期的に地形、底質、生物調査を行った。また、「なぎさ線の回復」を有明海の様々な場所で適用していく場合、事前にその効果や維持管理のタイミング等を予測・評価する必要があるため、これまでに自然干潟のデータを用いて生物生息予測モデルを構築し、人工なぎさ線の創成による生息生物種および生物量の予測手法の検討を行ってきた。しかし、どのような構造のなぎさ線を造成すれば多種多様な生物が生息できるのかといった検討は行われていない。そこで、なぎさ線の仮想計画地を設定し、7 種の評価対象種に対して、効果的な地盤高、底質の検討を行った。

主要な結論

- (1)東なぎさ線は、台風等の影響により造成 1 年後までに地形が大きく変化し、その後は顕著な地形変化は見られず、造成 3 年後以降に潮上帯付近で浸食が見られた。面的にみると、浸食を受けた土砂は突堤の背後や周辺に堆積した。北なぎさ線においても、造成 1 年後までに地形が大きく変化するという同様の地形変化を示した。
- (2)東なぎさ線における造成前からの生物確認種の経時変化より、造成後は徐々に種数が増え、台風の影響で浸食を受け、さらに冬場の季節的な生物の減少も重なった 2007 年 1 月は減少したが、その後も種数は増え続け、造成 4 年後に至るまで約 30 種の生物が年間を通じて確認されるようになった。以上のように、なぎさ線を造成することによって種の多様性が増し、生物多様性を復元する手法としての有効性が確認された。
- (3)地盤高のみを下げ、評価対象生物にとっての最適地盤高を検討した結果、ほぼ全ての評価対象生物で勾配が緩やかになるにつれて THU (Total Habitat Unit) 値が増加し、勾配約 1/270 をピークに微減しつつほぼ一様となった。これは、標高が高い部分で干出時間が長くなり、評価対象生物の生息に適さなかったためと考えられる。含泥率のみを 10%毎に高くし、評価対象生物にとっての最適含泥率を検討した結果、含泥率 30%で設計した場合に最大値を示し、どの生物も一様に生息し最も生物が多く生息できることがわかった。地盤高と含泥率の両方を改良して検討を行った結果、最も THU 値が高くなったのは、勾配約 1/170 かつ含泥率 30%で改良した場合であった。

有明海における塩生植物の生息環境特性に関する研究

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清

大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

社会環境工学科 橋本なつみ

沿岸環境科学教育センター 研究員 五十嵐 学

研究の目的

日本の干潟は主に戦後の食糧難の時代から高度経済成長期にかけて干拓や港湾施設等の建設により埋め立てられ、その約 40%が消失したといわれている。しかし、近年干潟の環境機能が見直され、干潟再生事業の実施が活発化してきている。干潟に生息する動植物の中で、塩生植物は生物生息場形成、水質浄化、底質浄化、地球温暖化防止、景観形成といった、重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、再生された干潟に塩生植物を植栽する際に、塩生植物に関する調査・研究例が少ないため、生息に適した条件や植栽方法など十分に分かっていないのが現状である。

そこで本研究では、塩生植物の植栽技術を確立することを最終目的として、有明海に現存する塩生植物群落の現況把握を行い、塩生植物の生息環境特性について調べた結果を報告する。

研究の内容

有明海に現存する塩生植物群落の現況把握を目的として、2006 年 7 月から 2008 年 8 月までに長崎県南島原市の口ノ津港から熊本県天草市の鬼池港までの海岸線を踏査し、塩生植物の現存状況を調査した。また、現存が確認された場所において 5m×5m のコドラート枠を設置し、塩生植物の被度を調べるとともに、地盤高（H.W.L からの比高）、底質粒度組成（含泥率）、底質中電気伝導度（EC）を調査した。以上のような調査結果から、有明海における塩生植物の生息環境特性について考察した。

主要な結論

有明海における主要な塩生植物群落の現存地及び調査地点を設定し、現存が確認された塩生植物の特徴別に分類した。なお、ヒロハマツナやシバナは海浜植物、アイアシやアシは耐塩生植物として位置付けたため今回の調査では対象外とした。口ノ津から諫早湾にかけては砂礫質の干潟が広がっており、波浪などの外力の影響を受けにくい河口部や諫早湾の南岸・北岸にハママツナ、ホソバノハマアカザ、ハマサジ、フクド、ナガミノオニシバ、シオクグが確認された。筑後川から緑川までの海岸線はほとんどが人工化しており、堤防の前面に干潟は存在するものの、塩生植物は確認されなかった。現存が確認された塩生植物はハママツナ、シチメンソウ、ホソバノハマアカザ、ハマサジ、ウラギク、フクド、ナガミノオニシバ、シオクグの計 8 種であった。このうち、ハマサジ、ウラギクの 2 種が環境省 RDB（2000）および熊本県 RL（2004）により絶滅危惧種に、ホソバノハマアカザ、フクド、ナガミノオニシバ、シオクグの 4 種が熊本県 RL（2004）により絶滅危惧種に指定されている。

有明海に現存する塩生植物群落において、その生息環境特性について調べた結果、塩生植物の生息可能な地盤高、含泥率、EC の範囲が明らかとなった。一例として、ハママツナ・ハマサジの生息比高範囲を示すと、生息条件を満たしている場所に生息できないことが分かった、その理由としては、塩生植物が主に種子で繁殖する点や現存地の特徴から、風・波といった外力の影響が考えられる。

順応的管理の視点からの閉鎖性水域における環境改善の 技術体系 ～有明海を例に～

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

研究の背景と目的

有明海のような閉鎖性が極めて高い海域における環境は、周辺に多くの都市部や農村地域を抱えており、本来陸域から輸送される種々の物質負荷により富栄養化や汚染が進行しやすい海域である。このような海域の環境は、気象や海象など自然の物理・化学的作用の影響の下で、生態系及び人為的行為などの複雑な要素が互いに関連し、その微妙なバランスにより形成された独特の自然環境にある。従って、今日の環境悪化の原因分析と再生方策については、海域全体の物理・化学的環境と生物生産過程を視野に入れた総合的取り組みが必要である。本研究では、有明海を例として、順応的管理の視点から閉鎖性海域の環境改善へ向けた技術体系を整理し、これに基づき、有明海で行っている環境改善技術の実例について紹介する。

研究の内容

海域の環境は「地圏・水圏・気圏」の3つの環境基盤と、これに人を含めた「生態圏」の4圏より構成される複雑系にあり、海域環境の改善・再生に当っては、海域環境のメカニズム解明のための総合的な調査・研究は当然のこと、この3つの環境基盤と生態系に対して、「何が・どこまでできるか」を科学的に検討することが最も重要である。このような視点から、環境悪化の著しいこの海域の再生策の基本は、人が制御可能な事項となると、底質環境の改善技術、水質環境に関する改善技術、人為的負荷の削減技術の3つが技術の基本方針となる。以上の観点から、閉鎖性海域における環境の改善・再生に向けた技術対策の項目を、順応的管理の視点から体系化することで環境改善を効率的かつ効果的に実施することができる。

主要な結論

閉鎖性海域における環境の改善・再生に向けた技術対策の項目を、順応的管理の視点から体系化した。著者らは、有明海の再生目標を「有明海の生物生息環境の改善・再生と維持」と設定し、海域環境異変の要因・原因を調べるとともに、「人工巣穴による底質改善」「干潟なぎさ線の回復技術」等の改善・再生の効果的な実践技術の開発を行ってきた。昨今、海域内の地点ごとに、各省庁を中心に環境改善を目指した対策が数多く実施されているが、これらの多くが単発的な個々の技術検討の範囲内であって、系統的、総合的な視点からの環境改善技術の検討が極めて希薄な状況にある。重要なのは、“個々の対策が有明海の海域全体にどのように影響を及ぼすか”を常に考えておくべきであり、“海域全体の環境のバランス”を前提とした“海域環境再生のマスタープラン”を策定しておく必要がある。著者らの技術開発においてレベル1に相当する目的は、「有明海の生物生息環境の改善・再生と維持」である。これを実現するためのレベル2に相当する個別目標が、「底質環境改善」「水環境改善」「負荷削減」の技術であり、これらは物理・化学・生物学的分野にわたる技術を含み、それぞれに陸域および海域における技術目標が設定される。レベル3は、個別目標における個々の技術の「改良と工夫」および「技術効果の評価」であって、「技術の改良と工夫」では生物生息環境場の回復・改善・創成・工夫・維持の視点からの技術改良・工夫が重要である。また、「技術効果の評価」では、生物生息環境の評価と予測手法が重要な技術であり、数値シミュレーションやHEPなどの予測・評価手法のより一層の精度向上と開発が必要である。

熊本沿岸海域における秋季の*Skeletonema costatum*増殖環境 特性とHSIモデルの適用

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清
大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

研究の目的

有明海において2000年のノリ漁期中に発生した珪藻赤潮は、大規模かつ長期間継続し、養殖ノリに甚大な色落ち被害をもたらしたが、それ以降も珪藻*Skeletonema costatum*を原因種とする赤潮が特に熊本県沿岸海域では多発傾向にある。こうした赤潮問題への一つの取り組みとして、被害防止・軽減の観点から赤潮発生予測に関する技術開発が重要視されており、本研究では秋季における*S.costatum*増殖に注目し、その要因を HSIモデルに取り込むことにより赤潮発生予測の可能性を検討した。

研究の内容

現在、あらゆる海域に適用できる赤潮予測技術は開発されていないが、熊本県水産研究センターは、熊本沿岸海域において、3測点3層で赤潮発生状況の把握及び予測手法の開発を目的とした珪藻精密調査をノリ養殖期間中2週間に1回の頻度で実施している。本研究では、度々大増殖が起こっているSt.2における2002～2006年秋季（9～11月）の*S.costatum*増殖環境条件の特性を増殖時と非増殖時において整理することで、本種増殖に影響を与える環境要素を抽出できるのではないかと考えた。抽出要素については、従来の予測手法である重回帰分析を行いその問題点を考慮に入れた気象、海況及び生物的要因から成るHSIモデルを構築し本種増殖過程の再現を試みた。

主要な結論

a) 増殖時と非増殖時における環境特性

2002～2006年秋季における*S. costatum*の増殖時と非増殖時における環境要因毎の観測値よえい、大増殖に至るケースでの観測当初の水温・塩分は非増殖時の範囲内の値であった。また、大増殖する7～11日間前までの総日降水量は非増殖時の方が大きくDIN、DIPの最高値も非増殖時の方がやや上回っていた。このことから、本種の赤潮予測要素として水温、塩分及びDIN、DIPを取り込むのは困難と結論づけた。次に、大増殖を観測する前日の海況をみると、干満差は増殖時の方が小さく、また日最大風速の範囲も非増殖時に比べて0.9～5.4m/s下回る値であったことから、流動や波浪の関与が大きいことが示唆された。さらに、大増殖する前の7～11日間の最大日照時間及び日射量はそれぞれ9.6時間、17.7MJ/m²で非増殖時を上回る値となっていた。

b) 本種の増殖要因とHSIモデルによる増殖再現手法の構築

以上により、本種の増殖過程には降水量、日照時間、日射量、日最大風速、潮差及び競合珪藻密度が影響を及ぼしている可能性を見出し、これら6要素を説明変数に用い重回帰分析を行ったところ、高い相関係数は得られたが、より大規模な増殖時ほど再現性がよくなかった。そこで、多重共線性が考えられたので増殖に関与しているであろうと考えたこれら6要素すべてを包含的に扱うことができる手法としてHSIモデルの適用を検討した。各増殖要因のSI作成結果より、これら6つのSIモデルを算術平均法、幾何平均法で統合した場合の決定係数は、それぞれ0.45、0.60と低かったが限定要因法でHSIを算出したときの決定係数は0.91であり高い相関が得られた。これに関しては、本種増殖に不都合な環境条件が強く影響を及ぼすことを示唆するものと考えられた。これらの結果、*S. costatum*の秋季大増殖を非増殖ケースも含めて再現性をみたところ、HSI算出値は大規模増殖時の細胞密度ともほぼ一致しており、これは増殖に係る6要素すべてのSI値が0.7以上の高い値であったことが影響している。

これらの結果、熊本沿岸海域においては本種と競合する珪藻密度が低く、降雨直後の長時間の日照と強い日射量が数日間連続し、その後強風による表層水の攪乱時期や大潮期に至る潮流増大がないケースでは本種が大増殖する可能性が示唆されるものであり、さらに今後HSIモデルの改良・工夫によっては発生海域毎の赤潮予測を行う上で有効な手法になり得るものと考えられた。

離散ウェーブレット変換を用いた有明海湾奥部の 貧酸素水塊の変動特性と気象要素

沿岸域環境科学教育研究センター 教授 滝川 清

工学部技術部 矢北 孝一

大学院先導機構 特任助教 増田 龍哉

研究の目的：近年、有明海を含めた各地の沿岸域において、赤潮多発や底生生物種数の激減など環境悪化が顕在化している。この環境悪化の要因の一つとして、溶存酸素濃度低下による貧酸素水塊の形成が指摘されている。貧酸素水塊の発生機構に関する調査・研究に際しては海域全体の物理・化学的環境と生物生産過程を視野に入れた総合的な取り組みが必要であり、各府省庁や研究機関などで数多くの調査が実施されている。しかしながら、沿岸域を含む海域では、潮汐による移流・拡散、有機物の堆積・巻き上げ等の物理的過程、また、降水・風等の気象要素の影響、さらには多種多様な生物の活動が存在しており、各環境要因の相互作用による複雑なシステムが形成されていることから、貧酸素水塊の発生機構が十分に明確されていないのが現状である。本研究では、有明海で発生した貧酸素水塊と気象・海象等の経時変化に着目し、波形の低周波から高周波への分解が可能である離散ウェーブレット変換を用いて、貧酸素水塊と気象要素等の変動特性とその関連性について検討した。

研究の内容：解析期間は、観測データが得られた 2007 年 7 月～9 月の夏期を対象とした。水質の観測地点は、諫早湾中央付近の P1、西側沿岸 P3, P4、東側沿岸 P5, P6、水道部の P2 の 6 地点とした。観測データのサンプリング時間は 1 時間、気象データは、有明海沿岸域アメダスデータを使用し、潮位は大浦検潮所を代表とした。河川流量は、筑後川と矢部川の日平均流出量を用いた。離散ウェーブレット変換は、信号の周波数と時間分解が変化可能な特定周波数帯域を通過させる一種のフィルタリングと考えることができる。本研究では、ドビッシーのウェーブレット係数を使用し、その係数の個数は 20 個とした。また離散ウェーブレット変換は、データ個数が 2 のべき乗個必要となるため、データ個数は 2048 個を使用した。この離散ウェーブレット変換より各観測値の変動値から低周波成分から高周波成分へ分離し、波形解析で用いられている FFT、自己相関・相互相関を用いて変動特性を検討した。なお、貧酸素水塊の定義として、水産用水基準に示される最低限度維持量 4.3mg/l を参考に、海水中の酸素飽和度が 40% 以下を貧酸素とした。

主要な結論：P1, P3, P6 地点の底層における酸素飽和度の経時変化には、周期性がみられ、その周期は 10～15 日間であることが分かる。また 8 月 15 日以降から濃度が 40% 以下となる期間が約 10 日間連続し、その後、周期性を持ちながら濃度が上昇していることが確認できる。P3 地点の酸素飽和度と A2 地点での風速の計時変化に離散ウェーブレット変換を実施した。分離した波形を見やすくするために、Level=2～7 をマイナス側へシフトしている。Level=0 が観測値を示し、Level の数値が 1～7 へ変化するに従って低周波から高周波成分へ分離したことを意味している。このように時間情報を残したまま波形の分離が可能となり、各 Level に対して FFT (高速フーリエ変換) を実施することで周波数帯の情報を得ることができる。P3 地点での酸素飽和度変動を FFT より求めた観測値と Level=1 の PSD (パワースペクトル密度) の一例を示した。これにより、Level=1 での卓越周波数は、 $0.002\text{Hz} \approx 21$ 日が確認できた。自己相関のフーリエ変換が PSD であることを考慮すると Level=1 が、この期間での支配的な周波数帯であると推察される。A2 地点での雨量、風速、気温 Level=1 の自己相関を示す。酸素飽和度の自己相関との相関係数を求めると、0.5～0.8 の値が得られ酸素飽和度との関連が示唆された。

Y および Pb で置換した Bi-2212 単結晶の 化学的・構造的不均一性と輸送特性

理学部 理学科	学部学生	興梠 優介
大学院自然科学研究科	博士前期課程	村野 大樹, 前田 翔平, 常岡 拓哉
〃	博士後期課程	小牧 伸伍
〃	教授	市川 聡夫

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 単結晶の元素置換によって引き起こされる超伝導-絶縁体転移 (S-I 転移) について、これまで Ca の一部を Y に置換した場合を調べてきた。本研究では Y 置換に加えて Bi の一部を Pb で置換した Bi-2212 単結晶においてもこれまでの研究結果とを比較することで、S-I 転移のメカニズムについて詳しく調べていくことを目的とした。

試料作製は Bi_2O_3 をフラックスとしたセルフ・フラックス法を用いた。Bi の代わりに置換した Pb の仕込み量は 25% である。また、Ca に対する Y の割合が仕込み量で 5% , 10% , 15% の試料を作製した。作製した試料の評価は、X-ray diffraction (XRD), $R-T$ 測定, Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) による組成分析, 磁気抵抗の測定により行った。

XRD により試料の c 軸長を算出した結果、Pb 置換の Bi-2212 は仕込み量によって一定値をとらず、結晶相を 2 相持つ試料が多数見られた。 $R-T$ 測定の結果、Pb 置換の Bi-2212 の輸送特性は Bi-2212 と比べて、より大きな温度依存性があり、残留抵抗率が減少していた。これは電子の輸送が 3 次元的になり抵抗が減少したためであると考えられる。EPMA により試料の組成分析をした結果、Y,Pb 置換の Bi-2212 は同じ仕込み量で Y のみ置換した Bi-2212 と比べると、Y の置換が阻害される傾向にあった。また、Y 置換の試料と比べ、Y,Pb 置換の試料のほうがより不均一になっていた。不均一がおきる原因と輸送特性との関係を明らかにすることが、今後の課題である。

EPMA の測定は工学研究機器センターの島津電子線マイクロアナライザ EPMA-1720 を利用した。

(Physics Reports of Kumamoto University [紀要] Vol.13, No. 2, pp. 309-316, 2010.12)

(日本物理学会 2010 年度秋季大会 [講演概要集 p. 463] 2010.9.23)

【物質生命化学科】

- 43-1 Codeposition of W Oxide with Zn-Ni Alloy Electrodeposited from Sulfate Bath
- 43-2 層状水酸化物を経由した酸化銅ナノシートの作製
- 43-3 光反応による酸化銅薄膜の作製
- 43-4 種々の金属をドーブさせた層状亜鉛水酸化物の作製
- 43-5 構造を制御した銀酸化物の作製と光特性の評価
- 43-6 グラフェン酸化物ナノシートの光電気化学
- 43-7 層状 ZnO 化合物の光電気化学特性
- 43-8 鉄系酸化物材料の光触媒および光電気化学特性
- 43-9 層状構造を有する銀酸化物の作製およびその特性の評価
- 43-10 グラフェン/ニッケル複合めっきの作製とその特性解析
- 43-11 酸化グラフェンナノシートの光電気化学
- 43-12 Preparation and Photoluminescence Properties of Inorganic-Organic Hybrid
Nanosheets by surface modifying method
- 43-13 Photoelectrochemistry of Graphene Oxide Nanosheet
- 43-14 誘電体酸化物ナノシートの作製と特性評価
- 43-15 Chromatographic separation of DNA from protein solution by cellulose beads
grafted with cationic polymer chains through ATRP

- 43-16 Novel endotoxin assay by adsorption method with polycationimmobilized cellulose beads and limulus amoebocyte Lysate
- 43-17 Selective removal of endotoxin from a DNA solutionby cross-linked cyclodextrin beads

【沿岸域環境科学教育研究センター】

- 43-18 改良型 POM による干潟域を含む三次元流動モデルの検討
- 43-19 PS 灰造粒物による閉鎖性海域における底質環境改善技術の開発
- 43-20 有明海における改良型人工巣穴を用いた底質改善技術の現地実証試験
- 43-21 熊本港における「なぎさ線の回復」現地実証試験に関する研究
- 43-22 有明海における塩生植物の生息環境特性に関する研究
- 43-23 順応的管理の視点からの閉鎖性水域における環境改善の技術体系
～有明海を例に～
- 43-24 熊本沿岸海域における秋季の *Skeletonema costatum* 増殖環境特性と HSI モデル
の適用
- 43-25 離散ウェーブレット変換を用いた有明海湾奥部の貧酸素水塊の変動特性と気象要素

【理学部 理学科】

- 43-26 Y および Pb で置換した Bi-2212 単結晶の化学的・構造的不均一性と輸送特性