

ISSN 0286-3391

茨城工業高等専門学校

# 研究彙報

第 41 号

平成18年 3 月

RESEARCH REPORTS  
OF  
IBARAKI NATIONAL  
COLLEGE OF TECHNOLOGY

NO. 41

MARCH 2006

茨城工業高等専門学校

# 茨城工業高等専門学校研究彙報

## 第 41 号

### 目 次

- 1 意味はダイレクトにアクセスされるか…………… 神山 和好 (1)
- 2 EFL読解における阻害要因と学年差…………… 飯島 博之 (9)
- 3 流星の電波観測の発展としての太陽の電波観測  
…………… 松沢 孝男・高崎 良一・田口 のり子・武田 理恵・高力 由香子・大坪 友信 (17)
- 4 化学気相輸送法による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>バルク結晶の大型化  
…………… 原 嘉昭・飛田 美帆・大内 真二・中岡 鑑一郎 (27)
- 5 Dead-Beat Effect in LQ Optimal Control with the Use of Time-Difference Comparison Compensation  
…………… 山本 信雄・増田 治哉・河原 章憲・田辺 隆也・菊池 誠 (31)
- 6 福祉ポストシステムの構築 …………… 大橋 慶勤・山田 真・金子 紀夫 (39)
- 7 強磁性酸化鉄薄膜の2段階熱処理効果 …………… 山口 一弘・丹 理恵・山本 奈央 (45)
- 8 安価なPCを用いたアプライアンス指向サーバの構築と運用  
…………… 滝沢陽三・須田 猛・吉成偉久・小飼 敬・大坪友信・篠原啓介・山田 真・土川洋史 (51)
- 9 エタノールの触媒的スチームリフォーミングによる燃料ガス生成  
…………… 斎藤 保夫・澤田 愛・江橋 達也 (55)
- 10 グルコースまたはソルビトールの触媒的水蒸気改質による水素生成  
…………… 斎藤 保夫・南条 真希・佐藤 正浩 (61)
- 11 磁場処理水の特性 (1) ～分散特性～ …………… 富田 豊・小沼 裕希子・細井 寛文 (67)
- 12 ビスマス薄膜電極を用いた溶出ポテンシオメトリー法による鉛の定量  
…………… 須田 猛・宮城 裕亮・原田 千恵子 (71)
- 13 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>系光触媒薄膜の作製とその性質  
…………… 砂金 孝志・下山田 光成・森野 彩子・間島 卓也 (77)
- 14 ピリジルトリフェニルポルフィリン金属錯体のコバルト(II)ポルフィリンへの配位とその磁氣的性質  
…………… 佐藤 稔・田村 孝之・吉田 博之・石橋 利哉・小松崎 秀人・蝦名 不二夫 (81)
- 15 Effect of Dye Bordeaux S on the Growth Rate of Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystals  
…………… グスマンルイス A.・仲田 由香利 (87)
- 16 文部科学省科学研究費補助金 (平成17年度) …………… (91)
- 17 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月) …………… (92)
- 18 特別研究題目一覧表 (平成16年度) …………… (106)
- 19 卒業研究題目一覧表 (平成16年度) …………… (107)

## 意味はダイレクトにアクセスされるか

神山 和好

Is Meaning Directly Accessible? —An Inductivist Response to the Problem of Rule-Following

Kazuyoshi KAMIYAMA

**Abstract:** In this paper I present an inductivist solution to the problem of rule-following and defend it against possible objections.

## 1. はじめに

クリプキのウィトゲンシュタイン『哲学探求』解釈 (Kripke, 1982) 以来注目を集めることになった問題に「規則遵守のパラドクス」(the paradox of rule-following) がある。

それは、「われわれのパラドクスはこうであった。すなわち、規則は行為の仕方を決定できない、なぜなら、いかなる行為の仕方もその規則と一致させられうるから」という『哲学探求』の一節(第201節)からクリプキが再構成した意味論的パラドクスである。その結論によれば、われわれは一般に規則に従うことはできない、規則に従っているとわれわれが思っているとき、たとえば語をその用法に従い用いていると思っているとき、実際は「暗黒の中での正当化されていない跳躍」を行っているにすぎない。

われわれは一般に規則に従うことはできない、語により特定のことがらを意味することはできない、というのは途方もない結論である。それは「語や文の意味とは何か」を主要な問題にすえ、答えようとしてきた哲学的伝統への挑戦でもある。クリプキは、「おそらくこの「パラドクス」は『哲学探求』の中心問題である。「私的言語」に関し、また心の、数学の、そして論理学の哲学に関し、ウィトゲンシュタインが彼のこの中心問題から引き出したところの結論には反対する人といえども、この中心問題そのものを哲学への重要な寄与と見なすことには、やぶさかであるまい。それは、哲学的懐疑論の新しい形である、と見なされ得るのである」と書いている(Kripke, 1982, 邦訳11ページ)。

ウィトゲンシュタインが、規則遵守のパラドクスをクリプキが解釈する通りに理解していたかは大いに疑問のあるところである(そうではないというのが標準的解釈であろう)。しかし、クリプキが『哲学探求』の中心問題と見た問題が、ウィトゲンシュタイン解釈とは独立に議論するに値するものである点については大方の同意がえられている、と言ってよいであろう。本稿で考察の対象とするのも、ウィトゲンシュタインが規則遵守や意味についてどのような見解をもっていたかという問題ではなく、「哲学的懐疑論の新しい形」としての規則遵守のパラドクスである。

『哲学探求』解釈について鋭く対立しているようにみえながら、マッギン(McGinn, 1984)とクリスピン・ライト(Wright, 1984) —これらは、クリプキに対する初期の代表的な応答である—が、規則遵守の問題(規則遵守のパラドクス)について、かなり近い内容の応答を表明している。

それは、私の読み方では、「規則遵守の問題は、「私は語により特定のことがらを意味する」という意味帰属文に対応する事実は存在するか否かという問題としては非還元論的分析が十分な解答を与える(そのような事実は存在する。私はその特定のことがらを意味しているという事実がそれである)。また、私が語により特定の何かを意味しているという信念は正当化されるか否かという問題としては、<そのような信念は正当化される。語の意味はダイレクトにアクセスされる—すなわち、推論を介さず把握される>が適切な解答である」というものである。

私は、この応答の前半部分には異存はないが、後半部分には若干の異論がある。以下、意味はたしかにダイレクトにアクセス可能だが、そうであること自身は帰納(広い

分には若干の異論がある。以下、意味はたしかにダイレクトにアクセス可能だが、そうであること自身は帰納（広い意味での経験）により支えられているという見方（「規則遵守の問題の帰納的解決」）を提案する。これは懐疑論に対する自明で自然な応答であるように思えるが、それにはいくつか異論が予想される。あわせて、それら可能な異論に対し帰納的解決を擁護する。

## 2. パラドクス

加法という関数を例にとろう。それは、正の整数のあらゆる組み合わせに対し定義されていて、高々有限個の組み合わせに対する計算経験しかないわれわれの経験を超越していることに注意しよう。われわれは加法を「+」という記号であらわし、「プラス」と呼んでいる。

「私は「+」により加法を意味する」という文は命題をあらわしているのであろうか。

それは命題をあらわしていない。「加法を意味する」に対応する事実を、私の振舞いのうちにも、また意識内にも、さらに「傾向性」といった間接的事実のなかにも見出せないからである。したがって、その文に真偽を帰すことはできない。

「私は「+」により加法を意味する」が真であると言えないとすると、たとえば $57+68$ の正解が $125$ であると言えない（話をわかりやすくするため、私はこれまで $57$ より大きい数同士の計算をしたことがなく、これが私にとって新しいケースだったとしよう—これは強い仮定ではない。そのようなケースはつねにつくれる）。なぜなら、その「+」は加法を表していると言えないからである。それはたとえば、 $57$ より小さい数同士の場合ふつうのプラスと一致し、そうでない場合 $5$ を答えとする「クワス算」だったかもしれない。ここから、私は加法という規則に従うことができない、という結論が導かれる。

「+」のみならず他の語についても同じことが言えるから、一般に私は規則に従うことができない（あらゆる規則が語により表現されることに注意）。同じ議論が私以外の任意の個人について成り立つから、誰も規則に従うことはできない。

これが「ウイトゲンシュタインのパラドクス」（規則遵守のパラドクス）である<sup>(1)</sup>。誰もいかなる規則にも従うことはできない、というのは途方もない結論である。これが正しければ、われわれは語をその正しい用法に基づき用いることはできないし、簡単な計算をすることも数学の命題を証明することもできない。法律に従うことはできないし、あるいはまた、モーセがシナイ山で神から告げられた戒めにイスラエルの人々は従えない。それが誰にとっても簡単に受け入れられない結論であることはまちがいない。

ここでの懐疑論者の挑戦をクリプキは次のように要約している (Kripke, 1982, p. 11)。

- (1) 私が「+」によりプラスを意味していたという事実は存在するか。
- (2) 私が「+」によりプラスを意味しているという事を確信する理由を私はもっているか。（正確に言えば、 $57+68$ はいくつ？という問いに対し $5$ ではなく $125$ と答えるべきであることを確信する理由を私はもっているか。）

つまり、私が「+」によりプラスを意味していたという事実が存在することを示し、しかも、その事実が $57+68$ はいくつ？という目下の問いに対し $5$ ではなく $125$ と答えるべきであることを正当化することを示せ、というのが懐疑論者の提起する問題である。(1)は「構成的問題」もしくは「形而上学的問題」、(2)は「認識論的問題」と呼ばれる。

私が現在「+」によりプラスを意味しているという事実が存在すれば、私がこれまで「+」によりプラスを意味していたという事実も存在すると言えるだろうから（そして、大きな問題なく逆も言えるであろうから）、以下では懐疑論者の挑戦を現在形であらわし、それを問題にすることにしよう<sup>(2)</sup>。

すなわち、懐疑論者の挑戦は次のものである。

- (1) 私が「+」によりプラスを意味しているという事実は存在するか？
- (2) 私が「+」によりプラスを意味しているという事を確信する理由を私はもっているか？

懐疑論者は（どんなことをしてもどうせそのような事実は提出できまいと踏んでいるのであろう）答え手が使え

る情報については非常に気前がよい。答え手は、事実として外から観察可能な私の振舞いのみならず私の内的状態に関するあらゆる情報を持ち出してよいつまり、全知な存在者（神）の能力を自分に仮定してよい、とされる。

### 3. 懐疑的解決

クリプキがワイトゲンシュタインに帰す応答は次の解答の組である。

- (1) ' そのような事実は存在しない。したがって、意味帰属文は事実を表現していない。
- (2) ' そのような理由を私はもっていない。

この応答のもとでは、意味帰属文は客観性を欠いたでまかせとなるのではないかという危惧が生ずる。しかし、そうはならない、たしかに意味帰属文については真偽を言えないが、どのようなとき主張可能で、どのようなときそうでないか、を判定する基準はある。共同体が与える基準である。すなわち、

- (3) 共同体が意味帰属文の主張可能/不可能の基準を与える。

私が共同体から孤立している限り、私は（たとえば）「+」で加法を意味することはできない。しかし、共同体を前提すれば、どのようなとき「私が+」で加法を意味する」が主張可能で、どのようなときそうでないかを言うことができる。すなわち、共同体が正しいとみなす計算結果を多くの場合私が出すとき「私が+」で加法を意味する」あるいは「私は加法の計算規則に従っている」は主張可能で、そうでないとき、主張可能ではない。この主張をクリプキはワイトゲンシュタインに帰し、それを「懐疑的解決」(*skeptical solution*)と呼ぶ。

懐疑的解決を受け入れる立場からすれば、規則遵守のパラドクスは、「もし個人が単独で考えられるならば、つまり、共同体から切り離されて考えられるならば、彼は規則に従うことはできない」という（正しい）主張であると解釈される<sup>(3)</sup>。

懐疑的解決の難点は次である。懐疑的解決によれば、私は $58 + 68$ を計算する際 $125$ と答えるのだが、それが正しいという確信を私自身がもっているわけではなく（そ

もそも、正しさの判断の基礎となる事実そのものが存在しない）、ただ同じ共同体に属す人々が同様に $125$ と答えるという事実があり、答えがたまたま一致していて、これまで不都合がなかった、という事実が存在すると言えるだけであることになる。われわれの大部分の計算結果がたまたま一致しているという事実（われわれの「生活形式」の一致）がわれわれの語の使用の最終的基礎であるのならば、それが誤り—共同幻想—である可能性があることになる。われわれの生活形式の一致はこの説明では完全な偶然である。しかし、われわれの活動が完全な偶然に基づいているというのは受け入れにくい仮説である、ちょうどわれわれが「水槽の中の脳」であるという仮説同様に。簡単に言えば、この解決は懐疑論に譲歩しすぎている。

### 4. 「正面からの解決」の中で最も自明なもの

懐疑論者の議論は間違っている、したがって「私は「+」により加法を意味することはできない」という結論は正しくはない、と主張するのが、問題の「正面からの解決」(*straight solution*)である。正面からの解決の中で最も自明なものは、マッギン(McGinn, 1984)らによる次の応答である。

- (1) " 「私は「+」によりプラスを意味している」という意味帰属文に対応する事実は存在する。「私は「+」で加法を意味している」というのがその事実である。
- (2) " 私が「+」によりプラスを意味しているという事を確信する理由を私はもっている。それは、たしかに「+」により私は加法を意味しているという私の直観（または、加法を意味してきたという記憶—マッギン）である。

ワイトゲンシュタインが何を言っていたかについて鋭く対立するかにみえるにもかかわらず<sup>(4)</sup>、私の見るところ、規則遵守の問題に対するマッギン(McGinn, 1984)とライト(Wright, 1984)のアプローチはほぼ同一である。

かれらのクリプキ批判は次のものである：クリプキの議論は、

(4) 意味帰属文は「非意味論的事実」（意味という概念を含まず記述される事実）より真理条件が与えられるべきであり（「還元主義」と呼ぶ）、かつ

(5) 意味帰属文は、その非意味論的事実を基礎に推論を用いて正当化されるべきである（「推論説」）、

という暗黙の前提を置いていて、それを受け入れるように強制される。しかし、

(6) 還元主義は間違っている、かつ

(7) 推論説も間違っている。意味は推論を介すことなく直覚される—ダイレクトにアクセスされる<sup>(6)</sup>。（聞き慣れないが、これを「直覚説」と呼ぼう。）

私の考えでは、(6)は正しい。すなわち、「私が「+」により加法を意味している」という事実が存在し、それにより「私は「+」により加法を意味する」という文の真理条件が与えられる。事実は物理的事実に限るという物理主義が立証されれば別であるが、そうでなければこのように考えていけない理由はないだろう（あるいは、遠い将来「私が「+」により加法を意味している」という意味論的事実が物理的事実であると判明する日がくるかもしれない）。

## 5. 直覚説は妥当か

(7)はどうであろうか。すなわち直覚説は妥当であろうか。われわれは加法、赤を直覚（推論を介さずダイレクトにアクセス）できるだろうか。

もちろん、われわれはそれらを直覚できる。足し算をするとき、また信号機のライトが赤であることを見てとるとき、推論を行う大人はいてもまれだろう。しかし、何の根拠もなしにそうしているかといえ、そうではないだろう。「直覚」は先天的な能力としてわれわれに備わっているわけではなく、試行錯誤ないし訓練を通して達成される。そして、そのプロセスで経験的確認を受ける、と考えればよい。すなわち、われわれはふつう推論を介すことなく加法をとらえるが、その把握が正当なものであることの確信は経験から得る。

特定の語に習熟した人がその意味を直覚できるというのは、結局よく知られた経験的事実であろう。直覚はそれ

自身で成立すると考えるより（それ自身で成立する直覚は、クリプキが言うように、たしかに「神秘的」である）、  
「私はことばの意味を直覚できる」という言明は、過去の事実のみならず将来の事実によってもテストされる—つまり、つねに経験によりテストされ続ける（あるいはまた、すでに受け入れられている他の経験的言明群との斉合性によっても評価される、Jackman, 2003）経験的言明であると考えたほうが自然である（Chomsky, 1986, Chap. 4）<sup>(6)</sup>。

すると、直覚説が正しいとしても、直覚が帰納的支持を受けるがゆえにそうである、ということになる。（なお、ここで私は「帰納」を（単に前提から結論を導く推論法としてでなくむしろ）提出された主張の評価の方法として、最も広い意味で、つまり「経験」と同じ意味で理解している。）そもそも、懐疑論者が(2)で課している正当性の要求を満たすものは「経験」以外あるまい。

## 6. 帰納的解決

以上を整理すると次のようになる。

**「私は「+」により加法を意味する」という文は、私は「+」により加法を意味するという事実を述べている、そして、その事実の存在とそれを信じることの正当性は帰納により保障される。**

これを規則遵守の問題の「帰納的解決」と呼ぼう。これは、「ウィトゲンシュタインのパラドクス」に対する自明な応答であり、チョムスキー（Chomsky, 1986）がとったのもこの立場だったと私は考える（注(6)参照）。しかし、これまでいくつかの理由で有力な「解決」として扱われてこなかった。それらを含め、予想される可能な異論から帰納的解決をディフェンスしておく<sup>(7)</sup>。

まず、この解決には次のような反論がありうる。

ここで問題になっているのは語の使用をはじめとする規則遵守活動一般の可能性である、しかるに上の議論は帰納的評価（これ自身一つの規則である）の可能性を仮定している。これは論点先取もしくは循環論証である（これは、より基本的な規則に訴えパラドクスに答えようとするプロ

セスは必ずそれ以上正当化されない地点で終わる（「正当化はどこかで終わりになる」という、ウィトゲンシュタインの「規則を解釈する規則」の論点である）。

しかし、もし懐疑論者の挑戦が、いかなる規則遵守活動の可能性も仮定することなく規則遵守行動一般の可能性を論証せよ、ということであるならば、それは帰納の正当化の問題同様、不可能問題ではないだろうか。問題が不可能問題でない限り、帰納的解決は有意義でありうる。つまり、規則遵守の問題は不可能問題であるか（この場合、答える必要はない）、または、帰納的に解かれる。

帰納を用いた解決は弱すぎて懐疑論者を納得させないのではないか、という異論もあるだろう（松坂、1995、293ページ、注(16)）。

上で強調したように、私は帰納を最も広い意味で、つまり「経験」の意味で理解している。経験的評価以上の強い基準を求めれば論理的基準つまり絶対確実性の基準しかないが、規則遵守もしくは意味帰属にこの基準が要求されているならば（つまり、私が「+」で加法を意味していることについて絶対確実な証明が要求されているのならば）、再び要求そのものに意味がないという結論になると思われる。

帰納にはよく知られた哲学上の問題がある。グッドマン (Goodman, 1955) の「帰納の新しい謎」（グルーのパラドクス）とヒュームの「帰納の問題」である。規則遵守問題の帰納的解決は問題を解決したわけではなく、問題を古い、よく知られた問題に移しただけだ、という反論も当然ある。

検討しなければならない問題は少ないほどよいというオッカムのカミソリ風の観点からは、これは議論の欠点ではなく、利点と考えることができる。さらに、それら帰納に関する問題提起は、帰納の正当性を否定しているわけではないと考えてよい理由がある。実際、私は「帰納は正当化できない」というのは哲学的神話の一つであると考えている（神山（2003、2004）参照）。少なくとも、「帰納は正当化できない」は立証済みの命題ではない。

ここでの論点を整理すると次のようになる。もし本稿の議論が正しければ、規則遵守の問題は古典的な帰納の問題に還元される。これは、もし帰納の問題が解決されるな

らば、規則遵守の問題も解決されることを意味する。そして、帰納の問題は解決されると考えてよい理由がある。

（逆に言えば、帰納の問題は解決されない、つまり、帰納は正当化されない、という暗黙の前提が規則遵守の問題を成立させているように思う<sup>(8)</sup>。）

クリプキは、「ウィトゲンシュタインは、懐疑論のある新しい形を発明したのである。個人的には私はそれを、今日まで哲学が見て来た最も根源的で独創的な懐疑的問題である、と見なしたいと思っている」と述べている

(Kripke, 1982, 邦訳, 117ページ, 一部略)。マッギン

(McGinn, 1984) 同様<sup>(9)</sup>、私はこの主張に懐疑的である。

われわれの解釈によれば、意味帰属文は経験的にテスト可能な命題を述べていることになる。語の「意味」はしたがって客観性をもつにしても、それは経験的安定性以上のものではないことになる。意味に関するプラトニストにはこれは受け入れがたい結論であろうが、経験主義者にとっては何の問題もないであろう。

## 注

(1) ここでは懐疑論的論証のアウトラインのみを述べている。詳細については飯田 (2004) 第2章、松坂 (1995) 第1節などを参照されたい。

(2) クリプキのオリジナルな議論においても、問題は最終的に現在形で表現されている (Kripke, 1982, 邦訳, 39-40ページ)。

(3) 共同体から切り離された個人が規則に従う（規則に「私的に」従う）ことは不可能だということから、「私的言語」（他人には絶対理解できず、本人のみが理解できる言語）が不可能であることをウィトゲンシュタインは導いている、というのがクリプキの『哲学探求』解釈である。この読み方とくに、ウィトゲンシュタインがパラドクスの結論（クリプキの言う「懐疑的解決」）を正しいものとして受け入れたという点には強い異論があり、逆に、ウィトゲンシュタインはそれを否定しているという解釈の方が標準的である、とされる。松坂 (1995) 第2節参照。

(4) 「意味はわれわれの自然本性的性向に究極的には基礎を置いている」とウィトゲンシュタインは考えていたと

みるマッギンに対し、彼は規則の適用の個々のケースにおいてわれわれはその都度決断しているという「ラジカルな規約主義」(「創造テーゼ」)を主張していたとライトはみる(McGinn, 1984, 第3章, 注(62), 邦訳304-305ページ, 「訳者あとがき」参照)。

(5) マッギン(McGinn, 1984, 邦訳第4章, 212-250ページ)。「ここ(還元主義および推論説批判—著者注)においてマッギンは完全に正しいと思われる」とライトは述べている(Wright, 1989, p. 292)。ただし、この一文は譲歩文であり、ウィトゲンシュタイン解釈においては、ライトはマッギンに批判的である。「(意味する, 理解する, 期待する, 欲する, 恐れる等の)志向的状态に対する, とくに努力を必要とせず, 推論を介さないにもかかわらず一般に信頼できる第一人称的権威はいかにして可能か」(または「(規則の適用の)個別の場合において特定の(正しい)判断ないし行為を行うのを許すのは何か」という問題こそが、ウィトゲンシュタインがわれわれに残した哲学的課題である、とライトは述べている(Wright, 1989, p. 294, pp. 304-305)。マッギンに対するライトの不満も、マッギンが意味の直接的把握を認めるだけで、それ以上この問題に切り込まない点にある。

(6) クリプキ(Kripke, 1982, p. 31, Note)は、規則遵守が可能になる仕方についてのウィトゲンシュタインの立場(共同体説)を受け入れた場合、それは「言語能力」(*competence*)と「言語運用」(*performance*)の区別に基づくチョムスキーの生成文法論を否定しないにせよ、その解釈に重大な修正を要求することになる、と述べている。「言語能力」はある言語の話し手が母語についてもっている言語構成能力、時間軸に沿ったその使用が「言語運用」)。チョムスキーが、これを「これまで生成文法の理論に加えられた最も興味深い批判」と認めつつ、『言語の知識』第4章のかなりの部分を使ってそれに反論している(Chomsky, 1986)。

チョムスキーの主な論点は、

1. 規則遵守付与に関する共同体説は現実をうまく記述していない。
2. ウィトゲンシュタインもロビンソン・クルーソーが規則遵守していることを認め説明しようとしているが、その

際彼が拒否しようとした(言語知識獲得に関する)私的モデル—これに生成文法は基づいている—を使っている。

3. 私(チョムスキー)の「言語能力」は、クリプキが言う様な規範的概念ではなく、個々の言語使用者に関する事実に関する記述的概念である。

4. 言語学者が行っているのは個人の心理物理的事実について、できるだけ包括的な経験的証拠に基づき最良の理論を提出することである。もちろん科学理論はつねに帰納的不確実性による懐疑を免れることはできない。しかし、これは科学研究につきものの一般的問題である。科学が絶対的基礎を欠くからといって、事実などどこにもないという結論はでてこない。

4によれば、言語使用者が語を適切に使用できる(規則に従うことができる)というのは経験的によく裏付けられた仮説である、ということになる。ただ、帰納の信頼性については一般の問題でここでの問題ではない、と述べているが、この主張は適切ではないと思う。クリプキが問題にしているのは、規則遵守の一般的可能性であって、帰納的規則も例外とはならない。帰納の扱いに関するこの問題を除けば、規則遵守に関するチョムスキーの立場は、私が「規則遵守の問題に対する帰納的解決」と呼ぶものと同じであると思う。帰納の問題の扱いについては本文第6節を参照。

(7) 私が擁護している「われわれは言語表現により何かを意味することができる、そして、そのように主張することの正当性は帰納により保障される」という主張を、クリプキは直接取り上げて論駁してはいない。しかし、この主張に近い「クワス仮説よりもプラス仮説の方が単純である。したがって後者を選ぶべきだ」という説明を取り上げ、論駁を試みている。ライト(Wright, 1984, p. 773, Note5)も指摘しているようにクリプキの議論は論点先取を犯しており、論駁は有効ではない。クリプキの議論は次のものである：私が何を意味しているかについていかなる事実もない。したがって、そもそも仮説が何を言っているかわからない。わからないものの中の(単純性という基準を使った)選択に意味はない。「私が何を意味しているかについていかなる事実もない」ことはクリプキ懐疑論者の主張が正しければその通りである。しかし、ここでは、彼の議論



が正しいかどうかを問題にしている。ここでは、彼の議論が正しいという前提のもとで成り立つ事柄を持ち出せない(松坂, 1995, p. 293, 注(16)参照)。

グッドマンの「グルー」タイプの述語を使って問題構成しながら、クリプキが繰り返し指摘するのは、規則遵守の問題は認識論的問題ではない、という論点である(邦訳, 39, 72, 74ページ)。それは全知の存在者(神)にとってさえ成立する問題であると強調される。グッドマンの「帰納の新しい謎」においては、われわれの所有する知識の限定が問題を生んでいる。その限定のない全知の存在者には発生しない。したがって、その問題と規則遵守の問題は根本的に異なるのだ、というわけである。

しかし、これは規則遵守の問題が構成的問題という側面ももつ、ということを行っているに過ぎない。これはとりたてて驚くべきことではない。さらに、全知の存在者にとっては、構成的問題においても問題は生じないと思う。全知の存在者は意味を構成する事実を知っているか、もしくは知らないのいずれかである。前者ならそのような事実は存在するし、後者なら存在しない。彼にとって、2つの可能性のうちいずれが現実かという構成的問題は問題ではない。全知の存在者が何を知っているか知らない(神の立場に立ったとき何が見えるか明らかでない)われわれにとって問題でありうるだけである。われわれにとっての問題である点で、構成的問題は認識論的問題と同じである。

構成的問題が否定的に解かれたとき、すなわち、意味を構成する事実は存在しないということになったとき、たしかに認識論的問題は出番を失う。しかし、そうでないとき、つまり、意味を構成する事実は存在しうるとなったとき、それについての確信の正当化の問題すなわち認識論的問題に答えなければならない。これが、クリプキ自身が設定した問題である。認識論的問題が意味を失うのは、懐疑論者の結論を受け入れた場合だけである。

(8) 懐疑論者の挑戦に正面から答えようとするとき、まず「私は語により特定のことがらを意味する」に対応する事実を提示しなければならない。提示しただけでは不十分で、さらに、たしかにそう意味しているという信念を正当化する理由を示さなければならない。つまり、2つの関門をクリアしなければならない。懐疑論者の論証(ウイト

ゲンシュタインのパラドクス)においては、事実の可能な候補として4種類の事実が提示され、そのすべてが却下され、そのことを通して「意味を構成する事実は存在しない」という主張が結論される、という構成になっているが、4種類の事実のうち少なくとも2つ一傾向性説と内観説一は(私の見るところ、実質的に)帰納の正当化不可能性を理由に(事実に対する確信の正当性を示すという2番目の関門をクリアしないものとして)却下されている。もし帰納が正当ならば、懐疑論者は簡単にそれらを却下できないはずである(傾向性説(*dispositional analysis*)は、「+」により加法を意味しているという事は、いかなる「 $x + y$ 」に対し答えが求められたときでも、 $x$ と $y$ の和を与えるよう傾性づけられていることである、したがって、とくに「 $5 + 7 + 6 + 8$ 」の答えを求められたときには「 $1 + 2 + 5$ 」を与えるよう傾性づけられていることである、と解釈する。すわち、傾性的事实在存在する、と指摘するのであるが、それが多くの場合正解をもたらすということは帰納的な裏づけを得ている、と傾性論者は議論することができる)。

(9) 「なるほど確かに、ある記号に対する私の過去の使用は、私がかつて意味していたことに対する懐疑的な提案を論理的に排除しうるものではない。だが、これは推論的なものとされる知識の場面では周知の認識論的問題ではないだろうか。実際、これは本質的に帰納的知識、すなわちわれわれの直接の観察を超越していることについての知識に関する標準的な認識論的問題なのではないだろうか」(McGinn, 1984, 邦訳, 48ページ)。「論点は、この種の懐疑論は長い間われわれが問題にしてきたものに他ならないということ—それゆえ、現実の使用が意味を決定しないということは本質的に新しい問題を何も提起していない、ということにある」(上掲書, 248ページ)。

## 文献

- Chomsky, N. (1986): *Knowledge of Language*. Prager.  
 Goodman, N. (1955): *Fact, Fiction, and Forecast*, 2nd edition. Bobbs Merrill, Indianapolis, 1965.  
 飯田 隆(2004): 『クリプキーことばは意味をもてるか』

日本放送出版協会

Jackman, H. (2003): "Foundationalism, Coherentism and Rule-Following Scepticism." *International Journal of Philosophical Studies* 11, 25-41.

神山 和好 (2003): 「懐疑論者の不安—帰納法の問題の解消主義的解決再論」 (『科学基礎論研究』第100号, 55-60)

---- (2004): 「帰納の新しい謎について」 (『筑波哲学』第13号, 70-73)

Kripke, S. A. (1982): *Wittgenstein on Rules and Private Language -An Elementary Exposition*. Basil Blackwell. (ソール A. クリプキ (黒崎宏訳) 『ウィットゲンシュタインのパラドックス』産業図書, 1983年)

松坂陽一 (1995): 「規則の認識論—クリプキ以後のウィットゲンシュタイン解釈」 (飯田隆編『ウィットゲンシュタイン読本』) 法政大学出版局, 272-295)

McGinn, C. (1984): *Wittgenstein on Meaning: An Interpretation and Evaluation*. Basil Blackwell. (コリン・マッギン (植木他訳) 『ウィットゲンシュタインの言語論—クリプキに抗して』勁草書房,

1990年)

Wittgenstein, L. (1953): *Philosophische Untersuchungen*. Basil Blackwell. (ウィットゲンシュタイン (藤本隆志訳) 『哲学探求』 (『ウィットゲンシュタイン全集8』大修館書店, 1975年))

Wright, C. (1984): "Kripke's Account of the Argument against Private Language." *Journal of Philosophy* 81 (12), 759-78.

— (1989): "Critical Notice: Wittgenstein on Meaning. By Colin McGinn." *Mind*, Vol. xcvi, 390, 289-305.

## 謝辞

本稿は、科学基礎論学会「2004年秋の研究集会」(2004年11月27日, 慶応大学)での発表原稿に基づいている。そのおரிいただいた批判, 質問を参考にさせていただいた。また, 米澤克夫氏にはこの論文の以前のバージョンを読んでいただき, 中期から後期にかけてのウィットゲンシュタインの思想的立場についてコメントを頂戴した。それも参考にさせていただいている。

## EFL 読解における阻害要因と学年差

飯島博之

Comprehension Failure in EFL Reading: Differences in the Perception of Inhibiting Factors by Students in Different Grades

Hiroyuki IJIMA

**Abstract:** Causes of comprehension failure in EFL reading were investigated based on statistical analyses of the data obtained from 359 students who belonged to the first- and fourth- year of Ibaraki National College of Technology. Four factors of reading comprehension failure, (a) integration of information (b) use of schemata (c) bottom-up processing and (d) motivation for reading English, were extracted. Further analysis using ANOVA revealed that first-year students take their problems more seriously than fourth-year students in (a) integration of information and (b) motivation for reading. On the other hand, fourth-year students feel more strongly than first-year students that they have problems in (a) use of schemata and (b) bottom-up processing. These results suggest that (a) fourth-year students are better aware of their weaknesses in both top-down and bottom-up processing and (b) more consideration for learners' motivation is needed in reading instruction.

## 1 研究の背景

現在、読解の過程が相互作用であることは広く受け入れられている。ここで言う相互作用とは、単にテキストの文字を理解し文を理解してゆくというボトムアップ処理と、読み手の背景的知識を活用したトップダウン処理との相互作用というだけでなく、読解を構成する様々なスキルの相互作用を意味している。読解の過程では、語彙の認知といった低次の過程からテキストの内容理解に関わる高次の過程まで、すべてのレベルで読解の構成要素が同時に相互作用するという考え方が現在の主流となっている (Grabe, 1988; Dechant, 1991)。第1言語 (L1)、第2言語 (L2) を問わず、読解の過程は相互作用であるが、この相互作用モデルに基づいて読解阻害要因を考えると、読解という複合能力に関わるすべてのスキルが阻害要因となり得る。更に、テキストの内容に関する好みや英語学習への動機付けといった学習者の情意に関わる要因も阻害要因として考慮する必要が生じる。しかし、読解研究において、読み手の価値観、テキスト内容に対する興味・関心、或いは英語学習への動機など情緒的な側面が及ぼす影響といった側面までは十分な注意が払われてきたとは言いがたい。

Iijima (2004) は高専生を対象として調査を行い、日本人英語学習者の読解阻害要因として「テキスト情報統合因子」、「スキーマ活用因子」、「抽象度因子」、「動機付け因子」、「全体構造理解因子」の5因子を読解阻害要因として抽出した。この結果は、トップダウン処理能力やボトムアップ処理能力に加えて、学習者の情意的な側面が英語の論説文読解の成否に関係していることを示唆している。また、分散分析の結果、「テキスト情報統合因子」、「動機付け因子」、「全体構造理解因子」の3因子において読解力上位者と読解力下位者の間に有意差が見られ、読解力下位者がこれらの3因子において、困難をより強く自覚していることが示された。

この結果を踏まえ、本研究においては、これまでの研究を進展させ、英語学習年数が増えるにつれて、日本人学習者が抱える問題点にどのような変化が生ずるかというポイントに焦点をあてる。開発

された阻害要因の調査票 (5段階尺度形式) を用いて異なる学年の高専生を対象とすることで日本人のEFL読解における問題点を明らかにすると同時に、各阻害要因の阻害程度を学年差の観点から検討することによって、今後の日本人の学習者のための体系的なリーディング指導への示唆を得ることを意図した。

## 2 研究の目的

本研究の目的は日本人 EFL 学習者の英語論説文読解における阻害要因の調査票を作成し、アンケート調査を実施して読解上の問題点を明らかにした上で、読解阻害要因である各因子に対して、学年の異なる学習者間で標準因子得点を比較することにより、学年と各阻害要因の関係を明らかにすることである。

## 3 研究の方法

①対象者：茨城高専学生 359 名 (帰国子女を除く)

4 年生 180 名、1 年生 179 名

②調査実施期間：2004 年 1 月

③手続き：

予備調査を経て完成した 5 段階尺度形式のアンケート (33 項目) を用いて、約 30 分の実施時間で集団で調査を実施した。回答は「1: 全くあてはまらない、2: あまりあてはまらない、3: どちらとも言えない、4: よくあてはまる、5: とてもよくあてはまる」の中で 1 点から 5 点までの間で得点化を行った。

④測定具：予備調査を経て作成した 33 項目から成るアンケート。

⑤分析方法：因子分析、分散分析

## 4 研究の結果

## 4.1. 平均値・標準偏差

アンケート調査の 33 項目への回答について「とてもよくあてはまる」を 5 点、「全くあてはまらない」を 1 点とし、中間段階を

1点刻みで得点化した。表1～表3は各項目の平均と標準偏差を示したものである。項目1が天井効果を示したが、この項目は日本人EFL学習者にとって最も重要な語彙力不足にかかわる項目であり、必須項目であると判断したのでそのまま因子分析に持ち込むことにした。

表1：対象者全員（1年生と4年生）の平均値と標準偏差

N Obs	Variable	N	Minimum	Maximum	Mean	Std Dev
359	X1	359	1.0000000	5.0000000	4.3649025	0.7607659
	X2	359	1.0000000	5.0000000	3.2785515	0.9776052
	X3	359	1.0000000	5.0000000	3.4122563	1.0714503
	X4	359	1.0000000	5.0000000	3.4066852	1.0631249
	X5	359	1.0000000	5.0000000	3.7715877	1.0587098
	X6	359	1.0000000	5.0000000	2.7465181	1.0856262
	X7	359	1.0000000	5.0000000	2.5097493	1.0750028
	X8	359	1.0000000	5.0000000	3.3565460	1.1486720
	X9	359	1.0000000	5.0000000	2.9637883	1.0063059
	X10	359	1.0000000	5.0000000	2.9359331	0.9506341
	X11	359	1.0000000	5.0000000	2.3008357	0.9177178
	X12	359	1.0000000	5.0000000	2.3481894	0.9357522
	X13	359	1.0000000	5.0000000	2.8607242	0.9047303
	X14	359	1.0000000	5.0000000	3.3760446	1.0626124
	X15	359	1.0000000	5.0000000	3.6155989	1.0013296
	X16	359	1.0000000	5.0000000	3.0696379	0.9933565
	X17	359	1.0000000	5.0000000	3.1364903	1.0387896
	X18	359	1.0000000	5.0000000	2.9721448	0.9683849
	X19	359	1.0000000	5.0000000	3.1337047	0.9710649
	X20	359	1.0000000	5.0000000	3.1448468	0.9490777
	X21	359	1.0000000	5.0000000	2.7910864	1.2136692
	X22	359	1.0000000	5.0000000	2.9582173	1.0060894
	X23	359	1.0000000	5.0000000	3.7325905	0.9518120
	X24	359	1.0000000	5.0000000	3.3231198	1.0090624
	X25	359	1.0000000	5.0000000	3.1364903	0.9219726
	X26	359	1.0000000	5.0000000	3.3426184	1.1147286
	X27	359	1.0000000	5.0000000	2.7855153	0.9922671
	X28	359	1.0000000	5.0000000	3.1225627	1.1989372
	X29	359	1.0000000	5.0000000	2.8245125	1.1793667
	X30	359	1.0000000	5.0000000	2.6740947	1.1851845
	X31	359	1.0000000	5.0000000	2.8969359	1.3341105
	X32	359	1.0000000	5.0000000	3.2367688	1.1851910
	X33	359	1.0000000	5.0000000	3.0278552	1.1791028

表2：1年生の平均値と標準偏差

GRADE=1						
N Obs	Variable	N	Minimum	Maximum	Mean	Std Dev
179	X1	179	1.0000000	5.0000000	4.1564246	0.8128882
	X2	179	1.0000000	5.0000000	3.1843575	0.9969510
	X3	179	1.0000000	5.0000000	3.5307263	0.9438774
	X4	179	1.0000000	5.0000000	3.3240223	1.0737070
	X5	179	1.0000000	5.0000000	3.8156425	0.9969510
	X6	179	1.0000000	5.0000000	2.8324022	1.1292139
	X7	179	1.0000000	5.0000000	2.6703911	1.1055353
	X8	179	1.0000000	5.0000000	3.5139665	1.1235855
	X9	179	1.0000000	5.0000000	3.0223464	0.9997489
	X10	179	1.0000000	5.0000000	3.0111732	0.9656390
	X11	179	1.0000000	5.0000000	2.3631285	1.0150459
	X12	179	1.0000000	5.0000000	2.3240223	0.9337814
	X13	179	1.0000000	5.0000000	3.0167598	0.9208866
	X14	179	1.0000000	5.0000000	3.3016760	1.0485664
	X15	179	1.0000000	5.0000000	3.5530726	1.0062887
	X16	179	1.0000000	5.0000000	3.1508380	0.9625790
	X17	179	1.0000000	5.0000000	3.2402235	1.0018814
	X18	179	1.0000000	5.0000000	3.0223464	0.9770128
	X19	179	1.0000000	5.0000000	3.1564246	0.9819154
	X20	179	1.0000000	5.0000000	3.2011173	0.9503393
	X21	179	1.0000000	5.0000000	2.6703911	1.1649205
	X22	179	1.0000000	5.0000000	3.0893855	0.9731503
	X23	179	1.0000000	5.0000000	3.6703911	0.9348228
	X24	179	1.0000000	5.0000000	3.2513966	0.9471636
	X25	179	1.0000000	5.0000000	3.1284916	0.8806429
	X26	179	1.0000000	5.0000000	3.3463687	1.0771507
	X27	179	1.0000000	5.0000000	2.6871508	0.9671005
	X28	179	1.0000000	5.0000000	3.1284916	1.2271386
	X29	179	1.0000000	5.0000000	2.9888268	1.2541564
	X30	179	1.0000000	5.0000000	2.6592179	1.2137144
	X31	179	1.0000000	5.0000000	2.9162011	1.3444497
	X32	179	1.0000000	5.0000000	3.2178771	1.1526783
	X33	179	1.0000000	5.0000000	3.1620112	1.2368447

表3：4年生の平均値と標準偏差

GRADE-4						
N Obs	Variable	N	Minimum	Maximum	Mean	Std Dev
180	X1	180	2.0000000	5.0000000	4.5722222	0.6432334
	X2	180	1.0000000	5.0000000	3.3722222	0.9515090
	X3	180	1.0000000	5.0000000	3.2944444	1.1756240
	X4	180	1.0000000	5.0000000	3.4888889	1.0490160
	X5	180	1.0000000	5.0000000	3.7277778	1.1178119
	X6	180	1.0000000	5.0000000	2.6611111	1.0365601
	X7	180	1.0000000	5.0000000	2.3500000	1.0219655
	X8	180	1.0000000	5.0000000	3.2000000	1.1550230
	X9	180	1.0000000	5.0000000	2.9055556	1.0122006
	X10	180	1.0000000	5.0000000	2.8611111	0.9321321
	X11	180	1.0000000	5.0000000	2.2388889	0.8075336
	X12	180	1.0000000	5.0000000	2.3722222	0.9396930
	X13	180	1.0000000	5.0000000	2.7055556	0.8632615
	X14	180	1.0000000	5.0000000	3.4500000	1.0742023
	X15	180	1.0000000	5.0000000	3.6777778	0.9952713
	X16	180	1.0000000	5.0000000	2.9888889	1.0193047
	X17	180	1.0000000	5.0000000	3.0333333	1.0670274
	X18	180	1.0000000	5.0000000	2.9222222	0.9598391
	X19	180	1.0000000	5.0000000	3.1111111	0.9623580
	X20	180	1.0000000	5.0000000	3.0888889	0.9471444
	X21	180	1.0000000	5.0000000	2.9111111	1.2519879
	X22	180	1.0000000	5.0000000	2.8277778	1.0239073
	X23	180	1.0000000	5.0000000	3.7944444	0.9670390
	X24	180	1.0000000	5.0000000	3.3944444	1.0649165
	X25	180	1.0000000	5.0000000	3.1444444	0.9637115
	X26	180	1.0000000	5.0000000	3.3388889	1.1538805
	X27	180	1.0000000	5.0000000	2.8833333	1.0098675
	X28	180	1.0000000	5.0000000	3.1166667	1.1736159
	X29	180	1.0000000	5.0000000	2.6611111	1.0788152
	X30	180	1.0000000	5.0000000	2.6888889	1.1593144
	X31	180	1.0000000	5.0000000	2.8777778	1.3272206
	X32	180	1.0000000	5.0000000	3.2555556	1.2195897
	X33	180	1.0000000	5.0000000	2.8944444	1.1060889

表4：バリマクス回転後の因子負荷量

項目	因子I	因子II	因子III	因子IV	共通性
X1	0.04967	0.24347	0.38607	0.07657	0.216661
X2	0.28456	0.27544	<u>0.40563</u>	0.05134	0.324019
X3	<u>0.46389</u>	0.02919	0.07653	0.11375	0.234841
X4	0.21025	<u>0.42715</u>	0.27231	0.04364	0.302716
X5	0.28275	0.06583	<u>0.56735</u>	0.12766	0.422470
X6	<u>0.42880</u>	0.03445	<u>0.46628</u>	0.01751	0.402786
X7	<u>0.54723</u>	0.04025	0.28400	0.06614	0.386114
X8	0.17622	0.13835	0.17429	0.03954	0.082135
X9	<u>0.40401</u>	0.14602	0.30607	0.04974	0.280699
X10	<u>0.50543</u>	0.12322	0.28395	0.13042	0.368277
X11	<u>0.46997</u>	0.09294	0.23334	0.09120	0.292276
X12	<u>0.49387</u>	0.06957	0.24998	0.00001	0.311240
X13	<u>0.48138</u>	0.07949	0.17411	0.14748	0.290115
X14	0.29368	0.17245	0.35714	0.07060	0.248523
X15	0.39106	0.32916	0.14733	0.06427	0.287107
X16	<u>0.51251</u>	0.31579	0.09543	0.10488	0.382503
X17	<u>0.48595</u>	0.38940	-0.06685	0.20540	0.434435
X18	<u>0.56178</u>	0.34052	-0.04015	0.18291	0.466622
X19	<u>0.48044</u>	0.26632	0.00107	0.13206	0.319190
X20	<u>0.41519</u>	<u>0.43494</u>	0.11571	0.21534	0.421315
X21	0.04809	0.37841	0.12235	0.16759	0.188562
X22	<u>0.47671</u>	0.29732	0.10957	0.11328	0.340484
X23	0.10542	0.32414	0.37746	0.25179	0.322056
X24	0.14541	<u>0.56849</u>	0.07841	0.07937	0.356778
X25	0.22819	<u>0.51090</u>	0.07459	0.03893	0.320170
X26	0.02622	0.17565	0.11783	0.17843	0.077263
X27	0.11069	<u>0.46752</u>	0.14538	0.12173	0.266777
X28	0.17468	0.32387	0.33302	0.25227	0.309954
X29	0.15344	0.08772	-0.02458	<u>0.46070</u>	0.244086
X30	0.17278	0.04392	0.03811	<u>0.47783</u>	0.261550
X31	0.11456	0.14176	-0.00869	<u>0.46573</u>	0.250198
X32	0.00048	0.21031	0.24740	<u>0.44130</u>	0.300187
X33	0.04126	0.01722	0.31437	<u>0.48785</u>	0.338825
説明分散	3.934732	2.515962	2.032595	1.567646	10.050935

\*下線を引いた数値は絶対値0.40以上。

## 4.2 因子分析の結果

33項目の得点について共通性の初期値をSMCとした主因子法を行い、後続因子との固有値の差に基づいて4因子法が適当であると判断した。その結果として再度4因子解を仮定した主因子法を実行した。バリマクス回転後、各項目の因子負荷量を得た。次に4因子の解釈にあたり、回転後の因子パターンにおいて絶対値0.40以上の因子負荷量を示した項目の内容を中心として因子を解釈することにした。表4はバリマクス回転後の因子パターンである。各因子について絶対値0.40以上の付加量を示した項目を表5にまとめた。

因子Iの項目内容を見ると「重要なセンテンス(書き手の意見、トピックセンテンス等)の特定」「文や段落の相互関係の理解」「文章全体の概要の理解」「指示語が指す内容の理解」など内容は広範囲に渡っているが、個々の情報を互いに関連付け、より大きな単位で全体的な意味を把握する能力に関する因子であると考え、『情報統合能力因子』と命名した。

因子IIの項目内容は「背景知識の有無」「背景知識の利用能力の有無」「未知語の意味の類推能力の有無」に関わっているため、『スキーマ活用能力因子』と命名した。

因子IIIは「文法知識」と「多義的な語彙の意味の把握」に関す

るものであり、情報統合能力の基礎となる因子であるので、『ボトムアップ処理能力因子』と命名した。

因子IVは「トピックへの興味欠如」「書き手の意見への反対」「読解作業・英語学習への興味欠如」「集中力不足」といった内容であり、学習意欲や動機付けと密接にかかわるのであるので『動機付け因子』と命名した。

#### 4.3. 標準因子得点の平均値に基づく分散分析

次に、解釈された各因子の標準因子得点を計算し、さらに分析を進めることにした。各因子において1年生と4年生の標準因子得点を比較してみた。表6は1年生と4年生の各標準因子得点の平均と標準偏差を示したものである。また、抽出された各因子の標準因子得点の分散分析結果は表7～表10のとおりである。

『情報統合能力因子』の標準因子得点においては、1年生と4年生の間に有意差が見られ、1年生の得点の平均は4年生の得点の平均よりも高かった( $F_{(1, 357)}=14.43, p<.01$ )。すなわち、英語の論説文読解の際に、1年生の方が4年生よりも、より強く情報統合に関わる諸作業に困難を感じていると言える。

一方、『スキーマ活用能力因子』の標準因子得点においても1年生と4年生の間に有意差が見られ、4年生の得点の平均の方が1年生の得点の平均よりも高かった( $F_{(1, 357)}=8.83, p<.01$ )。このことから、4年生の方が1年生よりも論説文読解の際にトピックに関わる背景知識の不足や背景知識の利用能力の欠如といった問題をより強く感じていることが示されている。

『ボトムアップ処理能力因子』に関しては1年生と4年生の間に優位傾向が見られ( $F_{(1, 357)}=2.81, p<.10$ )、4年生の標準因子得点の平均値の方が1年生のそれよりも高いことから、4年生の方がボトムアップ処理、つまりここでは、「文法知識」と「多義的な語彙の意味の把握」において困難をより強く感じていることが推察される。

『動機付け因子』に関しても1年生と4年生の間に優位傾向が見られた( $F_{(1, 357)}=3.50, p<.10$ )。1年生の標準因子得点の平均値の方が4年生のそれよりも高く、興味・関心の欠如といった側面において1年生のほうが4年生よりもより問題が多いと自覚していることが示唆されている。

## 5 考察

『情報統合能力因子』の標準因子得点においては、1年生と4年生の間に有意差が見られ、1年生の得点の平均は4年生の得点の平均よりも有意に高く、1年生の方が4年生よりも情報統合に関わる諸作業に困難を感じていることが示された。英語学習経験の浅い1年生の文法力、語彙力は限られており、本格的な英文読解の経験も浅いので、読解スキルが不十分であるため1年生にとっては4年生以上に困難度が高い要因に感じられるのではないかなと思われる。この因子は、これまでの先行研究においても必ず抽出された因子で、読解力上位者と読解力下位者の間で有意差が見られた因子である。1年生と4年生の間の学年の差に伴う読解力の差がこの有意差の原因であると推察される。Block (1986) は情報を統合し、テキスト構造を認識し、自己の理解程度を絶えずモ

ニターしている読み手 (integrators) の方が nonintegrators よりも読解テストの成績が良いことを指摘したが、今回の調査結果もこの指摘を裏付けている。

『スキーマ活用能力因子』の標準因子得点において、4年生の得点の平均の方が1年生の得点の平均よりも有意に高く、4年生の方が1年生よりも背景知識の不足や背景知識の利用能力の欠如といった問題をより強く感じていることが示された。その理由として、4年生は1年生と比べて、明らかに難易度の高い論説文を読むことが多くなり、トピックも1年生よりも専門性が上がることが挙げられる。単なる英文和訳ではなく、テキスト内容の十分な理解が求められるため、読解が背景知識に基づく能動的なプロセスであるという意識が1年生よりも高まっていることが考えられる。この意識の高まりが自己の持つ社会常識やトピックに関する背景知識の不十分さ、背景知識の活用能力の不足、つまり、トップダウン処理能力の不足という自覚につながっているのではないかと推察される。一方で、1年生は英語学習のほとんどがボトムアップ処理能力の基礎となる文法、語彙の学習に占められているため、ある程度の長さのある論説文読解の訓練をほとんど受けていない。そのため、トップダウン処理のプロセスを意識する経験自体が少ないため、読解阻害要因としての認識程度が軽いのではないかなと思われる。

『ボトムアップ処理能力因子』に関しては有意傾向が見られ、4年生の方が「文法知識」と「多義的な語彙の意味の把握」において困難をより強く感じていることが示されたが、これは4年生の文法知識、語彙力が劣るということではなく、4年生の読む論説文は難易度が上がるため、語彙力不足、文法力不足も強く意識されているのではないかと推察される。一方、1年生は本格的な論説文を読む訓練はまだあまり受けていないので、読解時の困難をまだ実感していないのではないかな。つまり、『スキーマ活用能力因子』の場合と同様に、ボトムアップ処理においても経験が不足しており、自己の問題点を深く自覚するに至っていないのではないかと推察する。

『動機付け因子』に関しても1年生と4年生の間に優位傾向が見られたが、1年生の標準因子得点の平均値の方が4年生のそれよりも高かった。このことから興味・関心の欠如といった側面について1年生のほうが4年生よりもより問題をより深刻に自覚していることが示唆されている。つまり、英語学習経験の浅い学習者の方が、興味・関心、学習意欲に左右されやすいということが示唆されているので、学習の初期段階においては学習者の関心を高め、学習内容に興味を持たせる工夫がより重要であることが示された。Carlisle and Rice (2002) は単語の読みという問題を抱えているうちに、読解から遠ざかるようになり、内容理解の領域まで困難の度合いが大きくなってしまふ悪循環を指摘し、読解力に劣る学習者は読むことが嫌いであり、読解の課題が難しくなると根気を失う可能性を指摘している。また、Baker and Wigfield (1999) は読みの失敗は動機付けに影響を与え、その動機付けの低下が、さらに読みに影響を与えるという悪循環を指摘しているが、学習の初期段階においては興味、やる気の有無で理解度が大きく左右されやすいことが推察されるので授業の構成や指導方法により細やかな配慮が必要とされる。

表5：抽出された4因子の項目内容

Factors	Questionnaire Items		Loading
第Ⅰ因子 『情報統合能力因子』	X18	書き手の主張や意見を述べている文が見つけ難い。	0.56178
	X7	無生物主語の場合、英文の意味が理解しにくい。	0.54723
	X16	文章全体の中での各段落の役割 段落相互の関係が分からない。	0.51251
	X10	文と文との相互の関係(対比、時の経過など)がわからない。	0.50543
	X12	one や so の指すもの(代用関係)がわからない。	0.49387
	X17	各段落ごとのテーマを述べている文(トピックセンテンス)が見つけ難い。	0.48595
	X13	語句と語句の意味的なつながりがわからない。	0.48138
	X19	比喩的(例えを用いた)表現がわからない。	0.48044
	X22	文章の概要の理解が苦手である。	0.47671
	X11	代名詞が指すもの(同一指示関係)がわからない。	0.46997
	X3	抽象的な(具体的でない)意味の単語が使われると分からなくなる。	0.46389
	X9	個々の単語の意味は分かるが、文としての意味がつかめない。	0.40401
第Ⅱ因子 『スキーマ活用能力因子』	X24	文章中で取り上げられている内容に関する十分な背景知識を持っていない。	0.56849
	X25	文章中の内容について自分が持っている背景知識を十分に利用できていない。	0.51090
	X27	話の展開を予測することができない。	0.46752
	X4	未知語(新出単語)の意味を類推するのが苦手である。	0.42715
第Ⅲ因子 『ボトムアップ処理能力因子』	X5	文法の知識が不足している。	0.56735
	X2	多くの意味がある単語の場合、どの意味でつかわれているのか分からない。	0.40563
第Ⅳ因子 『動機付け因子』	X33	英語の学習が好きではない。	0.48785
	X30	書き手の意見に賛成できない時は理解度がさがる。	0.47783
	X31	英語に限らず、読解という作業自体が好きでない。	0.46573
	X29	取り上げられている内容に興味を持ってない。	0.46070
	X32	最後まで集中力が持続できない。	0.44130

表 6 : 1 年生と 4 年生の各標準因子得点の平均と標準偏差

Factors	Grade	N	Mean	S. D.
第 I 因子 『情報統合能力因子』	1 年生	179	0.1727782	0.8201781
	4 年生	180	-0.1718183	0.8966404
第 II 因子 『スキーマ活用能力因子』	1 年生	179	-0.1282157	0.7868317
	4 年生	180	0.1275034	0.8422167
第 III 因子 『ボトムアップ処理能力因子』	1 年生	179	-0.0717721	0.8286751
	4 年生	180	0.0713734	0.7897544
第 IV 因子 『動機付け因子』	1 年生	179	0.0763580	0.8023483
	4 年生	180	-0.0759338	0.7384409

表 7 : 『情報統合能力因子』の標準因子得点の分散分析

Source	DF	S. S.	M. S.	F Value
Model	1	10.65744118	10.65744118	14.43 **
Error	357	263.64876801	0.73851196	
Corrected Total	358	274.30620919		**p<.01

表 8 : 『スキーマ活用能力因子』の標準因子得点の分散分析

Source	DF	S. S.	M. S.	F Value
Model	1	5.86891283	5.86891283	8.83 **
Error	357	237.17040967	0.66434288	
Corrected Total	358	243.03932250		**p<.01

表 9 : 『ボトムアップ処理能力因子』の標準因子得点の分散分析

Source	DF	S. S.	M. S.	F Value
Model	1	1.83901890	1.83901890	2.81 +
Error	357	233.87747528	0.65511898	
Corrected Total	358	235.71649418		+p<.10

表 10 : 『動機付け因子』の標準因子得点の分散分析

Source	DF	S. S.	M. S.	F Value
Model	1	2.08153540	2.08153540	3.50 +
Error	357	212.19756250	0.59439093	
Corrected Total	358	214.27909790		+p<.10

\*本研究は平成 15~16 年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2)) (課題番号 15520383) を受けて実施された研究の一部である。



## 参考文献

- Alderson, J.C. (1984) Reading in a foreign language: A reading problem or a language problem? In J.C. Alderson and A.H. Urquhart (eds.) *Reading in a Foreign Language*. (pp.1-27.) London: Longman.
- Baker, L., & Wiffield, A. (1999). Dimensions of children's motivation for reading and their relations to reading activity and reading achievement. *Reading Research Quarterly*, 34, 452-477.
- Bernhardt, E and Kamil, M.(1995) Interpreting relationships between L1 and L2 reading: Consolidating the linguistic threshold and the linguistic interdependence hypotheses. *Applied Linguistics*. Vol.16, No.1, pp.15-34.
- Block, E.(1986) "The comprehension strategies of second language readers." *TESOL Quarterly*, Vol.20, No.3, pp.463-494.
- Carlisle, JF. and Rice, M.S. (2002). *Improving Reading Comprehension*. Baltimore, Maryland: York Press.
- Carrell, P.L. (1988) Some causes of text-boundedness and schema interference in ESL reading. In P.L. Carrell, et al. (eds.) *Interactive Approaches to Second Language Reading*. (pp.101-113). Cambridge: CUP.
- Carrell, P.L. (1991) Second language reading: Reading ability or language proficiency? *Applied Linguistics*. Vol.12, No.2, pp.159-179.
- Clarke, M.A. (1980) The short-circuit hypothesis of ESL reading—or when language competence interferes with reading performance. *Modern Language Journal*. Vol.64, No.2, pp.203-209.
- Davis, J.N. and Bistodeau, L. (1993) How do L1 and L2 reading differ: Evidence from think aloud protocols. *Modern Language Journal*. Vol.77, pp.459-472.
- Dechant, E. (1991) *Understanding and Teaching Reading*. Hillsdale, New Jersey: Lawrence Erlbaum Associates
- Grabe, William (1988) Reassessing the term "interactive." In P.L. Carrell, et al. (eds.) *Interactive Approaches to Second Language Reading*. (pp.101-113). Cambridge: CUP.
- Iijima, Hiroyuki(2004) Sources of comprehension failure in EFL reading. 『上越英語研究』第5号3-12頁
- 飯島博之 (1998) 「日本人高校生学習者の英文読解ストラテジーの特徴とその学年差に関する研究：論説文の読解に関して」 『関東甲信越英語教育学会研究紀要』第12号 1～8頁
- 飯島博之 (1999a) 「日本人 EFL 学習者の英文読解ストラテジーに関する研究： 高校生の使用するストラテジーの特徴とその学年差について」 『茨城工業高等専門学校研究彙報』第34号 43～48頁
- 飯島博之 (1999b) 「L2 読解理論と日本人 EFL 学習者のための読解指導」 『茨城工業高等専門学校研究彙報』第34号 49～56頁
- 飯島博之 (2000a) 「テキスト難易度が日本人 EFL 学習者の読解ストラテジー使用に及ぼす影響に関する研究」 『関東甲信越英語教育学会研究紀要』第14号 93～101頁
- 飯島博之 (2000b) 「日本人 EFL 学習者の英文読解ストラテジーに関する研究」 国立高等専門学校協会論文集『高専教育』第23号 19～24頁
- 飯島博之 (2000c) 「日本人 EFL 学習者の読解ストラテジーに関する分析」 『茨城工業高等専門学校研究彙報』第35号 5-11頁
- Lee, J. and Schallert, D.L. (1997) The relative contribution of L2 language proficiency and L1 reading ability to L2 reading performance: A test of the threshold hypothesis in an EFL context. *TESOL Quarterly*. Vol. 31, No. 4, pp.713-739.
- Padron, Y.N. & Waxman, H.C.(1988) "The effect of ESL students' perception of their cognitive strategies on reading achievement." *TESOL Quarterly*. Vol. 22, No.1, pp.146-150.
- Rubin, J. and Thompson, I. (1994) *How to Be a More Successful Language Learner: Toward Learner Autonomy*. Boston, Mass.: Heinle & Heinle Publishers.
- Rumelhart, D.E.(1977) "Toward an interactive model of reading," in S. Dornic (ed.). *Attention and Performance* Vol.6. New York: Academic Press.
- Samuels, S.J.(1994) Toward a theory of automatic information processing in reading, revisited. In R.B.Ruddel, et al.(eds.) *Theoretical Models and Processes of Reading*. (pp.816-837.) Newark, Delaware: International Reading Association.
- Taillefer, G.F. (1996) L2 reading ability: Further insight into the short-circuit hypothesis. *The Modern Language Journal*. Vol. 80, No. 4, pp.461-477.

キーワード： 外国語としての英語 (EFL) 読解 (Reading Comprehension) 阻害要因 (Inhibiting Factor) 情報の統合 (Integration of Information) 動機付け (Motivation)

## 流星の電波観測の発展としての太陽の電波観測

松沢孝男、高崎良一、田口のり子、武田理恵、高力由香子、大坪友信

Solar flare observation with radio wave meteor observation

Takao Matsuzawa, Ryoichi Takasaki, Noriko Taguchi  
Rie Takeda, Yukako Kouriki, and Tomonobu Otsubo

### Abstracts

During the meteor observation with ham radio wave, 53.75 MHz, the authors found some signals of solar flares in our record of data. The authors checked the correlation with our data and two national solar wave observatories of Japan and Australia. The type of observed flares are all a Type III flare. The authors reported these data to Radio JOVE project mailing list of NASA. The observed data was cited in the archive of Radio JOVE project of NASA.

### はじめに

53.75MHzの電波を用いた流星電波観測はハード的にもソフト的にもほぼ完結した測定システムである[1]。

実験法の概略は、福井高専の電波研究会（会長前川公男先生）が53.75MHzのSSB(Single Sid Band)の電波を2素子のクロス八木アンテナで天頂に向けて常時発信している。出力は50Wである。この電波を用いる流星の電波観測（前方散乱）に我々のラジオ部は2001年のしし座流星群のときから参加した。受信には、2素子の八木アンテナあるいはHB9CV型アンテナを用いる。地球外から高速で飛来する流星物質は地上約100kmの大気を電離する。電離した大気はプラズマ状態となり、一瞬福井高専よりの電波を散乱する。その一瞬だけ、福井高専の電波が茨城高専にも届くことがある。50MHz帯の受信機で受信し、音声出力を高速フーリエ変換(FFT)を行い音声周波数のうちの800Hz~1000Hzのスペクトルを得る。このスペクトルのうち、900Hz近傍の信号が流星の通路（イオンチューブ）により散乱した信号と考える。この900Hzという周波数は絶対的なものでなく、受信機の周波数を送信周波数とどれくらいずらして設定するかによる。この方法で、天候、昼夜に関係なく流星の観測が出来る体制にしてきた。

受信機やアンテナや解析ソフト（HROFFT, HROview）等について、私達素人は介入できないくらいがある。導入が手軽で便利すぎるために、かえって広い意味での教育効果は少ないのではないと思われる程である。現に稼働している流星の電波観測装置、ソフトを使って、ハードもソフトもいじらず素人が新しいことにチャレンジできるか試行してみた。

受信データの中に、明らかに流星とは異なる様々な雑音が入る。その雑音信号の中で、全周波数にまたがる雑音が気になった。電気器具、電車、落雷、空電等、特定の周波数に制御あるいは同調したものでない、勝手に発生してしまう、天然及び人工の雑音源が想定されている。

私達は、その中でも空電に比べ若干幅の広い画面上縦線の雑音に着目した。

2003年10月、11月の磁気嵐以来、天文現象と電波伝播、雑音の関係に興味を持ってそれら雑音信号に注意してきた。

千葉県行徳高校の自然科学部のホームページに、その雑音を太陽のフレアと結びつけて紹介しているものがあった[4]。根拠あるいは証拠は平磯の太陽電波観測所の電波のスペクトルとの対応を証拠に挙げていた。2003年以来、太陽活動とノイズとの関係を想定しデータを眺めてきたが、私達のHROの画像と平磯の太陽電波観測所の電波観測データ（2.8GHz固定）及び光学望遠鏡（H $\alpha$ ）データと比べても、データの一致する事象は少なく、この雑音は太陽のフレアだと断定する因果関係が把握できないでいた。

本年8月、偶々太陽のフレア由来らしい雑音信号を流星の電波観測データの中に見つけた。太陽のフレアのうち、ある特定のタイプのフレアのときのみ流星の電波観測の雑音と対応するのではないかと仮定を置いて本年1月以来の観測データを再点検してみた。

本年8月25日の雑音は、太陽のフレア（タイプIII）に由来すると確信するに至った。更に、9月に入ると、太陽活動が急に活発化した。太陽のフレアに由来すると思われるHROの観測データが多数得られた。僥倖に感謝する。

アマチュアの流星の電波観測のデータ中の雑音信号を太陽のフレアと関係付けかつそのデータからフレアのタイプまで考察した研究を知らない。素人ゆえの若干の勇足があるかもしれないが考察の過程を紹介し批判を仰ぐものである。既存の流星の電波観測の手法がそのまま太陽活動の観測に適用できることの発見、更に、これら流星の電波観測の装置が安価でかつ既に広く中学校、高等学校の天文部、科学部、アマチュア無線クラブ等に設置されており、広く学校教育で、しかも昼間の時間帯に利用でき、今までの流星の電波観測以上に天文教育の普及に効果が期待できると考えられる。

本稿では、タイプIIIのフレアと流星の電波観測の雑音信号の関係に絞って紹介する。タイプI~Vの電波放出型以外のフレアについての考察は次稿に譲る。

## 1. HROFFT の画面に現れる雑音の中の太陽活動の情報

2003 年 10 月、11 月の磁気嵐を流星の電波観測のデータの雑音強度として体験した。この時は、私達の観測データの HROFFT のファイルサイズの変化、FRO (沖縄の FM 放送の受信による流星の電波観測) の信号強度の変動とひたちなか市平磯の太陽電波観測所の太陽活動指数(F10.7)、および、茨城県八郷町 (当時、現在は石岡市) 柿岡の気象庁地磁気観測所の地磁気データの変化との関係を併記し関係のありそうなことを述べただけで終わってしまった[2]。私達が現象論としての太陽活動 (フレア) と磁気嵐、電波伝播の異常等の相互関係すら理解していなかったためであった。両観測所に HRO の観測データを送り確認の問い合わせをし「磁気嵐」そのものである旨の返事を得ている。

以後、両観測所の見学と、インターネットのホームページの閲覧を通して、太陽活動、地磁気変動、電波伝播等の関連を学んできた。

流星の電波観測 (53.75MHz の電波を用いる狭義の流星の電波観測) のデータ中のノイズのうち、縦線 (HROFFT の表示画面の周波数範囲で全周波数に広がるもの) の素性として広義の空電 (含むフレア) を考えた。

流星の電波観測の HROFFT の画像中の雑音の素性について、「流星の電波観測ガイドブック」[1]に紹介がある。口絵 6 (電車)、口絵 10 (飛行機エコー)、口絵 12 (スポラデック E 層による反射)、口絵 13 (F 層反射による海外からの混信、TV 音声)、口絵 14 (F 層反射による海外からの混信、TV 音声)、口絵 15 (雷からのノイズ)、口絵 16 (E 層 FAI 反射による反射) が紹介されている。更に本文中で「2.1 各種の電波源について」(前川公男)、「2.2.5 自然雑音の影響」(前川公男)、「銀河雑音」(上田昌良)、「2.3.3 いろいろな信号」(大川一彦) の章の中で、紹介がなされている。

また、インターネットのホームページ等でも、HRO の雑音の画像の分類の試行が中島拓によりなされている[3]。また、千葉県行徳高校自然科学部のホームページ[4]に、実際の画像を示して太陽のフレアとの関連を示している。

## 2. 千葉県行徳高校自然科学部のホームページに掲げられているフレアの HROFFT 画像

千葉県行徳高校自然科学部のホームページに、

<http://asahi-net.or.jp/~xr2t-fksm/m>

[ihama-ghp/hro/hro-sample/](http://ihama-ghp/hro/hro-sample/)

実際の画像を掲げて太陽のフレアとの関連を示している。

観測された年月日、時刻が示されており、対応する日の平磯の太陽電波観測書のスペクトルまで表示されているが、他の太陽の活動の観測データ (NOAA の event のリスト等) との照合まではされていない。

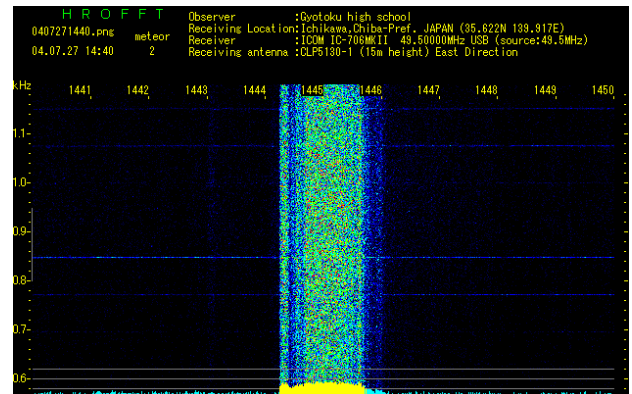


図1 2004年7月27日、14時45分頃(JST)  
行徳高校自然科学部、49.6MHz

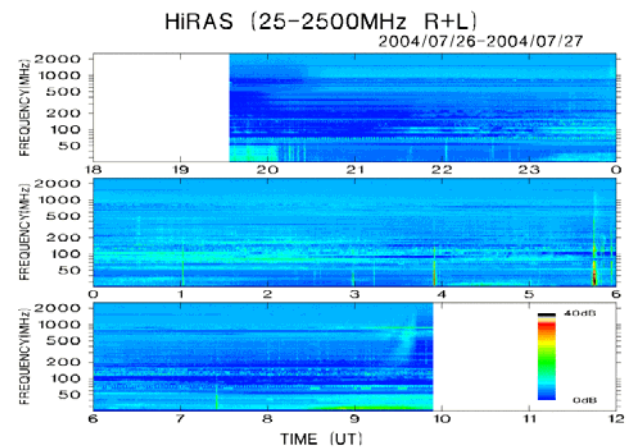


図2 2004年7月28日の平磯の太陽電波観測所のHiRASのスペクトルデータ (25~2500MHz) 時刻表示は UT、5時45分 UT のピークがフレアに対応 (日本時間 14:45)

## 3. 私達の流星 (太陽) 観測データと専門の太陽電波観測所の観測データの照合

中島拓[3]が例示するバイクのエンジン、HD&SCSI ケーブル、雷によるノイズ等の縦線のノイズと、行徳高校自然科学部の言う図1のフレアの信号ときちんと識別し、かつ図2のような太陽の電波観測データと相関性の高い識別ができるようになるか我々の観測データについて調べてみた。

### 私達の観測データと何と照合するか?

私達の観測データと、以下に述べる観測データを比較した。

- (1) ひたちなか市平磯 (市内) の NICT 太陽電波観測所の太陽電波観測データ
- (2) 米国 NOAA の event リスト

- (3) オーストラリア、Culgoora (カルグーラ) 国立太陽電波観測所、当日の観測データ
- (4) 柿岡地磁気観測所の地磁気リアルタイム観測データ

**私達の HRO 観測データ中の太陽のフレアらしきノイズの拾い出しの手順**

太陽活動に伴う信号のはずなので、日の出から日没間での時間帯のデータに限る(調査対象が 1/2 に減る)。HRO 画像を丹念に見る。縦線が画面を貫いている画像を選ぶ。

**フレアの電波であることの間接的傍証**

- (1) 柿岡の地磁気観測所の地磁気データ
- (2) イオノグラム 垂直および斜めデータ(稚内、国分寺、山川、沖縄)
- (3) 雷データ、東京電力(等の電力会社等のホームページ)および、Sonotaco 氏らの観測データ 並びに、気象台の警報

**平素の観測データ、観測情報の交換**

NASA の Radio JOVE のメンバーとなった(学校のクラブとして)。メーリングリストに参加した。後に、NASA の Radio JOVE のデータ(アーカイブ)に登録のできるメンバーになった。Radio JOVE の mailing list で情報交換のメリットは日本の昼間はアメリカは夜のためデータに希少値がある。メンバーはプロとアマが混在している。

**情報通信研究機構 NICT のフレア情報の速報の受け取り会員**

情報通信研究機構 NICT の電磁波観測部門の NICT 宇宙環境イベント自動通報サービスに登録した。「太陽フレア速報」「プロトン現象速報」及び「太陽フレア開始速報(試験運用)」の情報をメールで配信してもらう態勢になった。

**4. データの登録・公開**

HRO の HROFFT データ中のフレアデータの様子がわかってきたところで、NASA の Radio JOVE のデータ(アーカイブ)登録のできるメンバーに登録。勧められてデータ登録のための ID とパスワードを受け取る。

2005 年の 8, 9, 10 月分のデータを登録した。以下にそのデータの一部と、フレアと判定した根拠の資料を掲げる。

**2005 年 8 月 25 日のフレア**

- (1) 私達の観測データ、8 月 25 日

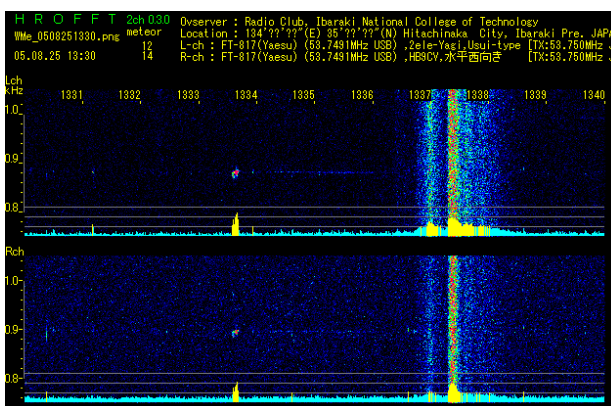


図 3 2005 年 8 月 25 日 04:37~04:38UT、ラジオ部 NOAA の event list の#6870 か

- (2) 私達の観測データのファイルサイズ

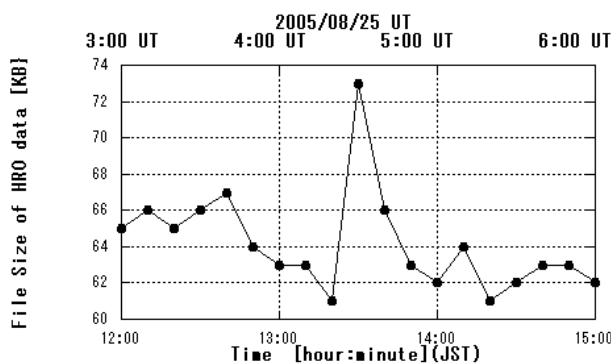


図 4 HRO のファイルサイズ、ラジオ部 3:00~6:00UT 4:30UT(13:30JST)のファイルサイズが増加している。

平磯の HiRAS (太陽電波観測所) の 8 月 25 日のデータ

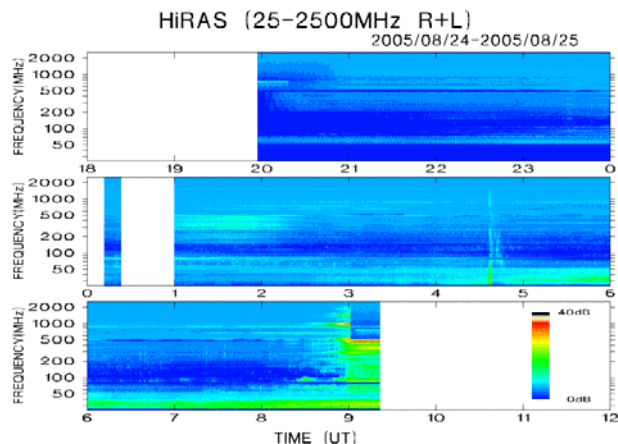


図 5 2005 年 8 月 25 日の HiRAS のスペクトルデータ 04:45UT 頃タイプ III らしき信号が見える

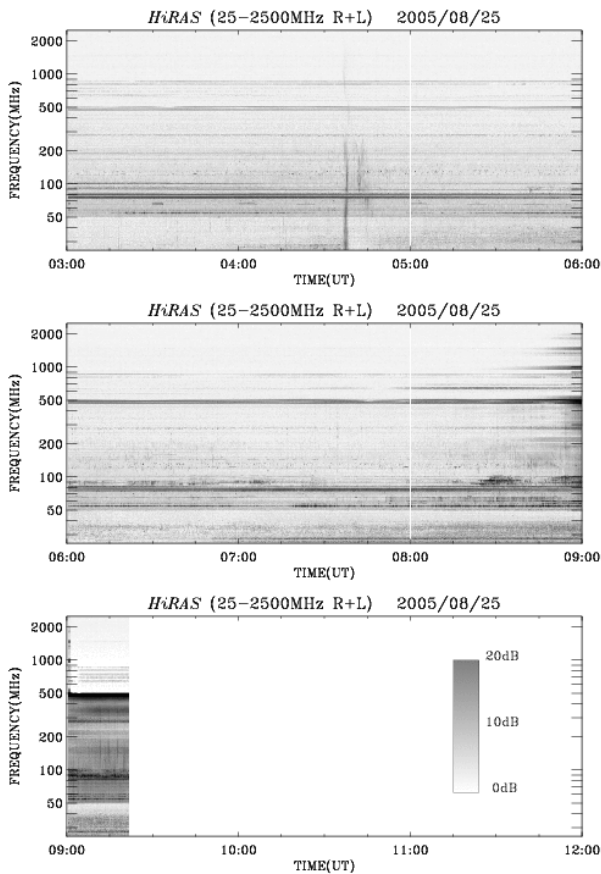


図 6 2005 年 8 月 25 日の HiRAS のスペクトルデータ

2005 年 9 月 10 日のフレア

(1) 私達の観測データ、9 月 10 日、その 1、01:23~01:24UT

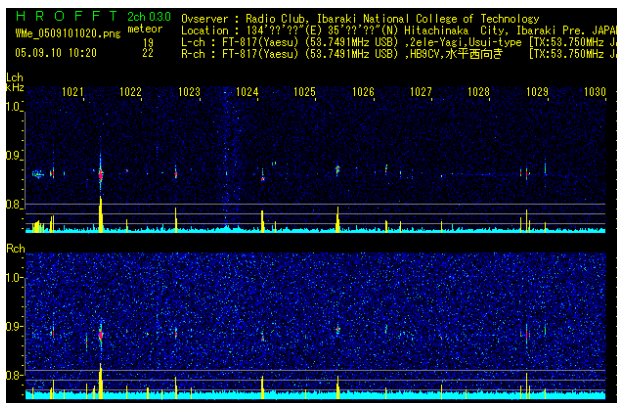


図 7 2005 年 9 月 10 日 01:23~01:24UT、ラジオ部 NOAA の event list の #8620, タイプ III/3 か

(2) 図 7 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データ、9 月 10 日

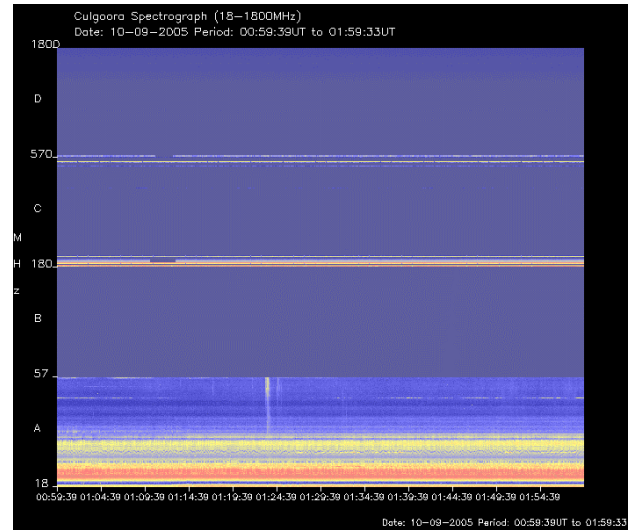


図 8 2005 年 9 月 10 日のカルグーラのデータ、1:00~2:00 UT

(3) 私達の観測データ、9 月 10 日、その 2、02:57~03:00 UT

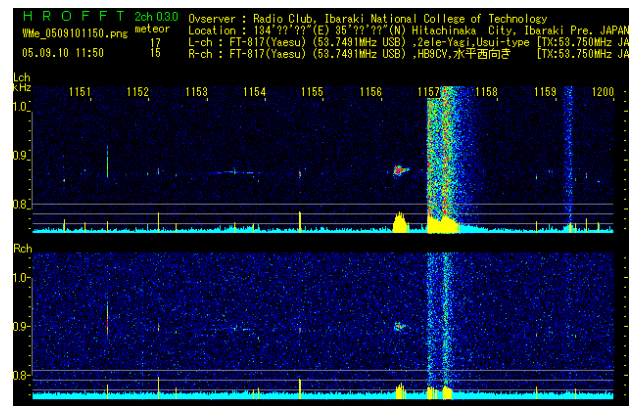


図 9 2005 年 9 月 10 日 02:57~03:00 UT、ラジオ部 NOAA の event list の 8650,8660, タイプ III/1 か

(4) 図 9 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データ、9 月 10 日、その 2、2:00~3:00 UT

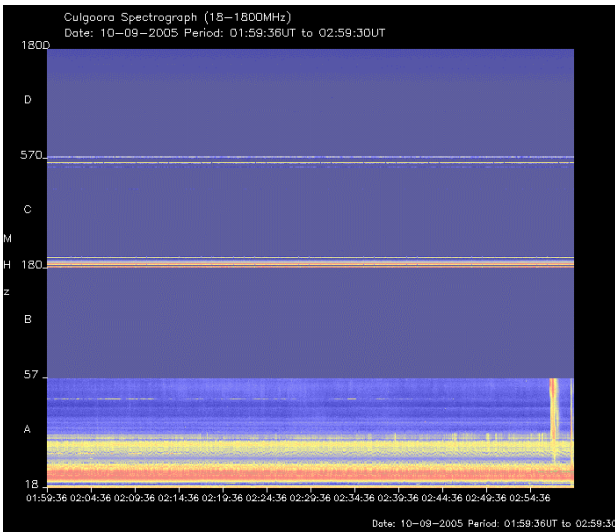


図10 2005年9月10日のカルグーラのデーター2:00~3:00 UT

(5) 私達の観測データー、9月10日、その3

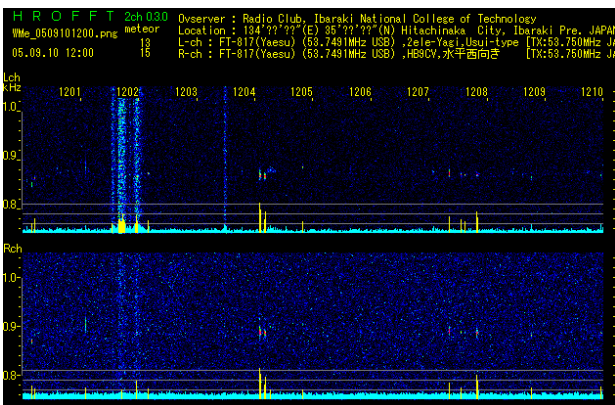


図11 2005年9月10日 03:01~03:04UT、ラジオ部 NOAA の event list #8670, タイプIII/1 か

(6) オーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データー、9月10日その3

図11 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データー、9月10日

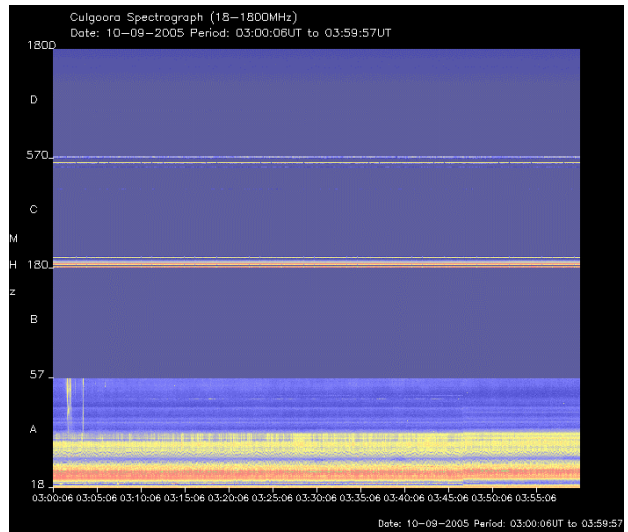


図12 2005年9月10日のカルグーラのデーター3:00~4:00 UT

(7) 私達の観測データー、9月10日、その4、04:44~04:47UT

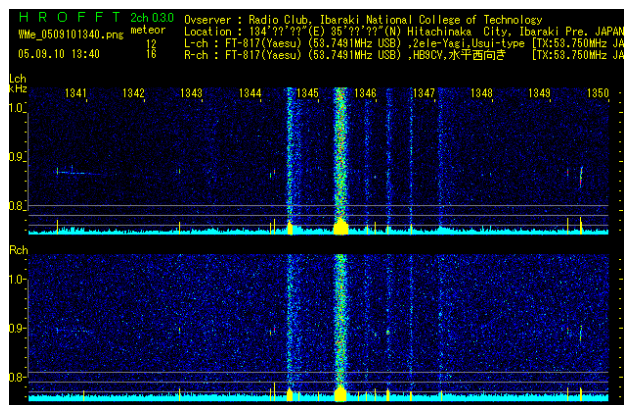


図13 2005年9月10日 04:44~04:47UT、ラジオ部 NOAA の#8710、タイプIII/1 か

(8) 図12 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データー、9月10日、その4

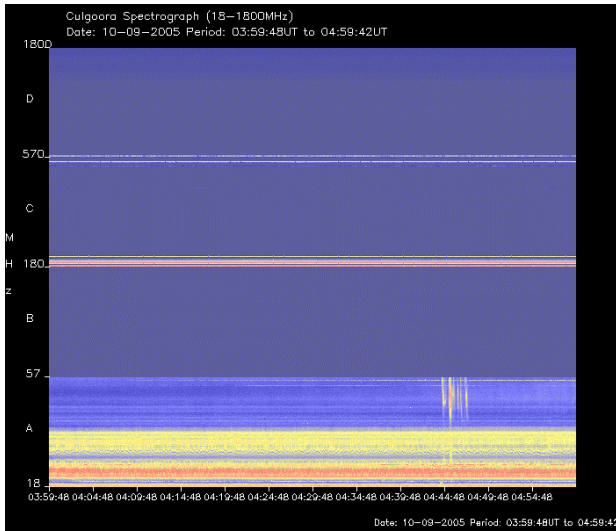


図 14 2005 年 9 月 10 日のカルグーラのデータ、4:00~5:00 UT

(9) 私達の観測データのファイルサイズ、9:00~10:00UT

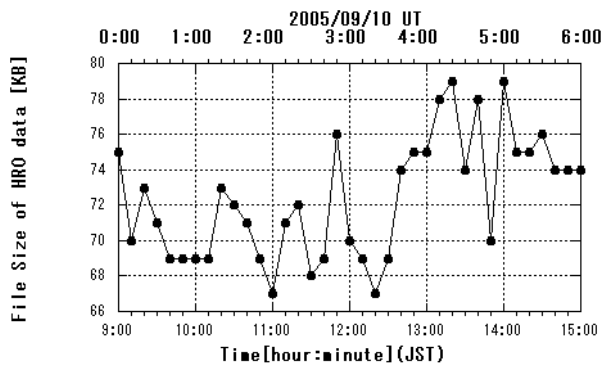


図 15 HRO の HRO のファイルサイズ、ラジオ部、9 月 6 日 0:0~06:00 UT, 05:30UT のサイズが大きい

(10) 平磯の HiRAS(太陽電波観測所のデータ)

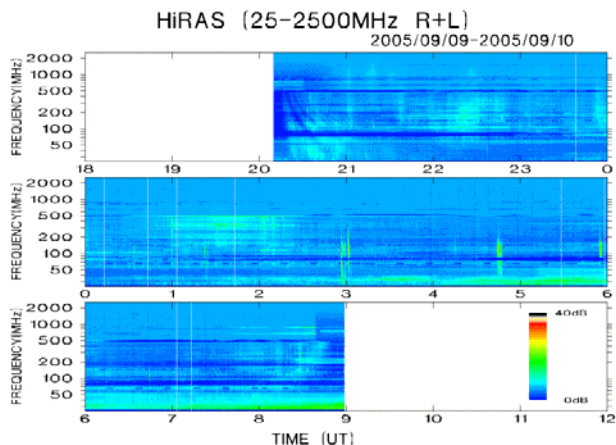


図 16 2005 年 9 月 10 日の HiRAS のスペクトルデータ

03:00UT および 04:50UT にタイプⅢらしい信号が見える

2005 年 9 月 15 日 (UT) のフレア

(1) 私達の観測データ、9 月 15 日, 20:38~20:39UT

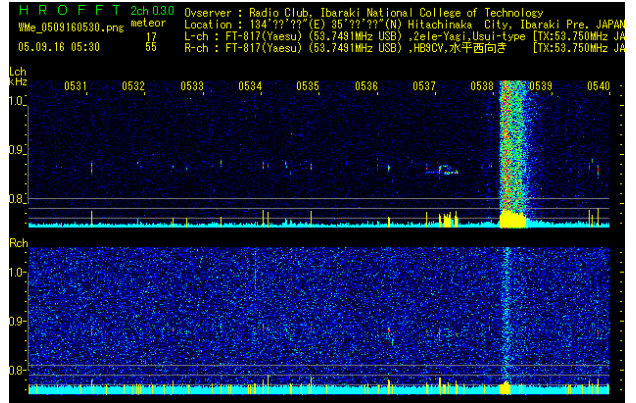


図 17 2005 年 9 月 15 日 20:38~20:39UT、ラジオ部 NOAA の#230, タイプⅢ/3 か

(2) 図 17 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データ、9 月 15 日, 20:00~21:00 UT

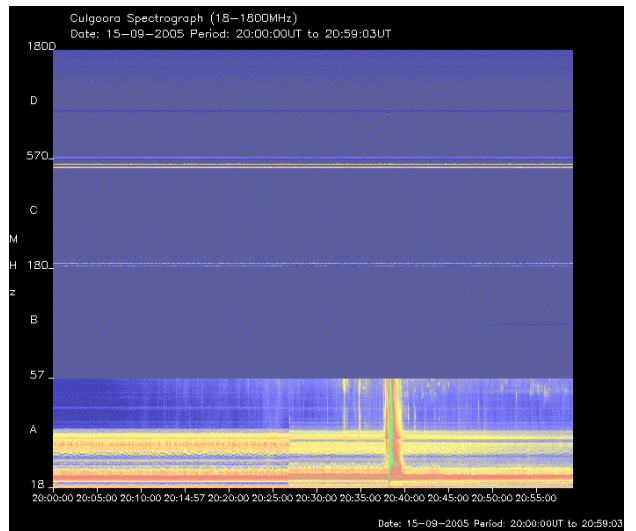


図 18 2005 年 9 月 15 日のカルグーラのデータ 20:00~21:00 UT

(3) 私達の観測データのファイルサイズ

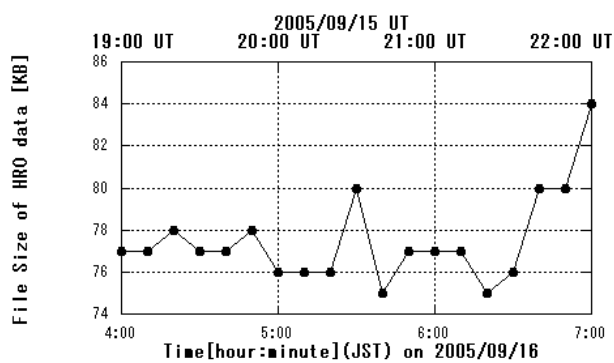


図 19 HRO のファイルサイズ、ラジオ部、9月15日 19:00 ~22:00 UT、20:30UT のファイルサイズが大きい

2005年9月16日 (UT) のフレア

(1) 私達の観測データ、9月16日

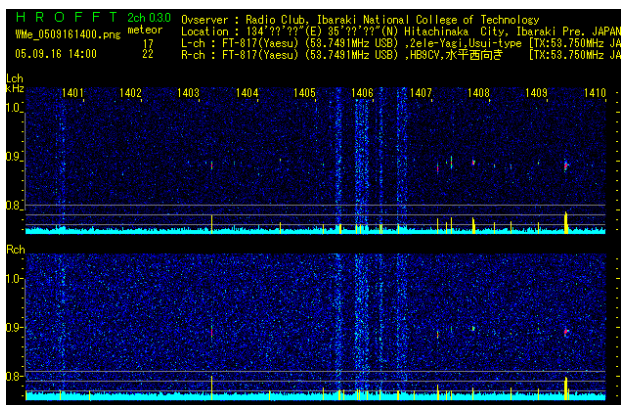


図 20 2005年9月16日 05:00~05:07UT、ラジオ部 NOAA の event list の#0480, 0340, タイプ?

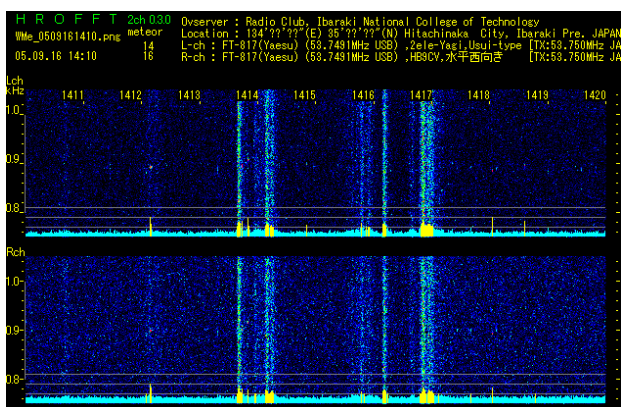


図 21 2005年9月16日 05:13~05:17UT、ラジオ部 NOAA の event list の#0350, タイプIII/2か

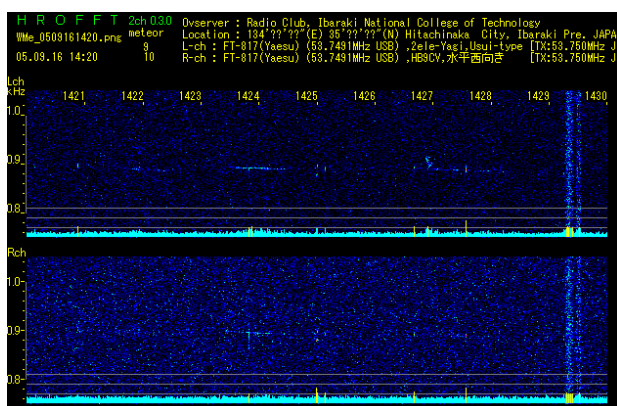


図 22 2005年9月16日 05:29~05:30UT、ラジオ部 NOAA の#0369, タイプ?

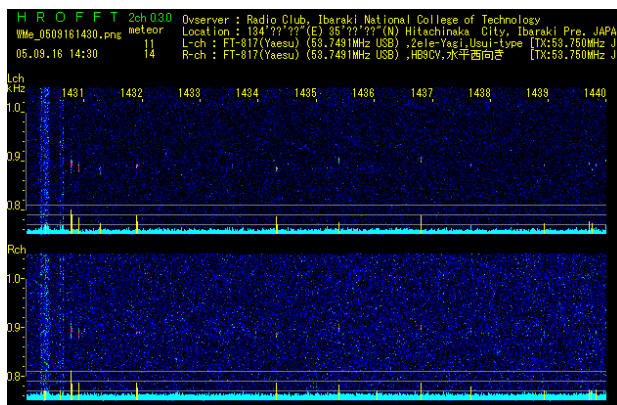


図 23 2005年9月16日 05:30~05:31UT、ラジオ部 NOAA の#0360か

(2) 図 20~図 23 に対応するオーストラリア、カルグーラの国立太陽電波観測所の観測データ、9月16日

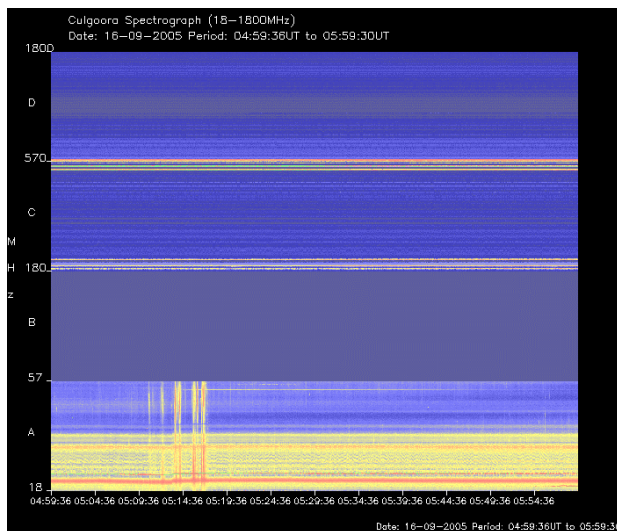


図 24 カルグーラ、2005/09/16 05:00-06:00



## (3) 私達の観測データのファイルサイズ

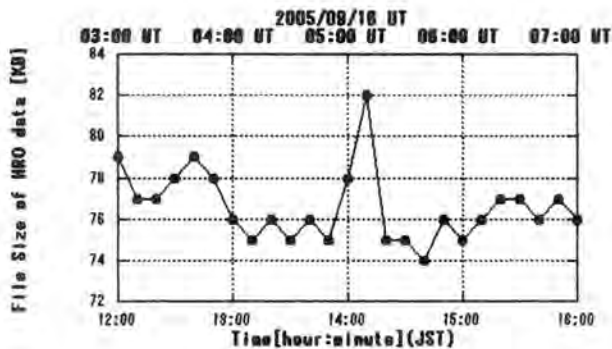


図 25 HRO のファイルサイズ, 05:10UT のファイルサイズが大きい。

## 5. まとめ

わたしたちの流星の電波観測のデータを、平磯およびオーストラリア、カルグーラの太陽電波観測書のデータ並びに NOAA の event list 等と照合した。

NICT のホームページによれば、太陽の電波観測のデータは周波数と継続時間及び周波数の時間変化によりタイプ I からタイプ V に分類されている (図 26)。私たちがフレアの信号と断定した雑音信号は全てタイプ III であった。この図より、タイプ III のフレアは継続時間の短いバーストである。

太陽の電波観測における 5 つのタイプの概要は、NOAA のホームページの Edited Solar Event List の記述では、

Type I が無く、

Type II : 周波数がゆっくりドリフトするバースト。

Type III : 急激に周波数がドリフトするバースト。

Type IV : 周波数帯域が広い、滑らかな連続バースト、

Type V : 短い連続したバースト、一般に Type III バーストと対応する。

Type CTM : 周波数帯域が広い、寿命の長い、10m 帯の滑らかな連続バースト、と記述されている。

表 1 NASA の Radio JOVE のアーカイブ (データベース) に登録した私達の観測データ

フレア開始 年月日 時刻 UT	フレア終了 年月日 時刻 UT	フレアのタイプ	NOAA の番号	登録したファイルの名称
8 月 25 日 04:37	8 月 25 日 04:38	Type ?	NOAA 6870	WMe_0508251330.png
9 月 10 日 01:23	9 月 10 日 01:24	Type III/3	NOAA 8620	WMe_0509101020.png
9 月 10 日 02:57	9 月 10 日 03:00	Type III/1	NOAA 8650,8660	WMe_0509101150.png
9 月 10 日 03:01	9 月 10 日 03:04	Type III/1	NOAA 8670	WMe_0509101200.png
9 月 10 日 04:44	9 月 10 日 04:47	Type III/3	NOAA 8710	WMe_0509101340.png
9 月 15 日 20:38	9 月 15 日 20:39	Type III/3	NOAA 0230	WMe_0509160530.png
9 月 16 日 05:00	9 月 16 日 05:07	Type ?		WMe_0509161400.png
9 月 16 日 05:13	9 月 16 日 05:17	Type III/2	NOAA 0350	WMe_0509161410.png
9 月 16 日 05:29	9 月 16 日 05:30	Type ?	NOAA 0360	WMe_0509161420.png

脱稿後、このタイプ I~V の電磁波放出型のフレアとは異なるタイプのフレアについても識別できる可能性がでてきた。これに関しては次稿で報告する積りである。

## フレアの種類 (HiRAS[8])

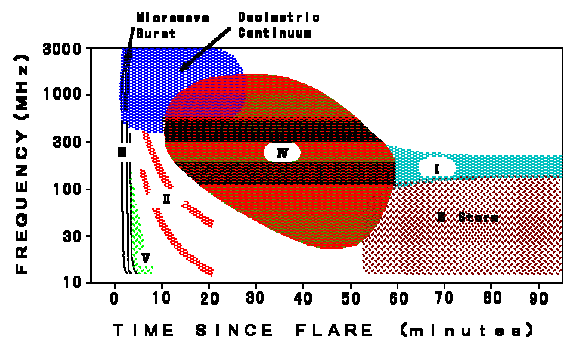


図 26 フレアの分類 (NICT), 周波数と継続時間で分類

## 私たちが行ったこと

- (1) データ中のノイズのうち、太陽のフレア由来と思われるものを抽出した。
- (2) 太陽電波観測所 (平磯、カルグーラ)、NOAA のデータと比較した。
- (3) 国内に、「太陽活動掲示板」を作る働きかけ。岡本洋一氏が早速作成、試運転中である。
- (4) 観測データを、NASA の Radio JOVE のメーリングリストにのせ批判してもらう。
- (5) 観測データを、NASA の Radio JOVE のアーカイブに登録。14件

9月16日	05:30	9月16日	05:31	Type ?	NOAA 0360	WMe_0509161430.png
10月5日	03:06	10月5日	03:07	Type ?	NOAA 1220	WMe_0510051200.png
10月6日	04:04	10月6日	04:07	Type III/2	NOAA 1320	WMe_0510061300.png
10月6日	04:53	10月6日	04:54	Type III/2	NOAA 1330	WMe_0510061350.png
10月8日	00:53	10月8日	00:54	Type ?	?	WMe_0510080950.png

## わかったこと

- (1) 53.75MHz の電波観測で検出できたフレアは、タイプ III のみであった。
- (2) 別のタイプのフレアを検出するには 53.75MHz 以外の周波数の測定も必要だと思われる。フレアの継続時間の測定も必要である。
- (3) バックグラウンドの上昇（ファイルサイズの増加）を調べることも必要である。
- (4) 生データ同士の参照の際、コンパクトに分割されておりリアルタイムで参照できるのは、NICT の平磯の太陽電波観測所のデータ（HiRAS）と、オーストラリアのカルグーラ（Culgoora）国立太陽電波観測所のデータである。私達の HRO のデータもそうである。
- (5) 特に、カルグーラのデータは、1 時間単位でデータが分割されており参照しやすい。また、5 分ごとに、目盛りが刻時されており、瞬間的なバーストの発生時刻（地球への到着時刻）を読み取りやすい。更に、低周波側のスペクトロメーターの周波数の上限が 57MHz で、我々の HRO 受信機での受信データと比較しやすい。しかし、1 時間毎の観測データは 1 日で、更新され、古い画像は消去される。

## 6. 謝辞

インターネットで公開されている観測データを使用させていただいた、中島拓さん、行徳高校自然科学部の皆さん、NICT の平磯太陽電波観測所、オーストラリアの国立太陽電波観測所及び、わたしたちの観測データをアーカイブに採録してくれた NASA の Radio JOVE プロジェクト、また国内用に「太陽活動掲示板」の試作品を公開してくださった岡本洋一さんに感謝します。流星の電波観測のために、常時 53.75MHz の観測用ビーコンを発信して下さる福井高専電波研究会（代表前川公男先生）、解析ソフトを公開してくださった春日部工業高校の大川一彦先生に感謝します。

経費の一部は第 8 回げんでん科学技術振興事業費による。その報告書がげんでん科学技術振興大賞に選定され更に賞金まで頂いた。厚く感謝します。さらに本テーマが（財）理工学振興会（東京工業大学）の平成 17 年度教育研究助成に採択された。厚く感謝します。

## 7. 参考文献

- [1] 流星電波観測ハンドブック, CQ 出版 (2002)
- [2] 松沢孝男、滝田智行、上野顕路、高野志帆、磁気嵐と FRO の BG、第 84 回東京近郊地区流星観測者集会、(2003 年 11 月 23 日)
- [3] 中島拓、  
<http://r2tac10.hp.infoseek.co.jp/hro/noise/images.html>
- [4] 行徳高校自然科学部  
<http://asahi-net.or.jp/~xr2t-fksm/mihama-ghp/hro/hro-sample/>

[6] 高崎良一、田口のり子、武田理恵、高力由香子、

松沢孝男、HRO の雑音の中から太陽のフレアの信号を拾う、超高層発光現象に関する研究小集会、2005 年 11 月 6 日、主催名古屋大学太陽地球環境研究所、情報通信研究機構 (NICT)、於豊川市民プラザ。

[7] 松沢孝男、高崎良一、田口のり子、武田理恵、高力由香子、大坪智信、流星の電波観測のノイズの中から拾った太陽のフレアの信号、第 111 回流星物理セミナー、2005 年 10 月 16 日、於渋谷区神宮前区民会館。

[8] 松沢孝男、高崎良一、田口のり子、武田理恵、高力由香子、流星の電波観測中に偶然ノイズとして捉えた太陽のフレア、天文教育普及研究会東北支部研究発表会、2005 年 11 月 12 日～13 日於国立天文台水沢観測所。

化学気相輸送法による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> バルク結晶の大型化

原 嘉昭, 飛田 美帆, 大内 真二, 中岡 鑑一郎

Growth of large size  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> bulk crystals by chemical vapor transport method

Yoshiaki HARA, Miho TOBITA, Shinji OHUCHI, and Kanichiro NAKAOKA

**Abstract:** High purity single crystals of millimeters size are necessary to investigate the intrinsic properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Though single crystals of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> are grown by chemical vapor transport (CVT) method, most of those crystals are needle-like and those widths are 0.5mm or less. In order to understand the mechanism of the growth process of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> by the CVT method and to obtain the conditions for large size crystal growth, we have carried out in-situ observations of the crystal growth by using a transparent electric furnace. Based on the experimental data, we have proposed the most likely reaction process,  $\text{FeI}_2(\text{g}) + 2\text{SiI}_4(\text{g}) \rightarrow \text{FeSi}_2(\text{s}) + 5\text{I}_2(\text{g})$ , and we found that the crystal growth progresses under the environment where the  $\text{FeI}_2$  gas is insufficient compared with suitable ratio of  $\text{FeI}_2/\text{SiI}_4$ . Then, to raise the partial pressure of  $\text{FeI}_2$  gas, the composition ratio of Fe to Si for the source material was increased; we have obtained the plate-type  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> crystals that exceeded a few square millimeters size.

## 1. はじめに

半導体デバイスの分野では、長年にわたる性能重視の開発競争の結果、Pb, Hg, As, Se, Cd などの毒性の高い材料が大量に用いられてきた経緯がある。近年、全世界的な環境意識の高まりの中で、電子材料の分野においても、環境に対する配慮のなされた材料開発が求められるようになってきている。そのような背景の中で、鉄 (Fe) とシリコン (Si) の化合物である  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が注目されている。この物質は、構成元素の Fe と Si が資源的に豊富で環境にやさしい材料であること、また、室温以上で比較的大きなゼーベック係数を有することから、長年、熱電素子材料として研究されてきた。しかし、近年 Homewood らのグループにより、液体窒素温度における  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜からの 1.55  $\mu\text{m}$  帯の EL (Electroluminescence) 発光が報告<sup>1)</sup>されて以来、その光学特性に着目した研究が、日本を中心として盛んに行われている。その理由は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の発光帯が光通信光と一致しているからである。応用物理学学会では 2001 年に「シリサイド系半導体と関連物質研究会」が設立され、年に数回の研究会や勉強会が開催されている。しかしながら現段階では、筑波大学のグループが室温における EL 発光に成功したものの、その発光強度は非常に微弱である<sup>2)</sup>。また他の多くの PL (Photoluminescence) 発光の報告によると、室温以下の温度で消光してしまう。発光強度の増大を狙った様々な研究がなされているが、それを難しくしている要因の一つは、薄膜の基板に用いる Si の歪みに伴う発光も同じ波長付近に観測され、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> からの発光との区別が難しいことにある<sup>3)</sup>。

以上のような  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の薄膜を中心とした応用研究に比べ、バルク単結晶を用いた光学特性の評価の報告はそれほど多くない。その理由は、光学特性を評価できるサイズのバルク単結晶を得ることが非常に難しいことによる。図 1 は Fe-Si 系の二元状態図である<sup>4)</sup>。状態図が示すように、Fe-Si 系には非常に多くの化合物相が存在する。また、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は 985°C に包析点を有する分

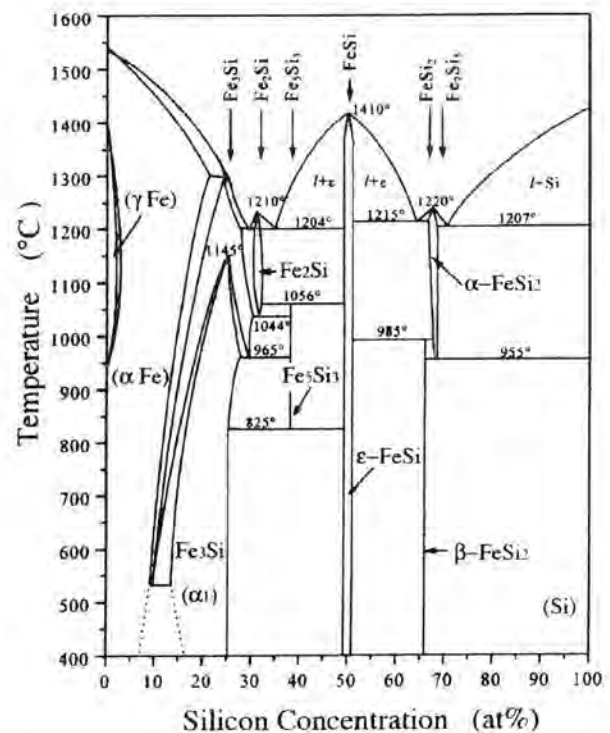


図 1. Fe - Si 系二元状態図

解溶融型の化合物であり、直接融液から単結晶を引き上げることができない。包析点以下の温度で単結晶作製の報告があるのは、化学気相輸送法と溶液成長法の 2 つである。茨城大学の鶴殿らは溶液成長法により比較的大きな結晶面を有するバルク単結晶を作製し、光吸収と反射の測定から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> バルク結晶は間接遷移型のバンドギャップを有すること、および 20K での PL 発光測定において、薄膜に比べ非常に微弱な発光しか得られないことを報告している<sup>5)</sup>。しかし、溶液法により作製した結晶は、溶媒材料を不純物として結晶内に取り込んでしまい、結晶の純度はそれほど高くないこと知られている。一方、化学気相輸送法によるバルク結晶は、溶液法より以前から作製されてお

り、結晶構造や電気的特性の評価に大きな役割を果たしてきたが、光学特性の報告はほとんどない。それは、得られる結晶が非常に異方的で針状結晶であるため、結晶面の幅が非常に小さく、光学測定が困難であることによる。しかし、気相からの成長であるため、一般には溶液法に比べ純度の高い結晶が得られることが知られており、化学気相輸送法により大型の単結晶が得られれば、 $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  本来の光学特性の評価に大いに役立つと考えられる。

以上のような背景から、本研究では、最終的には化学気相輸送法により作製したバルク単結晶の光学特性を評価することを目標とする。本報告ではその準備段階として、化学気相輸送法により良質で大型なバルク単結晶を得る方法を探索することを目的とした。そのためには、結晶成長のメカニズムを理解することが重要であると考え、結晶成長過程の直視観察を行った。また、直視観察の結果から、原材料の組成比の影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 結晶成長の直視観察

育成アンブルには内径 16mm  $\phi$ 、外形 20mm  $\phi$ 、長さ 15cm の石英管を用いた。原材料である純度 3N の  $\text{FeSi}_2$  塊 5g、および輸送材として純度 5N のヨウ素 1g (31mg/cm<sup>3</sup>) を入れ、 $4 \times 10^{-4}$  Pa の真空度で封止した。

結晶成長過程の観察には、加熱中の電気炉内を直視できる透明電気炉 (霜村理化工業, C 型) を用いた。この電気炉は炉内全体をほぼ均温に加熱するヒーターを有するが、化学気相輸送法による結晶成長では、アンブル内の原材料側と結晶成長側に温度差が必要であることから、原材料側を加熱するサブヒーターを組み込んだ。結晶成長の温度は、高温端 (原材料側)  $T_H=1000^\circ\text{C}$ 、低温端 (成長側)  $T_L=750^\circ\text{C}$  とし、24 時間かけて室温から昇温した後、2 週間育成を行い、12 時間で降温した。

### 2.2 原材料の組成比依存性

育成アンブルには内径 16mm  $\phi$ 、外形 20mm  $\phi$ 、長さ 20cm の石英管を用いた。純度 5N の Si 粉末 2.51g に対して、純度 4N8 の Fe 粉末を所望の組成比になるように質量を変え、ヨウ素 1g (25mg/cm<sup>3</sup>) とともに、 $4 \times 10^{-4}$  Pa の真空度で封止した。表 1. に実際に用いた原材料の Fe と Si の組成比および質量をまとめる。電気炉は、同時にアンブル 3 本までを育成することができる自作横型管状電気炉を用いた。結晶成長の温度は、高温端 (原材料側)  $T_H=1050^\circ\text{C}$ 、低温端 (成長側)  $T_L=750^\circ\text{C}$  とし、24 時間かけて室温から昇温した後、10 日間育成を行い、12 時間で降温した。

表 1. 原材料 (組成比依存性)

Fe : Si 組成比	質量
1.0 : 2.0	2.49g : 2.51g
1.5 : 2.0	3.74g : 2.51g
1.8 : 2.0	4.48g : 2.51g

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 結晶成長過程の直視観察

#### a) 昇温過程

室温から昇温していくと、ヨウ素の気化にともないアンブル内は濃い赤褐色となるが、 $T_H$  が  $240^\circ\text{C}$  以上から徐々に透明になり、 $390^\circ\text{C}$  以上では完全に透明になった。このころアンブルの低温端では、透明な液体の凝縮、蒸発が激しく繰り返される様子が観察された。この液体は Si のヨウ化物である  $\text{SiI}_4$  であると考えられる (降温過程参照)。すなわち、この温度以上では、 $\text{SiI}_4$  ガスがアンブル内に飽和状態で存在すると考えられる。

さらに  $T_H$  がおよそ  $460^\circ\text{C}$  付近で、アンブル中央付近に赤褐色の結晶が形成された。この結晶は昇温にともない徐々にアンブルの低温側へと広がっていき、アンブル上部全体を覆い尽くした。しかし、その後  $600^\circ\text{C}$  程度に達した部分から結晶は消えていった。この温度および結晶の色から、これは  $\text{FeI}_2$  (融点  $587^\circ\text{C}$ 、赤褐色) であると考えられる。すなわち、 $600^\circ\text{C}$  以上では、アンブル内に  $\text{FeI}_2$  のガスも存在すると考えられる。

その後、結晶成長過程の温度である  $T_H=1000^\circ\text{C}$ 、 $T_L=750^\circ\text{C}$  まで、アンブル内は透明な状態のまま特段の変化がなかった。

#### b) 育成過程

育成温度になり、約 1 時間後には  $900^\circ\text{C}$  付近の領域に微結晶が成長し始め、その後、微結晶は低温側へ徐々に広がっていった。その中のいくつかは針状結晶へと成長した。図 2 には、ある結晶の成長を観察した様子を示す。その成長は非常に異方的で、

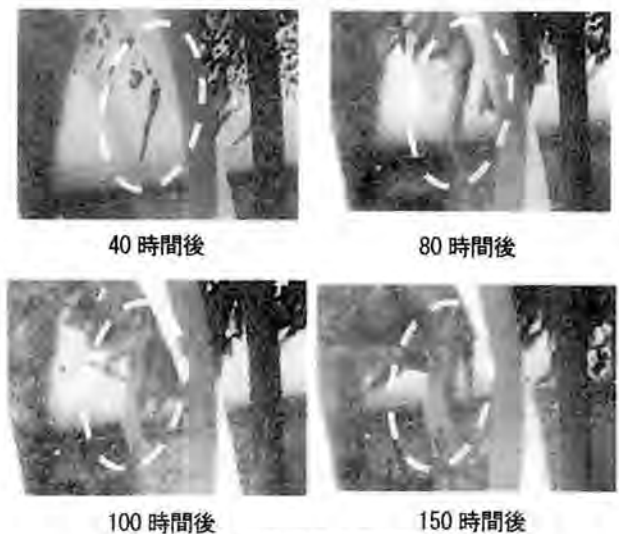


図 2. 結晶成長の直視観察

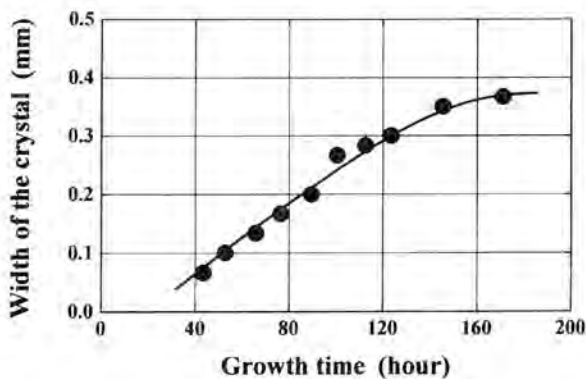


図3. 結晶の幅の時間変化

長さ方向には約1日で伸びきってしまい、その後は時間とともにゆっくり太くなった。結晶の幅の時間変化を図3に示す。結晶の成長はおよそ150時間（約1週間）で飽和の傾向を示すことがわかった。

### c) 降温過程

昇温時と同様におよそ350°C以下で透明な液滴の凝結が始まった。そして130°Cでこの液滴は固化しはじめ、透明で若干ピンク色の固体となった。これらの温度や結晶の色から、この結晶はSiI<sub>4</sub>（沸点288°C、融点121°C、透明で若干ヨウ素のピンク色に着色）であると考えられる。

### d) 育成後のアンブル

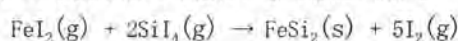
以上の育成過程を経たアンブルの写真および模式図を図4 a), b)にそれぞれ示す。成長の様子を観察した針状結晶は、針状結晶塊の中の一つである。特徴的なことは、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>が析出する付近より低温側にアンブル内壁を覆うように多量のSiが析出していること、また、直視観察により結晶の成長が飽和傾向を示したにもかかわらず、依然として原材料がたくさん残っていることである。Siの析出に関しては、我々がこれまでにやってきた結晶成長においても常にみられており<sup>6)</sup>、また、他の研究者の化学気相輸送法による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のバルク結晶作製に関する報告においても、同様にSiが析出することが記されている<sup>7)</sup>。



図4. a) 育成後のアンブルの写真, b) 模式図

以上、結晶成長の直視観察によって得られた結果をまとめると下記ようになる。

- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の生成は、次式に示す反応式のように、FeI<sub>2</sub>ガスとSiI<sub>4</sub>ガスの反応によって進行する可能性が高い。



- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の成長する領域の低温側には多量のSiが析出する。
- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の成長は原材料が残っているにもかかわらず、約1週間で成長は飽和する。

今回、我々はSiの析出に着目した。上述の反応式によって $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の結晶成長が進行する場合、FeI<sub>2</sub>ガスに比べSiI<sub>4</sub>ガスが著しく多いとすると、余ったSiI<sub>4</sub>ガスが低温部においてSiとI<sub>2</sub>に解離するものと考えられる。すなわち、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>は理想的な場合に比べSi過剰な雰囲気下で成長しているものと考えられる。そこで、アンブル内のFeI<sub>2</sub>ガスの分圧を上げることが良質、大型な結晶成長のポイントではないかと考えた。FeI<sub>2</sub>の分圧を上げる方法はいくつか考えられるが、今回は原材料をFeとSiの混合粉末とし、Feの組成比を化学量論比より増やして育成を行った。

また、結晶の成長が1週間ほどで飽和してしまう問題に関して、その原因を理解するために、育成後のアンブル内に残っていた原材料の結晶構造をXRD測定で調べた。その結果、原材料はFeとSiが1対1で結合した $\epsilon$ -FeSiとなっていることがわかった。これは、Feに比べSiが過剰に輸送されるため、原材料の組成比が仕込み値のFe:Si=1:2から1:1へ変化したためと考えられる。また、 $\epsilon$ -FeSiは図1の相図からも分かるように、融点が高く高温まで安定に存在する化合物である。原材料がすべて熱的に安定な $\epsilon$ -FeSiに変ることによって、FeやSiの低温側への輸送量が減少することが $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の成長が飽和する原因ではないかと考えている。

### 3.2 原材料の組成比依存性

図5に成長後のアンブルの全体写真を示す。図5 a)のFe:Si=1.0:2.0の場合、前述の直視観察の場合と同様にアンブル内壁を覆うように多量のSiが析出した。一方、図5 b), c)に示すように、原材料におけるFeの組成比を上げることで、その量が減少し、1.8:2.0の場合、Siの析出は完全に抑えることができた。

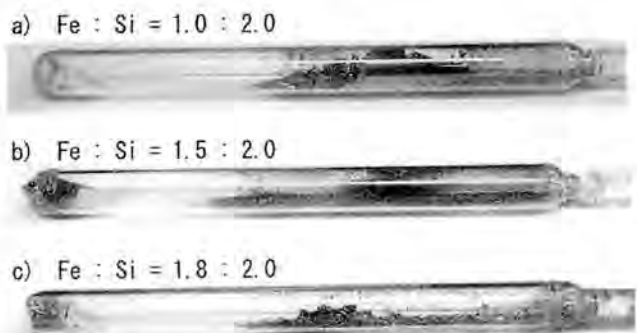


図5. 育成後のアンブルの全体写真（原材料の組成比依存）

また、図6には、それぞれのアンブルで得られたバルク結晶の特徴的なものの写真を示す。図6 a)は従来と同じ化学量論比

a) Fe : Si = 1.0 : 2.0



b) Fe : Si = 1.5 : 2.0



c) Fe : Si = 1.8 : 2.0



図 6. 得られたバルク結晶 (原材料の組成比依存性)

の原材料の場合で、針状の単結晶が大量に得られる。しかしながら、その結晶面は小さく、幅が 0.5mm 程度以下のものがほとんどである。一方、Fe の組成比を 1.5:2.0 に増したアンブルでは、図 6 a) と同様に針状結晶が多く得られたが、それらより若干低温側の領域に、図 6 b) に示すような、ファセット面幅が 1mm を超えるような板状の結晶が成長した。得られた板状結晶が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> であるかどうか、また、成長面が結晶のどの面かを調べるために、板状結晶の成長面に対して XRD 測定を行った。その結果を図 7 に示す。XRD プロファイルには鋭い回折ピークがあり、これらはすべて  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の (100) 面に起因するピークであった。得られた板状結晶の成長面からはすべて同等の XRD プロファイルが得られた。このことから、今回得られた板状結晶は  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> であり、その成長面は (100) 面であることが明らかになった。これらの板状結晶は、従来得られていた針状結晶と比べ、結晶面が格段に大きく成長しており、特に光学測定の立場からは飛躍的な前進であると考えられる。

一方、Fe の組成比を 1.8 : 2.0 まで増した場合、図 6 c) に示すように、四角な形状をした多結晶の周辺に、針状の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が少量成長した。この四角い多結晶の結晶構造を XRD 測定で調べた結果、 $\epsilon$ -FeSi であることが判明した。原材料の Fe の組成比を上げた結果、FeSi<sub>2</sub> より Fe リッチ側の  $\epsilon$ -FeSi が成長したものと考えられる。このことから、大型の板状結晶を得るための原材料の組成比には最適値があることが示唆され、より詳細な組成比依存性を調べることで、より大きな板状の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> バルク結晶が得られると考えられる。

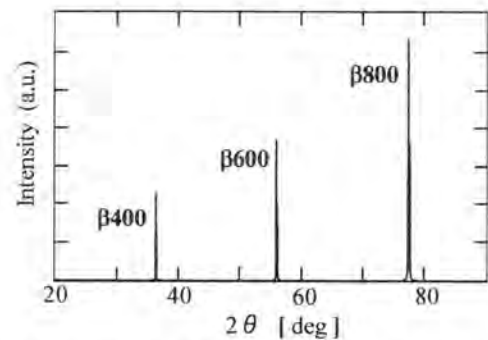


図 7. 板状結晶の成長面に対する XRD プロファイル

#### 4. まとめ

化学気相輸送法により、良質で大きな結晶面を有するバルク結晶を作製するために、結晶成長過程の直視観察および原材料の Fe と Si の組成比依存性を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の生成は、次の反応式で示すように、FeI<sub>2</sub> ガスと SiI<sub>4</sub> ガスの反応によって進行する可能性が高い。



- 原材料の Fe と Si の組成比が化学量論比の 1.0:2.0 の場合、育成過程中のアンブル内では FeI<sub>2</sub> が SiI<sub>4</sub> に比べ不足しており、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の良好な成長の妨げとなっている。原材料の Fe の存在比を増やすことで、(100) 面が優先的に成長する板状の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を得ることができる。原材料の Fe と Si の組成比の最適化により、より大きな結晶が得られると考えられる。
- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の成長が約 1 週間で飽和した原因は、Si が Fe に比べて過剰に輸送されることにより、原材料が熱的に安定な  $\epsilon$ -FeSi に変化するためと考えられる。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、X 線構造解析装置を使用させていただいた、本校物質工学科に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) D.I.eong, M.Harry, K.J.Reeson, K.P.Homewood, *Nature*, **387**, 686 (1997)
- 2) 末益崇, 長谷川文夫, あたりあ, **41**, 342 (2002)
- 3) Y.Maeda, Y.Terai, M.Itakura, N.Kuwano, *Thin Solid Films*, **461**, 160 (2004)
- 4) A.II'inskii et al., *J.Non-Crystal.Sol.*, **306**, 90 (2002)
- 5) H.Udono, I.Kikuma, T.Okuno, Y.Masumoto, H.Tajima, S.Komuro, *Thin Solid Films*, **461**, 182 (2004)
- 6) 原嘉昭, 茨城工業高等専門学校研究彙報, **37**, 33 (2003)
- 7) G.Behr, L.Ivanenko, H.Vinzelberg, A.Heinrich, *Thin Solid Films*, **381**, 276 (2001)

# Dead-Beat Effect in LQ Optimal Control with the Use of Time-Difference Comparison Compensation

Nobuo YAMAMOTO, Michiya MASUDA\*, Akinori KAWAHARA†,

Takaya TANABE and Makoto KIKUCHI

**Abstract:** It is found that a dead-beat control is possible in the LQ optimal control by using time-difference comparison compensation (TDCC) method without any change of the characteristic properties of the LQ optimal control. Successively, the design theory for its TDCC parameters is obtained, and is verified by numerical simulations.

**Keywords:** Time-difference comparison compensation, TDCC, Dead-beat control, LQ optimal control

## 1. Introduction

It is found that a dead-beat effect is performed<sup>(1),(2)</sup> in the LQ optimal control<sup>(3)</sup> with the use of Time-Difference Comparison Compensation (TDCC)<sup>(4)(7)</sup> method which has been researched to achieve one of the two-degrees of freedom controls in continuous control systems by us. As such the dead-beat is adjusted from the outside of the feedback loop, there comes no change in the characteristic properties of the LQ optimal control.

The configuration of the TDCC compensator and its expression in equation are given in the sections 2 and 3 respectively. The design method of the TDCC parameters is analyzed in the sections 4 and 5. Numerical calculations have been shown in respect to two example systems, and these results verify this design method in section 6.

## 2. TDCC compensator

Block diagram of LQ optimal control system with time-difference comparison compensator (TDCC) is shown in Fig. 1. It is assumed that the state and output equations of the  $n$ -th order controlled object, which has  $m$  numbers of inputs to  $m$  numbers of outputs, are described as,

$$x(i+1) = Ax(i) + Bu(i), \quad (1)$$

and

$$y(i) = Cx(i), \quad (2)$$

respectively, where  $x \in R^{n \times 1}$ ,  $u \in R^{m \times 1}$  and  $y \in R^{m \times 1}$ .

The block indicated as "TDCC" in Fig.1 consists of  $m$

\*Goshomiya Works, Hitachi Chemical Co. Ltd.. He graduated Advanced Course of Computer, Electrical and Electronic Engineering in Ibaraki National College of Technology in 2002.

†Gunma Plant, Fuji Heavy Industries Ltd.. He graduated Advanced Course of Computer, Electrical and Electronic Engineering in Ibaraki National College of Technology in 2001.

numbers of fundamental TDCC units. Configuration of a TDCC unit is shown in Fig.2 with a label of the  $p$ -th number of unit, where  $1 \leq p \leq m$ . The each unit equips some branches for time-difference comparisons between the desired value and the corresponding output variables in addition to the ordinary direct comparison. The element  $z^{-1}$  in each branch indicates a shift operator of a unit sample time.

We define a desired values vector  $r(i)$  seen in Fig.1 as

$$r(i) = [r_1(i) \ r_2(i) \ \cdots \ r_p(i) \ \cdots \ r_m(i)]^T \in R^{m \times 1}. \quad (3)$$

where the component  $r_p(i)$  is the desired value inputted to the  $p$ -th unit of TDCC.

Moreover, we define a reference values vector  $\rho_p(i)$ , the each component of which indicates the respective reference value in the each comparison branch of the  $p$ -th unit of TDCC in Fig.2, as

$$\rho_p(i) = [\rho_{p1}(i) \ \rho_{p2}(i) \ \cdots \ \rho_{pM_p}(i)]^T \in R^{M_p \times 1}, \quad (4)$$

where  $M_p$  is the total number of branches including the direct comparison as seen in Fig.2. It is noticed that the first component of  $\rho_p(i)$  is the value of the  $p$ -th species of desired value as,

$$\rho_{p1}(i) = r_p(i). \quad (5)$$

If we express the weighting factors  $\beta_{p1}, \beta_{p2}, \dots, \beta_{pM_p}$  of the each branch in the  $p$ -th unit of TDCC into a line matrix  $\beta_p$  as the following:

$$\beta_p = [\beta_{p1} \ \beta_{p2} \ \cdots \ \beta_{pM_p}], \quad (6)$$

then, the detection error  $e_p(i)$  of the  $p$ -th TDCC unit shown in Fig.2 is described as

$$e_p(i) = \beta_p \rho_p(i) - y_p(i), \quad (7)$$

where  $y_p(i)$  is the  $p$ -th output of the controlled variables vector  $y(i)$ . As the total weights in Eq.(6) must be a unit, the following condition is necessary;

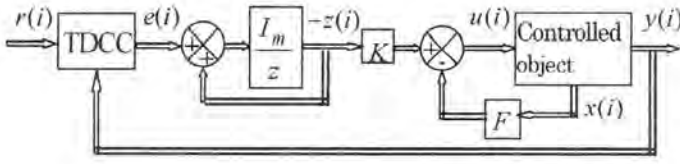


Fig.1 LQ optimal control system with TDCC

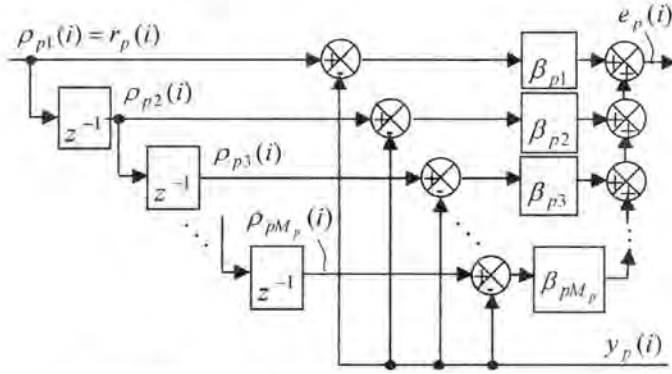


Fig.2 Configuration of a TDCC unit

$$\sum_{j=1}^{M_p} \beta_{pj} = 1. \quad (8)$$

We define the detection error vector  $e(i)$ , the TDCC parameters matrix  $\Lambda$ , and the reference values vector  $\rho(i)$  in the total system of Fig.1 with the use of the vectors and matrices with respect to the  $p$ -th TDCC unit in the followings;

$$e(i) = [e_1(i) \ e_2(i) \ \cdots \ e_p(i) \ \cdots \ e_m(i)]^T \in R^{m \times 1}, \quad (9)$$

$$\Lambda \equiv \text{blockdiag} \{ \beta_p \} \in R^{m \times (\sum_p M_p)}, \quad (10)$$

and

$$\rho(i) = [\rho_1^T(i) \ \rho_2^T(i) \ \cdots \ \rho_p^T(i) \ \cdots \ \rho_m^T(i)]^T \in R^{(\sum_p M_p) \times 1}, \quad (11)$$

respectively. Then, we can express  $e(i)$  in the total system from Eq.(7) as

$$e(i) = \Lambda \rho(i) - y(i). \quad (12)$$

In order to consider the fundamental characteristics of TDCC without complexity, the TDCC units are assumed to be mutually independent. Therefore, matrix  $\Lambda$  is apparently diagonal as seen in Eq.(10).

As shown in Fig.2, it is confirmed that

$$\rho_p(i+1) = H_p \rho_p(i) + h_p v_p(i), \quad (13)$$

where

$$H_p \equiv \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \in R^{M_p \times M_p}, \quad (14)$$

$$h_p \equiv [1 \ 0 \ \cdots \ 0]^T \in R^{M_p \times 1}, \quad (15)$$

and  $v_p(i)$  means the  $p$ -th species of desired value equipped at one sample time earlier than  $r_p(i)$ , such as

$$\rho_{p1}(i+1) = r_p(i+1) = v_p(i), \quad (16)$$

by Eq.(5).

In the total system of Fig.1, the state equation in respect to the reference values vector  $\rho(i)$  is obtained by Eqs.(13) and (11) as

$$\rho(i+1) = H \rho(i) + h v(i), \quad (17)$$

where

$$H \equiv \text{blockdiag} \{ H_p \} \in R^{(\sum_p M_p) \times (\sum_p M_p)}, \quad (18)$$

$$h \equiv \text{blockdiag} \{ h_p \} \in R^{(\sum_p M_p) \times m}, \quad (19)$$

and

$$v(i) = [v_1(i) \ v_2(i) \ \cdots \ v_m(i)]^T \in R^{m \times 1}. \quad (20)$$

**Lemma 1.** It is noticed that

$$H^{M_0} = 0, \quad (21)$$

where

$$M_0 \equiv \max \{ M_p \}. \quad (1 \leq p \leq m) \quad (22)$$

**Proof;** It is easily derived from Eq.(14) that

$$H_p^{M_p} = 0. \quad (23)$$

If we take the  $M_0$  powers of the each  $H_p$ , then,

$$H_p^{M_0} = 0, \quad \forall p, \quad (24)$$

because  $M_0$  is the maximum value of  $M_p$  as given in Eq.(22). Then, if we take the  $M_0$  powers of  $H$  in Eq.(18),

$$\begin{aligned} H^{M_0} &= (\text{blockdiag} \{ H_p \})^{M_0} \\ &= \text{blockdiag} \{ H_p^{M_0} \} = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

from Eq.(24). ■

**Lemma 2.** It is noticed that

$$H^j \neq 0 \quad (j < M_0). \quad (26)$$

**Proof;** It is easily derived from Eq.(14) that

$$H_p^j \neq 0 \quad (j < M_p). \quad (27)$$

When we consider  $H_p^j$  as replacing  $M_p$  into  $M_0$  in Eq.(27), there exists at least one matrix  $H_p$  ( $1 \leq p \leq m$ ) for which it is valid that  $H_p^j \neq 0$  ( $j < M_0$ ) from Eq.(22).

Therefore, by using Eq.(18), it is derived that

$$\begin{aligned} H^j &= (\text{blockdiag} \{ H_p \})^j \\ &= \text{blockdiag} \{ H_p^j \} \neq 0. \quad (j < M_0) \end{aligned} \quad (28) \quad \blacksquare$$

### 3. Expression of system with TDCC



If we take  $F$  as a feedback regulator on the account of  $x(i)$ , and take  $K$  as a controller on the account of  $\{-z(i)\}$ , which is the output vector of the internal model (i.e. the accumulator) shown in Fig.1, then,

$$u(i) = -Fx(i) - Kz(i), \quad (29)$$

where  $F \in R^{m \times n}$  and  $K \in R^{m \times m}$ .

Relationship in the internal model is expressed as

$$z(i+1) = z(i) - e(i), \quad (30)$$

where  $z \in R^{m \times 1}$ .

In respect to the total system including TDCC in Fig.1, we obtain from Eqs.(1), (2), (12), (29) and (30) that

$$\begin{bmatrix} x(i+1) \\ z(i+1) \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} x(i) \\ z(i) \end{bmatrix} - \Gamma \rho(i), \quad (31)$$

where

$$S \equiv \begin{bmatrix} A - BF & -BK \\ C & I_m \end{bmatrix} \in R^{(n+m) \times (n+m)}, \quad (32)$$

and

$$\Gamma \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \Lambda \end{bmatrix} \in R^{(n+m) \times \frac{\sum M_p}{p}}. \quad (33)$$

If we calculate Eq.(32) from  $i=0$  successively to  $i$  with use of Eq.(17), we can obtain the state relation between two times at the initial and at the  $i$ -th sample ones as in the followings;

$$\begin{bmatrix} x(i) \\ z(i) \end{bmatrix} = S^i \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \sum_{j=1}^i S^{i-j} \Gamma H^{j-1} \rho(0) - \sum_{k=0}^{i-2} \sum_{j=0}^{i-k} S^{i-k-j} \Gamma H^j h v(k). \quad (34)$$

We will obey the ordinary LQ optimal control without TDCC to decide the feedback regulator  $F$  and the controller  $K$ . Then, we will treat the ordinary index function  $J$  as

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \{x^T(i) Q x(i) + u^T(i) R u(i)\}, \quad (35)$$

where two weighting matrices are  $Q \in R^{n \times n}$  and  $R \in R^{m \times m}$ . The ordinary expanded state equation in the total system in Fig.1 is expressed below,

$$x'(i+1) = A' x'(i) + B' w(i) \quad (36)$$

where

$$x'(i) \equiv [x^T(i) \quad u^T(i)]^T, \quad (37)$$

$$A' \equiv \begin{bmatrix} A & B \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \in R^{(n+m) \times (n+m)}, \quad (38)$$

$$B' \equiv [0 \quad I_m]^T \in R^{(n+m) \times m}, \quad (39)$$

and

$$w(i) \equiv u(i+1) = [-F(A - I_n) - KC \quad I_m - FB] x'(i). \quad (40)$$

We introduce the index matrix expanded in the total system as

$$J' = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \{x'^T(i) Q' x'(i) + w^T(i) R' w(i)\}, \quad (41)$$

where  $Q' \in R^{(n+m) \times (n+m)}$  and  $R' \in R^{m \times m}$ . As  $w(i) = u(i+1)$  as described in Eq.(40), if we take

$Q' \equiv \begin{bmatrix} Q & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$  and  $R' = R$ , it is justified that

$J' = J + \frac{1}{2} u^T(0) R u(0)$ . The solution to minimize  $J'$  is, as well known, as in the following;

$$w(i) = -[F' \quad K'] x'(i), \quad (42)$$

where

$$[F' \quad K'] \equiv (R + B'^T P B')^{-1} B' P A', \quad (43)$$

and where  $P$  satisfies the following discrete Riccati's equation<sup>(3)</sup>;

$$P = Q + A'^T P A' - A'^T P B' (R + B'^T P B')^{-1} B'^T P A'. \quad (44)$$

Comparing Eqs.(40) and (42), we obtain

$$[F' \quad K'] = [F' \quad K' + I_m] E^{-1}, \quad (45)$$

where  $E$  is the system matrix defined as

$$E \equiv \begin{bmatrix} A - I_n & B \\ C & 0 \end{bmatrix} \in R^{(n+m) \times (n+m)}. \quad (46)$$

**Lemma 3.** The rank of the matrix  $S$  in Eq.(32) is prescribed such that

$$n_S \equiv \text{rank } S \leq n, \quad (47)$$

where  $n$  is the order of the controlled object, i.e., the order of  $A$ .

**Proof;** We divide the matrix  $P$  in Eq.(44) into four components of matrices such as<sup>(3)</sup>

$$P \equiv \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix}, \quad (48)$$

where  $P_{11} \in R^{n \times n}$ ,  $P_{12} \in R^{n \times m}$ ,  $P_{21} \in R^{m \times n}$  and  $P_{22} \in R^{m \times m}$ . Using Eq.(48), we obtain from Eq.(44) that

$$B'^T P B' = P_{22}, \quad (49)$$

and

$$B'^T P A' = [P_{21} A \quad P_{21} B]. \quad (50)$$

Substituting the above two equations into Eq.(43), we obtain

$$[F' \quad K'] = (R + P_{22})^{-1} [P_{21} A \quad P_{21} B]. \quad (51)$$

After some calculations with the use of Eqs.(45) and (51), we obtain

$$[A - BF \quad -BK] = \{A - I_n - B(R + P_{22})^{-1} P_{21}\} [A \quad B] E^{-1}. \quad (52)$$

On the other hand, using  $I_{n+m} = E E^{-1}$  and using Eq.(49), we obtain

$$[C \quad I_m] = [C \quad I_m] I_{n+m} = C [A \quad B] E^{-1}. \quad (53)$$

If the above two equations are substituted into Eq.(32), it is induced that.

$$S = \begin{bmatrix} A - I_n - B(R + P_{22})^{-1}P_{21} \\ C \end{bmatrix} [A \ B] E^{-1}. \quad (54)$$

As  $n \geq m$ , it is clear that Eq.(47) is confirmed from the right hand side of the above equation. ■

#### 4. Treatment of initial value problem

We treat a dead-beat effect by TDCC as an initial value's problem, so called, as a regular problem.

In such a treatment, we can take the desired value vector given in Eq.(3) to be zero as

$$r(i) = 0, \quad \forall i. \quad (55)$$

Then, the first element  $\rho_{p1}(i)$  of the reference values vector  $\rho_p(i)$  is zero from Eq.(3) and (5), such that

$$\rho_{p1}(i) = 0. \quad (56)$$

On the other hand, for the existence of the time-shift operator  $z^{-1}$  in the each branch of TDCC unit as seen in Fig.2, the each reference value  $\rho_{pj}(i)$ , ( $j \neq 1$ ) in the TDCC except for  $\rho_{p1}(i)$  remains the corresponding initial value of output variable  $y_{p0} \equiv y_p(0)$  at the time of  $t=0$ , i.e.,  $i=0$  which have already been settled into the former steady-state value in  $t < 0$ . So, the initial reference value vector  $\rho_p(0)$  of the  $p$ -th unit in TDCC is described by using Eq.(4) as in the following;

$$\rho_{p0} \equiv \rho_p(0) = [0 \ y_{p0} \ \cdots \ y_{p0}]^T \in R^{M_p \times 1}. \quad (57)$$

In the total system in Fig.1, the initial reference value vector is expressed by Eq.(11) as

$$\rho(0) = [\rho_{10}^T \ \rho_{20}^T \ \cdots \ \rho_{p0}^T \ \cdots \ \rho_{m0}^T]^T \in R^{(\sum M_p) \times 1}. \quad (58)$$

On the other hand, as  $v(i) = 0$  by Eqs.(16) and (55), Eq.(34) is led to

$$\begin{bmatrix} x(i) \\ z(i) \end{bmatrix} = S^i \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \sum_{j=1}^i S^{i-j} \Gamma H^{j-1} \rho(0). \quad (59)$$

### 5. Dead-beat effect by TDCC

#### 5.1 Design method

We assume that minimum order time of dead-beat by TDCC is possible at the sample time  $N_{\min}$ .

**Lemma 4.**  $N_{\min}$  is given by the following;

$$N_{\min} = \max_{1 \leq p \leq m, 1 \leq j \leq n} \{N_{pj}\}, \quad (60)$$

where  $N_{pj}$  is the minimum order number of tracing from the  $p$ -th species of the detection error  $e_p(i)$  to the  $j$ -th component of the state variables  $x_j(i)$  among all the paths via the controller  $K$  and the feedback regulator  $F$  as

$$N_{pj} = \min_{\text{via } K \& F} \{N_{pj}(K, F)\}. \quad (61)$$

**Proof;** On the base of the topology, the shortest trace from a certain detection error to the respective  $j$ -th component of the state variable  $x_j(i)$  has the dominant role on the minimum order time of dead beat as described in Eq.(61), and a signal flow via the other longer trace is able to be adjusted into the dead-beat by the full-stage feedbacks of the controller  $K$  and the feedback regulator  $F$  in accordance with the TDCC compensator. However, in the total system of  $1 \leq p \leq m$  and  $1 \leq j \leq n$ , the minimum order time of the dead beat must be decided by the longest trace among all the shortest traces of  $N_{pj}$  ( $1 \leq p \leq m, 1 \leq j \leq n$ ) as described in Eq.(60) in result of mutual correlations in  $p$ s and  $j$ s. Inversely, if it had been supposed that  $N_{\min} < \max_{1 \leq p \leq m, 1 \leq j \leq n} \{N_{pj}\}$ , error

detection signals starting from the TDCC units cannot reach to every components of the state variables  $x(i)$  within the sample time of  $N_{\min}$ , therefore, such a hypotheses is contradictory to the capability of the minimum order time of dead beat by TDCC. ■

We may postpone the sample number  $N$  of the dead beat time over  $N_{\min}$  as increasing the numbers of the TDCC parameters as

$$N \geq N_{\min}. \quad (62)$$

The values of such the increased parameters may be taken arbitrary.

**Lemma 5.** It is needed that

$$N \geq M_0. \quad (63)$$

**Proof;** The maximum numbers of sample time taken for a signal to pass from the entrance to the outlet of the TDCC is  $M_0 - 1$  as the  $M_0 - 1$  numbers of dead time elements  $z^{-1}$  compose the longest  $M_0 - 1$  series range of dead time as seen in Fig.1 and Fig.2, and from Eq.(22). Moreover, as being increased by a unit sample time for the existence of the internal models (i.e. the accumulators) succeeding the TDCC, the maximum numbers of sample time for a signal to pass from the entrance of the TDCC to the entrance of the controlled object becomes up to  $M_0$ . Therefore, on the base of the topology, such the sample number  $M_0$  cannot exceed the sample number  $N$  of the dead beat time as expressed in Eq.(63).

Inversely, if it is assumed that  $N < M_0$ , the contradiction is revealed in which the signal reaches to the entrance of controlled object after the performance of dead beat. ■

**Definition 1.** Condition that dead-beat effect appears at  $N$ -th sample time is defined as

$$\begin{bmatrix} x(i) \\ z(i) \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (i \geq N). \quad (64)$$

**Lemma 6.** It is valid that

$$H^{M_0-1} \rho(0) = \mathbf{0}. \quad (65)$$

**Proof:** If it is assumed that the matrix  $H_q (\in R^{M_q \times M_q})$  has the maximum order of  $M_0$  among the matrices  $H_p$  ( $1 \leq p \leq m$ ) defined in Eq.(14), namely,

$$M_q = M_0, \quad (66)$$

then,

$$H_q^{M_0-1} = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & \mathbf{0} & & \\ & & & \\ 0 & & & \\ 1 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (67)$$

As the orders  $M_p$  of the matrices except  $H_q$  are less than  $M_0$ , namely,

$$M_p \leq M_0 - 1, \quad (68)$$

then, it is easily derived that

$$H_p^{M_0-1} = \mathbf{0}, \quad (p \neq q). \quad (69)$$

On the other hand, from Eqs.(18) and (58),

$$H^i \rho(0) = \begin{bmatrix} \rho_{00}^T (H_1^i)^T & \dots & \rho_{p0}^T (H_p^i)^T & \dots & \rho_{m0}^T (H_m^i)^T \end{bmatrix}^T \quad (70)$$

From Eqs.(67), (69) and (57), we obtain

$$\rho_{p0}^T (H_p^{M_0-1})^T = \mathbf{0}, \quad \forall p \quad (71)$$

From the above two equations, Eq.(65) is confirmed. ■

**Lemma 7.** In the dead beat control by TDCC at  $N$ -th sample time, the following relation is valid;

$$H^i \rho(0) = \mathbf{0} \quad (i \geq N-1). \quad (72)$$

**Proof:** When  $i \geq N (\geq M_0)$ , it is confirmed that  $H^i = \mathbf{0}$  by Eq.(21) and Eq.(63). Therefore, Eq.(72) is valid.

When  $i = N-1$ , it is described that  $H^i = H^{N-1}$ . If  $N > M_0$  in Eq.(63), we may rewrite this condition as

$$N = M_0 + k, \quad (73)$$

where  $k$  is some positive integer. In this case, it is led by Eq.(21) that

$$H^i = H^{N-1} = H^{M_0+k-1} = H^{M_0} H^{k-1} = \mathbf{0}. \quad (74)$$

Therefore, Eq.(72) is also valid.

In the last case, if  $M_0 = N$ , we may write as that

$$H^i = H^{N-1} = H^{M_0-1}. \quad (75)$$

Then, Eq.(65) in the lemma 6 is valid. By replacing  $M_0$  into  $N$ , Eq.(73) is valid also in the last case.

As mentioned above, Eq.(72) is confirmed in every case. ■

On the bases of the lemmas 3 to 7 and definition 1, we will construct the design method of the dead beat by TDCC.

**Theorem 1.** Under the arbitrary steady state initial values  $x(0)$ ,  $z(0)$  and  $\rho(0)$ , dead-beat condition by TDCC at  $N$ -th sample time is that

$$S \begin{bmatrix} x(N-1) \\ z(N-1) \end{bmatrix} = \mathbf{0}, \quad (76)$$

and

$$\begin{bmatrix} x(N-1) \\ z(N-1) \end{bmatrix} = S^{N-1} \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \sum_{j=1}^{N-1} S^{N-j-1} \Gamma H^{j-1} \rho(0) \neq \mathbf{0}. \quad (77)$$

**Proof:** Eqs.(76) and (77) are strictly split into from Eq.(64) in the definition 1 with the use of the intermediate variables  $x(N-1)$  and  $z(N-1)$ , and with the aid of Eqs.(59) and (65). ■

**Theorem 2.** Among the TDCC parameters  $\beta_{pj}$  ( $1 \leq p \leq m$ ,  $1 \leq j \leq M_p$ ), which are equipped in matrix  $\Gamma$  described in Eqs.(6), (8), (10) and (33) as to control the system of Fig.1 into a dead beat by Theorem 1, the total numbers  $n_{TDCC}$  of the each other independent TDCC parameters is at least given as

$$n_{TDCC} = n_{eq} - (n + m), \quad (78)$$

where  $n_{eq}$  is the total numbers of the independent equations extracted from Eqs.(76) and (77) by degeneration of the rank drops, and  $(n + m)$  is the total numbers of the components in the variables  $x(N-1)$  and  $z(N-1)$ .

**Proof:** The total effective numbers  $n_{eq}$  of the basic equations (76) and (77) to be solved must be coincide to the total numbers of the obtained variables of  $x(N-1)$ ,  $z(N-1)$  and the mutually independent TDCC parameters  $\beta_{pj}$ , whose numbers are  $n$ ,  $m$  and  $n_{TDCC}$ , respectively as

$$n_{eq} = n + m + n_{TDCC}. \quad (79)$$

Then, Eq.(78) is conformed. Relation between  $n_{eq}$  and  $n_s$  in Eq.(47) is complicated because it is much different in each controlled system, for example, process system, servo system and also a system having a dead time. Therefore, we do not mention about this relation further more. ■

## 5.2 Configuration of $\Gamma$

When there exist some components of  $x(i)$  and/or  $z(i)$  which have already been accomplished dead-beats in the ordinary LQ optimal control, the configuration of matrix  $\Gamma$  is some restricted for the sake of the dead-beats of the remained components. In such a case, we need to take the configuration of  $\Gamma$  as some of or any one of the TDCC parameters affect over the all remained components of  $x(i)$  and  $z(i)$  except for the ones which have already been accomplished dead-beats in the ordinary LQ optimal control.

Eq.(59) is strictly led into the followings;

$$\begin{bmatrix} x(N) \\ z(N) \end{bmatrix} = S^N \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \sum_{j=1}^N S^{N-j} \Gamma H^{j-1} \rho(0) \quad (80)$$

From Eqs.(57) and (58),  $\rho(0)$  is expressed as

$$\rho(0) = [0 : \rho_{12}(0) \cdots \rho_{1M_1}(0) : 0 : \rho_{22}(0) \cdots \rho_{2M_2}(0) : \cdots : 0 : \rho_{m2}(0) \cdots \rho_{mM_m}(0)]^T. \quad (81)$$

Next, we divide the rows of the coefficient matrix of  $\rho(0)$  in Eq.(80) as in the same manner as in the division of  $\rho(0)$  such as

$$\sum_{j=1}^N S^{N-j} \Gamma H^{j-1} = \begin{bmatrix} \xi_1 : \Pi_1 : \xi_2 : \Pi_2 : \cdots : \xi_m : \Pi_m \end{bmatrix}, \quad (82)$$

where  $\xi_p \in R^{(n+m) \times 1}$  ( $1 \leq p \leq m$ ) and  $\Pi_p \in R^{(n+m) \times (M_p-1)}$ .

By gathering  $\Pi_p$  ( $1 \leq p \leq m$ ), new matrix  $\Pi$  is defined to be constructed as

$$\Pi \equiv [\Pi_1 \quad \Pi_2 \quad \cdots \quad \Pi_m] \in R^{(n+m) \times \sum_p (M_p-1)}. \quad (83)$$

When we rewrite Eq.(80) with the use of Eq.(83), we obtain

$$\begin{bmatrix} x(N) \\ z(N) \end{bmatrix} = S^N \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \Pi \rho'(0), \quad (84)$$

where we define  $\rho'(0)$  as

$$\rho'(0) \equiv [\rho_{12}(0) \cdots \rho_{1M_1}(0) : \rho_{22}(0) \cdots \rho_{2M_2}(0) : \cdots : \rho_{m2}(0) \cdots \rho_{mM_m}(0)]^T \in R^{\sum_p (M_p-1) \times 1}. \quad (85)$$

The vector  $\rho'(0)$  contains of all the reference values of time-difference comparisons in TDCC except for the desired values of direct comparisons.

Now, we spread  $\Pi$  into two parts as

$$\Pi \equiv \Phi + \Psi_{TDCC}, \quad (86)$$

where  $\Psi_{TDCC}$  is constructed as to be gathered only terms containing TDCC parameters, and  $\Phi$  is constructed as to be gathered the remaining terms.

As mentioned previously, some components of  $\begin{bmatrix} x^T(N) & z^T(N) \end{bmatrix}^T$  may have already been accomplished into the dead-beats in the ordinary LQ optimal control. We assume that the total numbers of such the components are  $k_D$ . We need not to adjust these components into dead-beats by TDCC. Therefore, the lines which relate to these components in the both sides of Eq.(84) need necessarily not to be affected by TDCC. Hence, it is enough to consider only the lines of  $\Psi_{TDCC}$  except for the lines on account of the above components.

**Definition 2.** We will define the matrix  $\Psi'$  reconstructed by excluding the lines on account of the components of  $\begin{bmatrix} x^T(N) & z^T(N) \end{bmatrix}^T$ , which have already been

accomplished into the dead-beats in the ordinary LQ optimal control, from  $\Psi_{TDCC}$  as

$$\Psi' \equiv \Psi_{TDCC} \Big|_{\text{dead-beat lines are excluded}}. \quad (87)$$

**Lemma 8.** Sufficient condition in respect to the configuration of  $\Gamma$  for the dead-beat by TDCC to be accomplished is that  $\Psi'$  is line full ranks.

**Proof;** If  $\Psi'$  is not the line full ranks, some of the components of  $\begin{bmatrix} x^T(N) & z^T(N) \end{bmatrix}^T$ , which have not been accomplished into the dead-beats in the ordinary LQ optimal control, are not affected from the TDCC parameters as recognized from Eqs.(84), (85) and (86), and from definition 1, then, such ones cannot be accomplished into dead-beats (i.e.  $\begin{bmatrix} x^T(N) & z^T(N) \end{bmatrix}^T = \mathbf{0}^T$ ) by TDCC parameters under the arbitral initial values of  $\begin{bmatrix} x(0)^T & z(0)^T \end{bmatrix}^T$  and  $\rho'(0)$ . ■

Lemma 9 gives the condition how to locate the each of the TDCC parameters in  $\Gamma$ .

## 6. Numerical simulations

We treat two examples for numerical simulation for verifying the above discussion.

### 6.1 In the case of the process system with a dead time

We consider a plant which has a dead time  $L$ , and whose transfer function is given as

$$G_p(s) = \frac{K_o e^{-sL}}{s+1}, \quad (88)$$

where the parameters, the variables and also the time have been all normalized by the 1<sup>st</sup> order delay time  $T_o$  of the plant. We design the digitalized LQ optimal control with TDCC compensation for this plant. The normalized sample time  $T$  by  $T_o$  is supposed to be set as

$$L = 2T = 0.8, \quad (89)$$

In this case, matrices  $A$ ,  $B$  and  $C$  are expressed as

$$A = \begin{bmatrix} e^{-T} & K_o(1-e^{-T}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (90)$$

$$B = [0 \quad 0 \quad 1]^T, \quad (91)$$

and

$$C = [1 \quad 0 \quad 0], \quad (92)$$

respectively. If we take the weighting matrices in Eq.(35) as

$$Q = \begin{bmatrix} 5 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 \end{bmatrix} \text{ and } R = 1, \quad (93)$$

we obtain the feedback regulator in the ordinary LQ optimal control according to Eq.(45) as

$$\begin{aligned} [F \ \vdots \ K] &\equiv [f_1 \ f_2 \ f_3 \ \vdots \ f_4] \\ &= [4.857 \ 1.474 \ 1.284 \ \vdots \ 1.860]. \end{aligned} \quad (94)$$

As the sample number of the minimum order dead-beat time is decided as that  $N_{\min} = 4$  from Eq.(60), we can set the sample number  $N$  of the dead-beat in the present system as

$$N = N_{\min} = 4. \quad (95)$$

Then Eqs.(76) and (77) are led to

$$S \begin{bmatrix} x(3) \\ z(3) \end{bmatrix} = \mathbf{0}, \quad (96)$$

and

$$\begin{bmatrix} x(3) \\ z(3) \end{bmatrix} = S^3 \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \sum_{j=1}^3 S^{3-j} \Gamma H^{j-1} \rho(0), \quad (97)$$

respectively. Successively, if we seek the minimum value of  $n_{TDCC}$ , as the equation (78) is valid for  $n=3$  and  $m=1$ , we obtain that

$$n_{TDCC} = 1, \quad (98)$$

in accordance with that

$$\rho(0) = \rho_p(0) = \begin{bmatrix} 0 & y_{p0} \end{bmatrix}^T \quad (99)$$

from Eqs.(57) and (58),

$$H = H_p = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (100)$$

from Eqs.(14) and (18), and

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \beta & 1-\beta \end{bmatrix} \quad (101)$$

from Eqs.(10), (33) and (8) under the condition that  $m=1$  in Eq.(3),  $M_a = M_p = 2$  from Eq.(14), (18) and (22), and  $\text{rank } S = 3$  from Eq.(32) in this system.

If we substitute Eq.(32) and Eqs.(99)-(101) into Eqs.(96) and (97), we obtain the TDCC parameters  $\beta$  after some calculations as the follows:

$$\beta = (f_1 + f_2 + f_3 + 1) / f_4 - 3 = 1.630. \quad (102)$$

Initial value's response of the output in this system is shown in Fig.3 from the results of Eqs.(94) and (102) in the LQ optimal control with TDCC. In this figure, the dead-beat effect by TDCC is revealed.

## 6.2 In the case of two-inputs to two-outputs process system

We consider a plant of two-inputs to two outputs process system which is expressed as

$$A = \begin{bmatrix} \eta & 0 \\ \frac{K_2 T_1}{T_1 - T_2} (\eta - \zeta) & \zeta \end{bmatrix}, \quad (103)$$

$$B = \begin{bmatrix} K_1(1-\eta) & 0 \\ \frac{K_1 K_2}{T_1 - T_2} \{T_1(1-\eta) - T_2(1-\zeta)\} & K_2(1-\zeta) \end{bmatrix} \quad (104)$$

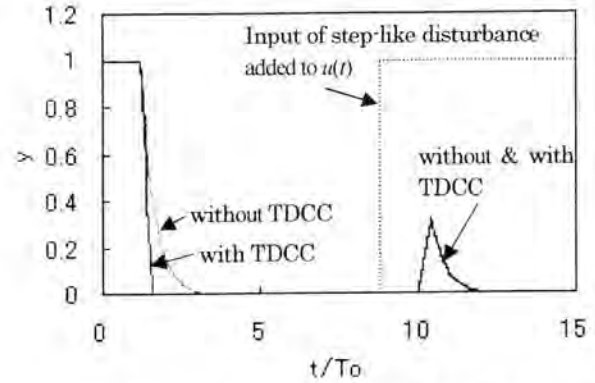


Fig.3 Dead-beat effect by TDCC in process system with a dead time of  $L=2T$

and

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (105)$$

where  $\eta = e^{-\frac{T}{T_1}}$  and  $\zeta = e^{-\frac{T}{T_2}}$ .

If we take the weighting matrices in Eq.(35) as

$$Q = \begin{bmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 5 \end{bmatrix} \text{ and } R = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (106)$$

and if we take that  $K_1 = K_2 = 1$ ,  $T_1 = 2$ ,  $T_2 = 1$  and  $T = 0.4$ , we obtain the feedback regulator in the ordinary LQ optimal control according to Eq.(45) as

$$\begin{aligned} [F \ \vdots \ K] &\equiv \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & \vdots & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & \vdots & f_{23} & f_{24} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 6.640 & 0 & \vdots & 2.123 & 0 \\ 0.239 & 5.066 & \vdots & -0.212 & 3.033 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (107)$$

As the sample number of the minimum order dead-beat time is decided as that  $N_{\min} = 2$  from Eq.(60), we can set the sample number  $N$  of the dead-beat in the present system as

$$N = N_{\min} = 2. \quad (108)$$

Then Eqs.(76) and (77) are led to

$$S \begin{bmatrix} x(1) \\ z(1) \end{bmatrix} = \mathbf{0}, \quad (109)$$

and

$$\begin{bmatrix} x(1) \\ z(1) \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} x(0) \\ z(0) \end{bmatrix} - \Gamma \rho(0), \quad (110)$$

respectively. Successively, if we seek the minimum value of  $n_{TDCC}$  as the equation (78) is valid for  $n=2$  and  $m=2$ , we obtain that

$$n_{TDCC} = 1, \quad (111)$$

in accordance with that

$$\rho_1(0) = \begin{bmatrix} 0 & y_{10} \end{bmatrix}^T, \rho_2(0) = \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}^T, \rho(0) = \begin{bmatrix} \rho_1(0)^T & \rho_2(0)^T \end{bmatrix}^T \quad (112)$$

from Eqs.(57) and (58),

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad H_2 = [0], \quad H = \begin{bmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{bmatrix} \quad (113)$$

from Eqs.(14) and (18), and

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta & 1-\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (114)$$

from Eqs.(10), (33) and (8) under the condition that  $m=2$  in Eq.(3),  $M_o = M_1 = 2$  and  $M_2 = 1$  from Eq.(14), (18) and (22), and  $\text{rank } S = 2$  from Eq.(32) in this system.

Although another configuration of  $\Gamma$  besides that of Eq.(114) may be considered such as

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 1-\beta \end{bmatrix}, \quad (115)$$

the adoption of its  $\Gamma$  does not fulfill the lemma 8.

If we substitute Eq.(32) and Eqs.(112)-(114) into Eqs.(109) and (110), we obtain the TDCC parameters  $\beta$  after some calculations as the follows;

$$\beta = \frac{1}{b_{11}f_{13}-1} \left( 2 - \frac{1-a_{11}+b_{11}f_{11}}{b_{11}f_{13}} \right) = 2.598, \quad (116)$$

where  $a_{11}$  is the 1-1 element of matrix  $A$  given in Eq.(103), and  $b_{11}$  is the 1-1 element of matrix  $B$  given in Eq.(104). Initial value's responses of the outputs in this system are shown in Fig.4 from the results of Eqs.(107) and (116) in the LQ optimal control with TDCC. Also in this figure, the dead-beat effect by TDCC is revealed.

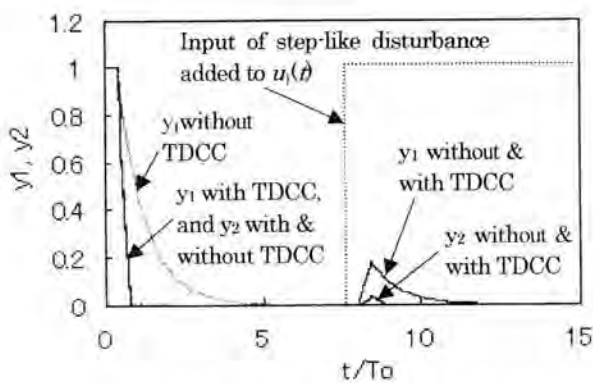


Fig.4 Dead-beat effect by TDCC in two-inputs to two-outputs process system

## 7. Conclusion

The time-difference comparison compensation (TDCC) method has been presented for the dead-beat effect in the ordinary LQ optimal control. The design method of the TDCC parameters has been analyzed and constructed theoretically. Numerical calculations have been shown in

respect to two example systems, and these results verify this design method.

However, the applicable limitation of this method is not clear over all the controlled objects. It is desired to be resolved in the succeeding description.

## Acknowledgment

We much appreciate Prof. Shigeki YAMAMOTO, who belongs to Department of Natural Sciences in Ibaraki National College of Technology, for his advice and discussion about the ranks of matrices.

## References

- (1) H. Masuda, N. Yamamoto and H. Oouchi: "Dead-Beat Effect of LQ Optimal Control with the Use of Time-Difference Comparison Compensation in Process Systems", SICE Annual Conference 2003 in Fukui, WPI-7-5 (2003).
- (2) H. Masuda, N. Yamamoto, Oouchi and M. Kikuchi: "Simultaneous Effects for Both of Dead-Beat and Suppression Manipulation Variable in LQ Optimal Control by Time-Difference Comparison Compensation (TDCC) Method", Research Reports of Ibaraki National College of Technology, No. 40, pp51-58, (2005) (in Japanese), 増田治哉, 山本信雄, 大内等, 菊池誠: 「時間差比較補償法(TDCC)による LQ 最適制御の操作量過減化の同時効果」, 茨城工業高等専門学校研究彙報, Mo.40, pp51-58, (2005).
- (3) T. Mita: "Digital Control Theory", Syoukoudou press (1987) (in Japanese), 美多 勉: デジタル制御理論, 昭晃堂 (1986).
- (4) N. Yamamoto and H. Oouchi: "Two-Degrees-of-Freedom PID Control with the Use of Desired-Value Filter Composed of Time-Difference Comparison", IEEE Trans. on Industry Applications, Vol.123, No.3, pp.247-256 (2003) (in Japanese), 山本信雄, 大内等: 「時間差で比較する機能を導入した 2 自由度 P I D 制御」, 電気学会論文誌D, Vol. 123, No.3, pp.247-256 (2003).
- (5) N. Yamamoto: "Time-Difference Comparison Method of Control Systems", The 30<sup>th</sup> united meetings of automatic controls in Japan, pp.185-186 (1987) (in Japanese), 山本信雄: 「制御系の汎用性時間差比較補償法」, 第 30 回自動制御連合講演会(前刷), pp.185-186(1987).
- (6) A. Kawahara, A. M. Wihandar and N. Yamamoto: "Suppression Effect of Manipulation Variables Using Time-Difference Comparison Compensation in LQ Optimal Control of Servo System", SICE Annual Conference 2002 in Osaka, EA08-3 (2002).
- (7) H. Masuda, H. Tokoro and N. Yamamoto: "Suppression Effect of Manipulation Variables using Time-Difference Comparison Compensation in LQ Optimal Control of Process System", SICE Annual Conference 2002 in Osaka, TEA-08-4 (2002).

## 福祉ポストシステムの構築

大橋 慶勘、山田 真、金子 紀夫（茨城工業高等専門学校）

Construction of a welfare mailbox system

Yoshisada Ohashi, Makoto Yamada, Toshio Kaneko

### Abstract :

Now, it is kind to elderly people or the handicapped, and the concern about the welfare relation aiming at the environmental structure which lives in ease is high in Japan. Paying attention to post use, development of equipment and the system which can perform an exchange of the exterior and a load at a house was aimed at. Research makes the dispatch system of the mail which it is easy and is easy to use. Construction of the synthetic emergency dial equipment which attached the emergency dial service function to the radio technology and the network system which are needed in that case, and suited a user's needs, and a system was aimed at. Development of a system and the report of monitoring are performed.

### 1. 緒言

近年の日本において、高齢化率注1)は著しい上昇傾向にある。現在、日本の65歳以上人口(平成17年9月15日現在推計)は2556万人で、総人口の20.0%と5人に1人を占め、初めて2割の水準に達した。これを男女別にみると、男性は1081万人(男性人口の17.4%)、女性は1475万人(女性人口の22.5%)となっている。堺屋太一氏が命名した団塊の世代(1947~1951生)が高齢化の時期に差しかかっているためだ。なお、国連は高齢化率が7%を超えた集団を高齢化社会と呼んでいる。

総務省と国立社会保障・人口問題研究所が公表したある統計によると、日本の高齢化率は1950年には5%に満たなかったが、近年は急速に上昇を続け、現在から10年後の2015年には26.0%、2050年には35.7%に達し、国民の3人に1人が65歳以上の高齢者という本格的な高齢化社会の到来が予想される。

また、欧米諸国における65歳以上人口の割合をみると、調査年次に相違はあるものの、イタリアが19.2%、ドイツが18.0%、フランスが16.2%、イギリスが16.0%などとなっており、日本の65歳以上人口の割合(20.0%)は最も高い水準となっている。65歳以上人口の割合が7%から倍の14%に達した所要年数(倍化年数)は、ドイツが40年、イギリスが47年、イタリアが61年、フランスが115年であるのに対し、日本はわずか24年(1970年から1994年)。日本の65歳以上人口の割合は今後も上昇を続け、国際的にみて最も急速に高齢化が進むと予想されている。

このため日本では高齢者や身障者に優しく、生活しやすい環境作りを目的とした、福祉関連への関心が高い。そこで、筆者らは古より人々に親しまれたコミュニケーションツールである郵便に着目し、自宅に居ながらして利便性が高く簡便な受発送郵便装置、およびシステムの開発、試作、モニタリングの実施を行った。(外出に支障を来す高齢者や、身障者にとって、郵便物を発送する為に郵便局まで出向くことは多くの困難を伴い、且つ健康、災害等の危険に直面する可能性も否めない)また、現在単発的に電話回線を用いた緊急システム注2)の運用が、各自治体を中心に行われているが、総合的なネットワークシステムで利用者のニーズにあった、簡単に操

作ができるものが見受けられない。

本研究では、受発送郵便装置やネットワークシステムに緊急通報サービス機能を付加し、利用者のニーズに合った、操作が簡便でFig.1に示す総合的な緊急通報装置付加システムの構築を目指した。

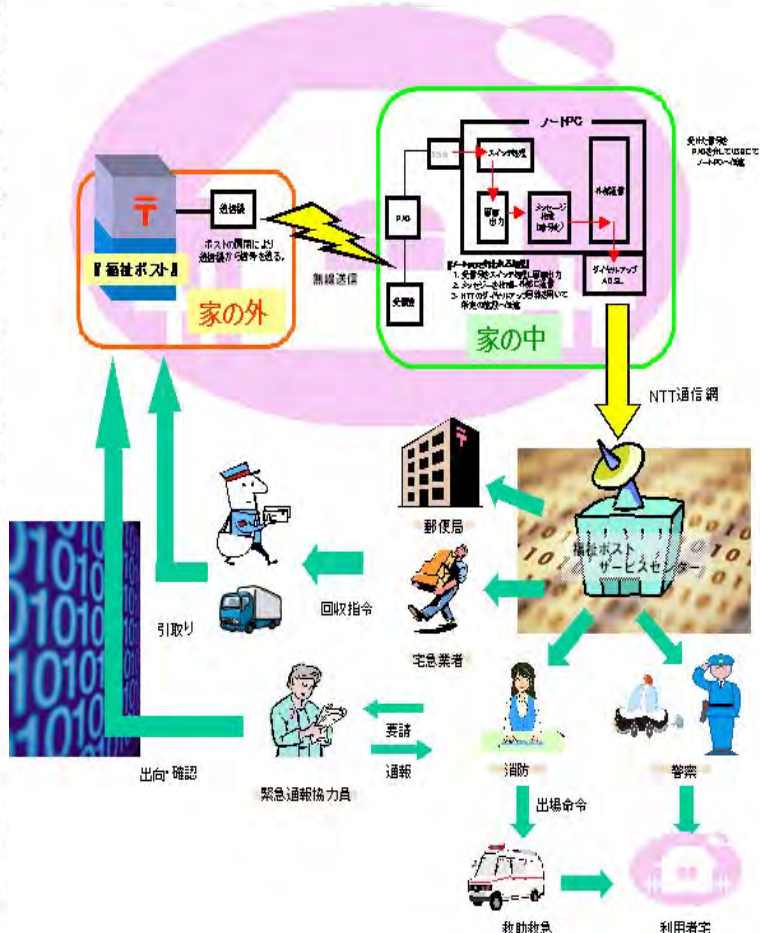


Fig. 1 福祉ポストシステムの構成図

## 2. 原理・構成

### 2-1 福祉ポストシステムの構成

ポストは「郵便受け箱」と「発送依頼箱」の2つが一体となっている。ポストにはセンサーが取り付けられており、受領郵便物が投函されると無線で室内に設置された装置（以降、コントローラー）に信号が送られランプと音楽で居住者にそれを知らせる。居住者による発送郵便物の投函は、ポストからの無線信号もしくはコントローラーからの手動操作によって郵便局に電子メールを送信し、その内容に従って郵便局員が移動し、発送郵便物を受取る。この電子メールは定型分であって、毎回メッセージを入力する必要が無い。手動操作には、コントローラーに用意されている「ゆうパックボタン」用い、そのボタンを押すことで局に連絡することができる。このときの連絡はポストの依頼箱投函時とは内容が異なり局員は直接利用者宅を訪ねてきてくれる。これにより大きな荷物や、扱いに注意が必要な物にも利用できる。また、緊急通報については、住居室内に設置されたコントローラーに具備された押しボタンスイッチの操作によって、あらかじめ登録された住居者の情報が電子メールを介して、然るべき緊急機関に送信され、緊急機関の担当者が電子メールの内容に基づき、確認あるいは住居者宅へ出向く緊急連絡システムによって解決される。

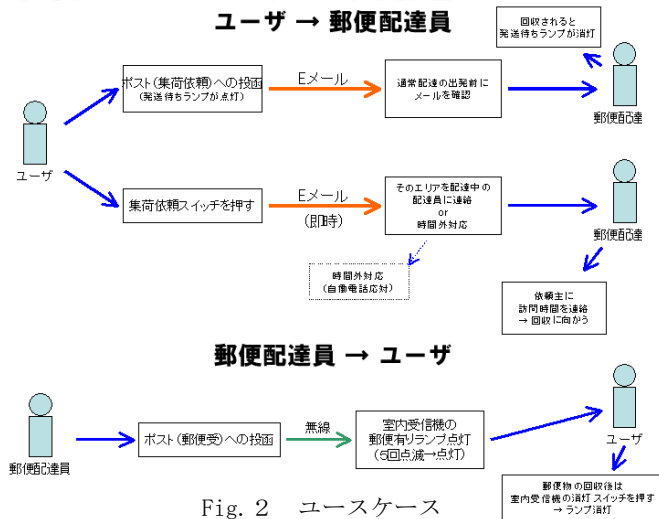


Fig. 2 ユースケース

### 2-2 期待される点

発送依頼箱に発送したい郵便物を投函すると郵便局に連絡が行き、局員が回収していく。また、大きな荷物や書留などは、室内装置にあるボタンを押すことにより郵便局員へ在宅者宅に立ち寄ることを知らせる。これらの手軽な機能により郵便の利便性が向上する。また、手紙を書くことでコミュニケーションが発生し、閉じこもりがちな高齢者を閉鎖させず気持ちの豊かな気持ちを促進でき、老化等による心身衰弱の抑制に効果があることが期待できる。今後、高齢化・核家族化が進み、独り暮らしや老夫婦だけの世帯が増加するにつれ、このサービスのニーズも高まって来ると推察される。

## 3. 試作・実験

### 3-1 情報経路と処理手順の作成

通信システムの作成においては、先に情報の処理手順を決める必要がある。「いつ」「どのような」情報が「誰から」「誰に」送られて、それを受けてそこで「何を」するのか。この処理手順の大枠を示したものが以下の Fig. 2 ~ 5 である。

### 2. 「集荷依頼」への投函

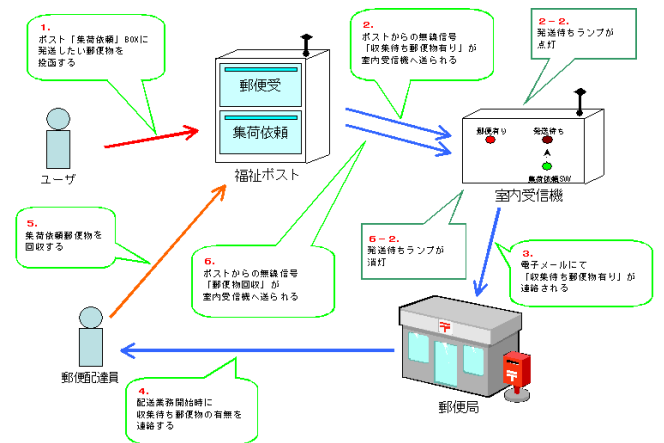


Fig. 4 データフロー (2)

### 1. 「郵便受」への配達

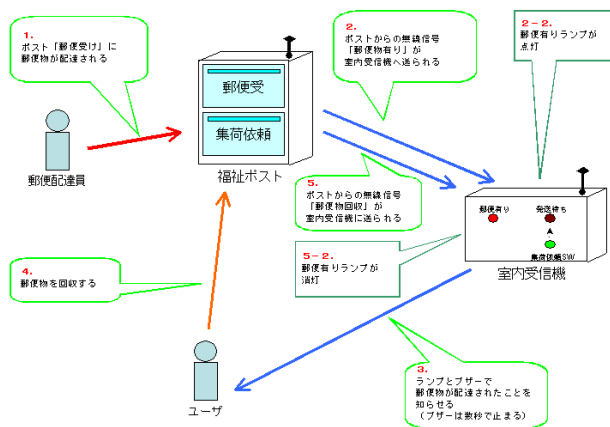


Fig. 3 データフロー (1)

### 3. 集荷依頼スイッチを押す

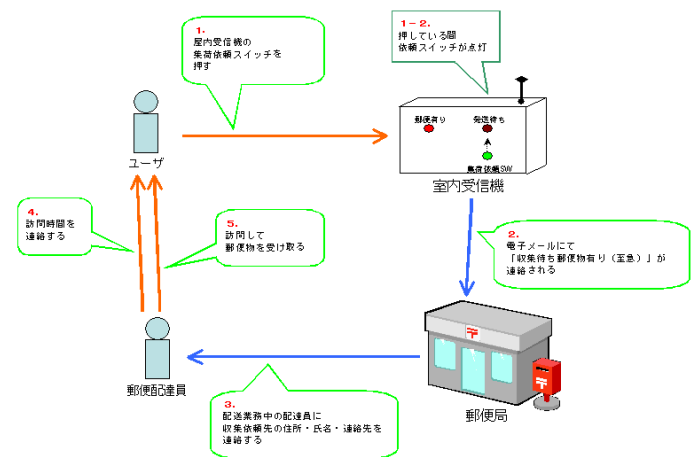


Fig. 5 データフロー (3)

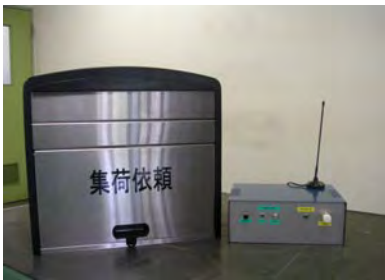


3-2 ポスト部の作業

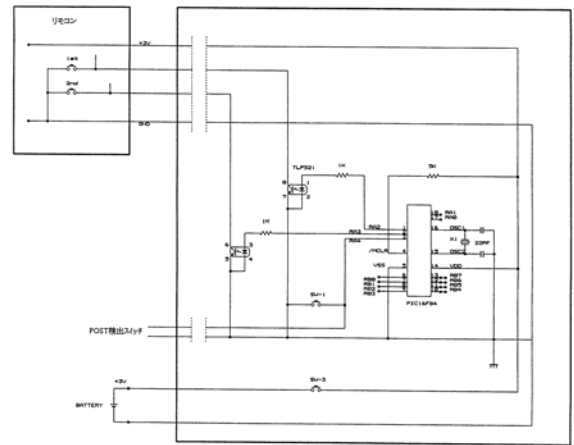
試作機は市販の機器、部品で補えるよう選定し組み合わせを行った。ポストとコントローラーの通信には設置場所に制約が無い無線方式とする。自宅内に設置したコントローラー部と外に設置したポスト部の送受信信号は、電波法に適合した、Fig. 6に示す市販のエンジンスタートを改造し用いる。また、室内の電源は家庭用電源(100V)とし、室外のポスト部は、設置場所に制約を持たせないため電源を電池式にする。乾電池は、1日5回程度の送受信信号のやり取りであれば、3ヶ月ほどの使用が可能である。改造に際してはPICを用いて、Fig. 7とFig. 8に示す回路を構成した。



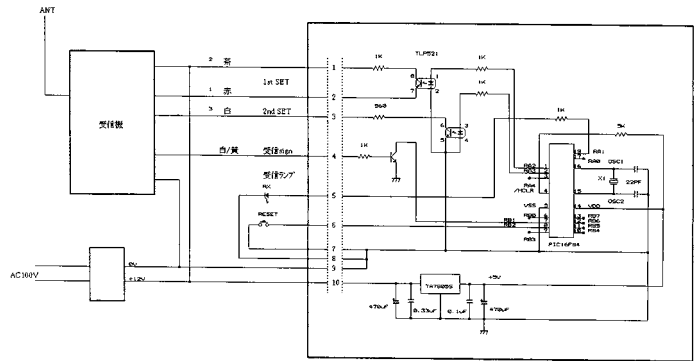
Fig. 6 市販のエンジンスタート



試作機

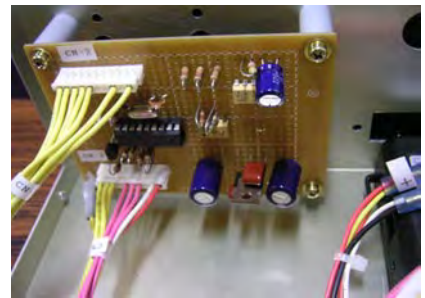
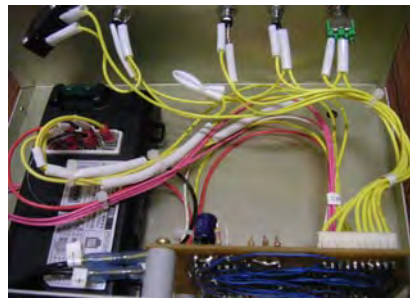


ポスト部

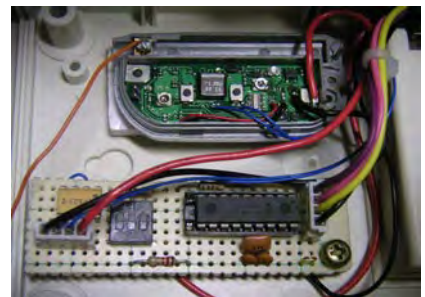


コントローラー部

Fig. 8 回路図



コントローラー部



ポスト部

Fig. 7 試作機の外観と内部

### 3-3 通信システムの作成

今回は情報量の多さや汎用性、システム作成の容易さを考えて電子メールを送ることにした。

#### 3-3-1 プロトタイプ作成において

今回は限られた予算であること、各種関連機関に大々的な協力を仰ぐことができないことなどから、アナログ電話回線、契約不要のインターネット接続サービス、無料の電子メールサービス等を活用することに軸を置き、システムを作成した。そのため、このシステムはプロトタイプとして、福祉ポストのシステムとしての有用性を検証するためだけに作成したものであり、製品化にあたっては、通信の手法も含めて検証しなおす必要がある。

#### 3-3-2 実装

電子メールの発信プログラムはシステムの開発の容易さを優先し、MS-WindowsXP 上で動作するように作成した。これにより、ダイヤルアップの基本設定などは OS の設定として登録できるようになる。

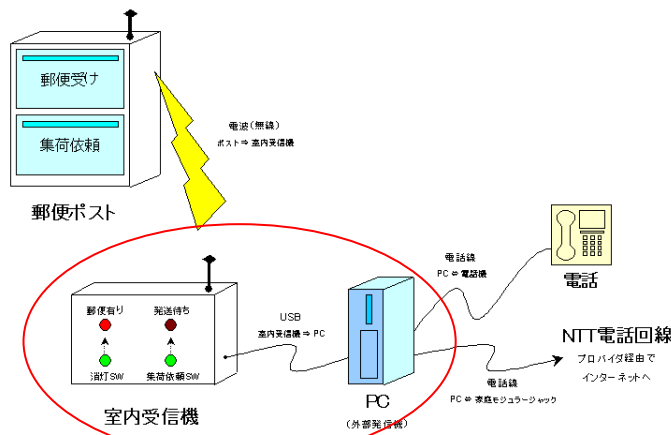
また、ポストからの信号入力には USB 経由でのゲームパッドを活用した。入力デバイスのドライバ等のコントロールを OS 任せにできる上、DirectX を活用することにより、開発用の参考資料も多く、取り扱いも容易となるからである。また、最近の PC で USB 端子がほぼ標準装備となっていることも要因のひとつである。

通信プログラムは、ゲームパッドのボタンをトリガとして、Socket による SMTP サーバへ通信を行うメール送信プログラムである。但し、送信者や送信先、メールの本文等を後から変更を加えられるように、Fig. 10 に示すテキストファイルで別途与える形式にした。なお、システム運用に使うサービスの形態に合わせて POP before SMTP への対応が必要であったため、それも実装した。

#### 3-3-3 製品化に向けての検討事項

製品化においては、通信処理が可能なマイコンチップ (マイコンボード) 用にプログラムを再設計する必要がある。また、現在フリーのサービスに頼っているインターネットへの接続やメールの送信は、サービスの打ち切り・変更など不安定要因となるので、関係機関への協力要請や独自サーバの設置等が必要となる。

福祉ポストシステム 利用者側の接続構成図



通信制御システム通信データの流れ

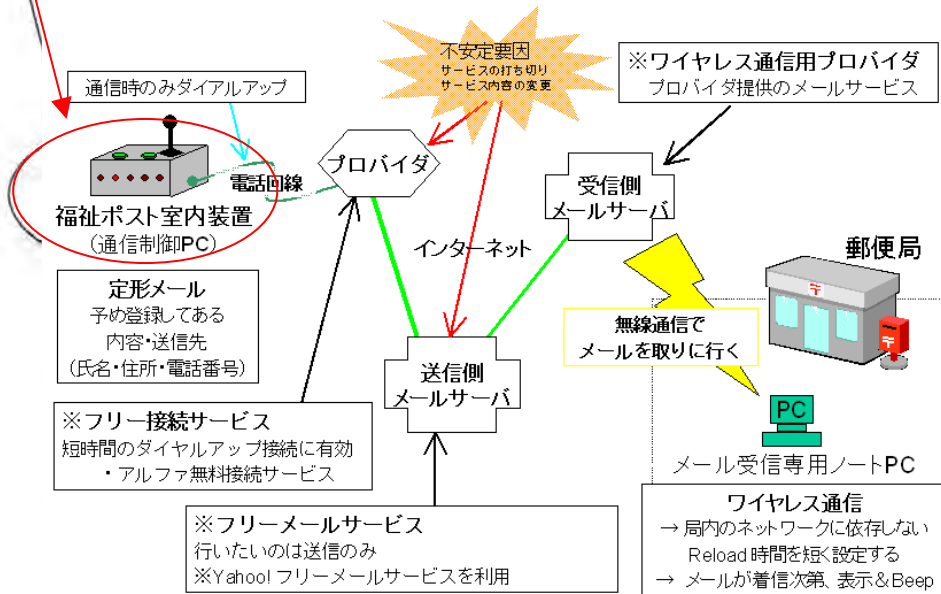


Fig. 9 福祉ポストシステム 回線接続

## 通信制御システム データ構造

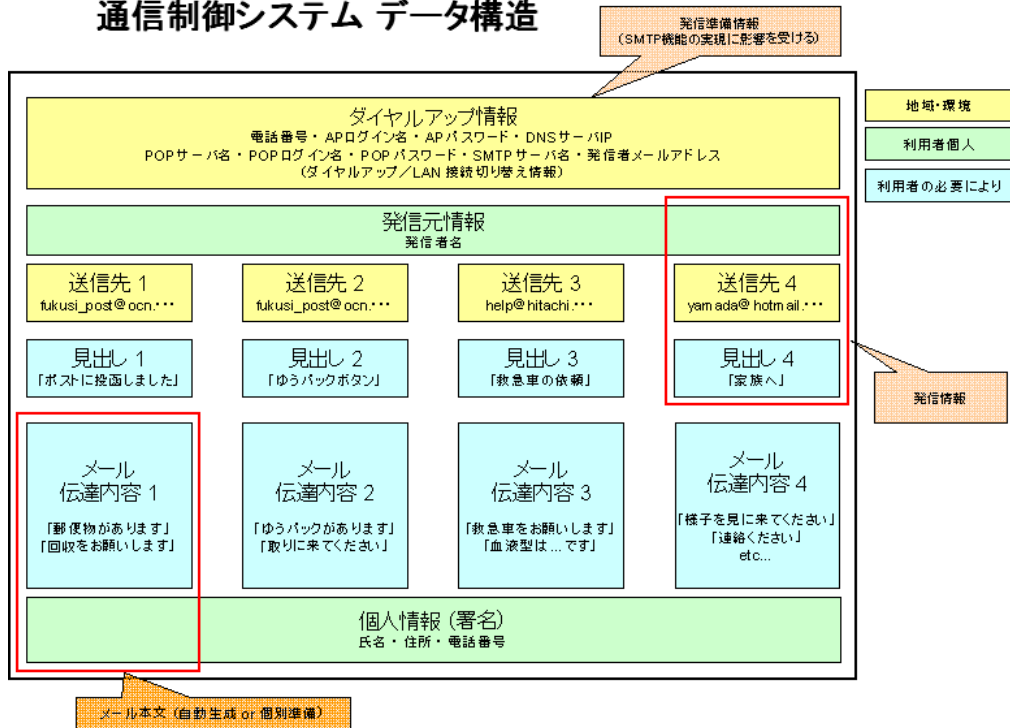


Fig. 1 0 データ構図

### 4. モニター実施方法

1 台のプロトタイプを作成し 9 台のモニター用の福祉ポストを開発、制作する。それらを各家庭に設置しモニター調査を行う。今回は、茨城県日立市の多賀郵便局と管轄地域の 8 世帯にモニターを依頼した。

定期的にモニター依頼の世帯にアンケートを実施し、

使用頻度、改善点などの意見を頂いた。また、郵便物の集配に携わる局員にも面談を行い、意見を頂いた。

第 1 回のモニター期間は、2005/8 から 2005/2 までの 6 ヶ月間を予定している。

以下に、室内設置例と室外設置例を示す。



Fig. 1 1 室内設置例



Fig. 1 2 室外設置例

## 5. アンケート結果

2005/09/24 に行った聴き取り調査では、以下のような意見が寄せられた。

- ×：問題点      ○：好意的感想  
 !：アイデア    ?：質問  
 ⇒：現在の対応、応答、発展

- ×室内通信装置（PC）の音がうるさい。  
⇒現状では利用時以外は電源を切っている。
- ×郵便局への連絡不良による郵便物の回収ミスは困る。  
（日時の決まっている郵便物）  
⇒現状では全ポストを毎日覗いてもらっている。
- ×ポストの受け口の部分にハガキが挟まって下に落ちない。（入っていないように見える）  
⇒郵便局員に丁寧に入れてもらうように頼む。
- ×風で誤動作する。
- ×強風でポストが倒れる。
- ×雨漏り・水濡れがある。
- 持って行ってもらえるのは便利。
- 救急で使えたら、要点が的確に伝わって便利なのではないか。
- ポストが近いので些細な事でも手紙を書く気になれる。  
⇒ボケ防止のライフワーク（楽しみ）のひとつにならないか。
- ! 透明な箱にして中が確認しやすいようにする。
- ! 局員が表面だけ操作すればいいようにして、防犯効果を高める。
- ! 表示などをもっとおしゃれにする。名称にも気を使う。
- ! 子供・孫への定時連絡的な使い方ができないか。
- ! 投函したこと、ボタンを押したことが明示的に解るようにならないか。
- ! ポストシステムを買取りとリースの両方で使えないか。
- ! 福祉ポストに行政から補助金を出させる。
- ! 福祉ポストをもっとPRするべき。
- ? 隣の家のポストにはがきを投函しても大丈夫か。  
⇒良いのではないか。

上記からは、プロトタイプゆえの問題点はうかがえるものの、有効性を示す意見や今後の活用につながる意見が数多くあげられた。

## 6. まとめ

製作した10組の福祉ポストは、システムとしての福祉ポストの有効性を検証するに足りるプロトタイプといえる。これを用いてモニターの声を集めることは、製品化時における改良の有効な材料となる。

また、行政・企業への協力依頼もモニター機材およびモニター者の声を示すことで、より円滑に進めることができる。

## 7. 参考文献

1. 国立社会保障・人口問題研究所  
将来推計人口データベース
2. 電子工作のためのP I C活用ガイドブック  
後閑 哲也著, 技術評論社
3. 電子制御のためのP I C応用ガイドブック  
後閑 哲也著, 技術評論社
4. 電子工作のためのP I C 18 本格活用ガイド  
後閑 哲也著, 技術評論社

注1) 高齢化率とは、65歳以上の高齢者人口が総人口に占める割合を示す。

注2) 高齢者、身障者、介護の必要な者が、病気や怪我などで緊急事態に陥ったとき、何らかの手段により、然るべき機関や人物に事態を通報できるシステムを提供するサービスが「緊急通報サービス」である。

特許

商標 第4805381号, 第4819812号

特開 2004-305468

福祉ポスト® …受発送郵便システムおよび  
緊急連絡システム

特願 2005-208352

出願者 (有)河合化研工業, 茨城工業高等専門学校

出願日 平成17年7月19日

本研究は、(有)河合化研と茨城高専の「福祉ポスト (R) に関する研究」として共同研究を行った。

対外発表

2005/11/16 茨城大学、筑波大学、茨城高専

中小企業合同技術交流会

「福祉ポスト (R) の実用化に向けて」

2005/11/30 ~ 12/02 2005 特許流通フェア in 東京  
福祉ポストの展示

## 強磁性酸化鉄薄膜の2段階熱処理効果

山口 一弘、丹 理恵、山本 奈央

## Effect of Two-Step Annealing on Ferromagnetic Iron Oxide Films

Kazuhiro YAMAGUCHI, Rie TAN, and Nao YAMAMOTO

**Abstract:** The crystal structures and magnetic properties of ferromagnetic iron oxide films prepared by two-step annealing were investigated. The films formed on glass substrates by the sol-gel process were annealed in a vacuum, and successively in air. It was found that a key factor to realize films with large magnetization  $4\pi Ms=5.3\text{kG}$  is pre-annealing temperature. In addition, phase transition temperature from  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was shifted to higher temperature by introducing heat-treatment in a vacuum.

## 1. はじめに

酸化鉄は古くから知られている磁性体で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はスピネル構造を持つ代表的な強磁性酸化物である。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の低い電気伝導性や  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への結晶変態などの物性は良く知られているが、未だ解明されていない部分も多い。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ はスピントロニクス分野で再び注目を浴びている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ はハーフメタルの電子構造を持つといわれ、大きな TMR 効果が得られると期待されている。しかしながら、現在、ハーフメタリックな特性を示す  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の形成は困難で、予想される TMR 値は得られていない<sup>1)</sup>。このような状況からこの系を系統的に調査することは有益である。

我々は、既に、ゾル・ゲル法を用いてガラス基板上に、強磁性酸化鉄薄膜を作製し、水素中還元処理・大気中熱処理の2段階熱処理を導入することで、高い透光率を維持したまま、磁気特性を著しく改善できることを示した<sup>2)</sup>。この報告では、熱処理を簡便にするために、水素中還元処理の代わりに真空中熱処理を導入し、真空中・大気中からなる2段階熱処理を施して、試料の結晶構造と磁気特性を中心に調べた。

## 2. 実験方法

溶液の調製には、エチレングリコールと硝酸鉄(III)9水和物を用い、溶解後80°Cで加熱し、ゲル化反応を促進さ

せ、適当な粘性もつ溶液を得る。この溶液をガラス基板(Coming #7059)上にスピンコートし、大気中で前熱処理を施して薄膜を形成する。所望の膜厚を得るために、コーティングと前熱処理の操作を繰り返した後、真空中( $10^{-4}\text{Pa}$ )で還元熱処理を施し、最後に大気中で酸化熱処理を行った。本報告では、前熱処理温度  $T_p$ 、真空中熱処理温度  $T_v$ 、大気中熱処理温度  $T_a$  に対して、結晶構造と磁気特性の変化を調査した。結晶構造の解析には X 線回折装置(Cu:  $K\alpha$ )を、磁気特性の評価には振動試料型磁力計を用いて、室温で測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

## 3. 1 真空中熱処理

最初に、前熱処理後に真空中熱処理を施した試料の結晶構造について述べる。図1は前熱処理温度(a) $T_p=200^\circ\text{C}$ 、(b) $250^\circ\text{C}$ 、(c) $300^\circ\text{C}$ の試料に、種々の温度で真空中熱処理を施した試料の X 線回折パターンを示す。 $T_p=200^\circ\text{C}$ の試料に  $T_v=450^\circ\text{C}$ の熱処理を施した試料では、X 線アモルファスを示すが、 $T_v=550^\circ\text{C}$ では、 $\alpha\text{-Fe}$ に対応する弱い回折線が見られる(図1(a))。一方、 $T_p=250^\circ\text{C}$ では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に対応する回折線が見られ、 $T_v$ と共に回折強度は増加するが、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ で急激に減少し、 $650^\circ\text{C}$ で再び増加する(図2(b))。この回折強度の増減は、 $T_p=300^\circ\text{C}$ においても顕著ではないが見られる(図1(c))。また、 $T_v=600^\circ\text{C}$ では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対応

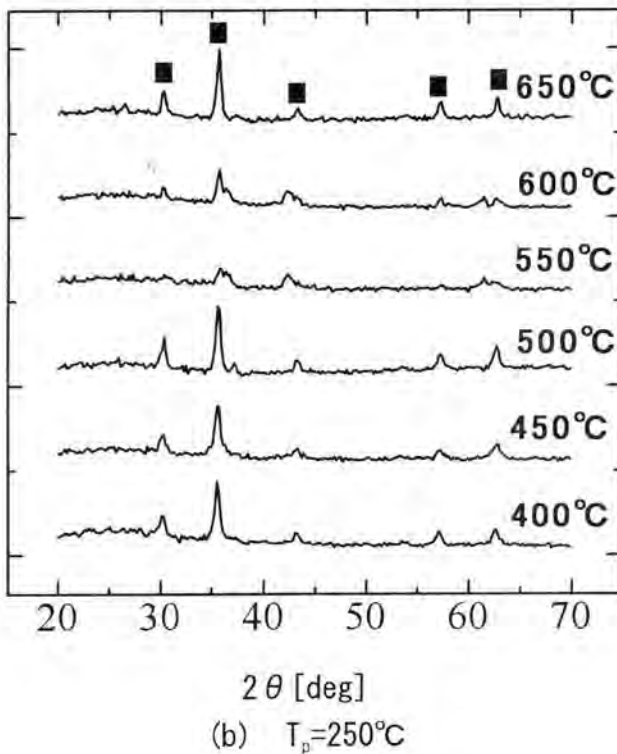
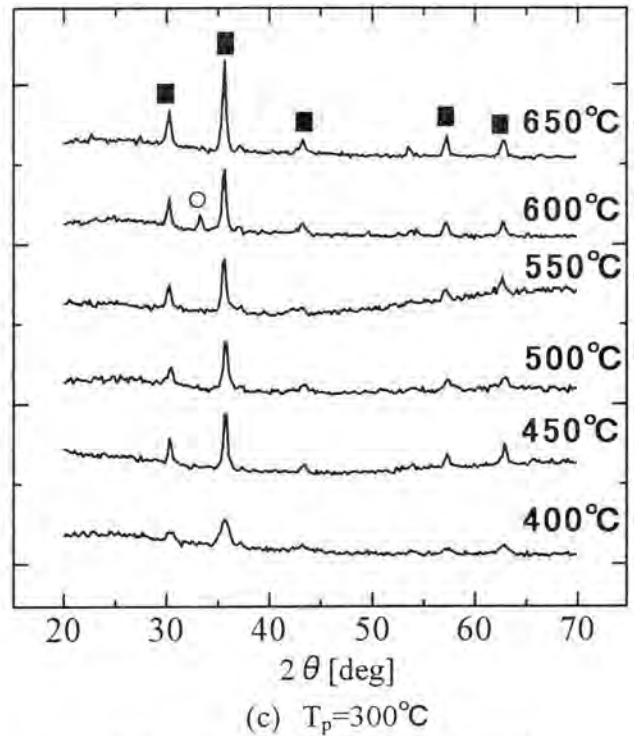
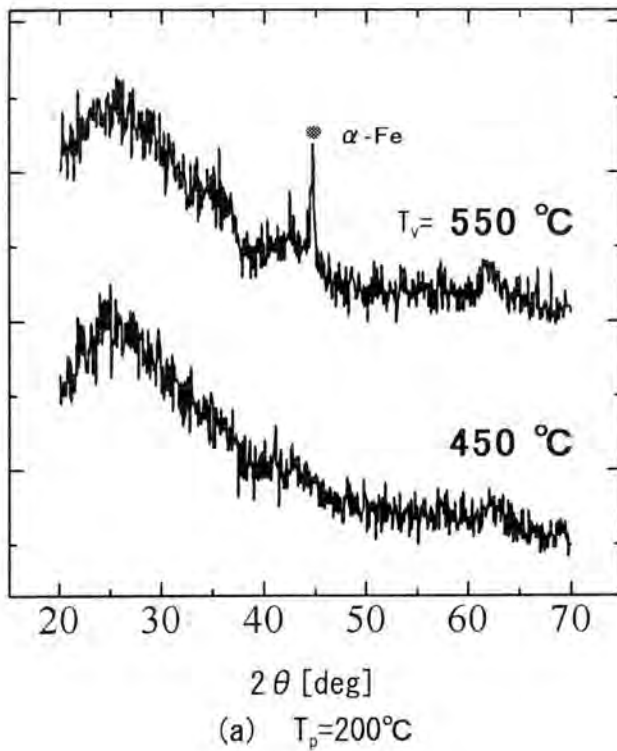


図1 真空中熱処理温度に対するX線回折の変化  
前熱処理温度 (a)  $T_p=200^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $300^\circ\text{C}$

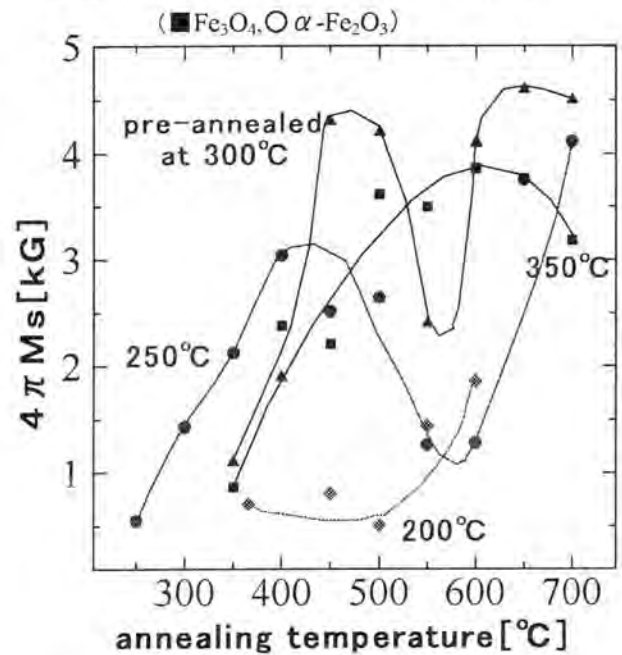


図2 真空中熱処理温度に対する飽和磁化の変化  
( $T_p=200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ )

する回折線が重畳し、 $T_v=650^\circ\text{C}$ では、再び単相の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  になることが分かる。これらの結果から、 $T_p=200^\circ\text{C}$ の試料では真空中熱処理によって還元されやすく、 $\alpha\text{-Fe}$ が析出したと考えられる。一方、 $T_p=250^\circ\text{C}$ 以上ではFe-O間の結合が強

まり、 $\alpha\text{-Fe}$ までは還元されず、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に還元されたと考えられる。しかし、 $T_v=600^\circ\text{C}$ 付近で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の回折強度が一旦減少する理由は未だ分かっていない。

図2は、前熱処理温度  $T_p$ をパラメータとして、真空中熱

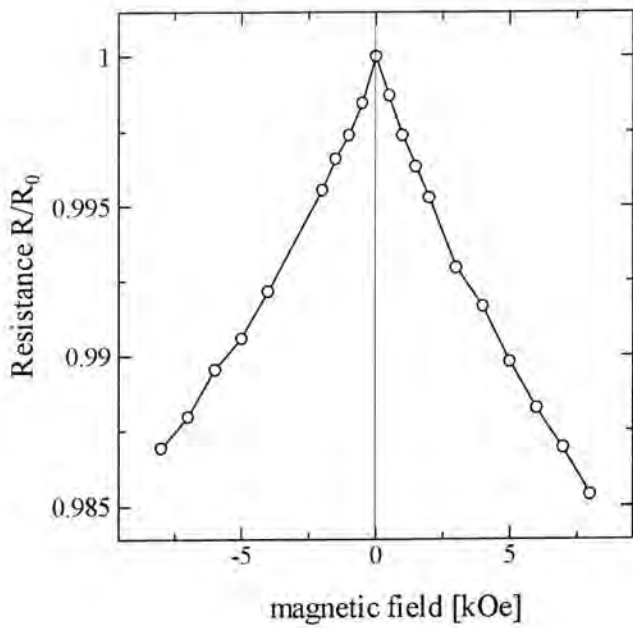
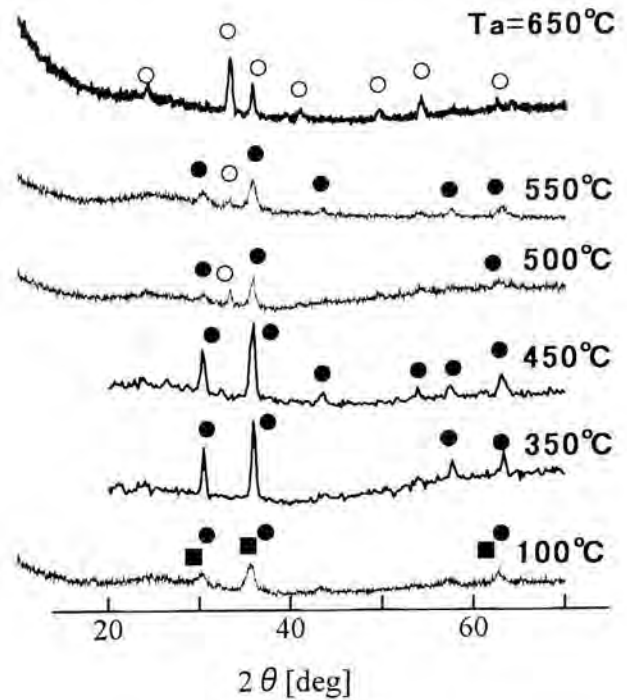


図3 電気抵抗の磁場依存性

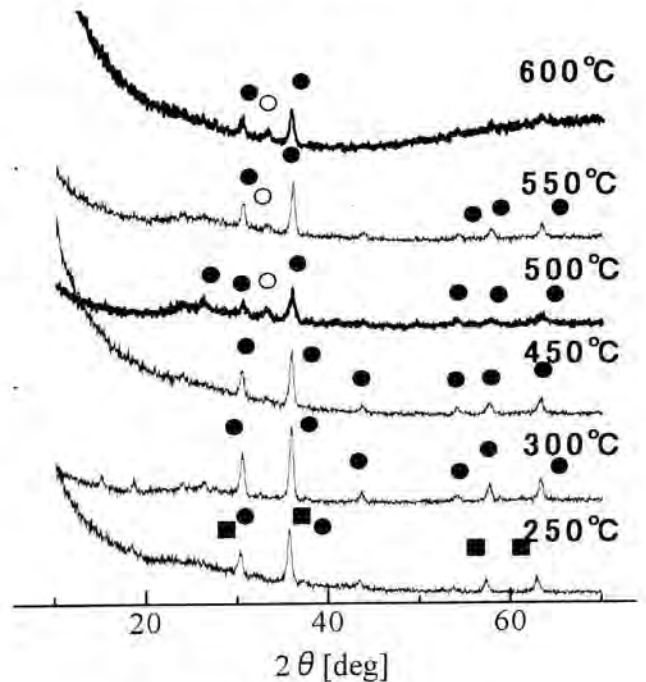
処理温度  $T_v$  に対する飽和磁化  $4\pi M_s$  の変化を示す。 $T_p=200^\circ\text{C}$  の試料では、 $\alpha\text{-Fe}$  が析出しているのにも関わらず、磁化は全体的に低い。これまでの研究から、多層コーティングの場合、前熱処理温度が低いと各層間にカーボン層が析出し、高温で熱処理を施しても残留し、結晶成長を妨げる作用があることが分かっている<sup>3)</sup>。この試料においても同様であると考えられ、真空中熱処理による還元は表面層のみに起こったために、飽和磁化は小さいと考えられる。 $T_p=250^\circ\text{C}$  では  $T_v$  と共に飽和磁化は増加し、 $400^\circ\text{C}$  を超えると減少し、 $600^\circ\text{C}$  以上で再び増加する。この変化は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の X 線回折強度の変化に符合する。 $T_p=300^\circ\text{C}$  では  $T_v$  に対して急激に増加し、 $450^\circ\text{C}$  付近で  $4.4\text{kG}$  に達した後に減少し、 $600^\circ\text{C}$  以上で再度増加して  $4.6\text{kG}$  になる。これらの飽和磁化の値は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のバルクの報告値  $4\pi M_s=5\text{kG}$  に匹敵する。 $T_p=350^\circ\text{C}$  では、 $\text{Fe-O}$  結合が強いために還元作用が進まず、飽和磁化の増加は緩やかで、 $T_v=600^\circ\text{C}$  で最大  $3.9\text{kG}$  となり減少する。

図3は  $T_p=300^\circ\text{C}$ 、 $T_v=450^\circ\text{C}$  の試料の、室温における電気抵抗の磁場依存性を示す。MR 比は、磁場方向の依存性はなく、 $1.7\%$  であった。また、比抵抗は  $1\Omega\text{cm}$  であった。一方、 $T_v=650^\circ\text{C}$  の試料では比抵抗は  $10^2\Omega\text{cm}$  と著しく低下するが、MR 効果は観測されなかった。これら2つの試料はどちらも  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の単相の X 線回折を示し、飽和磁化の値も



(a)  $T_v=450^\circ\text{C}$

(■  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ●  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ○  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )



(b)  $T_v=550^\circ\text{C}$

(■  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ●  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ○  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

図4 大気中熱処理に対する X 線回折の変化  
前熱処理温度  $T_p=300^\circ\text{C}$   
真空中熱処理温度 (a)  $T_v=450^\circ\text{C}$ , (b)  $650^\circ\text{C}$

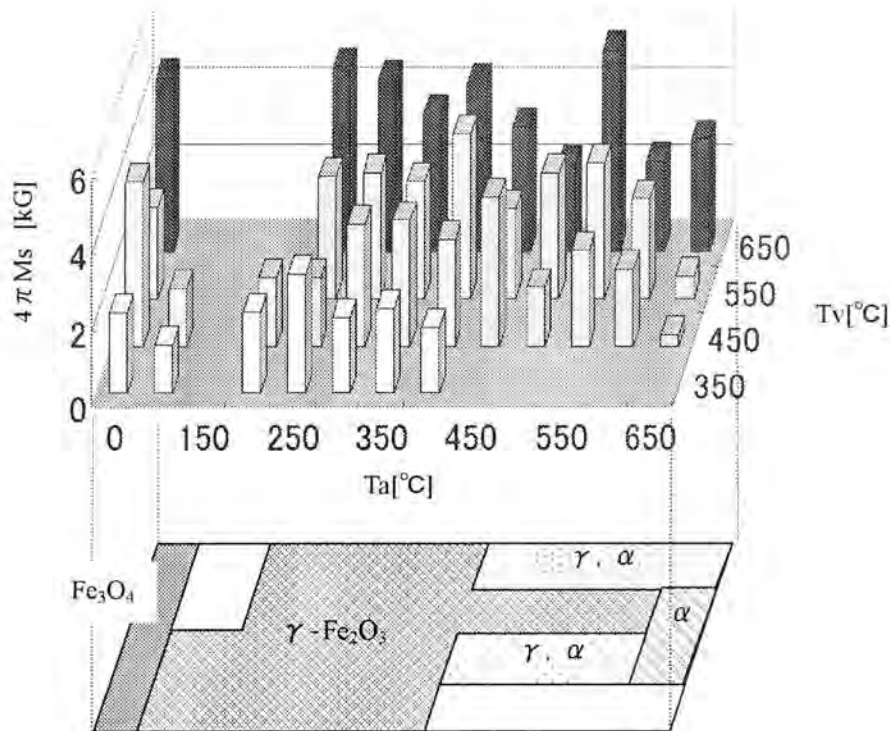


図5 真空中熱処理温度  $T_v$  と大気中熱処理温度  $T_a$  上にマッピングした、  
2段階熱処理後の結晶構造と飽和磁化

4.5kGを超え、巨視的には差があまり見られない。 $T_v=450^\circ\text{C}$ の試料でMR比が観測されることから、膜は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のグラニューラー構造になっていると予想される。これを断定するためには電気抵抗の温度依存性などを調査する必要があるが、 $450^\circ\text{C}$ 付近で真空中熱処理を施した試料は、 $\text{Fe-O}$ 系の高抵抗相の中に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 結晶が分散しており、 $650^\circ\text{C}$ 付近で熱処理を施すと、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の連続膜を形成するために、MR効果が観測されないものと思われる。これが事実とすれば、グラニューラー構造から連続膜への移行の際には、単に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が結晶成長するのではなく、一旦 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の結晶構造が崩れてから連続膜に成長しているといえる。

次に、真空中熱処理後の試料において、飽和磁化が最大となる前熱処理温度 $300^\circ\text{C}$ として、真空中熱処理を経てから、大気中熱処理を施した試料の特性を述べる。

### 3.2 2段階熱処理

図4は、前熱処理 $T_p=300^\circ\text{C}$ 後に真空中熱処理(a) $T_v=450^\circ\text{C}$ 、(b) $550^\circ\text{C}$ を施した試料に、種々の温度 $T_a$ で大気中熱処理をした試料のX線回折パターンを示す。 $T_v=450^\circ\text{C}$ の試料では、低温では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対応する回折線が見られ、

$350^\circ\text{C}$ で単相の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折強度は温度 $T_a$ と共に増加するが、 $T_a=500^\circ\text{C}$ で弱まり、反強磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が重畳する。更に温度を上げて $T_a=650^\circ\text{C}$ になると、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単相が観測される。 $T_v=550^\circ\text{C}$ で真空中熱処理を施した試料では、 $T_a=300^\circ\text{C}$ で単相の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となり、 $600^\circ\text{C}$ までその単相を維持し、 $600^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変態することが分かる。一般に、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 結晶変態は大気中 $400^\circ\text{C}$ 付近から起こるといわれており、本作製法においても、前熱処理後に大気中熱処理を施すと、 $400^\circ\text{C}$ 付近の温度で変態が起こることを確認している<sup>2)</sup>。しかしながら、2段階熱処理を施し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の形成を経ると、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度は高温にシフトし、 $T_v=550^\circ\text{C}$ では変態温度は $600^\circ\text{C}$ に上昇することから、熱的安定性が高まったといえる。

図5は、X線回折結果から同定した結晶構造と飽和磁化の関係を熱処理温度 $T_v$ と $T_a$ 上にマッピングしたもので、棒グラフの高さは飽和磁化の大きさを、下面のマップは試料の結晶構造を示している。最大飽和磁化は $T_v=600^\circ\text{C}$ 、 $T_a=550^\circ\text{C}$ の試料で得られ、反強磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が析出しているにも関わらず、 $4\pi M_s=5.3\text{kG}$ に達した。また、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度は、 $T_v=550^\circ\text{C}$ のものが最大で $600^\circ\text{C}$ であった。 $T_v$



=650°Cで熱処理を施した試料の飽和磁化の  $T_a$  に対する変化に着目すると、 $T_a=500^\circ\text{C}$ 付近で飽和磁化は一旦減少している。また、他の  $T_v$  についても同様な傾向が見られる。現在、磁気光学ファラデースペクトルの測定から、磁化が減少する前の低温側のスペクトルと磁化が再度増加した高温側のスペクトルにはわずかに差があることが分かっている。このことは、結晶構造は変わらないものの、電子構造に差があることを示唆している。詳細な検討はいずれ報告することになるだろう。

#### 4. まとめ

ゾル・ゲル法により酸化鉄薄膜をガラス基板上に形成し、真空中熱処理・大気中熱処理からなる2段階熱処理を施した。2段階熱処理の前に実施される前熱処理の温度は、引き続いて行われる2段階熱処理によって得られる試料の結晶構造と磁気特性に大きな影響を与える。強磁性結晶の成長と飽和磁化の観点から、300°Cの温度が前熱処理として最適である。次に、真空中熱処理を施した試料では、強磁性の起源は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であるが、真空中熱処理温度  $T_v$  に対して、その結晶成長は単調ではない。すなわち、 $T_v$  の増加と共に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶は成長するが、一旦崩れた後、また成長するという特異な特性を示す。また、MR効果は低温側で熱処理を施した試料のみに観測された。

2段階熱処理を施した試料の強磁性の起源は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であり、最大飽和磁化は 5.3kG と大きな値を示した。また  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態温度が 600°C となり、通常の変態温度に対して 200°C 程度高温側側にシフトし、熱的安定性が高まっているといえる。

#### 参考文献

- 1) M.Matsuda, M.Takeuchi, H.Adachi, M.Hiramoto, N.Matsukawa, A.Odaawa, K.Setsune and H.Sakakima: Jpn.J.Appl.Phys. 41,L387(2002).
- 2) 山口一弘、金子明、蔵之内真一、上野晃史、藤井壽崇: 日本応用磁気学会誌 12,343(1988).
- 3) K.Matsumoto, S.Yamamoto, Y.Yamanobe, A.Ueno, K.Yamaguchi and T.Fujii: Jpn.J.Appl.Phys. 30, 1696

(1991).

- 4) N.Takahashi, N.Kkuda, A.Ueno, K.Yamaguchi and T.Fujii: Jpn.J.Appl.Phys.,28,L244(1989).

キーワード: ゼル・ゲルプロセス、酸化鉄、2段階熱処理、マグネタイト、マグヘマイト

Key Words: sol-gel process, iron oxide, two-step annealing, magnetite, maghemite

## 安価な PC を用いたアプライアンス指向サーバの構築と運用

滝沢陽三, 須田 猛, 吉成偉久, 小飼 敬, 大坪友信, 篠原啓介, 山田 真, 土川洋史

### Construction and Maintenance for Appliance-oriented Server Based Low-priced PC

Yozo TAKIZAWA, Takeshi, SUDA, Takehisa YOSHINARI, Kei KOGAI, Tomonobu OTSUBO, Keisuke SHINOHARA,  
Makoto YAMADA, Hiroshi TSUCHIKAWA

**Abstract:** Authors propose a concept about constructing appliance-oriented servers based low-priced PC for the Internet. Appliance servers are used for specific purposes, for example, email server and Web server functions. They are just cheaper than multipurpose servers, matching to introduce Internet servers for middle or small office. Although we are easy to set up for them, service providers are needed for maintenance. It means that keeping servers robust also needs costs, especially for computer experts. Authors suggest that install manuals must be made for customer-side to introduce and maintain Internet servers. Also they must include descriptions to install various server programs and backup user account data and etc.

#### 1. はじめに

組織で運用するサーバを導入する場合、近年では特定の目的に限定されたサーバとなることが多く、汎用目的で導入されることは少なくなった。ハードウェアの低価格化や負荷分散、障害時の対応のしやすさなどが考慮されるためだが、特にインターネットとの透過性を意識した場合に、より基本的な機能に限定した堅牢なサーバシステムを導入する際に有効と言える。これは、インターネットという広域分散型コンピュータネットワークの概念にも適合する。

このため、電子メールや WWW など特定目的利用を前提としたオールインワンタイプのアプライアンスサーバ製品が発売されるようになり、汎用サーバとして導入するよりも安価であることから、構内 LAN 基幹を構成するサーバ群として用いられることが多くなった。しかし、特定用途を前提とするため、汎用サーバのような機能拡張は難しく、日進月歩のインターネットにおいては短期間しか需要を満たさないことがある。また、ハードウェアを含む保守も販売会社との契約が別途必要になることも多い。当然ながら、製品ラインナップにない機能は別途汎用サーバによる導入が必要である。この結果、サーバ群の導入・運用コストは増加の一途である。

一方、フリーソフトウェアの UNIX 系オペレーティングシステム (OS) を中心にサーバを独自に構築することを考えると、ハードウェアも安価な PC 類を使用することで大幅に安くなる。しかし、その導入や初期設定、運用ノウハウなどには相応の知識や技術が必要であり、アプライアンス型のサーバを必要とする場合、安定した導入・運用が難しい例が多い。

本稿では、UNIX 系 OS を中心に汎用サーバを構築・運

用する時点において、アプライアンスサーバ製品の利点を取り入れるための考え方を議論し<sup>1)</sup>、特定用途のサーバシステムを安価に導入・運用するための方法を考察する。

#### 2. アプライアンスサーバの特徴

##### 2.1 アプライアンスサーバ普及の背景

1990年代中頃まで、電子メール等のインターネット用のサーバの多くは、ワークステーションや PC を用いた汎用サーバをカスタマイズすることで構築されていた。これは、インターネット自身が、学術研究機関の研究の一貫として発展してきた背景があり、他の研究にも用いられてきたワークステーション等のネットワーク化という側面も併せ持っていた。この状況では、サーバ構築はネットワーク利用のための機能追加もしくは設定という意味合いが強く、したがって、プログラミングなどのコンピュータの知識や技術に熟知した利用者が導入を担当することが多かった。

インターネットが一般企業や家庭にまで広がりを見せた頃には、このようなサーバ類は専門業者による導入が一般的であった。この場合も、導入側の要求に応じて汎用サーバに機能追加もしくは設定という形でサーバ構築を行い、導入作業およびその後の保守も担うことになる。これは、現在においても基幹サーバ群の導入・保守に見られる体制である。

このようなインターネットの広がりを踏まえ、電子メールや DNS, WWW といった基本的な機能を提供するサーバは専用マシンとして導入・運用される例が多くなった。そこで、中小企業や事業所単位をターゲットとした、オールインワンタイプのアプライアンスサーバ製品が登場し始め

た、初期には Cobalt 社の製品が広く知られたが、現在はハードウェアメーカーを中心に様々な種類の製品が販売されている。また、一般家庭向けとしては、ブロードバンドルータと総称される製品に DNS や DHCP などのサーバ機能が搭載されると共に、LAN 接続型 HDD という形で提供されるファイルサーバも普及し始めており、これらもアプライアンスサーバ製品と捉えることが可能である。

## 2. 2 汎用サーバとの比較

アプライアンスサーバは汎用サーバと比較し、製品によって若干違いはあるものの、概ね次のような特徴をもつのが一般的である。

- ・汎用的なソフトウェアで構成されている一方で、利用可能なサーバ機能が限定されている。
- ・上記サーバ機能に必要なハードウェアのみをシステム化し、量産効果によるコスト削減を図っている。
- ・初期設定やユーザ登録などは付属液晶パネルや Web 経由で簡便に行えるようにしている。

このような特徴により、導入が安価にかつスピーディーに行える、運用・保守作業に多くの知識や技術を必要としないなどの他に、障害時にも代替製品に置き換えることが容易となっている。また、特にコンピュータが専門ではない利用者でも（適切なマニュアルに基づいて）運用がある程度可能であることに加え、専門業者が安定したシステム構築サービスを安価に提供できる利点もある。

しかし、最新のインターネット技術を用いたいといった需要のある学術研究機関などでは、逆に不具合が生じることがある。利用可能なサーバ機能が限定されているため、たとえば他組織とインターネットを経由した連携を行うためには独自のサーバソフトウェアの導入が必要になることが多く、このような場合にアプライアンスサーバの利用は難しい。これは、アプライアンスサーバについて保守契約が必要な場合は、利用想定外の変更に対応することから特に困難である。したがって、特にコンピュータを専門とはしていない機関がこのようなサービスを利用したい場合、汎用サーバを用いた独自構築のシステムを外部発注することになる。この場合、システムの開発コストが膨大になるだけでなく、安定したシステム運用のためには保守契約が必須となることが多い。これらの費用は概ね人件費で構成されるため、コスト削減は難しい状況である。

## 3. フリーの UNIX 系 OS の利用

Linux 系 OS をはじめとした UNIX 系オペレーティングシステム (OS) を安価な PC に導入することで、必要な機能を備えたサーバを安価に構築することは、インターネットの発展期より行われてきた。現在では初期の頃よりもイ

ンストーラやマニュアル類が充実し、インターネット上での OS 本体の配布も珍しくない。このため、安価にサーバ構築を行うことは以前より簡便となっている。フリーソフトウェアのためインターネット経由でのネットワークインストールも普及しており、一般家庭においてさえも導入が容易となっている。

また、最近のコンピュータハードウェアはクライアント用途のものでも十分な性能を持っており、Ethernet などのネットワークインタフェースも標準で備えている。このため、極めて安価なクライアント PC でもサーバ構築は可能であり、安価とされるアプライアンス製品と比較しても数分の一の費用で賄える。これは、ごく短期間でサーバ機能・性能を更新したいという需要のある組織には非常にマッチしている。24時間稼働させるサーバに必須とされる無停電電源装置 (UPS) も、クライアント用に安価な製品が揃っている。

しかし、マニュアル類が充実したとはいえ、やはり初期導入や運用には相応の知識や技術が必要である。フリーソフトウェアを用いるために開発元の直接のサポートは原則として皆無であるし、特定目的のサーバ機能を提供するためには何から始めたらよいかといったことから考えなければならぬ。当然ながら、運用中の保守や障害時の対応も全て自身で行う必要がある。

一般的に、フリーソフトウェアの利用は開発コミュニティの活動の一環という側面があり、実用的な利用においても、不具合や実証テストのフィードバックを意識していることが多い。もちろん、そのような活動を専門業者に委託することも可能ではあるが、当然ながら、単純にアプライアンスサーバを導入するよりも費用がかかることになる。電子メールなどの基本的な機能はだいぶこなれており、安定バージョンでは不具合がめったに見られないとはいえ、万が一の不具合への対応を考慮すると、一般の組織や家庭には敷居が高い方法と言える。

## 4. 導入・運用手順のマニュアル化

フリーの UNIX 系 OS に付属するインストーラやマニュアル類は、ある程度知識や技術があることを前提に書かれている。開発コミュニティという観点で言えば妥当ではあるものの、結果として、インストールや初期設定を扱う書籍類が数多く出版されている。しかし、これらは基本的に特定の OS パッケージの、特定のバージョンの、そして、特定のサーバソフトウェアにのみ言及している。現存する全ての組合せを網羅することが不可能である以上当然ではあるが、個人的に導入を試みるための参考にはなるものの、組織で本格運用するサーバの構築には向かない。これは、電子メールなどのごく基本的な機能のみを提供するサーバ

を構築したい場合でも同様である。

そこで、特定の組織の、特定目的のサーバ構築に必要なマニュアルの作成を考えてみたい。作成自身には相応の知識・技術が必要になるが、特定環境のサーバシステムであれば、専門ではない人々でもマニュアルに基づいた再構築は可能であろう。マニュアルに必要な内容としては、アプライアンスサーバの特徴を踏まえると以下のようなものが考えられる。

- ・導入する機能の明示
- ・ハードウェアの選定条件
- ・オペレーティングシステムの導入手順
- ・サーバプログラムの導入手順
- ・ユーザ登録手順
- ・バックアップ手順

なお、ここでは障害時の対応手順については考察しない。なぜなら、適切なバックアップが行われているのであれば、最初からインストールし直すことで対応できるはずであり、同時に、マニュアルが整備されていれば、導入手順にそれほど時間や手間がかからないはずだからである。また、障害によってハードウェアを全面的に交換しなければならない際に、バックアップされた OS 基幹部がそのままでは使用できない場合があり、状況によっては慢性的な不具合を残す可能性がある。そうであるならば、必要な設定ファイル以外は再インストールした方が良さだろう。これは、特に専門的な知識や技術を必要としないための最大の条件であり、また、マニュアル品質の大きな基準のひとつとも言える。

上記の問題点は、マニュアル作成が極めて繁雑になるということである。これは、このようなマニュアルがほとんど存在しない理由でもある。マニュアルを作成可能な者は相応の技術や知識があるので、マニュアルなしでも導入・運用が可能である。実際のところ、マニュアルを作成しようとする、確認のための再インストール作業や書き直しを何度も行わなければならない、人件コストは極めて高い。そうであるならば、マニュアル等は作らずその者が導入・運用・障害対応を行えばそのコストは抑えられる。一般に、サーバの導入・運用保守を業者に外部発注したり、組織内部に専門の担当者を置いたりするのはそのためである。しかし、保守業者にしても内部担当者にしても、運用期間中に継続して担当する保証はなく、異動などで中途変更となる可能性は高い。導入メモや初期設定の情報だけでは、急な障害発生時に迅速な対応ができないこともある。このように考えると、ある程度の導入・運用マニュアルは、どのような導入体制であっても本来必要であると言える。

マニュアル作成を考えた場合、ハードウェアやソフトウェアは日々進歩しているということも大きな問題である。ハードウェアの機能的変化は少ないが、ソフトウェア面の

進歩は極めて速く、特にフリーソフトウェアのパッケージはインストールの方法から初期設定方法まで大きく変わるのが一般的である。より簡便な方法でインストールできるような方向で改良されてはいるものの、より充実した機能も提供できるような拡張も行われているため、次第に複雑になっているのが現状である。この問題を解消するためには、インストール時の作業でより簡易な操作で対応できるような手順を定義することである。ただし、簡易な操作ほど不必要なサーバプログラムがインストールされてしまう可能性が高く、セキュリティや導入時間との兼ね合いを考えていかなければならない。

## 5. アプライアンス指向サーバの構築の実際

以上の議論を踏まえ、アプライアンス指向のサーバを構築するために必要な事項について、既存のハードウェア等を用いて考察・確認した結果について述べていく。

### 5.1 ハードウェアの構成

試用した PC ハードウェアの概要は以下の通りである。

- ・CPU : Intel Pentium 133MHz, メモリ : 32MB
- ・CPU : Intel Celeron 1.3GHz, メモリ : 128MB

共に、本来はクライアント用途として販売されていた PC である。これは、(本稿執筆時点において) 安価で旧式な PC で導入コストがどの程度かを把握するためである。なお、前者は学生実験において、後者は仮運用サーバとして利用した。

### 5.2 ソフトウェアの構成

オペレーティングシステムには NetBSD/i386 2.0<sup>2)</sup>を用いた。理由は、他のフリーの OS と比較してアプリケーションプログラムのパッケージ化があまりされておらず、アプライアンス指向のサーバを構築するにあたって必要最低限なソフトウェア構成を提供するためには好都合だからである。カーネルや基本プログラム群を含む基本パッケージは 250MB 程度であり、DNS、電子メール、DHCP の各サーバが既に含まれている。このため、基本パッケージの初期インストール作業だけなら、旧式の PC でも数分で済む。これは、障害時の再構築では極めて有効であろう。

更に、NetBSD は複数のプラットフォームをパッケージのレベルで並行してサポートするという方針で開発が進められている。この影響で、パッケージの仕様や設定方法などがバージョン間で大きく異なるということがあまりなくなり、今回の目的に適合している。Web サーバなど他のサーバプログラムについても、NetBSD 用バイナリパッケージとして別途配布されているファイルをインストールして初期設定するのみである。

### 5.3 手順のマニュアル化

- ・オペレーティングシステム

NetBSD のインストーラは日本語に対応しておらず、英語やフランス語のみである。しかし、どのような選択画面でどの選択を行うかといった一覧を英語表記で作成しておけば、特に専門用語が理解できなくても問題はないようである。これは学生実験用資料で確認し、3ページ程度の一覧に沿ってどの学生も作業を完了できた。なお、この一覧にはホスト名や IP アドレスなどの初期設定作業も含まれている。更に、学生実験では NetBSD をネットワーク経由でインストールしており、アプライアンス指向という観点では、CD-ROM ドライブの類がない PC でも導入が可能であるのは極めて有効と言える。

#### ・DNS, 電子メール, Web, DHCP 各サーバ

以上のサーバプログラムについても学生実験で確認を行い、初期設定情報一覧に加え、それぞれのサーバごとに1ページないしは2ページ程度のマニュアルがあれば良いようである。問題点としては、設定ファイルの編集に vi などコマンドベースのツールの使用が必須であり、別途簡単なマニュアルの作成が必要であることである。

#### ・設定ツール

ユーザ登録などの日常管理を Web 経由で行えるのは、アプライアンスを指向する上では望ましい機能である。以前はこのような機能は少なく、マニュアルを作成するにしても、Telnet や FTP を駆使した複雑な操作記述が必要だった。現在は、Webmin, Usermin<sup>4)</sup>といったツールが提供されており、Web サーバ導入後の簡単なインストール作業で実現可能である。これらのツールは Web 経由だけにグラフィカルなインタフェースを持ち、設定作業自体のマニュアルはほとんど必要ないほどである。この導入については、実際に電子メールサーバとして利用している仮運用サーバで確認した。なお、一般ユーザ向けにはパスワード変更と電子メール転送の設定のみ有効としている。

#### ・その他のサーバプログラム

たとえば XOOPS<sup>3)</sup>などを用いたコミュニティサイト導入の需要がある場合は、やはり個別にマニュアルを作成しておく方が(復旧時を考慮すると)良いだろう。ただし、XOOPS などでは上記サーバプログラム以外にも SQL サーバなどが必要であり、他のアプリケーションプログラムで使わないのであれば、こういったサーバプログラムのインストール手順も含めておくことになる。

#### ・バックアップ作業

テープドライブなどバックアップ用途のデバイスが簡便に利用できるのであれば、初期導入時に自動的に定期バックアップされるよう設定する記述をマニュアルに含めておくべきだろう。ただし、先にも書いたように、ここではシステム全体の復元のためのバックアップは想定しない。特に電子メールや DNS, DHCP を扱うサーバのように、初期設定やユーザ情報以外はバックアップの必要がない場合

には、障害時にはゼロから再インストールした方が良くだろう。

## 6. まとめ

本稿では、安価な PC を用いた特定目的のサーバ構築に必要な条件を整理・議論し、そのためのマニュアルに必要な事項をまとめた。また、学生実験や仮運用のサーバマシンで個別マニュアルの仮作成および導入テストを行い、結果の概要を報告した。

今後の展開としては、マニュアルの統一化と、それを用いた実証実験が必要である。実際問題として、現在実用目的で使用しているサーバの多くは老朽化が激しく、今回の検討が更新時のコスト削減に結びつくことが期待できる。また、安価に導入可能な様々なタイプの PC について、どの程度の記述が共通化できるかを探り、より汎用的なマニュアル作りを目指したい。

特に注目したいのはネットワークブート機能を用いた LAN 経由での一括インストールである。これは、別途用意するブートサーバにインストールソフトウェア一式を置くことで作業がより簡便になることが期待できると同時に、CD-ROM などの物理メディアに依存しないことから、様々な種類のサーバ構築で柔軟に対応できる可能性が高い。もちろん、ブートサーバの構築についても今回の趣旨に沿ったマニュアルの作成が望ましく、ハードウェアの機能選定と合わせて検討を続けていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 滝沢：安価な PC を用いたアプライアンス指向サーバの構築と運用，関東信越地区国立高等専門学校技術職員研修会資料 (2005)。
- 2) The NetBSD Foundation, <http://www.netbsd.org/>.
- 3) The XOOPS Project, <http://www.xoops.org/>.
- 4) <http://www.webmin.org/>.

## エタノールの触媒的スチームリフォーミングによる燃料ガス生成

斎藤 保夫、澤田 愛、江橋 達也

## Production of Fuel Gas from Ethanol by Catalytic Steam Reforming

Yasuo SAITOH, Ai SAWADA\*, Tatsuya EBASHI\*\*

**Abstract:** Lately, methanol has been known widely as a reagent of hydrogen production by steam reforming using for fuel cell. Methanol is, however, poisonous alcohol and so ethanol is desirable for various managements. Ethanol was first tested for the material of hydrogen production instead of methanol. First, it was found that ethanol was converted into fuel gas (hydrogen, methane, carbon mono oxide), addition to the liquid products (acetaldehyde or diethyl-ether) depending on the testing supported Pd catalysts. Both of MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports showed the tendency of methanation or dehydration of ethanol, on the other hand, CeO<sub>2</sub> and ZnO affected the dehydrogenation of alcohol.

## 1. 緒言

人類は、産業革命以降、化石燃料である石油、石炭、天然ガスなどを利用して豊かな生活を送れるようになった。しかし、エネルギー消費量は年々急激に増加しており、このまま化石燃料を使い続けると、大気汚染や、二酸化炭素増加による地球温暖化等の環境問題だけでなく、化石燃料枯渇による致命的な物質文明の崩壊を招くことさえ懸念されている。

現在、人類が利用しているエネルギーは、主として化石燃料、原子力、そして風力などの自然エネルギーの3種類であるが、これらを持続的に使うにはいずれも大きな課題が立ちだかっている。そこで、これら3種類のエネルギー源に代わる第4のエネルギー源として提案されているのが水素である。水素は、燃焼後水しか出さない非常にクリーンなエネルギー源であり、水を分解すれば再使用できる（ただし、現在の技術では、コスト高の電気分解や高温ガス炉による熱分解法以外に方法はない）上に、何よりも豊富にいつでもどこでも入手できるので、まさに究極のエネルギー源になりうる。今世紀は水素社会の実現に向けて、多方面の検証・研究が始まり、新たな挑戦が繰り広げられているのはこのような事情に依る。燃料電池、太陽光発電、バイオマスエネルギーなども何らかの形で水素に関与しているのはそのためである。水素を扱うにあたっては、その貯蔵法が一つの問題であり、特に高圧下での貯蔵は危険性を伴い、一歩間違えば爆発の危険もある。したがって、直接気相水素を扱うのではなく、水素源を別の形、すなわち液体（例えばアルコールや炭化水素）や固体状態（例えば水素化金属錯体）の物質を用い、必要に応じて水素に転換する方法が、取扱いの点でも安全性の観点からも有利である。

本研究では、以上の観点からメタノールやエタノールの水蒸気改質による水素製造に注目した。改質方式

による水素供給法では、我々の身近なところでの使用を想定し、安価で小型なことが不可欠となる。一方、水素を製造するには、電解、改質、水熱合成など多様な方法が実施されているが、今のところこれという決め手になるものがない。多少有望なのはアルコールや炭化水素の水蒸気改質法であろう。なかでもメタノールを原料とする水蒸気改質にはいくつかの特徴があって、かなり実用性が高い。そこで我々も、数年前からメタノール水蒸気改質に注目し、特に触媒開発を目的として研究を行ってきた。その結果、Pd/ZnO/CeO<sub>2</sub> 3成分系触媒（特許出願）が有効であることを確かめた。ここでは、Pd/Zn 合金が反応活性種であること、1%以下のCO副生成物低減には、シフト反応の速度を高める助触媒または二元機能触媒が不可欠であることなどの知見を得た。これについては本稿とは別に報告したい。ところで、メタノールは天然ガス、石炭などから比較的安価に製造できるので、入手も容易である。しかし、メタノールは毒性を持つことから、安全性の問題がある。そこで、メタノールよりもさらに安価に入手でき、毒性も低く安全性の高いエタノールに替えられるかどうか、視点を変えることは自然であろう。また、メタノールよりも水素含有量が多いため、1モルのエタノールから6倍量の水素を得ることができることも有利である。エタノールの原料はバイオマスをはじめとして多岐にわたっており、安価に得られる。ただし、炭素が2つになると、得られる生成物はメタノールのそれに比べて単純ではなくなる。すなわち、脱水素や脱水反応が併起することが予想されるので、アルデヒドやエーテル類が生成する可能性がある。本研究では、エタノールの水蒸気改質反応に適した担持Pd触媒の探索を行い、反応条件（反応温度、接触時間）や、副生COの抑制がどこまで可能であるかを検討し、生成物のメタノールの場合との違いを明らかにするとともに、触媒のキャラクタリゼーションを行った。

\* 平成17年度 物質工学専攻、

\*\* 平成17年度 物質工学科5年

## 2. 実験

## 2.1 触媒調製

主として、固相析法 (Solid Phase Crystallization ; SPC)、および含浸法によって触媒を調製した。図 1 にその概略図 (流れ図) を示す。

・ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

市販の液状のアルミニウムイソプロキシド (関東化学 (株) 製試薬特級品) 100ml を 125°C、10<sup>-2</sup>mmHg (1.3Pa) の減圧下で蒸留精製し、蒸留後の 30ml をただちに 1L の脱イオン水に激しくかき混ぜながら少量ずつ加える。このようにして得られた加水分解 Al(OH)<sub>3</sub> ゲルを室温で一日放置した後、過、蒸留水で洗浄し、120°C で 2 日間乾燥し、550°C で 4 時間空气中で焼成して γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得た。この酸化物 20~30g をガラス管中 500°C で 3 時間脱気する。これを室温まで放冷した後空气中に触れさせることなく約 1 mol/l アンモニア水約 50ml を浸して一昼夜放置する。次に、これをアンモニア臭がなくなるまで蒸留水で洗い出してから、あらかじめ準備しておいた所定濃度の [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 溶液を一昼夜浸して Pd を含浸させた。Pd のアンミン錯体は PdCl<sub>2</sub> (関東化学試薬特級品) 粉末に熱アンモニア水を加えることによって得た。含浸後、これを 50~60°C で蒸発乾固、110°C で一昼夜乾燥、最後に 550°C 空气中電気炉内で 4 時間焼成して触媒試料とした。

## ・ Pd/MgO

まず、MgO 換算で 5g となるように Mg(OH)<sub>2</sub> 7.9183g を秤り取り、500°C で 4 時間、加熱排気して MgO を得た。これに上と同様の [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> アンモニア水溶液を一昼夜含浸させた。含浸後は乾燥・焼成させて Pd/MgO を得るが、その中には Cl<sup>-</sup> を多量に混入しているので脱 Cl<sup>-</sup> を行う必要がある。まず、蒸留水を加え、約 1 時間煮沸した後、30 分放置してから上澄み液を濾紙を通して吸引濾過により分離した。そしてろ液に AgCl の白濁が生じなくなるまで煮沸洗浄・ろ過を繰り返す。およそ 5 回のこの操作で残留塩素を除去できる。脱 Cl<sup>-</sup> 後は再度一昼 120°C で乾燥し、600°C で空气中電気炉内で焼成したものを触媒試料とした。

・ Pd/CeO<sub>2</sub>

酢酸セリウム、酢酸パラジウムを個別に蒸留水に溶かす。その後、これらを混合攪拌し、90°C、ドラフト内で加熱し、蒸発乾固、110°C で一昼夜乾燥、乳鉢で粉末化した後、550°C の電気炉内で 3 時間焼成して、触媒試料とした。

・ Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>

市販の塩化鉄 (II) 20g、同塩化鉄 (III) 50g を個別にビーカーに採り、蒸留水 100ml でそれぞれ溶解した。それらを 500ml ビーカー内で混合攪拌する。それに 6mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を pH11 になるまでゆっくりと滴下し、黒色沈殿を生成させる。生成した黒色沈殿を含む溶液を 100°C で 30 分ほど加熱する。これを強力な磁石の上に置くことで、生成した四酸化三鉄を強制的に沈殿させ、デカンテーションを行う。デカンテーションには、温水を用いて行い、pH7~8 (ほぼ中性) になるまで繰り返す。その後、吸引ろ過を行い、蒸留水で洗浄後乾燥 (100°C、一昼夜) する。このようにして得られた鉄酸化物は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (スピネルのマグネ

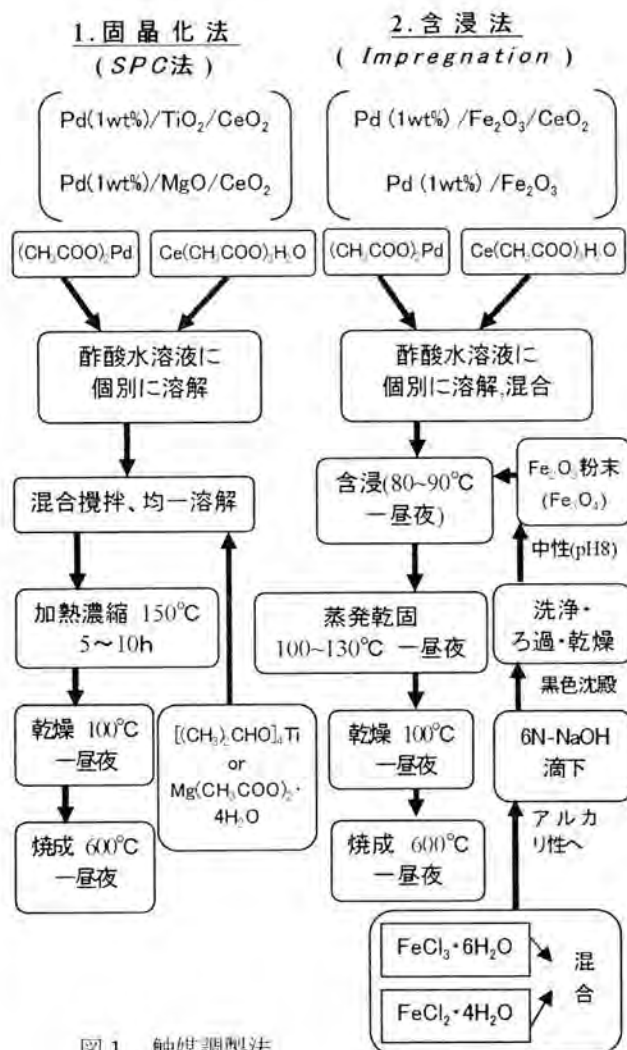


図 1. 触媒調製法

イト) 構造であると考えられるが、実際に XRD 測定を行ったところ、マグヘタイトの Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることがわかった。初めは、磁石を近づけると黒色沈殿物が得られたことから、確かにマグネタイト構造であった。しかし、長時間の乾燥過程で構造変化を生起したと考えられる。空气中焼成では、さらに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化するはずである。一方、酢酸パラジウム ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pd 結晶) と酢酸セリウムに酢酸 50ml、100ml をそれぞれ加え、溶解する。なお、酢酸セリウムは加熱すると 100°C 付近で溶解する。その後、これらを混合攪拌する。これを、先ほど調製した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に含浸し、ドラフト内で加熱濃縮により水分を蒸発させる。それを一昼夜乾燥し、空气中 600°C の電気炉内で 6 時間焼成した。

・ Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

酢酸パラジウムを酢酸 50ml に溶解したものを、前述の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に含浸、加熱により、ドラフト内で水分を蒸発させる。それを一昼夜乾燥し、空气中 600°C の電気炉内で 6 時間焼成した。

・ Pd/CeO<sub>2</sub>/ZnO

酢酸パラジウム、酢酸セリウムをそれぞれ蒸留水に

溶解させる。これらを混合攪拌し、蒸発皿上で粉末酸化亜鉛 (ZnO) に浸す。その後、ドラフト内 110℃で一昼夜乾燥させる。粉末化した後、550℃電気炉で一昼夜空気焼成させる。なお、ZnO はここでは韓国化学製のものを用いた。当社の公表したデータによれば、この酸化亜鉛 (1種、2種、3種)の純度は 99.7 ~ 99.8wt%、Pb 0.002 ~ 0.010wt%、Cd 0.0001 ~ 0.0005wt%、かさ密度 350 ~ 360(ml/100g)、平均粒径 0.60(μm)、比表面積 3.5(m<sup>2</sup>/g)である。これまでの著者らの経験では、市販の ZnO に比較して硝酸塩などの水溶性塩から調製したものは表面積も大きく、Pd を高分散化させるのに都合がよい。

・Pd/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>

市販のオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O) を蒸留水に溶解させる。これに、14[mol/l]アンモニアを徐々に加え、マグネティックスターラーにより攪拌しながら、Zr(OH)<sub>4</sub>沈殿を生成させる。一昼夜放置後、生成した沈殿を Cl<sup>-</sup>イオンが検出されなくなるまで洗浄デカンテーションした後、吸引ろ過して、100℃で乾燥させる。これとは別に酢酸パラジウム、酢酸セリウムをそれぞれ蒸留水に溶解させる。これらを混合攪拌し、先に調製した ZrO<sub>2</sub>粉末に一昼夜含浸させる。その後、蒸発乾固、110℃乾燥機内で一昼夜乾燥、粉末にした後、550℃の電気炉で一昼夜焼成させる。

Pd/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>

酢酸パラジウムと酢酸セリウムを個別に採り、酢酸 50ml 及び 100ml をそれぞれ加え、溶解する。酢酸セリウムは加熱することにより、100℃付近で溶解する。その後これらを混合攪拌し、エチレングリコール 100ml に溶解したイソプロピルチタニウムアセテート (Ti[OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) (TTIP) と酢酸 100ml を加え、加熱・混合攪拌 (100℃以上) し、加熱濃縮により、水分を蒸発させた。その後、一昼夜乾燥し、空气中 600℃の電気炉で 6 時間焼成した。

・Pd/MgO/CeO<sub>2</sub>

酢酸マグネシウムを酢酸 200ml に溶解させてから担体の MgO を得た。その他の調製手順は、Pd/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> の場合に準ずる。

・Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

株N.E.CHEMCAT 製 0.5%アルミナペレット (Lot No. 48-80010) を使用した。

2.2 活性試験

固定床常圧流通反応装置により、触媒約 3g、パイレックスガラス製反応管 (触媒層内径 6mm、長さ約 30mm) を用いて触媒の活性試験を行った。約 3000kg/cm<sup>2</sup> (2.9 × 10<sup>7</sup>Pa) の圧力で触媒粉末を圧縮成型後、1 ~ 2mm 粒度のものを充填した。また、原料を供給する前に、あらかじめ 500℃で 3 時間、触媒の水素還元を行った。反応原料には、試薬特級品エタノールと蒸留水をモル比 1:1 の割合で調製したものを用いた。エタノールの供給速度は約 0.05mol/h、SV は 835h<sup>-1</sup> である。また、同伴ガスとして加熱還元銅とモレキュラーシーブ (MX-13) を通して精製されたヘリウムガス (流速約 30ml/min) を用い、反応温度は 250 ~ 400℃とした。生成物はガスクロマトグラフ法により、装置：

日立 163 型、カラム充填剤：PEG-1000 (液状生成物)、2m (内径 3mm) および活性炭 (気体生成物) 1m、検出器：TCD · 100℃の条件下で分析した。また、エタノールと液状生成物の留出速度の算出にはメタノールを基準とする内部標準法、気体生成物には絶対検量線法を採用した。

2.3 触媒物性

触媒の比表面積測定には、窒素吸着による BET 法を用いた。なお、試料の排気処理は 350℃で 3 時間行った。また、触媒粉末の X 線回折測定には、隣リガク RINT2000 シリーズの装置、入射 X 線には Cu の K<sub>α</sub> 線を用いた。

3. 結果および考察

3.1 触媒活性

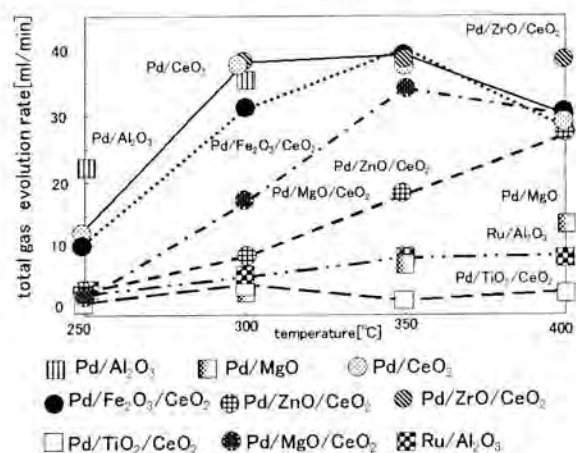


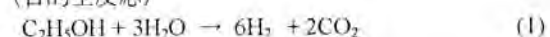
図2 エタノールのスチームリフォーミングに対する触媒活性の担体による影響

3.1.1 全ガス発生速度

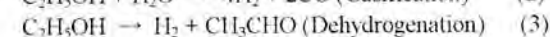
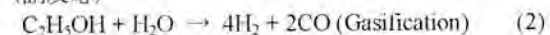
活性試験の結果、CeO<sub>2</sub> を含む触媒が、比較的高活性であることがわかった。その際、反応温度は 300 ~ 350℃で最も活性が高く、400℃以上で逆に活性は低下した。このことから、反応温度は 350℃程度が適しているといえる。しかし、ZnO を含む触媒に関しては、高温 (400℃) で低温時よりもさらに活性が上昇している。また、Ru や TiO<sub>2</sub> を含む触媒は低い活性しか示さず、MgO もガス発生を促進していないことがわかった。

なお、ここではエタノールからの気体生成物の発生速度を触媒活性の尺度とした。本触媒上で生じうる主反応および関係する反応は次のとおりである。

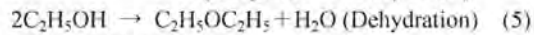
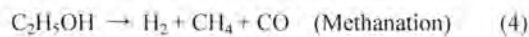
(目的主反応)



(副反応)







(その他の関与反応)

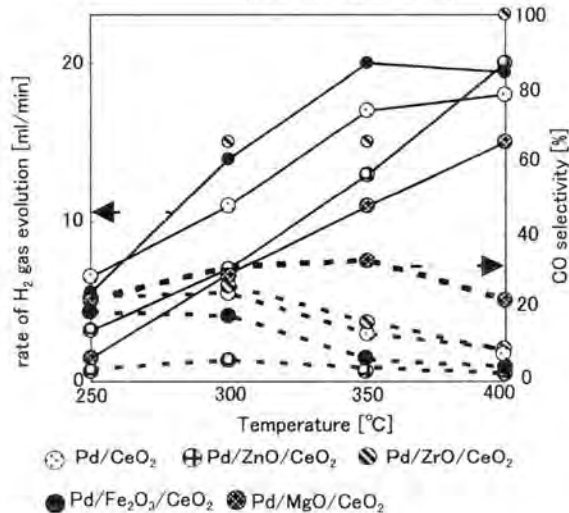
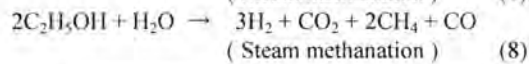
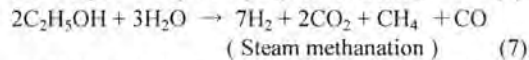
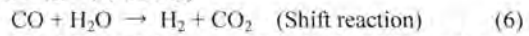


図3 担体および反応温度による水素生成と一酸化炭素生成の違い

### 3.1.2 水素発生速度

全体的に、時間経過とともに水素発生速度は増加している傾向がみられたが、TiO<sub>2</sub>を含む触媒のみ、他の触媒と異なって時間経過とともに水素発生速度の減少がみられた。さらに、TiO<sub>2</sub>はCeO<sub>2</sub>のガス化促進を阻害する効果がみられた。これは、TiO<sub>2</sub>の加熱・還元処理によりSMSI効果(金属と担体との間に強い相互作用が生起し、金属が還元されにくくなる、あるいは担体が還元されてしまう現象)によってPdの還元が抑制されてしまい、Pd本来の活性が発現していないのではないかと推論される。

全ガス発生速度で高活性を示したCeO<sub>2</sub>を含む触媒は、水素発生速度に関しても高い活性を示している。反応温度に関しては、低温(250°C)では水素の発生は期待できず、高温(400°C)では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>が最大の20[ml/min]の水素を得ることができた。また、ZnOを含む触媒では高温(400°C)で全ガス発生速度、水素発生速度ともに上昇がみられた。つまり、高温で高い活性を発現することがわかった。水素発生速度は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>と同じく、最大の20ml/minを示している。

#### 3.1.1 副生CO

全体的に高温でCO生成(発熱反応)が減少する傾向がみられた。つまり、脱水素反応(吸熱反応)は、高温で有利である。また、CeO<sub>2</sub>とZnOを組み合わせることにより、COが低減されることが観測された。先に報告したメタノール水蒸気改質に関するZnO/CeO<sub>2</sub>の

シフト反応(COが減少)への有効性は、エタノールに関しても言える。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もZnOと同様の傾向を示し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がCOのシフト反応を促進するという報告と矛盾しない。すなわち、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、高温になるとCO%が減少していることから、酸化鉄は高温型シフト反応にも有効であることが示唆される。一方、CeO<sub>2</sub>を含むとは言え、ZrO<sub>2</sub>やMgOはCO生成を抑制せず、特に、MgOでは20~30%の高いCO生成割合を示した。MgOにCeO<sub>2</sub>を混合させてもCOの減少はみられなかった。このことから、MgOはシフト反応を起こさないばかりか、CeO<sub>2</sub>のシフト反応を阻害していると言える。また、Pd/CeO<sub>2</sub>とPd/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>の場合を比較すると、活性、生成物分布にほとんど差がないことがわかる。すなわち、ZrO<sub>2</sub>は触媒としての添加効果はほとんどなく、単に希釈剤としてのみ存在していると考えられる。COの割合はCH<sub>4</sub>の割合にほぼ比例しており、エタノールのメタネーション(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH→H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+CO)あるいはエタノールの脱水素で最初に生成したアルデヒドの分解(CH<sub>3</sub>CHO→CO+CH<sub>4</sub>)が生起していると考えられる。メタノールの場合と大きく異なり、エタノールでは水素生成(脱水素)とメタン生成(分解)の結果、両者は原理的に等量になる。すなわち、メタン副生は避けられない。CO副生に関してはシフト触媒に左右されるので制御できる。

#### 3.1.2 CH<sub>4</sub>生成

CH<sub>4</sub>生成は触媒によってかなり様子が異なることがわかった。MgOおよびCeO<sub>2</sub>はメタネーションを促進するが、ZnOおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は促進しない。特に400°Cの場合、CH<sub>4</sub>はCOと同程度生成しており、アセトアルデヒドの単分子分解反応が起きたことを意味する。事実、CH<sub>4</sub>とCOが多いとアセトアルデヒドの生成率も比較的高かった。しかし低温の350°Cになると、COが減少した(特にCeO<sub>2</sub>を含む触媒系)。これは、CeO<sub>2</sub>がシフト反応(発熱)を促進していることを意味する。また、CeO<sub>2</sub>にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されるとシフト反応はさらに促進されることが判った。MgOはメタン化に有利に働くが、シフト反応を促進しないので、COが多量に残るきらいがある。これらの事実は、エタノールの水蒸気改質反応が、触媒の種類によって水素リッチかメタンリッチになることを示唆する。すなわち、CeO<sub>2</sub>は生成ガスが水素側に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はどちらかといえばメタン側にやや偏る結果を与えた。ただし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については後述するように、調製過程が構造決定に大きく関与していることが判明しているため、どのような構造がメタン化に適しているのかの検証が必要になってくる。なお、TiO<sub>2</sub>はエタノールの転化率を極端に下げ、Pdの活性に負の効果を与えたが、その理由は不明である。生成ガス組成のみから判断すると、メタン化に多少有利に作用することを示唆した。TiO<sub>2</sub>はCO+3H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>Oを促進することが知られているが、水素が少ないので見かけ上メタネーションが進まない。ところで、エタノールの有効利用を図る意味で、水素のみならず、燃料源として考えるならば、メタン化もその用途拡大に寄与するのではないかと考えられる。もっとも、安価な天然ガスの主成分であるメタンを作るのであれば無意味であろう。したがって、燃料電池を意図した水素

製造が主目的であり、エタノールのメタン化は、言わば急場しのぎの燃料への転用程度の意味しかないのかもしれない。いずれにしても、触媒の選択によって生成物分布を変えることの意義は小さくないので、さらに高選択的な触媒の開発が望まれる。

3.1.5 副生含酸素有機化合物

本反応では、アセトアルデヒドやエーテルなどの、一般的にあまり好ましくない含酸素有機化合物が副生した。これらの生成物は、低温では脱水反応が起こるため、エーテルが生成し、高温では脱水素反応が起こるため、アセトアルデヒドが生成する。これら含酸素有機化合物は比較的中高温（350~400°C）で抑制され、両反応とも見かけ上起こりにくいことがわかった。高温で副次的に CH<sub>4</sub> や CO に転換されるためと考えられる。結局、平衡論的には高温になるとガス化（主としてアセトアルデヒドの分解による CH<sub>4</sub> と CO 生成）が進行するので、高温を選べばよい。いずれにしても前述した各種反応に関する平衡について調べる必要がある。ただ、エーテルとアルデヒドはいずれも特有の臭いを有し、後処理の点であまり好ましくない。

Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は含酸素有機化合物生成を抑制する効果が見られた。しかし、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では含酸素有機化合物を微量生成している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（酸性）が脱水反応に寄与すると考えられていることから判断すると、予想外な結果が得られた。また、ガス化にはあまり効果がなかった TiO<sub>2</sub> は、相対的に液化（アルデヒド・エーテル生成）を進行しているように見える。つまり、含酸素有機化合物の副生が大きい結果を示している。CeO<sub>2</sub> では、含酸素有機化合物を抑制する方向に働き、他の酸化物と組み合わせてもその効果が保持されていることが認められた。しかし、ZnO は比較的含酸素有機化合物を多く副生し、脱水反応も無視できない。

3.2 触媒物性

3.2.1 比表面積

ほとんどの触媒が使用前に比べ、使用後の方が表面積が小さくなった（表 1）。本実験では、反応温度が 250~400°C と高温の条件下で、触媒を使用したため、表面積が減少したのではないかと。逆に、MgO 系の触媒は、使用前に比べ、使用後の方が表面積が増大した。この原因として、熱化学的に構造が変化したのではないかと

と考えられる（CO<sub>2</sub> 雰囲気中では MgO→MgCO<sub>3</sub> が起こることが判った）。

3.2.2 X線回折

前述のように、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) に変化していることが分かった。酸化雰囲気では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化するものと考えられる。含浸後も、maghemite から hematite へ変化することが確認された。活性試験後にはこの鉄酸化物は、hematite から maghemite へさらに構造変化した。この構造変化については次に述べる。いずれにしても、最終的には触媒は α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である hematite として得られるが、還元雰囲気（H<sub>2</sub> 存在下）中では、安定な γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (magnetite) として存在する。

3.2.3 Fe 酸化物の構造

高温型シフト反応に寄与すると思われる酸化鉄を特定することが必要であるが、以下に述べるように多様な構造を持っていることが分かった。

四酸化三鉄 (magnetite) は、空気中・高温で加熱するか、110°C 以上で加熱処理を長時間続けると、酸化鉄 (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemite) に変化することが知られている。この二つの酸化鉄 (magnetite, maghemite) は、見かけ、構造共に類似した性質を持つ。さらに、これらの酸化鉄は強磁性であり、maghemite は高温 585°C でフェリ磁性体となり、天然磁石と同様な性質を示す。また、一度 maghemite になると、水素雰囲気中で加熱（還元）しない限り、magnetite に戻ることはない。つまり、magnetite と maghemite は酸化還元 reversible 過程（平衡関係）でその割合が決まると言える。また、magnetite から完全に hematite になることはなく、maghemite-hematite 間で構造変化が起こる。これは、hematite の構造が比較的不安定であるため、安定な maghemite へ構造変化しようとしていると考えられる。maghemite から hematite への構造変化については、まだ検討中である。構造が類似している magnetite + maghemite は、いずれも陽イオンに対する陰イオンの配位数が 4 配位と 6 配位であり、2 価と 3 価の陽イオン（鉄イオン）が混在する構造で安定である。また、magnetite は逆スピネル構造であり、2 種の陽イオンを混在する構造としてはより安定である。結局、本実験では鉄酸化物は乾燥・焼成等の処理過程で安定な maghemite または hematite に変化したものと思われる。そして還元雰囲気の反応中でも magnetite にならず、水

表 1 触媒の活性(400°C)及び表面積の比較 ( )内は 350°C の場合

触 媒	EtOH の 転化率[%]	全ガス発生速 度速度 [ml/min]	水素ガス発生速 度速度 [ml/min]	生成 CO [%]	生成 CH <sub>4</sub> [%]	脱水生成 物[%]	比表面積[m <sup>2</sup> /g]	
							使用 前	使用後
Pd/MgO	75(65)	13 (7)	5(3)	28(28)	25(26)	5.3 (6.1)	—	95
Pd/CeO <sub>2</sub>	~100(~100)	30(39)	18(17)	8(13)	14(27)	3.3 (0.6)	83	50
Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(—)	(11)	(10)	(9)	(0.1)	(—)	15	—
Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	~100(95)	27(18)	20(13)	2 (4)	1 (3)	—(5.2)	26	—
Pd/ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	~100(~100)	32 (40)	19(16)	8(16)	11 (27)	—(0.7)	44	38
Pd/TiO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	61(58)	4 (2)	3 (2)	13(18)	9(13)	2.8(3.7)	23	16
Pd/MgO/CeO <sub>2</sub>	~100(97)	30(34)	15 (11)	22 (33)	19(31)	0.7(0.2)	46	76
Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	~100(~100)	28 (40)	20(20)	4 (6)	3 (22)	0.1(0.4)	30	27
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~100(96)	9 (9)	8(7)	9(9)	1 (9)	~0(0)	161	95

性ガスシフト反応も促進されなかったと考えられるが、詳細は今後の課題としたい。

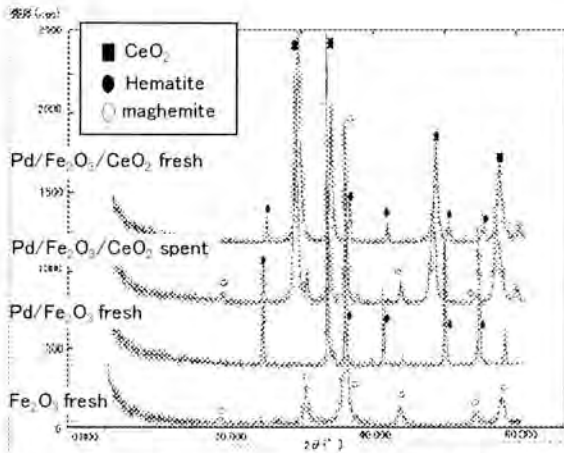


図 4 Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>系触媒の X線回折測定結果

### 3.3 触媒と反応の選択性

触媒種による H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 生成選択性の違いを図 5 にまとめた。

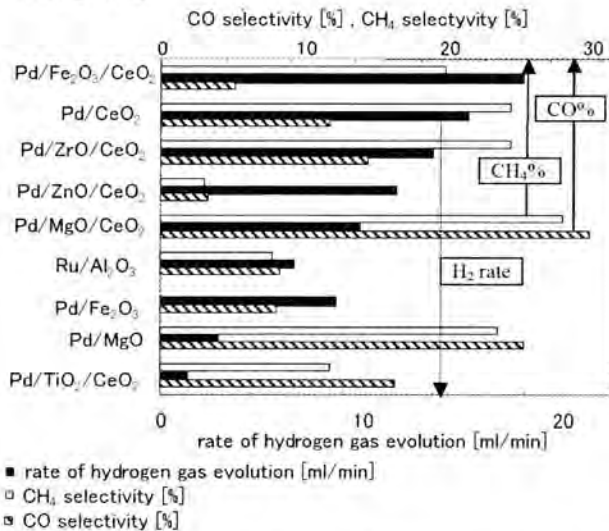


図 5 触媒種による水素生成速度およびメタン・一酸化炭素の生成分布の比較

当初はエタノールからの選択的水素生成について触媒の特定を行おうとしたが、触媒種によっては水素、炭酸ガスのみならず、メタンも生成することがわかった。燃料電池等を想定すると、水素生成が重要であるが、触媒の選定によっては燃料としてのメタンができることは興味深い。今のところ、水素またはメタンを選択的に生成する触媒の特定はできていないが、一般的な傾向としては、Pd は主に脱水素活性（メタノール

の改質で高活性を示した ZnO-CeO<sub>2</sub> は、エタノールの場合にもあてはまるが水素発生速度自身はそれほど高くはない)を示すが、MgO などの担体によっては脱水素活性を示した。TiO<sub>2</sub> 担体ではこれまでの知見からメタン生成の可能性を期待したが、実際にはメタンはほとんど得られなかった。新たに鉄酸化物担体を試験したが、シフト反応は促進されず、むしろメタン生成に傾いた。鉄酸化物の複雑な構造を反映したものと考えている。

## 4. 結 言

エタノールのスチームリフォーミングにおいて、本実験結果をまとめると以下ようになる。

- ① ガス発生速度、水素発生速度を比較的高め、含酸素有機化合物の副生を抑える点からは、反応温度を中温(350°C)とすることが望ましい。
- ② ZnO/CeO<sub>2</sub> はメタノールの水蒸気改質と同様に CO 低減に結びつくシフト反応を促進することを明らかにした。
- ③ メタンの生成には MgO が関与し、エタノールからの燃料化への可能性が出てきた。
- ④ メタンは初めの脱水素(Pd 上で)によって生成したアセトアルデヒドの二次的な分解で生成することが推定された。
- ⑤ 担体の酸化鉄は多様な構造をもち、反応や酸化還元処理によって容易に構造変化が起こる。γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高温シフト反応を促進した。

## 参考文献

- 1) Feng, Wu, International J. Hydrogen, **29**, 1075(2004).
- 2) 尾崎 ら、「触媒調製化学」、講談社、p.193-226、(1980).
- 3) <http://www.urban.ne.jp/home/ichiya/science/page4.html>
- 4) <http://www.systemken.com/index.htm>、(株)システム研究所
- 5) <http://www.iwatani.co.jp/jpn/h2/>、岩谷産業(株)
- 6) 柳田 博明、「セラミックスの化学」第 2 版

## グルコースまたはソルビトールの触媒的水蒸気改質による水素生成

斎藤 保夫、南條 真希\*、佐藤 正浩\*\*

Investigation of Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Glucose or Sorbitol  
Yasuo SAITOH, Maki NANJO\*, Masahiro SATOH\*\*

**Abstract:** Biomass energy has been noted recently in relation with goal of the target in Kyoto Treaty, in the preservation of environment etc. Use of bioethanol or biodiesel in automobile fuel, for example, will increase up to several percent of gasoline consumption. On the other hand, as biomass is considered to be hydrogen source, catalytic steam reforming of biomass is expected to selectively produce hydrogen. Reforming of monosaccharide such as glucose in supercritical water in 35MPa by using Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was reported in 2004. Catalytic steam reforming of glucose or sorbitol by Pd catalysts in the elevated temperature at 1 atm was investigated in this work. Results from the test, 20~25% of H<sub>2</sub> yield on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were found by GC analysis, but showing carbon deposition at 350°C.

## 1. 緒言

今日、燃料電池技術の進展に伴い、その原料である水素をクリーンエネルギー源として利用することが注目されている。水素を環境に優しく再生可能な資源から作ることは、地球温暖化防止のための「CO<sub>2</sub>発生削減の達成」や廃棄物リサイクルの促進による「循環型社会の構築」といった我が国の社会的課題からもきわめて重要である。水素製造法には、天然ガスやメタノールからの水蒸気改質及び水の電気分解、バイオマスの水蒸気改質など多岐に渡っている。バイオマスの利用についてはその原料コスト、取扱いの容易さ、汎用性などの観点から最近特に注目されている<sup>1,2,3,4)</sup>。

バイオマスとは動植物に由来する有機物であり、主に化学原料源・エネルギー源として利用できるものを指す。バイオマスはそれ自体が貯蔵形態のエネルギーであり運搬性に優れ、地球上に膨大に存在し、光合成により再生可能である。また再生時に大気中の二酸化炭素を吸収することから、ただし持続的に利用している限りだが、大気中の二酸化炭素を増加させない「カーボンニュートラル」という特徴がある。カーボンニュートラルとは、一般に植物が燃焼すると化石燃料と同様に二酸化炭素を排出するが、成長過程では光合成により大気中の二酸化炭素を吸収するためその収支はプラスマイナスゼロになる、という炭素循環の考え方を意味する。これは植物自身のもつ普遍の原理（物質

保存則）であるが、現実には森林伐採による植物の減少や土壌中の微生物分解による炭酸ガス発生量の増加など、多様な人間活動によってこのバランスが崩れていることは周知のとおりである。いずれにしても再生可能な水素源としてバイオマスは現実的である。バイオマスの化学資源化技術については、我が国の「バイオマス・ニッポン総合戦略」の中でも触れられているが、超臨界流体を用いる変換技術が期待されている<sup>5)</sup>。熱化学反応は系内で温度の不均一が生じやすく、過剰な熱分解の抑制が困難とされている。その解決には、温度の精密制御を可能にする流体の開発や生成物の効率的抽出・分離技術の開発が検討されているが、触媒の使用もバイオマスの水熱ガス化には有効ではないかと考えられる。バイオマスからの水素製造には超臨界水を用いた高圧下（374°C、218atm以上）でのリフォーミング<sup>6,7)</sup>や光合成細菌によるバイオ水素製造法、廃プラスチックのガス化による水素製造などが報告<sup>1)</sup>されているが、いずれもコストが高く、技術的な問題点も多い。

本研究では、バイオマスに多く含まれるグルコース及びソルビトールをモデル化合物とし触媒的水蒸気改質による水素生成の実験的検討を行った。グルコースとソルビトールを水素生成源に選んだ理由は、まず、水素含有率が高いこと（グルコースでは50%、ソルビトールで54%）、安価で身近に存在している炭水化物であること、水に対する溶解度が大きいことなどがあげられる。この種の研究では上述

\* 平成16年度本校物質工学科卒業、

\*\* 平成17年度本校物質工学科5年生

のように、高圧下での報告例<sup>6)</sup>は多少あるが、常圧下での報告例はない。よりマイルドな条件での水素製造法の開発を目指して実験的に検討することは無意味ではない。なお、本研究室ではすでに Pd 触媒によるメタノールの水蒸気改質反応について試験し、一定の成果を得ている。しかし、炭素数が増えると高温下では炭素析出の懸念が生じる。したがって触媒の選定及び反応条件の選定が重要になる。炭素は炭酸ガスとして放出または回収するのが現実的であるが、触媒の活性を落とさないで炭素を固定化できる技術がない限りやむを得ない。炭素化合物の集合体であるバイオマスを利用する際には炭酸ガスの問題は避けて通れない。

## 2. 実験

### 2.1 触媒調製

当研究室にて調製した触媒として、金属 (Pd および Ni) をそれぞれ 1wt% を含む Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd-CeO<sub>2</sub>/ZnO、Pd/ZrO<sub>2</sub>、および Ni/MgO を準備した。調製方法の詳細を次に示す。

#### (1) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

担体の原料にはアルミニウムイソプロポキシド (関東化学製試薬特級品、略号 AIP) を用いた。まず液状でこれの 100 ml を 125°C、10<sup>-2</sup>mmHg (1.3Pa) の減圧下で蒸留精製し、その 30 ml を直ちに 1 リットルの脱イオン水に激しくかきまぜながら少量ずつ加える。こうして得られた Al(OH)<sub>3</sub> ゲルを室温で一日放置したのち、ろ過、蒸留水で洗浄し、120°C 2 日間乾燥し 550°C で 4 時間空气中で焼成して γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得た。このようにして得た γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をガラス管中 500°C で 3 時間脱気する。これを室温まで放冷したのち空気に触れさせることなく 1mol/l アンモニア水 約 1 ml を浸して一昼夜放置する。つぎに、これをアンモニア臭がなくなるまで蒸留水で洗い出してから、あらかじめ準備しておいた所定濃度の [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] Cl<sub>2</sub> 溶液に一昼夜浸して Pd を含浸させた (含浸法)。Pd のアンミン錯体は PdCl<sub>2</sub> (関東化学製特級品) 粉末に熱アンモニア水を加えることによって得た。含浸後これを 50~60°C 蒸発乾固、110°C 乾燥機内で一昼夜乾燥、最後に 550°C 空气中電気炉内で 4 時間焼成して Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を得た。

#### (2) Pd/CeO<sub>2</sub>-ZnO

固晶化法 (SPC) で調製した。まず、蒸留水及び酢酸を酢酸パラジウム及び酢酸セリウムにそれぞれ加え 100°C 以下の低温で加熱溶解した後、これらを混合攪拌する。次に酢酸亜鉛 ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O 結晶) を加え攪拌を一昼夜行った。これを完全に溶解させた後、200°C で 10 時間加熱濃縮し、乾燥機内 100°C で一昼夜乾燥する。さらに電気炉内 600°C において 3 時間空气中で焼成すると酸化物微結晶の混合物が得られる。

#### (3) Pd/ZrO<sub>2</sub>

まず PdCl<sub>2</sub> 粉末を沸騰したアンモニア水に加えて溶かす。次に粉末ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) を加え混合攪拌する。蒸留水を

加え一昼夜含浸する。そして、ガスバーナーで沸騰しないよう弱火で加熱し水分を蒸発濃縮する。100°C の乾燥機で、一昼夜乾燥する。乾燥した塊状の固体を乳棒で微粉砕し、それをろつばに移す。電気炉で空气中 600°C 4 時間焼成する。なお、酸化を促進するために 1 時間ごとにかき混ぜる。

#### (4) Ni/MgO

共沈法で調製した。酢酸ニッケルと、酢酸マグネシウムを秤り取り、蒸留水に完全に溶かしてから 4mol/l のアンモニア水で共沈、濾過し沈殿を得る。それを電気炉で空气中 500°C 3 時間焼成する。なお、酸化を促進するために 1 時間ごとにかき混ぜる。

以上の触媒粉末を圧縮成型破碎し、粒径を 2~3 mm に揃えて活性試験に供した。

これらの触媒に加え、(株)エス・イーケムキャットから提供を受けた 0.5wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lot.No IKS-S-03) 及び 0.5wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lot.No IKS-S-02) も試験した。

### 2.2 触媒のキャラクタリゼーション

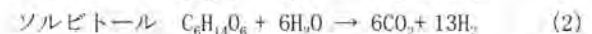
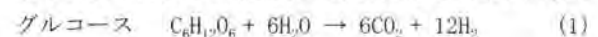
比表面積は液体窒素温度 (-196°C) における窒素吸着実験を行い、BET 法により算出した。なお、試料の排気処理は 350°C で 3 時間とした。

### 2.3 スチームリフォーミング反応

活性測定には 3.0 g の触媒を充填して常圧流通装置を用いて行った。原料のグルコース及びソルビトールの各水溶液はマイクロフィーダ (株)古江サイエンス) を用いて導入し、Ar キャリヤーガスの流速は 50 ml/min とした。触媒の還元は 500°C で 2 h 行い、その後温度を 350°C に下げ、Ar 気流下原料を 0.00824 mol/h の速度で導入した。原料は、溶解度と粘性を考慮して 10wt% の水溶液とした。

生成ガスの分析には熱伝導検出器を有するガスクロマトグラフ (日立 164 型) を用いて行った。なお、水素の検出感度を考慮して、Ar をキャリヤーガスに選んだ。すなわち、He では水素の熱伝導度に近いので感度が低くなる。

水素の収率は以下の (1) 及び (2) の反応を基準に計算した。



ここでの水素の収率とは、原料炭素 1 モルあたりの理論的生成水素量 (グルコースなら 12 mol) に対する実際の水素生成量の割合と定義する。すなわち、(1) の反応式に基づけば、炭素 1 モルは原料の 1/6 モル、生成水素はグルコースなら 2 モルと当量なので、原料グルコースの (1/6 × 12) [mol/h] が生成水素の 100% 収率となる。また、H<sub>2</sub> 生成速度とは単位時間当たり触媒 1 g 当たりのモル数と定義した。なお、アセトアルデヒドや CO<sub>2</sub> の副生成物を観測したが、定量には至らなかった。原料のグルコースやソルビトールは、通常の GC では分離定量が困難である。ここでは、HPLC を用いる必要があることを指摘するにとどめる。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 活性の経時変化

図1に、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるグルコースでの初期活性と再還元後の活性の経時変化を表す。初期活性の大きな低下が観測されたが、50~60分後には安定した。触媒を酸化処理・水素還元処理を行ったところ、完全ではないが活性が戻っていることがわかる。反応が進むにつれて触媒表面にカーボンが析出したことは事実であり、これが活性低下に結びついたと考えられる。これは酸化によって明らかに燃焼除

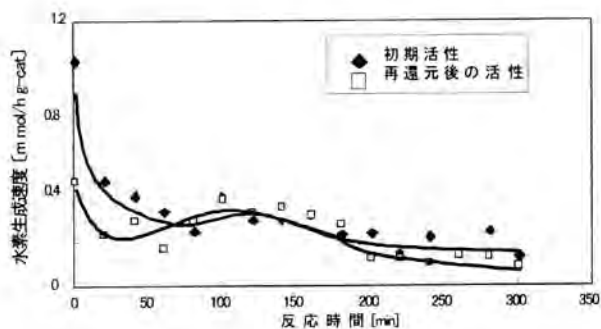


図1 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒活性の経時変化

去できたので、触媒の熱的変質がなければ十分に活性回復が可能であり、実際にもそれを裏付ける結果となった。

図2は、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるグルコース及びソルビトールでの活性の経時変化を表す。わずかに活性低下がみられたものの時間が経過しても高い活性が比較的長く続いた。

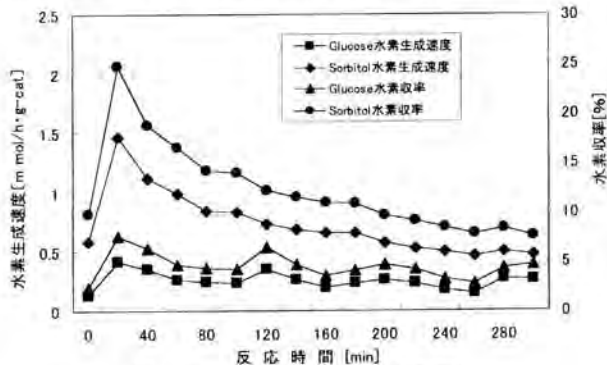


図2 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒活性の経時変化

図3は、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒活性の経時変化を表す。当研究室で調製された触媒の中で最も高い活性を示した。しかし、活性が安定していないようにもみえる。

図4は、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の活性の経時変化を表す。他の触媒と異なり、ソルビトールよりもグルコースの方がH<sub>2</sub>への反応率が高かった。

図5は、Pd-CeO<sub>2</sub>/ZnO触媒活性の経時変化を表す。この触媒はメタノールの水蒸気改質に高性能を示すことが報告されているので期待されたが、ソルビトールは比較的活性があるものの、グルコースでは活性が低かった。

図6は、Pd/ZrO<sub>2</sub>触媒活性の経時変化を表す。グルコースでは初めは活性を示すがすぐに低下がみられる。ソルビトールについては活性が低い。

図7は、Ni/MgO触媒活性の経時変化を表す。初めは活性が比較的高かったがすぐに低下し、本反応には適していない

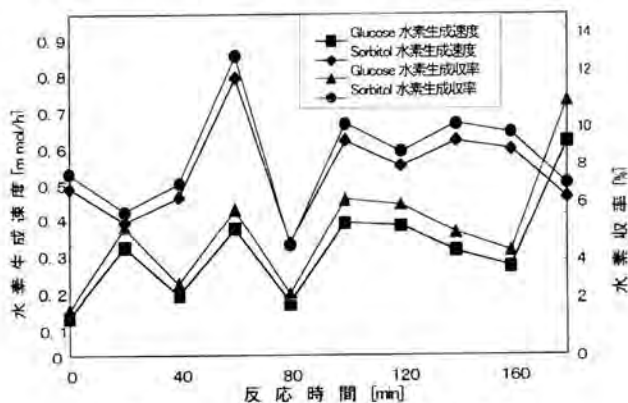


図3 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒活性の経時変化

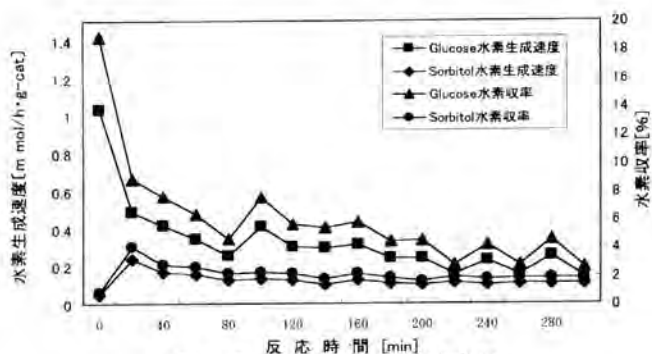


図4 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の経時変化

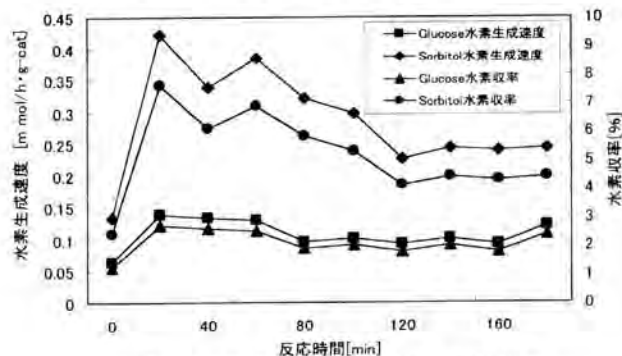


図5 Pd/CeO<sub>2</sub>-ZnO触媒活性の経時変化

いことがわかった。

以上のように、触媒によってかなりの差があり、白金族系は比較的活性が高いことがわかった。しかし、H<sub>2</sub>の生成速度、収率は一般の改質反応と比較するとかなり低く、実用的使用の段階になるまでには根本的なところから触媒の探索を重ねる必要があることが判明した。

すなわち、図8に示した水素生成速度(平均値)を見ると、市販のPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は比較的高い活性を発現する。

本研究室で調製された Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も高い活性であり、特にグルコースに関しては活性が比較的高かった。図 9 に示した水素収率 (平均値) についても生成速度と同様の傾向を示

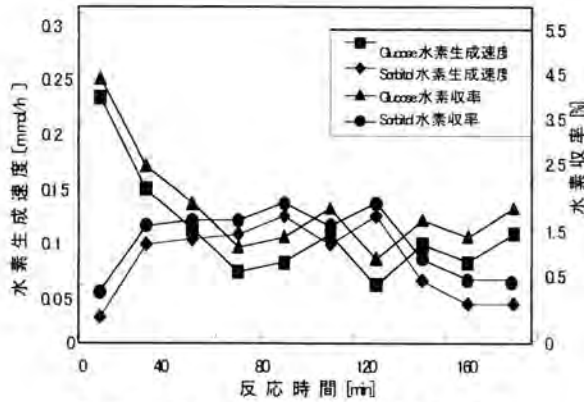


図 6 Pd/ZrO<sub>2</sub> 触媒活性の経時変化

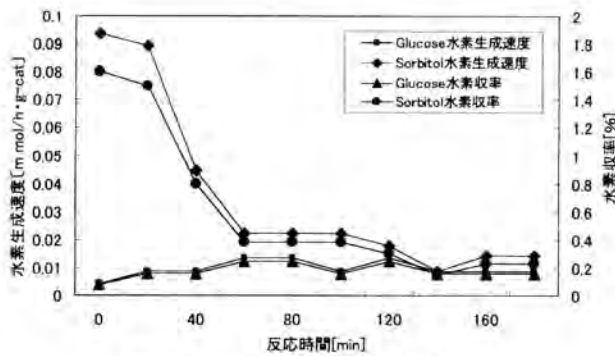


図 7 Ni/MgO 触媒活性の経時変化

している。なお、今回は GC 分析の制限から、析出カーボン量や CO<sub>2</sub> 生成量は不明である。(GC のゼオライト充填剤では CO<sub>2</sub> の分離不可) アルデヒド類としてはアセトアルデヒドを代表して用いて確認した。多様な分解生成物が副生していることは否定できない。GC ではなく LC で分析する必要があると考えている。

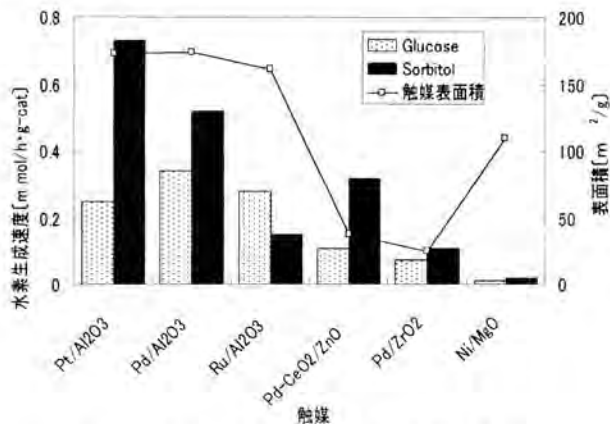


図 8 糖類の水蒸気改質における触媒効果

### 3.2 グルコースとソルビトールの反応性の違い

アルデヒド基を 1 個もつグルコース (D 体) とヒドロキシ基を 1 個多くもつソルビトールは、いずれも六単糖であるが、後者は水素が 2 個多い。グルコースは主なエネルギー貯蔵物質として動物や植物に存在するし、4 個の不斉炭素がある。また、天然に存在するグルコースは酵素の作用を受けて、エタノールと二酸化炭素に分解されることから、固体触媒でも加水分解などの反応が促進される期待がある。単糖類はアルデヒド基があるので一般に還元性があり、ソルビトールは炭素間の両端に一価のアルコール基をもっているため脱水素を受けやすいと考えられる。事実、

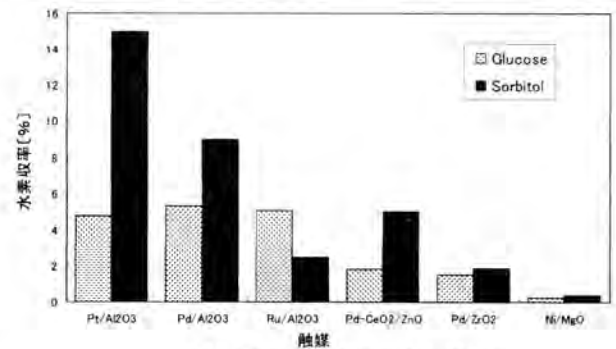


図 9 各触媒における水素収率

Pt や NiSn 合金上でグルコースとソルビトールは C-C 結合の開裂および水性ガスシフト反応によって水素と二酸化炭素が生成することが報告<sup>6)</sup>されている。

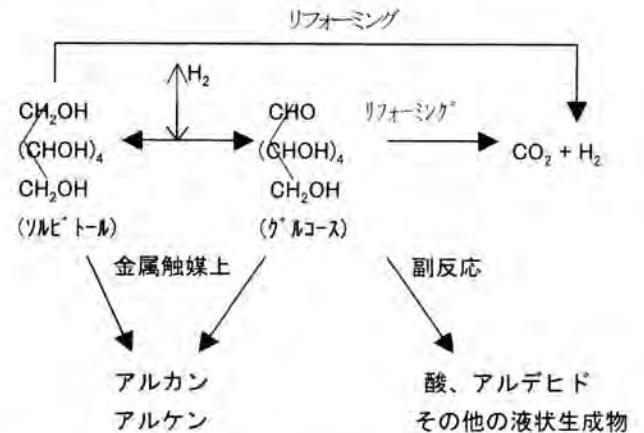


図 10 グルコースとソルビトールのリフォーミング経路および副生成物の生成経路

### 3.3 水素生成と触媒表面積

図 8 に示すように、水素生成速度と触媒表面積との間には多少の相関が認められた。すなわち、担体の表面積が高く、金属の分散性が高いほどリフォーミング活性が高いといえる。なお、水素生成速度は活性の落ちつく後半の概略

値を用いた。市販の触媒である Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高く、本実験室で調製したものでは Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が比較的高かった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身の表面積が大きいので、そのまま活性金属の分散が維持されたと考えられる。

#### 4. 結 言

グルコースまたはソルビトールの水蒸気改質反応を大気圧下、350℃で種々の担持金属触媒を用いて試みたところ、以下のようなことがわかった。

- ① 100℃の低温では改質反応はまったく起こらなかった。
- ② 無触媒、350℃では痕跡程度の水素しか生成しなかったが、ソルビトールの場合、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いると同温度で最高約25%の水素収率(初期)が観測された(図2)。
- ③ 担持金属触媒の初期活性に低下が認められたが、再酸化・水素還元を施すと、活性は回復した。
- ④ 同一条件下では、グルコースよりもソルビトールの方が反応しやすい傾向を示した。
- ⑤ 触媒の表面積が大きいほど活性は高かった。
- ⑥ 副生成物では、炭素析出が多くアルデヒドも認められた。二酸化炭素も多い。
- ⑦ 350℃でも炭素析出が進行し、著しく活性を低下させた。

#### 参 考 文 献

##### 全 般

- 1) 「バイオマスエネルギー(特性とエネルギー変換・利用技術)」、NTS社出版、2005。
- 2) 「水素エネルギー利用技術」、NTS社出版、特に、「超臨界水ガス化を用いたバイオマスからの水素製造」p.138、分筆；村松幸彦、2003。
- 3) 斉木 隆、「バイオマス液体燃料に関する国内外の開発動向」、日本エネルギー学会誌、84巻(第5号)、p.398、2005。
- 4) 藤野純一、「2050年脱温暖化社会実現に向けたシナリオ研究アプローチと対策オプションーバイオエネルギーの役割ー」、日本学術振興会 石炭・炭素資源利用技術第148委員会、第98研究会資料、2005。
- 5) 鍋島成泰、「化学物質としてのバイオマスの利用」、現代化学、2003年10月、p.62。

##### 個 別

- 6) R. R. Davda, et. al., *Chem. Commun.*, p.36, 2004.
- 7) R. D. Cortright, et. al., *Nature*, 2002, **418**, 964.
- 8) X. H. Hao, et. al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, p.55, 2003.



## 磁場処理水の特異性(1) ～ 分散特性 ～

富田 豊, 小沼 裕希子, 細井 寛文

### Characteristics of Water with Magnetic Field Treatment (1) ～ Dispersion Characteristics ～

Yutaka TOMITA, Yukiko ONUMA, Hirofumi HOSOI

**Abstract :** Water with magnetic field treatment (treated water) is well known to have different characteristics from normal water. For example, growth stimulation for plants, scale removal in pipes and so on. We have investigated characteristics of treated water using a pair of 1.2 tesla (T) permanent magnets. In this paper, dispersion characteristics were described concerning phase separation between treated water and several kinds of organic solvents.

## 1. 緒言

水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は、マイナスに部分荷電 ( $\delta^-$ ) した酸素原子とプラスに部分荷電 ( $\delta^+$ ) した水素原子が  $104.3^\circ$  の結合角を有する特異な構造となっている。このような構造のため、水分子の水素原子 ( $\delta^+$ ) と隣接分子の酸素原子 ( $\delta^-$ ) とは互いに強く引き合い、水分子間でいわゆる水素結合を形成し、連鎖的につながり合って結果として大きなクラスター状態となることが知られている<sup>1) 2) 3) 4) 5) 6) 7)</sup>。しかし、このクラスター状態は瞬時に形を変え、ミリ秒間隔で解離と再結合をくり返すので、定常的なクラスターは存在しないとも言われている。クラスターの大きさに関しても色々な報告例があり、例えば室温の蒸留水では静置状態で数十分子から数百分子、これに外部からなんらかのエネルギーを加えた場合には水素結合が切れて低クラスター化が起こり、4分子ないし5分子の最低クラスターになると言われている<sup>1) 2) 3) 4) 5) 6) 7)</sup>が、定説にはなっていない。

一方、外部から加えるエネルギーとしては、電気分解、熱、高周波、超音波、遠赤外線、磁場など色々なエネルギー源が適用され、応用例も多数報告されている<sup>2)</sup>。これらの中で磁石の磁場エネルギーを適用した例も多く、例えば水道水に磁場を照射(磁石を設置)し「おいしい水」を作る試みは、家庭向けビジネスとして成立しているほどである。同様に、工場配水管内面に堆積するスケールの除去、水耕栽培における水の改質(植物の成長促進)、養鶏や養豚における家畜用飲料水(糞尿の低臭化)などの目的で、磁場エネルギー(磁石)が適用されている。水を磁石で処理するいわゆる磁場処理水の特異な効果は、現在、家庭向のみならず工業や農業、畜産など多方面で利用されているが、効果のみ強調され、そのメカニズムは依然として明確になっていない。このような状況下で、アメリカの宇宙船が地球の磁場圏外で色々な化学実験を行い、特異な反応を観察したことなどから、「磁場の作用」が注目され、アメリカでは各種の分野で研究が始められた。これを受けて日

本でも2003年9月に文部科学省が特定領域研究「強磁場新機能の開発」をスタートさせた<sup>8)</sup>。このプロジェクトでは、10 tesla(T)以上の超電導磁石を使用しているが、毎年数回開催される発表会では、科学の常識に迫る新たな事実が報告されている。

我々の研究室では、2003年4月からメカニズム解明の端緒として磁場処理水の有する物理化学的な特性(物性)の検討<sup>9)</sup>を続けてきた。その中である種の疎水性有機溶媒は、磁場処理水との「分散特性」が非処理水の場合と異なることを見出した。そこで本研究では、磁場処理水と非処理水の比較検討を目的として、疎水性有機溶媒と水を分散させ、各々の分散状態から二層分離に至るまでの時間を計測し、その差異から磁場処理水の特異性を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

水は、イオン交換後蒸留した精製水および水道水を目的に応じて使い分けた。疎水性有機溶媒は、アセトフェノン、ジクロロメタン、および1-ブタノールを用いた。いずれも関東化学製特級を使用した。

### 2.2 装置および器具

磁石は、トモテクノ社(東京)から供給された磁場強度1.2 Tのネオフェインを使用した。この磁石は互いに向き合う一対より成り、両磁石の間には接合器具が装着され全体として円形状に成っている。そしてこの中心部に水道管などを挟み込むようになっている。本実験では、100 mlのガラスビーカーを中心部に挿入して使用した。ビーカー内の試料溶液を攪拌する場合、通常使用されるマグネチックスターラー方式ではスターラー端子が磁石に吸引されるため使用できない。そこでモーター付パドル(ヤマト製、LABO-STIRRER LS-08型)を用いた。ただし、磁場処理後の試料水と有機溶媒の混合には、マグネチックスター

ラー方式を使用した。分散状態から二層分離に至るまでの時間は、SEIKO TIME KEEPER S321-4000型(ストップウォッチ)を使用した。使用に先立って、計時システム(電話117番)で誤差チェックおよび補正を行った。

### 2.3 実験操作

試料水(水道水または精製水)は、次の方法によって磁場処理したもの(磁場処理水あるいは処理水)としないもの(非処理水)を用意した。磁場処理水の調製は、まず100mlのガラスビーカーを磁石の中心部に設置し、ここに試料水を入れてから攪拌機のパドル先端部を挿入後、一定時間攪拌して行った。一方非処理水は、磁石を装着せず、ガラスビーカーにパドル先端部を挿入した後、処理水の場合と同様に一定時間攪拌して調製した。

この様に処理した試料水に、一定量の有機溶媒を加え、マグネチックスターラー上で5分間攪拌したものを試料溶液とした。

調製直後の懸濁した(分散状態の)試料溶液は、直ちに黒いシート上に置き、ストップウォッチで二層に分離するまでの時間を計測した。二層分離の終点は、二層界面付近の懸濁状態が少なくなり、一直線状の界面が視認された点を「二層分離の終点」とした。測定は、少なくとも5回以上くり返して行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 終点の判別

試料水は疎水性有機溶媒を加えて攪拌すると、瞬時に分散状態になった。5分攪拌の直後から二層分離までの経過時間を計測したが、ブタノールなど若干なりとも親水性を有する試料の場合は二層間の境界面が互いに混濁し、二層分離の終点を判別することは容易でなかった。そこでビーカーの周囲に黒や白のシートを配したり、あるいはビーカー背面に目印を置きそれが明瞭に見える点を終点にするなど、色々な工夫を行った。しかしながらすべての混合系に有効な方法は見いだせなかった。このため、計時の測定値に変動(誤差)が生じ易く、これを乗り越えるために測定回数を増やし、平均値を取る方法を採用した。今後の改良点としては、懸濁の程度を濁度計で測定し、二層分離の終点を電気信号として計測する方法が考えられる。図1に分散直後と二層分離後の写真を示した。

### 3.2 精製水と水道水の比較

水溶液の系外から磁場を照射した場合、水溶液中の何かが磁場に感応して色々な作用を生じると推察される。すなわち水溶液中になんらかの常磁性物質が存在していることが要件となる。あるいは強い反磁性体物質の存在もなんらかの反作用が起こりうる。例えば、「モーゼ効果」あるいは「反モーゼ効果」として知られている現象も、溶液



図1 ブタノール/水系  
分散直後(右)および二層分離後(左)

中の常磁性物質あるいは反磁性物質の作用と考えられている。

そこで、本研究の中核を成す水について、精製水と水道水を試料水とした場合の差異を比較検討した。その結果を表1に示した。

表1 精製水と水道水の比較

有機溶媒	単位:秒					
	精製水			水道水		
	処理水	非処理水	差	処理水	非処理水	差
アセトフェノン	20	20	0	270	210	60

アセトフェノンと試料水の混合比は1対5

表1には代表的疎水性有機物質としてアセトフェンを示した。この結果から、明らかに精製水と水道水との間には差異が認められた。すなわち、推察したとおり精製水には常磁性物質が存在しないと考えられるため、処理水と非処理水では二層分離までの経過時間に全く差がなかった。一方、水道水には金属イオンをはじめ色々な常磁性物質が共存している。このため、処理水と非処理水の間に有意な差が認められた。

この検討結果に基づき、以後は水道水の場合について考察を進めた。

### 3.3 二層分離時間

本研究では、色々な疎水性有機物質について水道水との分散特性を検討したが、終点が不明確なもの、すぐに二層に別れ時間計測が困難だったもの、あるいは数時間以上に渡って二層分離しないものなど、測定遂行上困難なものは除いた。表2にアセトフェノン、ジクロロメタン、1-ブタノールの3種類について、各々の二層分離時間をまとめて掲載した。

表2 二層分離時間

有機溶媒	単位:秒		
	処理水	非処理水	差
アセトフェノン	270	210	60
ジクロロメタン	297	226	71
1-ブタノール	3400	3220	180

有機溶媒と試料水の混合比は1対5

これらの結果はいずれも磁場処理水と有機溶媒との分散系は、非処理水との分散系よりも二層分離までの経過時間が長いことを示した。すなわち、より安定な分散系が形成されていることが分かる。現在のところ、この理由について明確な解釈は成されていないが、先に述べたクラスター説を援用すると幾分解釈できるように思われる。すなわち、高クラスター化状態の水道水に磁場エネルギーを加えることにより、部分的に水素結合が切断され、より小さなクラスターを形成する。すなわち低クラスター化が起こると考えられる。そして、低クラスター化した水が有機溶媒に、より強く水和し<sup>10)</sup>、安定な分散系を形成すると推論できる。もちろんこの推論は証明されておらず、現時点では分散特性に関する若干の科学データとクラスター説という仮説に則った考察である。

3. 4 溶媒と水の混合比

二層分離は、有機溶媒と磁場処理水を混合する際の色々なパラメーターによっても影響されると考えられる。例えば、攪拌強度、攪拌時間、温度(水温)などである。また、静置時の周囲温度(室温)も分離に影響するだろう。これらパラメーターの中、有機溶媒と水の混合比が二層分離時間に与える影響を検討したので、アセトフェノンの場合を表3に、ジクロロメタンの場合を表4にそれぞれ示した。

表3 アセトフェノンと水の混合比

混合比	二層分離時間(秒)		
	処理水	非処理水	差
1:5	270	210	60
1:10	150	150	0
1:15	1550	1200	350

混合比は有機溶媒:試料水

表4 ジクロロメタンと水の混合比

混合比	二層分離時間(秒)		
	処理水	非処理水	差
1:2	33	62	-29
1:3	311	258	53
1:5	297	226	71
1:10	186	172	14

アセトフェノンの場合、1:15で差が大きくなっているように見えるが、非処理水に対する差の割合は1:5と1:15ともに約30%であり、比率的な相違は少ない。一方1:10のとき両者の平均値にほとんど差は認められなかったが、アセトフェノンと水との溶媒和(あるいは水和)になんらかの量的関係があるのかも知れない。もっかのところ、その理由は不明である。

ジクロロメタンの場合、表4からは混合比と二層分離までの経過時間差の間に一定の関係は見いだしにくい。そこで、何らかの関係性が存在するか否かを検討するために表4を図にした。これを図2に示す。この図から混合比3から4あたりに二層分離時間を大きくする混合比が認められ、混合比4から5あたりで両者の差は大きくなった。この比が意味するところは今後の研究に待たねばならない。

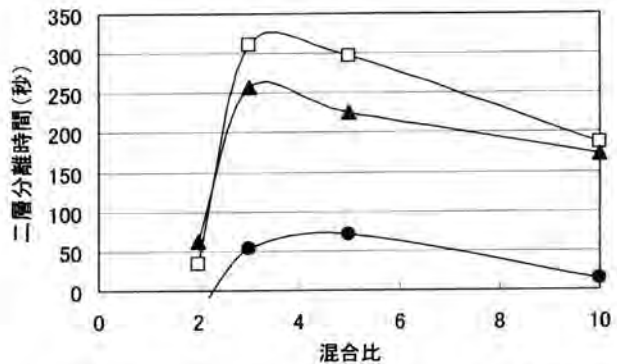


図2 ジクロロメタンの混合比と二層分離時間  
□: 磁場処理水、▲: 非処理水、●: 両者の差

4. 結 語

本研究の結果、磁場処理水と有機溶媒の混合系においては非処理水と有機溶媒の混合系に比べ、二層分離までの時間に有意な差が認められ、前者の分離時間は長くなること

が分かった。このことから、磁場処理水の分散特性は非処理水に比べ異なることが明らかとなった。この事実は、現在日常生活に応用されている「磁石の効果」のメカニズムを解明する一助になるものと考えられる。再度クラスター説を援用するなら、水クラスターの水素結合が磁場エネルギーで部分的に切断して低クラスター化が起こり、小さなクラスターの水となる。小さなクラスターは有機溶媒分子に水和(配位)し易くなり、有機溶媒分子が互いにファンデルワールス力で引き合い大きな集団(層)を形成しようとする作用を遅延させる<sup>10)</sup>。このため二層分離時間が長くなると考えることもできる。現時点の科学ではクラスターの大小を測定できないため、この理論展開はあくまでも仮説の域を出ない。しかしながら、このクラスター説を利用してメカニズムの解釈を行うと、「磁石の効果」のほとんどが説明できるのも、また事実である。今後のさらなるクラスター科学と測定技術の発展が待たれる。

本研究では磁場照射の方法としてパドル方式を用いたが、この方式では荷電体である水分子あるいはクラスターが円を描いて移動するため、磁場に対して直角方向、平行方向、斜め方向など色々な角度で交差することになる。水の低クラスター化に磁場エネルギーが関与していると仮定すれば、フレミングの法則(左手の法則)が適用できるかもしれない。その場合、荷電体は磁場に対して直角方向に素早く移動すればするほど、生じる力Fも大きくなる。この視点からすると、本研究で用いたパドル方式には課題が残る。今後、磁場照射の方式が二層分離時間に与える影響を検討する必要がある。

一方、本研究で明らかとなった「分散特性」の変化は、環境汚染防止や人に優しい技術として日常生活の色々なところに応用できそうである。例えば、分散力が増すという点を利用して、洗濯や台所で使用されている界面活性剤(洗剤)の使用量を低減する、化粧品に使われている界面活性剤を減らして肌にやさしい化粧品をつくるなど、色々と想定することができる。同時に、文部科学省で進められている特定領域研究「強磁場新機能の開発」<sup>8)</sup>の成果と相まって新たな基軸を作り出す可能性があり、今後の進展が楽しみである。

## 文 献

- 1) 伊勢村寿三著：“水のはなし” p.37 (1984), (培風館)
- 2) 久保田昌治編：“水ハンドブック” p.15 (2003), (丸善)
- 3) 三浦靖著：“水の機能化” p.160 (2004), (工業調査会)
- 4) 佐野洋分筆：“水の特性と新しい利用技術” p.9 (2004), (エス・ティー・エス, 東京)
- 5) 上平恒, 逢坂昭共著：“生体系の水” p.26 (1989), (講談社サイエンティフィック)

- 6) 茅幸二, 西信之共著：“クラスター” p.73 (1994), (産業図書)
- 7) 都田昌之監修：“機能水～目的に合った水を作る～” p.11 (2002), (工業調査会)
- 8) 研究者団体ホームページ  
<http://dione.shinshu-u.ac.jp/magnet/preface.htm>
- 9) 星貴仁：“磁気処理水の特長(3)～物理化学的性状の測定～” 卒業論文 (2004) (茨城高専物質工学科)
- 10) 大瀧仁志著：“イオンの水和” p.62 (1990), (共立出版)

## ビスマス薄膜電極を用いた溶出ポテンシオメトリー法による鉛の定量

須田 猛、宮城 裕亮、原田 千恵子

Determination of lead by potentiometric stripping analysis on bismuth-film electrode

Takeshi Suda, Yusuke Miyagi and Chieko Harada

Abstract: This work reports the determination of Pb(II) at the low  $\mu\text{g/L}$  concentration levels with potentiometric stripping analysis (PSA) on a bismuth-film electrode (BFE) plated in situ. This bismuth-film electrodes are prepared by adding  $500\mu\text{g/L}$  (ppb) bismuth(III) directly to the sample solution and simultaneously depositing the bismuth and Pb(II) by reduction at  $-1.0\text{V}$  vs Ag/AgCl on the glassy-carbon electrode. Potentiometric stripping measurement of  $\mu\text{g/L}$  levels of lead in nondeacrated solutions yielded well-defined time-potential curve following short deposition periods. The parameters for the determination of lead were investigated. Using the selected conditions, the limits of detection were  $10\mu\text{g/L}$  at a preconcentration time of 10 min. Finally, BFE were successfully applied to the determination of Pb(II) in well water, river water and sea water.

### 1. はじめに

アノードックストリッピングボルタンメトリー (ASV) や溶出ポテンシオメトリー (PSA) などの電気化学的分析法においては、電極として水銀滴電極やカーボン電極上へ形成させた水銀薄膜電極を用いるのが一般的である。これは水銀が広い電位範囲で利用可能なことと各種の金属イオンとアマルガムを形成することが利点として挙げられているからである。しかし水銀の毒性の問題による環境問題などにより、水銀に代わる電極素材の開発が望まれている。最近ビスマスが電気化学的に水銀に類似した挙動をすることに注目され、水銀に代わる電極素材としての研究がなされている。ビスマス薄膜電極は水銀薄膜電極よりも適用電位範囲 (電位窓) が狭い ( $-1.2 \sim -0.2\text{V}$  vs. Ag/AgCl) 欠点がある。このため銅やアンチモンおよびビスマス自身の分析は不可能であるが、鉛、カドミウム、タリウム、亜鉛などの分析には適しており、水銀を使わない環境に優しい電極としてその応用が期待されている。Wang<sup>1)</sup>や Kefala<sup>2)</sup>らはグラッシーカーボン電極状にビスマス薄膜を in-situ 法により形成させ、ASV により痕跡量の鉛、亜鉛、カドミウムの定量分析を試みている。また、Króllicka<sup>3)</sup>らはカーボンペーセント電極上にビスマス薄膜を in-situ 法により形成させ、ASV により ppb オーダーでの鉛、カドミウム、亜鉛の定量について報告している。また、Króllicka<sup>4)</sup>はグラッシーカーボン電極上にビスマス薄膜を in-situ 法により形成させ吸着ボルタンメトリー法により痕跡量のコバルトの定量を行っている。このようにビスマス薄膜電極は ASV において有用性が報告されているが、PSA に応用された例は報告されていない。PSA において多く使われている水銀薄膜電極の場合、試料溶液中に添加された水銀イオンは、グラッシーカーボン上で薄膜を形成すると同時に目的金属イオンの電解析出濃縮を助長する役割を果たすとともに、目的金属イオ

ンの溶出時には酸化剤として目的金属の溶出を促進する作用も担っている<sup>5)</sup>。そこで本研究では、ビスマスイオンを PSA に用いた場合、水銀イオンと同様の作用をして、定量分析において有用性か、その可能性について検討した。

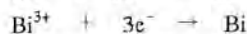
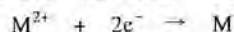
### 2. 原理

溶出ポテンシオメトリーは次のような原理で定量分析を行うものである。

溶液中の作用電極を参照電極に対して負電位に設定、金属イオンを作用電極上に電解析出させる。このときの反応は次のようになる。

金属イオンの電解時

溶液中のビスマスイオン ( $\text{Bi}^{3+}$ ) と金属イオン ( $\text{M}^{2+}$ ) は電解還元により、グラッシーカーボン電極上に  $\text{Bi}^{3+}$  と金属として一緒に析出する。



電解終了・回路遮断時



電解終了後に電圧印加を遮断すると、電極表面に析出した金属は、溶液中の  $\text{Bi}^{3+}$  により化学的に酸化される。この際の酸化還元電位は金属イオン化学種によって決定され、酸化反応が持続している間は電極電位は一定になる。また、電極表面に析出した金属の量を  $n(\text{mol})$  とすると、ファラデーの法則から、酸化溶出するためには

$$Q = nF(C)$$

の電気量が必要となる。析出した金属が全て溶出とすると  $Q(C)$  の電気量が流れるので

$$Q = It$$

となる。ここで  $I$  は電子 ( $\text{e}$ ) の流れであるが、溶液を攪拌し

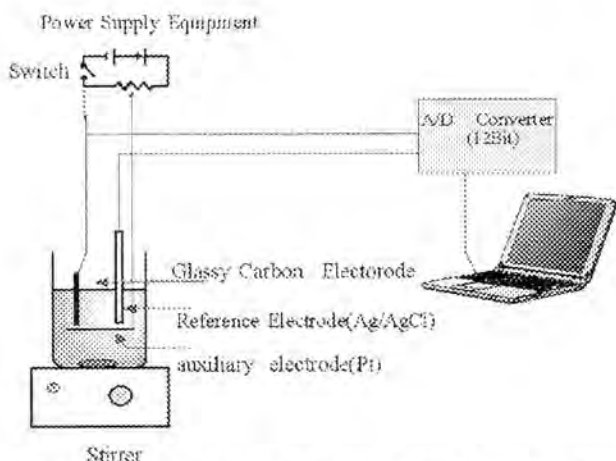


Fig.-1 Outline installation drawing of PSA equipment

ているため電極表面から供給される電子を受けとる酸化剤としての化学種濃度 ( $\text{Bi}^{3+}$ 濃度) はバルク濃度となり一定である。このため、電極表面から流れる電子数は常に一定になるので流れる電流  $I$  は一定になる。よって、析出に要した  $Q(\text{C})$  の電気量が全て溶出のために使われるとすると溶出時間  $t$  に比例することになる。

### 3. 実験

#### 3.1 装置

溶出ポテンシオメトリーの測定は Fig. 1 に示すような自作装置を用いた。作用電極は導線を巻き付けたグラッシカーボンロッド (3mm  $\phi$   $\times$  30mm 東海カーボン GC-3) をパイレックスガラス管 (4mm  $\phi$   $\times$  70mm) にエポキシ樹脂を用いて埋め込み固定した後、カーボン表面をエメリーペーパー (#500, #800) で研磨し、さらにガラス板上で酸化セリウムエマルジョンを用いて鏡面となるまで研磨した。作用電極は使用前に、エタノールおよび蒸留水中で超音波洗浄をそれぞれ 1 分間行い、1mol/L  $\text{KNO}_3$  溶液中で +1.0V (vs. Ag/AgCl) で陽極処理を行って用いた。対極には白金線 (1mm  $\phi$   $\times$  200mm) を用い、コイル状にして作用電極の近傍に配置した。参照電極には銀-塩化銀電極 (ビー・エー・エス RE-1B) を用いた。電源装置は乾電池、多回転抵抗器およびスナップスイッチで構成された自作装置を用いた。溶出ポテンシオメトリー測定における作用電極-参照電極間の電位は 12 ビット A/D 変換器 (インターフェース CBI-3133A) を通してパーソナルコンピュータに取り込んだ。

#### 3.2 試薬

ビスマス ( $\text{Bi}^{3+}$ ) 標準溶液 (1000mg/L) は  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (関東化学 特級試薬) から調製し保存溶液とした。鉛 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 標準溶液 (1000mg/L) は  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (関東化学特級試薬) から調製し保存溶液とし、必要に応じて希釈して使用した。その他の試薬は特級試薬を用いて調製し、水はイオ

ン交換水を蒸留したものをを用いた。

#### 3.3 操作

20mL メスフラスコに  $\text{Bi}^{3+}$  1.0  $\mu\text{g}$ 、1.0mol/L  $\text{KNO}_3$  2mL、1.0mol/L-硝酸溶液 1mL を取り、蒸留水で 20mL とした。この溶液を電解セル (20mL ビーカー) に入れ、スターラーで溶液を攪はんした状態で作用電極-対極間に -1.0V (vs. Ag/AgCl) の電位をかけ、所定時間 (5-10 分) 電解して作用電極上に  $\text{Bi}^{3+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  を同時に電解析出させた。その後電源装置との接続を遮断し、溶液を攪はんさせたまま作用電極-参照電極間の電位の時間変化を測定してコンピュータに電位-時間データとして取得した。コンピュータへのデータの取り込みは A/D コンバータ付属のソフトウェアを使用し、データ取得周波数 1000Hz (1point/msec) で取り込んだ。取得したデータはプログラム言語 Visual BASIC で作成した自作プログラムによりデータ解析を行った。

#### 3.4 天然水中の $\text{Pb}^{2+}$ の分析

0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過した試料水 20mL に 3mol/L 塩酸 1mL と 1mol/L 塩酸ヒドロキシルアミン 1mL を加え、90°C で 15 分加熱し、冷却後支持電解質として 1mol/L 硝酸カリウム 1mL、1mol/L 硝酸 1mL、10mg/L 硝酸ビスマス 0.25mL を加え、さらに標準系列として  $\text{Pb}^{2+}$  が 0、5、10、15、20  $\mu\text{g/L}$  となるように  $\text{Pb}^{2+}$  を添加し、蒸留水で 25mL とした。この溶液を電解セルに移し、-1.0V vs. Ag/AgCl で 10 分間電解して測定した。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 $\text{Bi}^{3+}$ 濃度の影響

最初に  $\text{Bi}^{3+}$  を用い、 $\text{Hg}^{2+}$  を用いた場合と同様に PSA において  $\text{Pb}^{2+}$  の時間-溶出電位変位曲線が得られるかどうかについて検討した。 $\text{Pb}^{2+}$  濃度 1.0mg/L 溶液に 1.0mg/L となるように  $\text{Bi}^{3+}$  を添加し、3 分間の電解の後、時間-溶出電位曲線を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。 $\text{Bi}^{3+}$  を用いた場合でも  $\text{Pb}^{2+}$  が酸化溶出に伴う -0.43V vs. Ag/AgCl の電位が一定時間保持され、 $\text{Pb}^{2+}$  が酸化溶出する際の時間-溶出電位曲線が明確に得られた。このため、 $\text{Bi}^{3+}$  薄膜電極が PSA において有用であることが確認された。そこで  $\text{Bi}^{3+}$  濃度が  $\text{Pb}^{2+}$  の溶出時間に及ぼす影響について、 $\text{Pb}^{2+}$  濃度を 0.10mg/L、0.1mol/L 硝酸溶液中で  $\text{Bi}^{3+}$  濃度を 0~1000  $\mu\text{g/L}$  まで変え、電解時間 10 分間で測定した。その結果を Fig. 3 に示した。溶出時間は  $\text{Bi}^{3+}$  濃度の増加とともに溶出時間は増加し、500  $\mu\text{g/L}$  の時に最長となるが、それ以上の濃度では逆に低下した。前述のように  $\text{Bi}^{3+}$  は電解濃縮時にはグラッシカーボン上で薄膜を形成しながら  $\text{Pb}^{2+}$  を効率的に電解析出させる作用をする一方で、酸化溶出時には酸化剤として作用する。 $\text{Bi}^{3+}$  が低濃度においては電極近傍での  $\text{Bi}^{3+}$

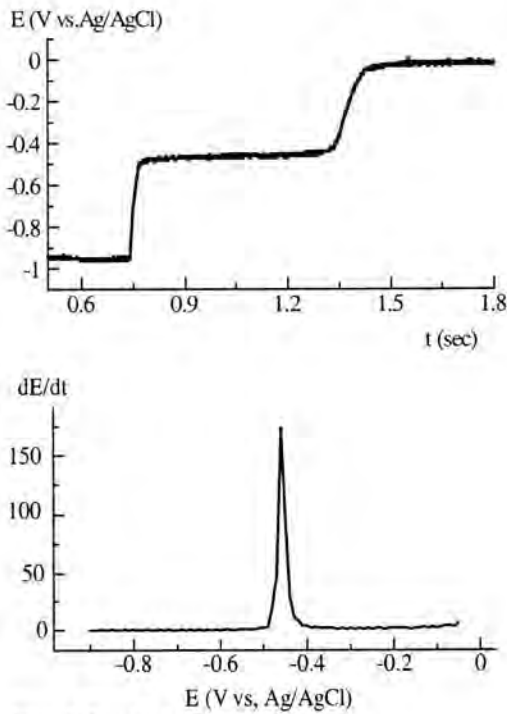


Fig.-2 Typical PSA curve  
t-E curve and dE/dt curve

濃度が不足するため、酸化力が不足し  $Pb^{2+}$  の溶出が効果的に行われなため溶出時間が短くなると考えられる。一方高濃度では電極近傍での  $Bi^{3+}$  濃度が過剰になるため、溶出時の酸化力が過大になり、短時間で溶出し、その結果溶出時間が短くなると考えられる。このため、 $Pb^{2+}$  濃度 0~100  $\mu g/L$  においては最適な条件として、 $Bi^{3+}$  濃度 500  $\mu g/L$  の溶液を用いることにした。

4.2 電解時間と溶出時間の関係

$Pb^{2+}$  濃度 10~100  $\mu g/L$  の範囲を測定するには電解時間をどの程度にすればよいかを検討した。 $Pb^{2+}$  濃度 100  $\mu g/L$ 、 $Bi^{3+}$  濃度 500  $\mu g/L$  の試料溶液を用いて電解時間を変化させ、そのときの  $Pb^{2+}$  の溶出時間の測定を行い、影響を検討した。その結果を Table-1 に示した。電解時間を長くするにつれて溶出時間は長くなり、電解時間 3~10 分の間で電解時間と溶出時間との間に良好な直線関係(相関係数=0.9998)を得ることができた。これより電解時間を長くすることで、より低濃度の測定が可能となることが示唆された。

Table-1 Effect of deposition time on stripping time

deposition time(min)	stripping time(msec)
3	202
4	251
6	346
8	551
10	628

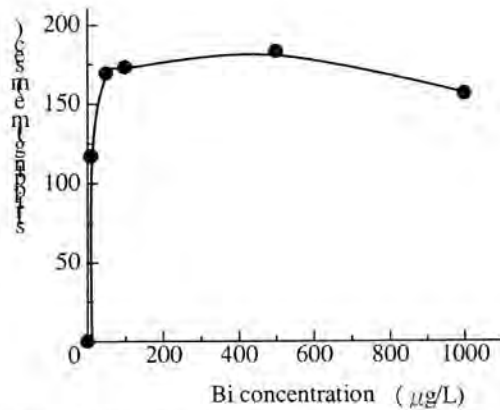


Fig.-3 Relationship of Bi conc. and stripping time

4.3 溶出時間に及ぼす酸濃度の影響

$Bi^{3+}$  は pH0 以下の強酸性溶液中では  $Bi^{3+}$  として存在するが、pH1 程度の溶液中では  $BiO^+$  などの形態で存在している。そのため溶液中の  $H^+$  濃度によって酸化還元電位が変動し、電解時に Bi 薄膜の形成に影響が出ると予想される。また溶液中の  $H^+$  濃度はまた、 $H^+$  の還元による  $H_2$  の発生にも影響を及ぼし、目的金属の電解析出の妨害となる。そこで、100  $\mu g/L$   $Bi^{3+}$  溶液中で、10  $\mu g/L$  の  $Pb^{2+}$  の定量を行うことを目的とした際、試料溶液に添加する硝酸の量が  $Pb^{2+}$  の溶出時間にどのような影響を及ぼすかを検討し、定量の際の最適な酸濃度を決定した。

硝酸濃度と目的金属イオンの溶出時間の関係を Table-2 に示す。酸濃度 0.1~0.5mol/L の間は酸濃度の増加とともに溶出時間は減少し、0.5mol/L においては 0.1mol/L の時に比べて約 50% 減少した。これは、溶液中の  $H^+$  濃度が高まることにより、-1.0V vs Ag/AgCl で電解する際に電極近傍で  $H^+$  の還元も同時に起こり、生成した  $H_2$  が電極近傍に滞留して、 $Pb^{2+}$  や  $Bi^{3+}$  の電極表面への接近を妨害するためと考えられる。よって 100  $\mu g/L$  ビスマスイオン濃度下における 10  $\mu g/L$  の目的金属イオン測定の酸性条件は 0.1 mol/L で行うことにした。

4.4  $Pb^{2+}$  濃度と溶出時間の関係

$Pb^{2+}$  濃度 10~100  $\mu g/L$  の範囲で定量することを目的とし、この濃度範囲で、検量線が作成できるか検討した。 $Bi^{3+}$  濃度は 500  $\mu g/L$  と一定にし、添加する  $Pb^{2+}$  濃度を変化させ、

Table-2 Effect of Acid concentration on stripping time

acid conc.(mol/L)	stripping time(msec)
0.1	64
0.2	50
0.3	36
0.4	42
0.5	36

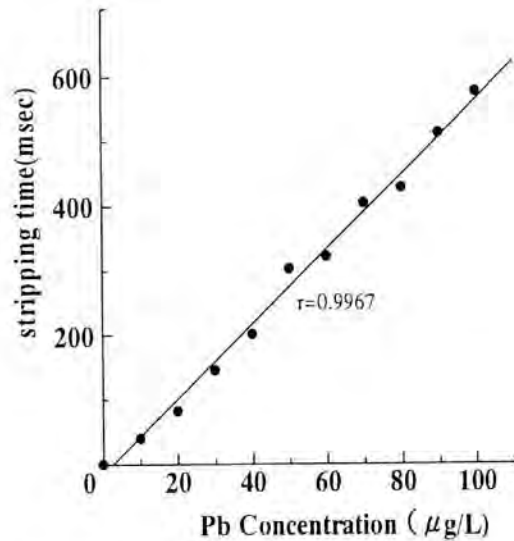
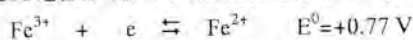


Fig.4 Relationship of Pb concentration and stripping time

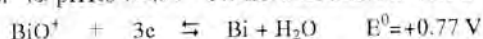
Pb<sup>2+</sup>の溶出時間を測定した。Pb<sup>2+</sup>濃度と溶出時間の関係をFig-4に示す。Pbイオン濃度の増加とともに溶出時間も長くなり、Pb<sup>2+</sup>濃度10~100μg/Lの濃度範囲において、Pb<sup>2+</sup>濃度と溶出時間の間に良好な直線関係(相関係数r=0.9967)を得ることができた。これより、ビスマス薄膜電極を用いて10~100μg/Lの濃度範囲にあるPb<sup>2+</sup>の定量に適用できることが示された。

#### 4.5 共存イオンの影響

Pb<sup>2+</sup>定量時に共存する金属イオンが及ぼす影響について検討した。井戸水や河川水など天然水中のPb<sup>2+</sup>定量への応用を考慮し、共存イオンとしては、河川水や地下水に含まれている可能性の高いCu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>の7種について行った。いずれも10μg/LのPb<sup>2+</sup>に対して0.2~20倍量を共存させ、溶出時間へ及ぼす影響を検討した。その結果をTable-3へ示した。Fe<sup>3+</sup>を除き、検討した金属イオンは10~20倍の共存量では±10%程度の影響を与えるにとどまり、ほとんど定量値に影響を及ぼさないことがわかった。しかし、Fe<sup>3+</sup>は極度に負の影響を示し、同量の共存量でも定量値を減少させ、10倍の共存量においてはPb<sup>2+</sup>の溶出が認められなくなった。これは、Fe<sup>3+</sup>の酸化還元電位が+0.77V vs.NHEとかなり貴であるのに対して、



Bi<sup>3+</sup>はpH1.0においては酸化還元電位が+0.32V vs.NHEと



Fe<sup>3+</sup>に対して卑であるため酸化力がFe<sup>3+</sup>に比べると小さい。このため、Fe<sup>3+</sup>が共存すると、Fe<sup>3+</sup>によりPbが一気に酸化されるため溶出時間が短くなるものと考えられる。

しかし、Fe<sup>2+</sup>の形態では酸化力がなく、影響を及ぼさないため、Fe<sup>2+</sup>が共存する溶液に還元剤として塩酸ヒドロキ

Table-3 Influence of co-existing ions

Ions	Added(μg/L)	Pb Found	
		μ/L	%
None	0	10.0	100
Cu(II)	10	10.0	100
	50	10.5	105
	100	11.7	117
Fe(II)	10	10.0	100
	50	10.4	104
	100	11.4	114
	500	10.2	102
Fe(III)	10	8.2	82
	20	7.0	70
	50	5.4	54
	100	0.0	0
Fe(III)**	100	9.8	98
Al(III)	10	10.0	100
	50	9.5	95
	100	10.6	106
Ca(II)	500	11.7	117
	100	10.0	100
	500	10.0	100
Mg(II)	1000	10.0	100
	100	9.6	96
	500	10.1	101
Na(I)	1000	10.9	109
	100	9.6	96
	500	9.2	92
	1000	10.2	102

\*\* ; reduced to Fe<sup>2+</sup> by adding HONH<sub>2</sub>HCl and heating 15min at 90°C

シルアミンを適量添加し、90°C、15分間加熱しFe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に還元することでFe<sup>3+</sup>の影響を抑制することができた。

#### 4.6 天然水分析への応用

本分析法を実試料中のPbの定量に適用した。実試料としてはひたちなか市内の井戸水、阿字ヶ浦海岸で採取した海水、常陸太田市内で採取した久慈川河川水、水戸市千波湖水を用いた。また実試料の分析は共存イオンの影響を考慮し、標準添加法により行った。その結果をTable-4に示

Table-4 Analytical result of natural water

Sample	Found (μg/L)
Well water (Hitachinaka)	10
Sea water (Ajigaura, Hitachinaka)	31
River water (Kuji river, Hitatichohta)	30
Pond water (Senba Lake, Mito)	8

(n=3 ; average)



した。いずれの試料についても 10~30  $\mu$ g/L の Pb を間で測定することができた。

以上の結果より、ビスマス薄膜電極を用いる本分析法は、従来の  $\text{Hg}^{2+}$  を添加して形成する水銀薄膜電極とほぼ同様の定量限界を持ち、今後環境に配慮した電気化学的金属イオン分析用の電極として、また PSA 法は操作簡単な分析法として天然水などの環境試料中の鉛分析法として有用であるといえる。

#### 参考文献

- 1) J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, and P.A. M. Farias ; *Anal. Chem.*, **72**, 3218-3222. (2000)
- 2) G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos and M. Sofoniou ; *Talanta*, **61**, 603-610 (2003).
- 3) A. Króllicka et.al ; *Electrochemistry Communications*, **4**, 193-196. (2002)
- 4) A. Króllicka and A. Bobrowski ; *Electrochemistry Communications*, **6**, 99-104 (2004)
- 5) 辰巳、小川、渡辺、池田 ; *分析化学*, **32**, 154, (1983)

#### キーワード

溶出ポテンシオメトリー    ビスマス薄膜電極    鉛  
天然水    分析

#### Keyword

potentiometric stripping analysis    bismuth thin film electrode  
lead    natural water    determination

TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>系光触媒薄膜の作製とその性質

砂金孝志、下山田光成、森野彩子、間島卓也

Preparation and Characterization of a TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst

Takashi ISAGO, Mitsunari SHIMOYAMADA, Ayako MORINO, and Takuya MAJIMA

**Abstract:** Two component lamination or mixture thin films of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> have been prepared on a glass substrate by a spin-coating method using a solution of titanium alkoxide and tin alkoxide. Their photocatalytic activity toward the degradation of organic compounds (salicylic acid, orange II) in aqueous solutions under UV irradiation was measured. The bilayered SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films (SnO<sub>2</sub>-overlayer/TiO<sub>2</sub>-underlayer) had a high transparency and the photocatalytic activity is larger than that of TiO<sub>2</sub> single film. This result suggests that by laminating SnO<sub>2</sub> which has the lower conduction bands than TiO<sub>2</sub>, the conduction electrons caused by TiO<sub>2</sub> light absorption move quickly to these bands, so the recombination of electron and positive hole is prevented. The SnO<sub>2</sub> surface of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin film also exhibited much more extreme hydrophilicity than TiO<sub>2</sub> single film.

## 1. 緒言

近年、水質汚染、大気汚染といった環境汚染が問題となっている。その対策として、今、光触媒技術が注目されている<sup>1)</sup>。光触媒にそのバンドギャップに相当する光が当たると電荷分離を起こし、伝導電子と正孔が生じる。この電子と正孔は、触媒表面で強力な還元力と酸化力を発揮し、様々な有害物質を分解して最終的には二酸化炭素や水、各種のイオン等にする。二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、光の吸収により生じるこの強力な酸化力で水<sup>2),3)</sup>や有機物<sup>4)~6)</sup>の分解を始めとする様々な光触媒反応<sup>7)~9)</sup>を引き起こし、更に、菌類の増殖抑制や壊滅<sup>1)</sup>、超親水性<sup>10)</sup>、太陽電池への応用<sup>11)</sup>など、興味ある現象を示す<sup>12)</sup>。当研究室では、これまでTiO<sub>2</sub>薄膜の上に酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) の様な導電性の薄膜を積層させると単独のTiO<sub>2</sub>薄膜よりも大きな有機物光分解活性を示すことを見出した<sup>13)</sup>。本研究では、その薄膜の親水性にも注目し、また、更により簡便な薄膜の作製法を目指し、TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>混合系及び積層系薄膜を塗布法により新たに作製し、それらの有機物光分解活性と薄膜表面の親水性について詳細に検討した。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

テトラ-*i*-プロポキシチタン (Ti(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, 99%, 関東化学)、エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 特級, 関東化学)、2-アミノエタノール (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 特級, 関東化学)、硝酸 (HNO<sub>3</sub>, 70%, 関東化学) は精製しないでそのまま用いた。テトラ-*i*-プロポキシスズ (Sn(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, 99.9%) は高純度化学研究所から購入した。

## 2.2 塗布溶液の調製

(1) TiO<sub>2</sub>塗布溶液

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 25ml(19.73g)に Ti(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 3.55g(0.0125

mol)、70%HNO<sub>3</sub> 0.11g、水 (H<sub>2</sub>O) 0.22g を加え、1時間攪拌することにより、透明な塗布溶液を得た。

(2) SnO<sub>2</sub>塗布溶液

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 19.73g に Sn(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 4.44g(0.0125mol)、NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 1.53g(0.0250mol)を加え、1時間攪拌することにより、透明な塗布溶液を得た。

(3) TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>=90:10 混合塗布溶液

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 19.73g に Ti(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 3.55g(0.0125mol)、Sn(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 0.49g(1.4×10<sup>-3</sup>mol)、70%HNO<sub>3</sub> 0.13g、H<sub>2</sub>O 0.25g を加え、透明な塗布溶液を得た。TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>=99:1、80:20の溶液も、Sn(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の添加量を変えて同様の方法で調製した。

## 2.3 基板ガラス

有機物光分解活性試験用の基板にはホウケイ酸ガラス (50mm×50mm)、吸収スペクトル測定用には石英ガラス (30mm×30mm)、X線回折測定用にはホウケイ酸ガラスまたは石英ガラスを用いた。基板ガラスは表面を酸化セリウムで研磨し、洗剤で洗浄後、蒸留水、アセトンの順で洗い流し、乾燥して用いた。

## 2.4 製膜操作

塗布溶液の基板への塗布には、スピンコーター (1500rpm, 30s) を使用した。その後、100℃で10分間乾燥、引き続き電気炉で大気中550℃で30min熱処理することで目的の膜を得た (Fig. 1)。SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>積層薄膜については、TiO<sub>2</sub>薄膜を作製後 (400℃) その上にSnO<sub>2</sub>薄膜を積層させた。

## 2.5 有機物光分解活性試験

有機物光分解活性の評価は、10ppmの有機物水溶液 (サリチル酸: 7.2×10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup>, オレンジII: 2.9×10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup>) を3.0ml入れた石英セル (10mm×10mm×45mm) に9.0mm幅にカットした薄膜コーティングガラ

スを挿入し、25°Cに保ちながら酸素の供給が十分行われるように攪拌子を使って攪拌しながらキセノンランプ (WACOM, HX-500, 150W, 330nm より短波長カット) の光を当て、光照射前、10min 後、30min 後、60min 後の吸光度を分光光度計で測定することで行った。

## 2. 6 薄膜表面の親水性

薄膜表面の親水性の評価は、同じキセノンランプの光を 10min 照射直後、暗室に 24h 保存後、暗室に 48h 保存後の水滴の接触角を測定することで行った。

## 2. 7 測定

得られた薄膜の可視・紫外スペクトル測定と有機物光分解活性評価には、分光光度計 (JASCO, V-530) を用いた。薄膜の結晶性は、X線回折装置 (理学電機; RINT, 2000PV) を用い、膜厚は繰り返し反射干渉計 (溝尻光学 I 型) による測定から求めた。薄膜表面の水滴の接触角測定には、接触角測定器 (ERMA; G-1-1000) を用いた。

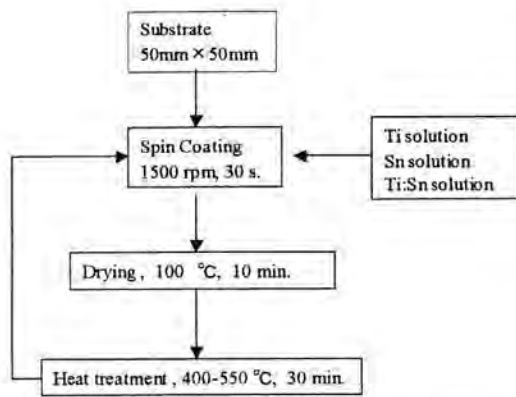


Fig.1 Preparation process of the  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  films on substrate.

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 光学的性質

得られた単独酸化物薄膜、混合酸化物薄膜及び積層酸化物薄膜は、均質で透明性に優れていた。 $\text{TiO}_2$  膜、 $\text{SnO}_2$  膜、 $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合膜の膜厚は、550°Cで熱処理した場合にそれぞれ約  $0.10\ \mu\text{m}$ 、 $0.18\ \mu\text{m}$ 、 $0.12\ \mu\text{m}$  程度であった。 $\text{TiO}_2$  薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜、 $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合薄膜の可視・紫外領域での石英ガラスを含めた透過率曲線を Fig.2 に示す。400~900nm の範囲では、 $\text{TiO}_2$  薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜、 $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合薄膜のどれも吸収がほとんどなく、透明性に優れていることがわかる。380nm より短波長側には、どの薄膜でも  $\text{TiO}_2$  の光学バンドギャップ (3.2eV) に帰属できる大きな吸収が観測された。

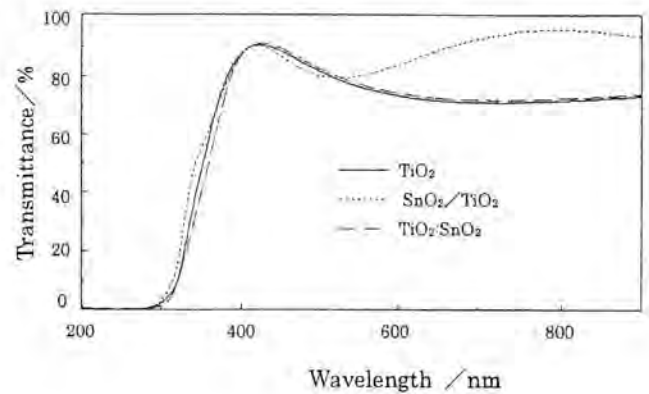


Fig.2 Transmittance spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  films coated on quartz glass.

### 3. 2 結晶性

Fig.3 に  $\text{TiO}_2$  薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜及び  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合薄膜の X線回折パターンを示す。 $\text{TiO}_2$  単独の薄膜はアナターゼ構造、積層薄膜においても  $\text{TiO}_2$  層がアナターゼ、 $\text{SnO}_2$  層がルチル構造の結晶質であることがわかる。混合薄膜においては  $\text{TiO}_2$  の結晶化がかなり抑えられていることがわかる。

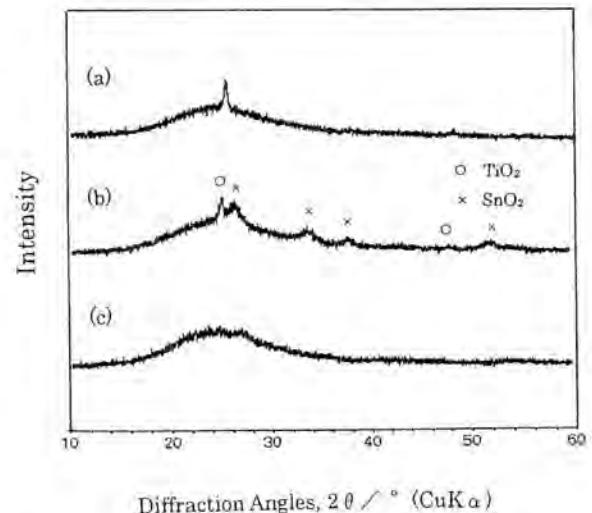


Fig.3 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$ (a),  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (b) and  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ (c) films coated on borosilicate glass.

### 3. 3 有機物光分解活性

$\text{TiO}_2$  薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜及び  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合薄膜での有機物光分解活性試験結果を Table 1 に半減期と 1 次反応速度定数で示す。代表として、サリチル酸での照射時間と濃度の関係を Fig.4 に示す。反応は 1 次反応の様子を呈した。 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜は、サリチル酸、オレンジ II どちらの有機物に対しても  $\text{TiO}_2$  単独の薄膜よりも大きな光分解活性を示した。 $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  混合薄膜は、 $\text{TiO}_2$  単独薄膜よりも活性は小さかったが、有機物を分解した。 $\text{TiO}_2$

に対する Sn の比率を大きくするにつれて活性は小さくなっていった。SnO<sub>2</sub> 単独薄膜は光分解活性をまったく示さなかった。また、積層薄膜での SnO<sub>2</sub> 膜厚の影響を調べるために SnO<sub>2</sub> を1回から3回塗りまで行って見たが、膜厚が厚くなるほど僅かではあるが活性が大きくなった。

Table 1 Photo-decomposition of organics with TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> films under UV irradiation.

Films	Half life, $t_{1/2}$ / min (Rate constant, $k$ / min <sup>-1</sup> )	
	Salicylic acid	Orange II
TiO <sub>2</sub>	111(6.2 × 10 <sup>-3</sup> )	130(5.3 × 10 <sup>-3</sup> )
SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	70(9.9 × 10 <sup>-3</sup> )	75(9.2 × 10 <sup>-3</sup> )
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub>	274(2.5 × 10 <sup>-3</sup> )	250(2.8 × 10 <sup>-3</sup> )

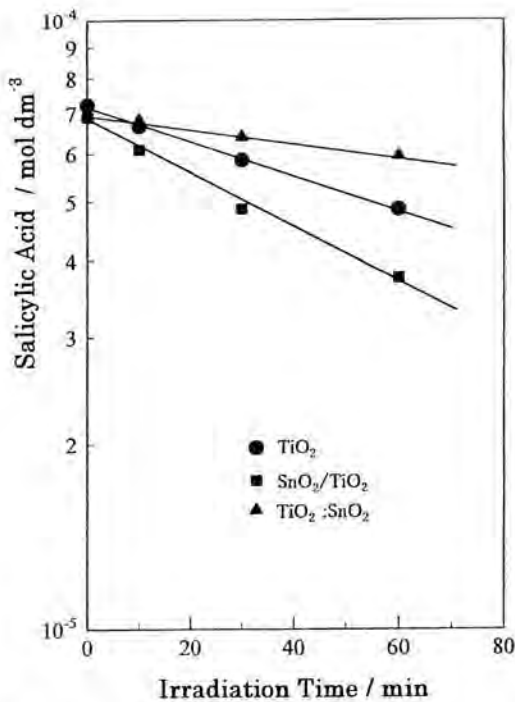


Fig.4 Plots of concentration vs. irradiation time on the photocatalytic decomposition of salicylic acid under UV irradiation.

積層薄膜で活性が大きくなった理由としては、光照射によって価電子帯の電子が伝導帯に励起して伝導電子と正孔の対が生じ、伝導電子が速やかにより低いエネルギーの SnO<sub>2</sub> の伝導帯に移動し、更に表面に達して溶存酸素と反応しスーパーオキシドアニオン (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) を生じ、そのために残った正孔と伝導電子の再結合が妨げられるためと考えられる (Fig.5)。残った正孔は、SnO<sub>2</sub> 薄膜の細孔を通過して来た水と反応しヒドロキシラジカル (·OH) を生じるか、あるいは何らかの機構で SnO<sub>2</sub> 薄膜を通して表面に達しヒドロキシラジカルを生じて、そのラジカルが O<sub>2</sub> とともに有機物を酸化分解しているのではないかと推定しているが、

詳しい機構は検討中である。また、TiO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub> 表面の性質や表面積の違いも関係していると考えられる。このような光触媒活性の向上は、以前の導電ガラス (SnO<sub>2</sub> 薄膜) の上にパターン化された TiO<sub>2</sub> 膜を積層させた研究でも見られた<sup>14)</sup>。

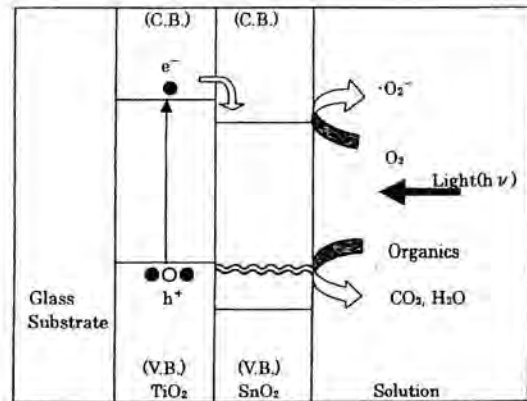


Fig.5 Energy diagram of the photocatalytic reaction for the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> film.

### 3. 4 薄膜の親水性

TiO<sub>2</sub> 単独薄膜、TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> 混合薄膜、SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層薄膜表面での水滴の接触角測定結果を Fig.6 に示す。光照射直後はどの薄膜表面も接触角が大きく低下し、超親水性と言われる状態を示した。そして、暗室に放置後は TiO<sub>2</sub> 単独薄膜では接触角が大きくなり、2日後には光を照射する前の状態に近い値まで戻ってしまった。しかし、積層薄膜と混合薄膜では親水性状態が保たれた。TiO<sub>2</sub> 表面での親水化機構は、光照射によってできた正孔が TiO<sub>2</sub> の酸素を酸化して酸素欠陥を生じ、そこに水が吸着すると考えられているが、SnO<sub>2</sub> 上での詳しい接触角の低下機構については現在検討中である。

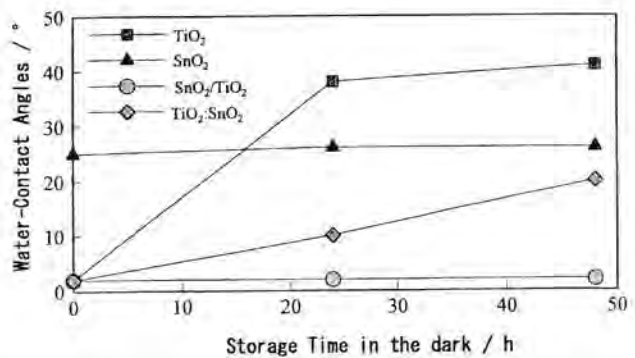


Fig.6 Water-contact angles for the TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> films.

#### 4. 総括

塗布法によりガラス基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  混合薄膜を作製した。これら 3 種の薄膜は非常に均質で透明性に優れていた。水中での有機物光分解に対しては、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  積層薄膜が  $\text{TiO}_2$  単独薄膜よりも大きな活性を示した。また、光を照射すると 3 種の薄膜表面とも超親水性の状態になり、積層薄膜と混合薄膜は暗室放置後も親水性の状態が長く続いた。

謝 辞 本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (C)、課題番号：11650704「二酸化チタン-金属酸化物積層薄膜による有機物の光分解反応」によって行われた。関係各位に記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., "Hikari Shokubai no Shikumi," Nihon Jitsugyo(2000).
- 2) Fujishima, A. and Honda, K., *Nature*, **238**, 37-38(1972).
- 3) Yasumori, A., Ishizu, K., Hayashi, S. and Okada, K., *J. Mater. Chem.*, **8**, 2521-24(1998).
- 4) Tunesi, S. and Anderson, M., *J. Phys. Chem.*, **95**, 3399-405(1991).
- 5) Negishi, N., Iyoda, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A., *Chem. Lett.*, 841-42(1995).
- 6) Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. and Ito, S., *J. Colloid Interf. Sci.*, **224**, 202-04(2000).
- 7) Saladin, F., Forss, L. and Kamber, I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533-34(1995).
- 8) Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., Fuji, Y. and Honda, M., *J. Phys. Chem.*, **101**, 2632-36(1997).
- 9) Cermenati, L., Richter, C. and Albini, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 805-06(1998).
- 10) Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T., *Nature*, **388**, 431-32(1997).
- 11) O'Regan, B. and Grätzel, M., *Nature*, **353**, 737-40(1991).
- 12) Yoneyama, H., *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **18**, 69-111(1993).
- 13) Isago, T., Morino, A., Kawai, S., Nagami, N., Satou, S., Ishitu, H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 789-92(2001).
- 14) Tada, H., Hattori, A., Tokihisa, Y., Imai, K., Tohge, N. and Ito, S., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4585-87(2000).

## ピリジルトリフェニルポルフィリン金属錯体のコバルト(II)ポルフィリンへの配位とその磁氣的性質

佐藤稔、田村孝之\*、吉田博之\*\*、石橋利哉\*\*\*、小松崎秀人、蝦名不二夫

Coordination of Metallopyridyltriphenylporphyrin to Metalloporphyrin and their Magnetic properties

Minoru SATOH, Takayuki TAMURA, Hiroyuki YOSHIDA, Toshiya ISHIBASHI,  
Hidehito KOMATSUZAKI, and Fujio EBINA

**Abstract:** Metallopyridyltriphenylporphyrin coordinates to cobalt(II) porphyrin to form a dimer. It is shown by EPR spectroscopy that the copper(II) and oxovanadium(IV) pyridyltriphenylporphyrin dimers with cobalt(II) porphyrin have different magnetic properties and the magnetic properties depend on the substitutional position of pyridyl in the pyridyltriphenylporphyrins. The difference in the magnetic properties is explained by taking into account the difference in the spin-orbit interaction.

### 1. はじめに

分子内における2つ以上の電子スピン間の相互作用に関する研究は分子磁性として注目されて、精力的に研究がなされてきている<sup>1)</sup>。中でもジアザ化合物等のπ系をもつ化合物によって架橋された分子の磁性について、系統的に研究がなされてきたが<sup>2)</sup>、これらの磁性は、主

に、一重項状態と三重項状態のエネルギー差(2J)についての議論で、三重項内の分裂であるゼロ磁場分裂(D)についてはほとんど議論されていない。本研究ではπ系をもつ化合物として注目されているポルフィリンを用いて、電子スピン間の相互作用を、ゼロ磁場分裂定数Dを基に評価し、2つの電子スピン間を結ぶπ軌道の働きや、磁気軌道の違いがスピン間相互作用に与える影響について報告する。

一方、E. B. Fleischerら<sup>3)</sup>はテトラフェニルポルフィリンのフェニル基の1つがピリジル基で置換されたピリジルトリフェニルポルフィリン(H<sub>2</sub>Py(n)PP)の亜鉛(II)錯体がピリジル基で亜鉛に次々と配位し、配位オリゴマーを形成することを報告している。また、コバルト(II)テトラフェニルポルフィリン(Co<sup>II</sup>TPP)が軸方向にピリジン等を配位させることから、コバルト(II)ポルフィリンとピリジルトリフェニルポルフィリン錯体を混合した場合、図1のような二量体を形成することが期待される。コバルト(II)イオンのd軌道には7個の電子が存在し、低スピン状態ではdz<sup>2</sup>軌道が磁気軌道となる。もし、中心金属Mに電子スピンもつものを用

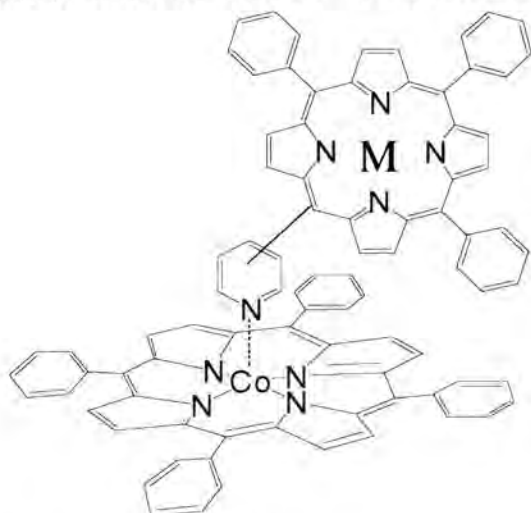


図1 Co<sup>II</sup>TPP-MPy(n)PP

n はピリジル基の置換位置 M=2H<sup>+</sup>、Cu<sup>II</sup>、V<sup>IV</sup>=O

\*平成5年度卒業生、\*\*平成6年度卒業生、\*\*\*平成17年度卒業生

いるならば、 $\text{Co}^{II}\text{TPP}-\text{MPy}(n)\text{PP}$  二量体において、スピン間相互作用が生じる。中心金属 M の違いにより、また、ピリジル基の置換位置により、Co と M 上のスピンの相互作用がどのように変化するかを検討した。

## 2. 二量体の磁気的性質に関する基礎理論<sup>4,6)</sup>

2つの電子スピン間の相互作用は一般にスピンハミルトニアンは  $\hat{H} = \beta \hat{S}_1 \cdot g \cdot H - 2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot D \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot Ad \cdot \hat{I}$  のように表わされる。ここで、 $g$  は  $g$  テンソル、 $H$  は外部磁場、 $\hat{S}_i$  ( $i=1,2$ ) は電子スピン演算子、 $\hat{I}$  は核スピン演算子である。また、 $Ad$  は超微細結合テンソルである。

第2項は、一重項と三重項状態のエネルギー差を等方的に変化させるのみで、ESR スペクトルパターンには影響しない。そのため、三重項 ESR スペクトルのシミュレーションの際には、無視することができる。また、簡単化のための超微細結合項も無視して、次の式によってスペクトルの解析を行った。

$$\hat{H} = \beta \hat{S}_1 \cdot g \cdot H + \hat{S}_1 \cdot D \cdot \hat{S}_2 \quad (1)$$

$g$  と  $D$  の共軸系を仮定して (1) 式を基にスペクトルのシミュレーションを行い、 $g$ 、 $D$  の主値を求めた。

$D$  は、電子スピン間の異方的な相互作用に関連するテンソルであり、三重項状態内のゼロ磁場分裂を引き起こす。その原因として、スピンスピン間の磁気双極子-双極子相互作用 ( $D_{\text{dip}}$ ) とスピン-軌道相互作用 ( $D_{\text{so}}$ ) の2つの寄与がある。すなわち、 $D$  はこれら2つの寄与の和として  $D = D_{\text{dip}} + D_{\text{so}}$  のように表わされる。

前者の  $D_{\text{dip}}$  の要素 ( $D_{ij}^{\text{dip}}$ ) は次式で表わされる。

$$D_{ij}^{\text{dip}} = -\frac{\beta \mu_0}{4\pi} \int \varphi_T \cdot \frac{r_{12}^2 - 3x_i x_j}{2r_{12}^5} g_i g_j \varphi_T dv_1 dv_2 \quad (2)$$

ただし、 $\varphi_T$  は軌道部分の三重項の波動関数、 $r_{12}$  は、スピン間距離、 $i, j = x, y, z$ 、 $x_i, x_j$  は2つの不對電子1、2の相対座標の  $i, j$  成分、 $g_i$  は  $i$  方向での  $g$  値、 $\beta$  はボーア磁子、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。二つの不對電子がそれぞれ中心金属イオン上に局在していると、これを point magnetic dipole で近似すると (2) 式は、

$$D_{ij}^{\text{dip}} \doteq -\frac{\beta^2 g_i g_j \mu_0}{4\pi} \frac{r^2 - 3x_i x_j}{2r^5} \quad (3)$$

となり、 $D_{\text{dip}}$  はほぼスピン間距離で決まる。

一方、 $D_{\text{so}}$  の寄与は、スピン-軌道相互作用により最低三重項状態に励起状態が混じることにより生じる。最低三重項状態  $T^0$  の全波動関数を  $\Psi_{T^0}$  とし、 $n$  番目の励起一重項状態および、三重項状態を  $S^n$ 、 $T^n$ 、その全波動関数を  $\Psi_{S^n}$ 、 $\Psi_{T^n}$  とする。摂動ハミルトニアン  $\hat{H}'$  を  $\hat{H}' = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$  として、 $\beta \hat{S} g H \gg \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$  の条件の下で、二次の摂動法を用いると、励起状態の mixing による最低三重項状態の安定化エネルギー ( $W_{T^n}$ ) は、(3) 式となる。

$$W_{T^n} = \frac{\sum_j \sum_n \left| \langle \Psi_{T^n}^0 | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | \Psi_{T^n}^n \rangle \right|^2}{\Delta E} + \frac{\sum_n \left| \langle \Psi_{T^n}^0 | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | \Psi_{S^n}^n \rangle \right|^2}{\Delta E + 2J_n} \quad (4)$$

( $i=x,y,z$ )

ここで、 $\lambda$  は、スピン軌道結合定数、 $L$ 、 $S$  はそれぞれ、軌道角運動量演算子、スピン角運動量演算子である。 $\Delta E_n$  は、励起三重項状態  $T^n$  と、最低三重項状態  $T^0$  のエネルギー差、 $2J_n$  は励起状態における一重項状態  $S^n$  と三重項状態  $T^n$  のエネルギー差  $2J_n = E_{S^n} - E_{T^n}$  ( $E_{S^n}$ 、 $E_{T^n}$  はそれぞれ一重項、三重項状態のエネルギー) である。 $D_{\text{so}}$  の要素は、 $T^0$  状態の安定化エネルギー  $-W_{T^0}$  を traceless の表現にしたものに相当する。

## 3. 実験

### $\text{H}_2\text{TPP}$ 、 $\text{H}_2\text{Py}(n)\text{PP}$ の合成

$\text{H}_2\text{TPP}$  は Adler の方法<sup>7)</sup>で合成し、 $\text{H}_2\text{Py}(n)\text{PP}$  はこの方法を以下のように一部変更して合成した<sup>8)</sup>。ピロール(2.6ml、37.2mmol)、ベンズアルデヒド(2.5ml、24.8mmol)、ピリジン- $n$ -アルデヒド(1.2ml、12.4mmol)を二つ口丸底フラスコ中で、プロピオン酸30mlを溶媒とし、1時間還流した。一昼夜暗所で自然冷却したあと、反応混合物を吸引ろ過した。沈殿物を、展開溶媒としてはクロロホルムを用い、シリカゲルカラムで分離した。

### Co<sup>II</sup>TPP、Cu<sup>II</sup>Py(n)PP、V<sup>IV</sup>=O Py(4)PP の合成<sup>8)</sup>

Co<sup>II</sup>TPP は H<sub>2</sub>TPP と過剰な酢酸コバルト(II)を二つ口丸底フラスコ中で、アルゴン雰囲気下で、N,N'-ジメチルホルムアミドを溶媒とし、暗所で1時間還流した後、エバポレーターで溶媒を除いた。その後、塩化メチレンにより抽出を行い、有機層を硫酸ナトリウムで脱水し、シリカゲルカラムで精製した。なお、展開溶媒としてはクロロホルムを用いた。

また、Cu<sup>II</sup>Py(n)PP、V<sup>IV</sup>=O Py(4)PP についても同様の操作で合成した。

### ESRスペクトルの測定

ESRの測定は、日本電子製 JES-RE1X スペクトロメーターを用いて、磁場変調波数 100kHz、マイクロ波出力 5.0mW で行った。また、磁場強度は、エコー電子製 ETM-2000NMR 磁場計を用いて測定した。

測定に使用した ESR セルを図 2 に示した。A 部で試料を調製し、F 部を真空ラインにつなぎ、凍結脱気した後、B 部に試料を移して 77K の凍結溶液状態で測定した。なお、溶媒はトルエンを用い、Co<sup>II</sup>TPP と MPy(n)PP の濃度比が約 1:2 となるように溶液を調製した。

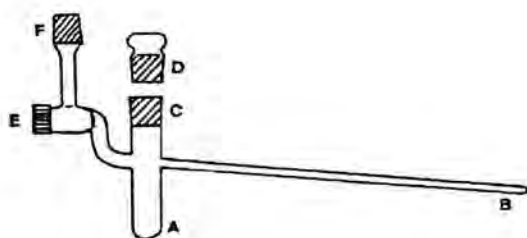


図 2 ESR 測定用セル

A: 試料調整室; B: ESR 試料管; C: 共通スリ;  
D: 共通栓; E: テフロンコック; F: 真空ライン  
結合部

### 4. 結果と考察

#### Co<sup>II</sup>TPP-H<sub>2</sub>Py(4)PP 系

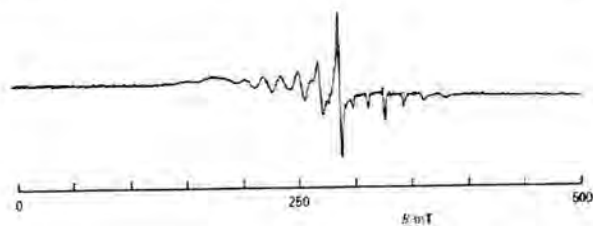


図 3 Co<sup>II</sup>TPP の ESR スペクトル

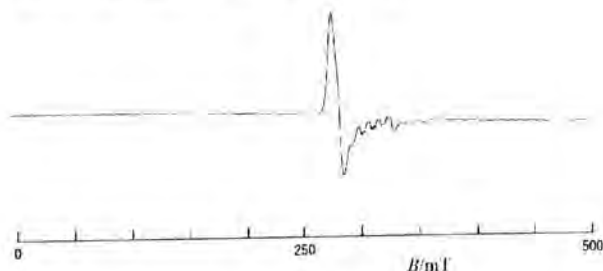


図 4 Co<sup>II</sup>TPP-H<sub>2</sub>Py(4)PP の ESR スペクトル

図 3 にトルエン溶媒の Co<sup>II</sup>TPP の ESR スペクトルを示した。これはコバルト(II)ポルフィリンがトルエンと 1:1 および 1:2 のπ-錯体を作ったときの典型的なスペクトルパターンである。この系に、H<sub>2</sub>Py(4)PP を添加すると図 4 のパターンに変化した。これは g<sub>||</sub>=2.02 および g=2.32 に信号をもつ dz<sup>2</sup> が磁気軌道であるパターンであり、//成分に 1 個のコバルトイオンによる 8 本に分裂した、A<sub>||</sub>=86.5mT の分裂幅をもつ微細構造が観測され、さらに、1 個の N による 3 本に分裂した、A<sub>||</sub>=16.5mT の分裂幅をもつ超々微細構造も観測された。このスペクトルパターンは Co<sup>II</sup>TPP にピリジンが 1 個軸配位した錯体のものと非常に類似していることから Co<sup>II</sup>TPP に H<sub>2</sub>Py(4)PP のピリジルの N によって配位した Co<sup>II</sup>TPP-H<sub>2</sub>Py(4)PP 二量体が生成していることがわかった。

#### Co<sup>II</sup>TPP-Cu<sup>II</sup>Py(4)PP 系

図 5 に Cu<sup>II</sup>Py(4)PP の ESR スペクトルを示した。これは典型的な銅(II)イオンによるスペクトルパターンである。図 6 に Co<sup>II</sup>TPP に Cu<sup>II</sup>Py(4)PP を添加した系の ESR スペクトルおよびそのシミュレーションスペクトルを示した。これには Co<sup>II</sup>TPP (図 3) および Cu<sup>II</sup>Py(4)PP (図 5) のいずれにもない信号が 247mT、277mT、288mT、366mT に観測された。これは図 1 に



示した二量体に基づく信号と考えられ、2個の電子スピ  
ンが相互作用により  $S=1$  となった三重項状態によるも  
のと思われる。パラメータとして  $D_{xx}=-0.85\text{GHz}$ 、  
 $D_{yy}=-0.35\text{GHz}$ 、 $D_{zz}=1.20\text{GHz}$ 、 $g_x=2.05$ 、 $g_y=2.15$ 、  
 $g_z=2.15$  によりシミュレーションを行った。 $\Delta Ms=2$   
の領域の信号以外は非常に良く合っている。 $\Delta Ms=2$   
の信号が観測されなかったことは、 $D$ 値が小さいとき  
には観測され難いことを考えると特に矛盾することでは  
ない。

$\text{Cu}^{\text{II}}$ TPPのX線構造解析<sup>9)</sup>から求めた結合距離および  
結合角からコバルト-銅間距離(スピン間距離)を約  
8.5Åと見積もり、(3)式から  $D_{\text{dip}}=0.054\text{GHz}$  を見積も  
った。この値は実測の  $D$ 値に比べると小さく、 $D_{\text{so}}$ の  
寄与が大きいことがわかった。 $D_{\text{so}}$ は「二量体の磁氣的性  
質に関する基礎理論」で述べたように、スピン-軌道相  
互作用により最低三重項状態に励起状態が混じること

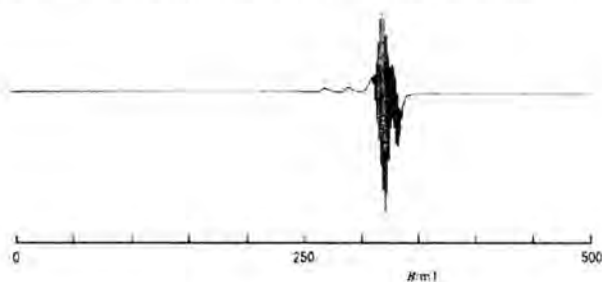


図5  $\text{Cu}^{\text{II}}$ Py(4)PPのESRスペクトル

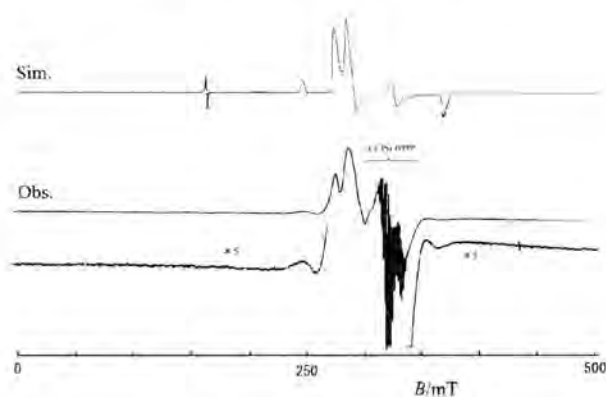


図6  $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{Cu}^{\text{II}}$ Py(4)PP系のESRスペクトル  
(Obs.)とそのシミュレーション(Sim.);溶媒:トル  
エン;温度:77K; $D_{xx}=-0.85\text{GHz}$ 、 $D_{yy}=-0.35\text{GHz}$ 、  
 $D_{zz}=1.20\text{GHz}$ 、 $g_x=2.05$ 、 $g_y=2.15$ 、 $g_z=2.15$ 。

により生じる。すなわち、基底状態として、コバルトイ  
オンが $(dxz)^2(dyz)^2(dxy)^2(dz^2)^1$ 、銅イオンが $(dxz)^2$   
 $(dyz)^2(dxy)^2(dz^2)^2(dx^2-y^2)^1$ であり、これにコバルトイ  
オンが $(dxz)^2(dyz)^2(dxy)^1(dz^2)^2$ の励起状態や銅イオン  
が $(dxz)^2(dyz)^2(dxy)^1(dz^2)^2(dx^2-y^2)^2$ などの励起状態が  
スピン-軌道相互作用により混じることによって  $D$ に寄与す  
る<sup>4,6)</sup>。この  $D_{\text{so}}$ の寄与は電子スピンの  $\pi$ 系を通して相  
互作用するときが大きくなることが知られていること  
から<sup>10)</sup>、 $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{Cu}^{\text{II}}$ Py(4)PP二量体でも  $\pi$ 系が  $D$ 値に  
大きく寄与したものと考えられる。

### $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ Py(4)PP系

図7に  $\text{Co}^{\text{II}}$ TPPに  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ Py(4)PPを添加した系の  
ESRスペクトルを示した。270mTに新たな信号が得ら  
れたものの、 $D$ 値が非常に小さく分裂を示していなかつ  
た。また、このスペクトルは  $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{H}_2$ Py(4)PP二量  
体のパターン(図4)と非常に類似しており、コバルト上  
の電子スピンとバナジル上の電子スピンのほとんど相  
互作用していないことを示している。 $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{Cu}^{\text{II}}$   
Py(4)PP二量体と比較するとスピン間距離に違いがあ  
ることから、このスペクトルパターンの違いは電子スピ  
ンが存在している軌道の違いによるものである。すなわ  
ち、 $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{Cu}^{\text{II}}$ Py(4)PP二量体では、電子スピン  
は銅上の  $dx^2-y^2$ 軌道にあり、結合方向に電子が広がっ  
ている(図8左)。一方、 $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ Py(4)PP二  
量体では  $dxy$ 軌道にあり、結合方向には電子の広がり  
をもたない(図8右)。このことが、 $D$ 値に大きな違い  
をもたらしたと考えられる。



図7  $\text{Co}^{\text{II}}$ TPP- $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ Py(4)PP系のESRスペクトル

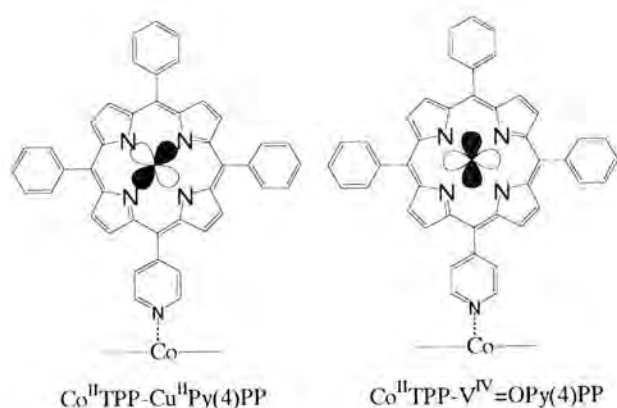


図8  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Py}(4)\text{PP}$  および  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{OPy}(4)\text{PP}$  の磁気軌道

### n=2、3系

図9に  $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$  に  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Py}(3)\text{PP}$  を添加した系の ESR スペクトルを示した。300mT に二量体による ESR 信号が観測されたが、ゼロ磁場分裂は観測されなかった。これは、 $n=3$ 系では配位したときの立体構造において、ピリジル基とポルフィリン環がほぼ直角と予想されるので、 $\pi$ 共役系を通ったスピン間相互作用が妨げられたためだと思われる。

また、 $n=2$ 系では二量体による ESR 信号は観測されなかった。これは立体障害により錯形成されにくいためと思われる。



図9  $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}-\text{Cu}^{\text{II}}\text{Py}(3)\text{PP}$  系の ESR スペクトル

### 5. あとがき

最近、新奇な機能性をもつ化合物の開発を多核錯体に求める動きがあり、その中で、金属ポルフィリンの二量体、三量体、多量体に関する研究は生体系におけるポルフィリンの重要な役割から特に注目されている。そのため、ポルフィリンの電子状態の変化を調べることは非常

に興味深く、生体系を模倣した工業への応用の有効な手段にもなりえる。本研究では難しい有機合成でポルフィリン二量体を合成することなく、溶液内で生成する二量体反応に着目し、中心金属イオン上にある電子スピン間の相互作用を調べることに成功した。その結果、電子スピが存在する磁気軌道の違いにより、磁性が変化すること、ポルフィリンのように大きな $\pi$ 系をもつ化合物に対して  $D_{\text{so}}$  の寄与が大きいことがわかった。今後、1) 種々の中心金属イオン、2) 種々の置換基をもつポルフィリンを利用してさらに発展させていきたい。

### 6. 参考文献

- (1) 伊藤公一編、「分子磁性 新しい磁性体と反応制御」、学会出版センター (1996)。
- (2) M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, and D. S. Bieksza, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 898 (1974).
- (3) E. B. Fleischer, and A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, 30, 3763 (1991).
- (4) C. P. Keijzers, "Electron Spin Resonance 10B", ed. by M. C. R. Symons, The Chemical Society, London, 1(1987).
- (5) "Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", ed. by R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, and D. Reidel, Dordrecht(1985).
- (6) A. Bencini, D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1990).
- (7) A. D. Adler, *J. Org. Chem.*, 32, 476 (1967).
- (8) A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2443 (1970).
- (9) E. B. Fleischer, C. K. Miller, and L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2342 (1964).
- (10) 佐藤稔、博士論文、東北大学、(1990)。

## Effect of Dye Bordeaux S on the Growth Rate of Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystals

Luis A. GUZMAN and Yukari NAKATA

**Abstract:** Growth rates of the {100} and {101} faces of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals were measured in the presence of low amounts of an azo-dye Bordeaux S (up to 500 ppm) at two supercooling conditions,  $\Delta T=2^\circ\text{C}$  and  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ . There were found that the {100} face of KDP crystals are induced to grow favorably at higher rate than in a pure solution. This effect was specially observed at lower dye concentrations. In the case of the {101} face of KDP crystals, the growth was significantly reduced by the dye. The dye effect becomes stronger as the concentration was increased and relatively weaker as the supercooling was increased. The hourglass pattern in KDP crystals appeared under low dye concentrations.

### 1. Introduction

Habit control of crystals by impurities or additives is an important matter in the field of industrial crystallization. However, the impurity action during of crystal growth is not understood clearly because of its complex nature.

Trivalent metallic ions, Cr (III), Fe (III) and Al (III) are known to retard and suppress crystal growth of a potassium dihydrogen phosphate [1]. This growth retardation is observed mainly on the 100 prismatic faces. On the other hand, dyes are known to stain growth sectors of crystals and some of them are proposed for optical applications. An extensive review on dyeing crystal was reported [2], but few systematic studies on crystal habit were found. Recently, sunset yellow was reported to stain completely the KDP crystal at high dye concentrations and also to retard the growth rate of the prismatic section [3, 4].

In this investigation, we report the growth of KDP crystals in the presence of an azo-organic dye Bordeaux S: ① growth kinetic at different dye concentrations (crystal habit modification) and ② the appearance of the so-called hourglass pattern, [5] in a crystal caused by an oriented incorporation of organic dye. These results are believed to be worthy of reporting, but a theoretical explanation is not given here.

### 2. Experimental Procedure

#### 2.1 Materials

The potassium dihydrogen phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and Bordeaux S ( $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$ ) (amaranth) were of extra pure reagent grade (Kanto Chemical Co. Inc., Japan). These materials were used without any further purification. The possible impurities in the potassium dihydrogen phosphate and in the dye Bordeaux S were not specified. The water used was distilled and deionized water.

#### 2.2 Apparatus

A batch crystallizer was used to grow single crystals. A beaker 500 ml was used as a crystallizer. A water bath with a thermostat was used to control the solution temperature.

#### 2.3. Procedure

Seed crystals were prepared by spontaneous nucleation. A potassium dihydrogen phosphate saturated solution at  $40^\circ\text{C}$  was kept overnight in a glass dish. The crystals nucleated in the bottom were selected (approx.  $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$  in size). The selected crystals were tied with a fish line and dipped into a stagnant pure KDP Saturated solution ( $40^\circ\text{C}$ ). The same procedure was done in the Bordeaux S-doped KDP solution. Crystals were grown at a

given supercooling,  $\Delta T=2^\circ\text{C}$  and  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ , respectively. The growth period was from 1 to 3 days. After growth, the crystals were measured with a micrometer and photographic data were taken and stored in a computer. Powder X-Ray diffraction (Rad. 3TR, Rigaku Corporation) was used to check the crystal state of the two parts, pyramidal and prismatic section. And SEM (JSM, 5400 LV, JEOL) photographs were taken to confirm the crystal habit change. Dye Bordeaux S ( $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$ ) was used up to 500 ppm.

### 3. Results

Fig. 1 shows the growth rate of {100} face of KDP crystals in presence of different dye concentrations at  $\Delta T=2^\circ\text{C}$ . In pure system the crystal grow linearly with time. In the presence of dye concentration of 100 ppm, 150 ppm and 250 ppm the crystal growth length increases favorably compared to that of the pure system. The growth length was less at 250 ppm compared to those under 100 ppm and 150 ppm of dye concentration. By increasing the dye concentration (500 ppm), the growth length decreased compared to that of the pure system. The large growth of the {100} face promoted by the dye induced to clear crystal habit modification. (See, photographs in Fig.5).

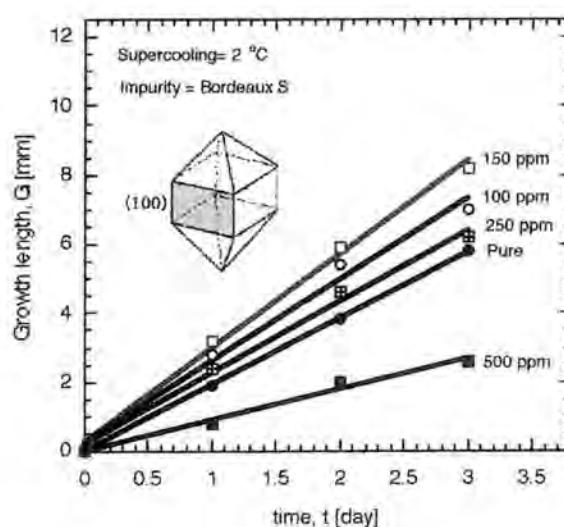


Fig 1. Growth of {100} face of KDP crystals in the presence of Bordeaux S  $\Delta T=2^\circ\text{C}$ .

Fig. 2 shows the growth length of the (101) face of KDP crystals in the presence of different dye concentrations at  $\Delta T=2^\circ\text{C}$  of supercooling. In the pure system, the crystal also grew linearly. But in the presence of dye, the growth length decreased gradually as the concentration increases in the solution. The growth of the crystal face was finally suppressed at 500 ppm.

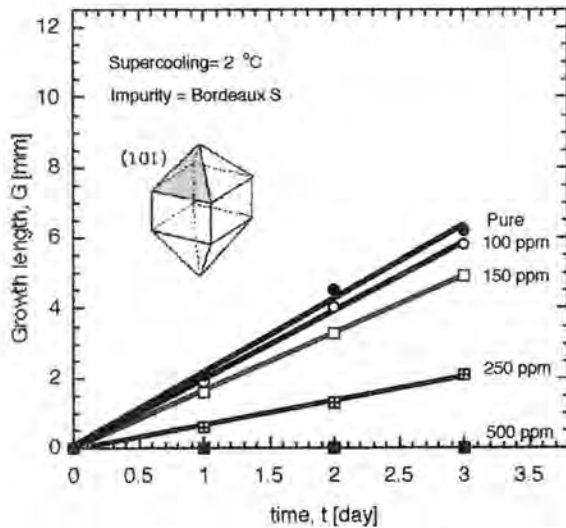


Fig 2. Growth of (101) face of KDP crystals in the presence of Bordeaux S at  $\Delta T=2^\circ\text{C}$ .

Fig. 3 shows the growth length of (100) face of KDP crystals at relatively high supercooling of  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ . The crystal growth behavior was similar as that shown in Fig.1. In pure system, the crystal grew linearly with time. In the presence of dye concentrations 100 ppm and 150 ppm, the growth length increased gradually compared to that of the pure system.

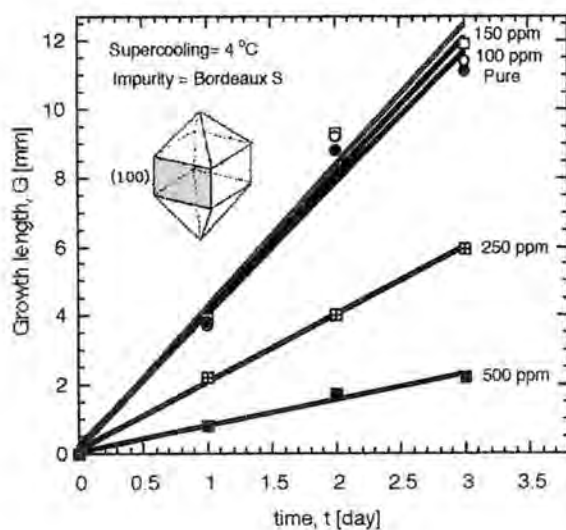


Fig 3. Growth of (100) face of KDP crystals in the presence of bordeaux S at  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ .

If the dye concentration increases the crystal growth length was reduced. At supercooling of  $\Delta T=4^\circ\text{C}$  the growth rate was higher than that of  $\Delta T=2^\circ\text{C}$ . And also can be noted that the dye effect was relatively weak.

In Fig. 4 is shown the growth length of (101) face of KDP crystals at supercooling,  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ . The growth length was relatively higher than that shown in Fig. 2. The growth in the presence of dye decreased as the concentration increased. And finally, the crystal was suppressed at 500 ppm. The dye effect was observed to be similar as shown in the Fig. 2.

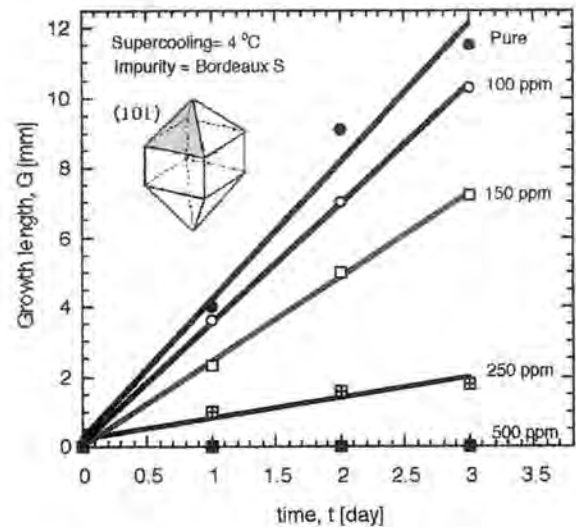
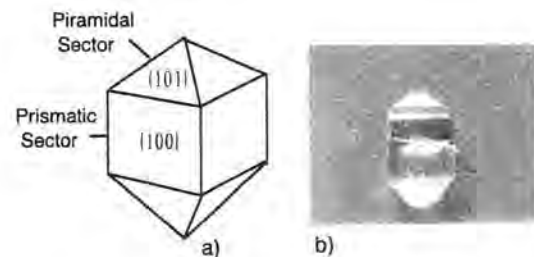


Fig 4. Growth of (101) face of KDP crystals in the presence of Bordeaux S at  $\Delta T=4^\circ\text{C}$ .

During the growth in the presence of different dye concentrations an interesting phenomena was observed. First, the typical habit of KDP crystal grown from pure solution is shown for comparison, It is a tetragonal prism in combination with a tetragonal bi-pyramid. (See, Fig 5 a) schematically and Fig 5 b) photographically). Then, in presence of a dye-doped (100 ppm) solution a crystal with the so-called hourglass pattern was obtained. It is shown in Fig.5c) schematically and Fig.5d) a photograph. From this result we can assume that azo-dyes carrying sulfonate groups can sometimes be adsorbed in particular growth sectors, in this case, in {101} growth sector of KDP presumably by substitution for anions of the KDP crystal.



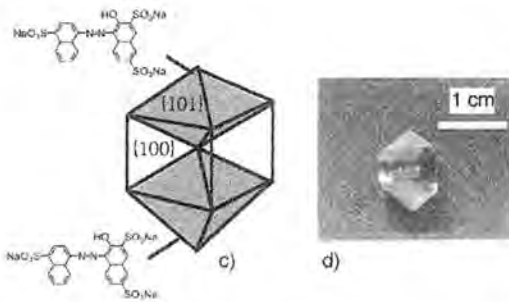


Fig. 5a) Schematic representation of a Pure KDP crystal  
 b) Photograph of KDP crystal  
 c) Schematic representation of Hourglass pattern.  
 d) Photograph of KDP crystal displaying Hourglass pattern

Fig. 6 shows the habit modification of KDP crystals in the presence of dye. The habit of pure KDP crystal is shown again for comparison, Fig. 6 a) schematically and Fig. 6 b) a photograph of the crystal. In the dye-doped (150 ppm) solution, a crystal with prismatic section close to disappear was obtained, see Fig. 6 c) schematically and Fig. 6 d) photograph of the crystal. In increased dye-doped (250 ppm) solution, a bi-pyramidal crystal without the prismatic section was obtained (see, Fig. 6 e) and Fig. 6 f).

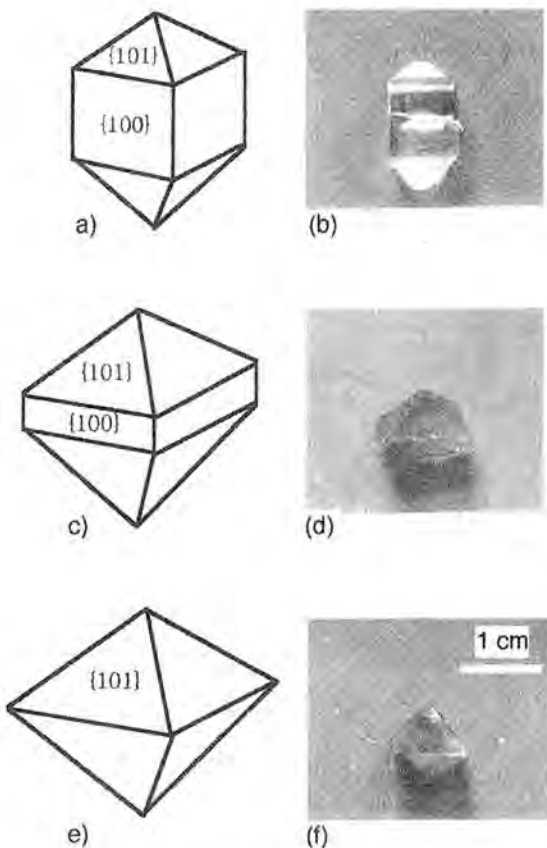


Fig. 6 Habit modification of KDP crystals.  
 In pure solution, a) schematically and b) a photograph  
 In 150 ppm, c) schematically and d) a photograph  
 In 250 ppm, e) schematically and f) a photograph

This shape has not been reported so far for organic dyes as additives. On increasing dye concentration further, the crystal exhibited the modified shape but in many cases the crystal was not stained. It remained quite transparent.

The habit modification of KDP crystals was verified with an additional experiment. Briefly, samples were taken from the pure and dye-doped solutions (100 and 250 ppm). These samples were nucleated on a glass substrate. The micro-crystals obtained on the glass substrate were observed using a SEM, (see Fig. 7).

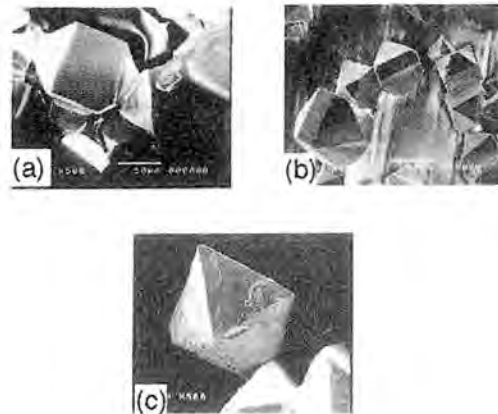


Fig. 7 SEM photographs of habit transformation of KDP crystals.  
 a) Crystals from pure solution.  
 b) Crystals from dye-doped 100ppm solution.  
 c) Crystals from dye-doped 250ppm solution.

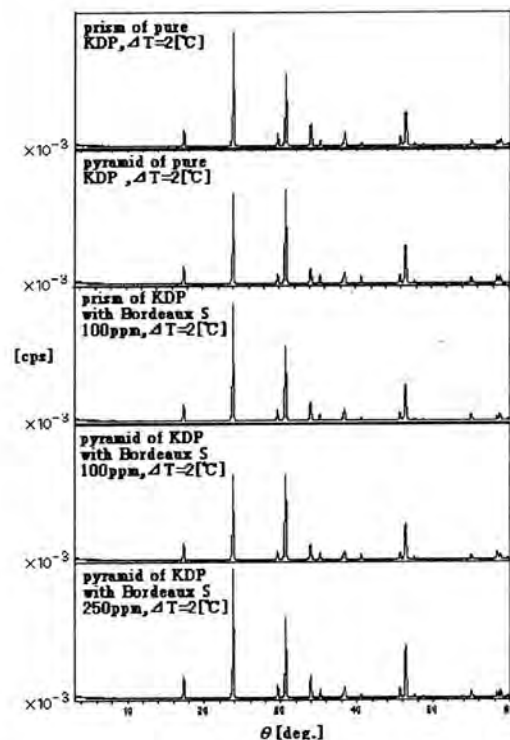


Fig. 8 XRD for pyramidal and prismatic parts.

Dye incorporation was different for the two parts in the pyramid and prismatic sectors as can be deduced from the hourglass pattern. The crystal state was identical, as can be deduced from XRD charts shown in **Fig. 8**. No difference in peak positions among the chart can be seen. This is an interesting (or peculiar-looking) result for the XRD-identical crystal. The chemical state of incorporated dye is suggested to be different depending on the position in crystal or some different structural change is considered to be induced.

#### References

- [1] Mullin, J. W.; *J. Appl. Chem.*, 20, 153, 1970
- [2] Kahr, B; *Chem Rev.*, 101, 893, 2001
- [3] Hirota, S. et al; *J. Crystal Growth*; 235, 541, 2002
- [4] Maeda, K. et. al; *Cryst. Res. Technol.* 39, No. 11,1006, 2004
- [5] Buckley, H. E; *Crystal Growth*, p. 415, John Wiley and Sons, New York, U.S.A. (1950)

## 文部科学省科学研究費補助金(平成17年度)

研究種目	学科(目)名	職名	氏名	研究課題	備考
【継続】 基盤研究(C)一般	機械システム工学科	教授	鯉 淵 弘 資	分子の内部自由度と溶液の存在を考慮したモデルによる脂質分子膜の形状変動相転移	
【継続】 基盤研究(C)一般	物質工学科	教授	谷 口 昭 三	ビルディングブロックを用いた $\beta$ ・ $\beta$ -縮合ポルフィリンオリゴマーの構築	
【継続】 基盤研究(C)一般	機械システム工学科	助教授	柴 田 裕 一	マイクロチャンネル内の微小流量制御方法と制御装置の開発	
【新規】 基盤研究(C)一般	人文科学科	助教授	瀬 尾 邦 雄	東北における徂徠学の展開—庄内藩にみる出版政策と徂徠学の思想的位置について	
【継続】 萌芽研究	人文科学科	講師	箱 山 健 一	バイエルンの産業革命—先進農業地域の工業化・ポスト工業化・高度福祉社会への展開	
【継続】 若手研究(B)	人文科学科	講師	奥 山 慶 洋	Webを利用した語彙サイズ測定テストの開発	
【継続】 若手研究(B)	物質工学科	講師	宮 下 美 晴	多糖誘導体/ポリラクチド系生分解性ポリマーブレンドの作製と特性評価	
【新規】 若手研究(B)	電子情報工学科	講師	弘 畑 和 秀	グラフにおける長い閉路の存在性について	
【新規】 若手研究(B)	機械システム工学科	講師	加 藤 文 武	レーザ光走査を用いた、上水設備における濁度の広視野モニタリング技術の開発	

## 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月)

人文科学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号 (年、月)	備考
瀬尾邦雄	東北における祖徠学の継承と変化について	平成15年・16年度研究成果報告書・基盤研究(C)(2)科学研究費補助金	
高橋正人	日本語の擬態語をどう英語に翻訳するか—和英辞典における擬態語記述100年の軌跡—	『日英語の比較—発想・背景・文化—』、三修社 平成17年4月15日	
神山和好	意味は直覚されるか 水槽の中の脳型懐疑論を論駁する	科学基礎論学会、秋の研究集会、2004.11.27 『科学基礎論研究』第102号、2004年、pp.31-38	学会発表
飯島博之	Sources of Comprehension Failure in EFL Reading	上越英語教育学会誌 上越英語研究 pp.3-12 (2004.12)	
飯島博之	EFL読解における読解障害要因とその学年差に関する研究	平成15～16年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2)研究成果報告書)	
高島英幸 <sup>1)</sup> 村上美保子 <sup>2)</sup> 今井典子 <sup>3)</sup> 杉浦理恵 東野裕子 <sup>4)</sup> 田鍋教子 <sup>5)</sup>	韓国(大邱市)における小学校教員のための英語研修より—日本の小学校「英語活動」実施のための研修に求められるもの	『英語教育』大修館書店 pp. 48-51 (2004. 11)	<sup>1)</sup> 東京外国語大学 <sup>2)</sup> 星城大学 <sup>3)</sup> 土佐市立高岡中学校 <sup>4)</sup> 西宮市立小松小学校 <sup>5)</sup> 大阪市立豊崎小学校
杉浦理恵	小学校における英語の「話すこと」に関する一考察	『言語表現研究』兵庫教育大学言語表現学会 第21号 pp. 23-37 (2005. 3)	
高島英幸 <sup>1)</sup> 今井典子 <sup>2)</sup> 杉浦理恵 田中和彦 <sup>3)</sup> 田鍋教子 <sup>4)</sup> 東野裕子 <sup>5)</sup> 村上美保子 <sup>6)</sup>	文法項目別英語のタスク活動とタスク—34の実践と評価—	大修館書店 (2005. 6)	<sup>1)</sup> 東京外国語大学 <sup>2)</sup> 土佐市立高岡中学校 <sup>3)</sup> 兵庫県立三木北高等学校 <sup>4)</sup> 大阪市立豊崎小学校 <sup>5)</sup> 西宮市立小松小学校 <sup>6)</sup> 星城大学
杉浦理恵 東野裕子 <sup>1)</sup> 高島英幸 <sup>2)</sup>	小学校英語教育で育成すべき「話す力」の基盤—タスクを志向した活動を中心とした授業と評価—	日本児童英語教育学会第26回全国大会資料集 pp. 33-36 (2005. 6)	口頭発表 <sup>1)</sup> 西宮市立小松小学校 <sup>2)</sup> 東京外国語大学
杉浦理恵	タスク活動からタスクへの発展的言語活動の実施と文法指導	第31回全国英語教育学会札幌研究大会予稿集 pp. 460-461 (2005. 8)	口頭発表
奥山慶洋	ビジネス向けソフトを利用した教材作成 マイクロソフト・パワーポイントを例に	外国語教育研究 第7号 pp.85-92 (2004.10)	
奥山慶洋	茨城高専英語教育新カリキュラムの現状と課題	全国高等専門学校英語教育学会 研究論集 第24号 pp.19-26 (2005.2)	
奥山慶洋	Webを利用した語彙サイズテストの開発	2005 PC Conference 論文集 pp.65-66 (2005.8)	



## 教員事績（平成16年10月～平成17年9月）

自然科学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号（年、月）	備考
松久 隆	Communication Leading to Nash Equilibrium Without Acyclic Condition	Proceedings of the Third International Conference on Nonlinear Analysis and Convex Analysis, Yokohama Publ., pp.265-275 (2004年11月)	国際会議報告論文(査読付)
松久 隆 石川竜一郎 <sup>1)</sup> 星野良明 <sup>2)</sup>	Core Equivalence in Economy Under Generalized Information	Proceedings of the Third International Conference on Nonlinear Analysis and Convex Analysis, Yokohama Publ., pp.277-287 (2004年11月)	国際会議報告論文(査読付) 1) 学振PD, University of Berkley 2) 香川大学経済学部
堀江謙 <sup>1)</sup> 松久 隆	Communication in Awareness Reaching Consensus Without Acyclic Condition II	Computational and Information Science, First International Symposium, CIS 2004, Shanghai, China. Lecture Notes in Computer Science 3314, Springer, pp.745-751 (2004年12月)	国際会議報告論文(査読付) 1)本校専攻科DE専攻1年
松久 隆	p-Belief Communication Leading to a Nash Equilibrium	Computational and Information Science, First International Symposium, CIS 2004, Shanghai, China. Lecture Notes in Computer Science 3314, Springer, pp.1114-1120 (2004年12月)	国際会議報告論文(査読付)
堀江謙 <sup>1)</sup> 松久 隆	Welfare for Economy Under Awareness	Computational Science - ICCS 2005, 5th International Conference, Atlanta, GA, USA. Lecture Notes on Computer Science 3516, Springer, pp. 570-577 (2005年5月)	国際会議報告論文(査読付) 1)本校専攻科DE専攻2年
松久 隆	Welfare for Economy Under Awareness	数理解析研究所講究録No.1437・京都大学数理解析研究所 pp.66-71 (2005年6月)	国内会議報告論文
松久 隆 Paul Strokan <sup>1)</sup>	Bayesian Belief Communication Leading to Nash Equilibrium	Optimal Stopping and Stochastic Control, OSSC 2005, Karelian Research Center, RAS, Petrozavodsk, Russia, August 22-26, 2005. Extended Abstract, Russian Academy of Sciences, pp.46-48 (2005年8月)	国際会議発表要旨(査読付) 1)Department of Applied Mathematics and Control Process, St.Petersburg State University
松久 隆 Paul Strokan <sup>1)</sup>	Communication in Bayesian Belief Leading to a Nash Equilibrium	Operations Research 2005, Annual International Scientific Conference OR 2005, Bremenn, Germany, September 7-5, 2005. Abstract, p.136 (2005年9月)	国際会議発表要旨(査読付) 1)Department of Applied Mathematics and Control Process, St.Petersburg State University
松久 隆	Welfare Economy on Belief in Data Mining	IEEE CS Proceedings, 5th International Conference on Intelligent Systems Design and Applications, ISDA 2005, Wroclaw, Poland, IEEE Computer Society, pp.209-214 (2005年9月)	国際会議報告論文(査読付)
松久 隆	Core Equivalence for Economy on Belief	Proceedings of the 23th International Conference Mathematical Methods in Economics, MME 2005, Hradec Králové, Czech, Gaudeamus, University of Hradec Králové, pp.250-255 (2005年9月)	国際会議報告論文(査読付)

## 自然科学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
大内真二 <sup>1)</sup> 飛田美帆 <sup>1)</sup> 山口憲司 <sup>2)</sup> 山本博之 <sup>2)</sup> 中岡鑑一郎 原嘉昭	真空蒸着法による $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> 薄膜の作製 と特性評価	第52回応用物理学関連連合講演会講演予稿 集 p.1544 (2005年3月)	国内会議発表要旨 1) 本校専攻科DE専攻1 年 2) 日本原子力研究所
松沢孝男 大坪友信 一家智史 <sup>1)</sup> 田口のり子 <sup>1)</sup> 武田理恵 <sup>1)</sup> 高力由香子 <sup>1)</sup> 高崎良一 <sup>1)</sup> 鈴木啓文 <sup>1)</sup>	Ionizing Radiation and Non-Ionizing Radiation in Educational Environment	JAERI-Conf 2005-001, ISRE04, Proceedings of the Third International Symposium on Radiation Education, Nagasaki Brik Hall, Nagasaki, Japan, August 23-26, 2004, pp.545-558 (2005年5月)	国際会議報告論文(査読 付) 1) 本校ラジオ部員
原嘉昭 飛田美帆 <sup>1)</sup> 大内真二 <sup>1)</sup> 中岡鑑一郎	化学気相輸送法による $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> バルク 結晶成長の直視観察	第66回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 p.1203 (2005年9月)	国内会議発表要旨 1) 本校専攻科DE専攻2 年
渡邊 敏明 <sup>1)</sup> 前田 邦彦 <sup>2)</sup> 渡邊 義孝 <sup>3)</sup> 榎原 周平 <sup>3)</sup> 中野 長久 <sup>4)</sup>	雄ラットの発育に伴うビタミンB12欠乏 状態の精子形成に及ぼす影響	微量栄養素研究20巻, pp.55-59 (2003年12月)	前年度未掲載分 国内会議報告論文(査読 付) 1, 3) 姫路工業大学環境 人間学部生活環境学講 座 2) 山形大学医学部病理 学教室 4) 大阪府立大学大学院 農学生命科学研究科
渡邊 義孝 島田 明夫 谷口 昭三	はじめての作業環境測定とその評価～ 茨城高専の実験研究室における取り 組み～	平成17年度高専教育講演論文集 pp.81-84 (2005年8月)	国内会議報告論文(査読 付)

## 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月)

機械システム工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号 (年、月)	備考
根本栄治 根本剛至 <sup>1)</sup>	多点温度測定法による岩石状蓄熱物質の熱三定数測定	第25回日本熱物性シンポジウム講演論文集, P.110-112(2004.10)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科卒業
根本栄治 益子公教 <sup>1)</sup>	細線加熱法を用いた液晶レシチンの相転移温度近傍における熱三定数測定	高専教育、第28号、pp.191-196(2005.3)	<sup>1)</sup> (株)日立インダストリーズ
E.Nemoto A.Yokosuka <sup>1)</sup> H.Harigae <sup>2)</sup> H.Aizawa <sup>3)</sup> S.Kurosawa <sup>4)</sup>	Influence Factors to Frequency Change of Piezoelectric Quartz Crystal of Cylindrical Flow Cells Using Numerical Solutions of Unsteady Navier-Stokes Equations	Biosensors and Biomaterials Workshop 2005, Tsukuba, Japan, P-1-5(2005.3)	<sup>1)</sup> (株)日産テクノ <sup>2)</sup> 筑波大学大学院2年 <sup>3)</sup> 産業技術総合研究所 環境管理研究部門
E.Nemoto Y.Yokoyama <sup>1)</sup> K.Nakamura <sup>2)</sup>	Simltaneous Measuring Method and Measured Results of Principal Thermal Conductivities, Thermal Diffusivities and Principal-axis Angle of High-Tc Superconductor Y1Ba2Cu3O7-y and YxZr1-xBa2Cu3Oy Compound System	The 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics, Matsushima, Miyagi, Japan, pp.6-b-10(2005.4)	<sup>1)</sup> 筑波大学3年 <sup>2)</sup> 三桜工業(株)
山本貴則 <sup>1)</sup> 谷山久法 <sup>1)</sup> 江田 弘 <sup>1)</sup> 尾島裕隆 <sup>1)</sup> 清水 淳 <sup>1)</sup> 周 立波 <sup>1)</sup> 垣野義昭 <sup>1)</sup>	Fe <sub>3</sub> C結晶のマイクロ・ナノ構造の基礎的研究 - 巨大成長セメントタイト構造粒子を含むFe <sub>3</sub> C結晶の引っかき変形破壊 -	精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(2005.3) 123-124	<sup>1)</sup> 茨城大学工学部
H.Koibuchi T.Kuwahata <sup>1)</sup>	First-order phase transition in the tethered surface model on a sphere	Physical Review E72 (2005) 026124(1-6)	<sup>1)</sup> H16年度機械工学科卒業生
H. Koibuchi	Grand Canonical simulations of string tension in elastic surface model	European Physical Journal B, Vol.45 (2005) pp. 377-383	
M.Igawa <sup>1)</sup> H.Koibuchi M.Yamada <sup>2)</sup>	Monte Carlo simulations of a tethered membrane model on a disk with intrinsic curvature	Physics Letters A, Vol.338 (2005) pp.433-438	<sup>1)</sup> H16年茨城大大学院生 <sup>2)</sup> 茨城大
H.Koibuchi N.Kusano <sup>1)</sup> A.Nidaira <sup>2)</sup> Z.Sasaki <sup>3)</sup> K.Suzuki <sup>4)</sup>	Phase transition of surface models with intrinsic curvature	European Physical Journal B, Vol.42 (2004) pp.561-566	<sup>1)</sup> 15年度MS専攻科修了生 <sup>2)</sup> 15年度MS専攻科修了生 <sup>3)</sup> 16年度MS専攻科修了生 <sup>4)</sup> 15年度MS専攻科修了生
H.Koibuchi Z.Sasaki <sup>1)</sup> K.Shinohara <sup>2)</sup>	Phase transition of a tethered surface model with a deficit angle term	Physical Review E70 (2004) 066144(1-5)	<sup>1)</sup> 16年度MS専攻科修了生 <sup>2)</sup> 技術支援センター
H.Koibuchi N.Kusano <sup>1)</sup> A.Nidaira <sup>2)</sup> K.Suzuki <sup>3)</sup>	Non-vanishing string tension of elastic membrane models	Physics Letters A, Vol.332 (2004) pp.141-146	<sup>1)</sup> 15年度MS専攻科修了生 <sup>2)</sup> 同上 <sup>3)</sup> 同上
H. Koibuchi Z. Sasaki <sup>1)</sup>	Phase Transition of a Surface Model with Intrinsic Curvature	International Workshop on Physics of Soft Matter Complexes (2004年12月), 要旨集 p.82	<sup>1)</sup> 16年度MS専攻科修了生
鯉淵 弘資 佐々木嗣音 <sup>1)</sup>	弾性膜モデルのMonte Carloシミュレーション	第18回分子シミュレーション討論会講演要旨集(2004年12月)	<sup>1)</sup> 16年度MS専攻科修了生

## 機械システム工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号 (年、月)	備考
鯉淵 弘資	閉じた膜モデルの1次相転移	日本物理学会2005年年次大会講演概要集第2分冊, 60-2, (2005年3月) p.303	
H.Koibuchi	First-order phase transition in the tethered surface model on a sphere	Workshop "Biological Membranes: Current Challenges", Benasque Center for Sciences, Spain, 2005年8月	口頭発表のみ
鯉淵 弘資	テザード膜モデルの一次相転移	日本機械学会茨城講演会講演論文集, (2005年9月) pp.17-18	
鯉淵 弘資	表面張力を持たない球面状膜モデルの一次相転移	日本物理学会2005年秋季大会講演概要集第2分冊, (2005年9月) p.170	
Y. Shibata K. Ikeda T. Oshikubo M. Kawaji <sup>1)</sup>	A Study on the Response of a Liquid Slug Pulled by a Ferrofluid under the Influence of a Magnetic Field in a Microchannel	The 3rd International Conference on Microchannel and Minichannels, Toronto, CD-ROM, ICMM2005-75255 (2005,6)	<sup>1)</sup> トロント大学
M. Kawaji <sup>1)</sup> K. Mori <sup>2)</sup> D. Bolintineanu <sup>3)</sup> Y. Shibata,	Liquid Two-Phase Flow in Microchannels	AIChE Spring National Meeting, CD-ROM, Atlanta (2005,4)	<sup>1)</sup> トロント大学 <sup>2)</sup> 同上 <sup>3)</sup> 同上
柴田裕一 押久保武 川路正裕	マイクロチャンネル内で磁性流体の動きに連動した二相流の研究,	日本混相流学会, 年間講演会論文集, No.186, pp607 (2005,8)	
富永 学	電子スペックルパターン干渉法による光ひずみゲージの開発	独立行政法人国立高等専門学校機構・論文集「高専教育」、28、pp.197-202 (2005,3)	
S.Toyooka <sup>1)</sup> H.Kadono <sup>1)</sup> T.Saitou <sup>2)</sup> P.Sun <sup>2)</sup> T.Shiraishi <sup>3)</sup> M.Tominaga	Dynamic ESPI system for spatio-temporal Strain analysis	Fringe' 05 5th International Workshop on Automatic Processing of Fringe Patterns	<sup>1)</sup> Saitama University <sup>2)</sup> Fujinon Corporation <sup>3)</sup> Saitama Institute of Technology Center
矢吹勉繁, 小堀繁治	DME-空気およびDME-酸素予混合気の爆発限界	2005年度年次大会日本機械学会講演論文集 Vol.3, P59-60, (2005-9)	
横須賀篤 <sup>1)</sup> 梶谷修一 <sup>2)</sup> 小堀繁治	DMEの着火に及ぼす二酸化炭素の影響	日本機械学会茨城講演会講演論文集, 2004-11,407-408	<sup>1)</sup> 茨城大 <sup>2)</sup> 茨城大
T.Komuro Y.Hamamatsu <sup>1)</sup> N.Asano <sup>2)</sup>	Topological Optimization Involving the Optimum Layout of Plural Materials for Maximizing Structural Strength based on a Substructuring Method	Proceeding of CJK-OSM3, 2004-10, 161-166.	<sup>1)</sup> 茨城大 <sup>2)</sup> 元茨城大
浅野直樹 <sup>1)</sup> 小室孝文 浜松芳夫 <sup>2)</sup>	部分構造化法に基づく構造強度最大化のための複数材料配置を伴う位相最適設計	第17回計算力学講演会講演論文集, 2004-11, 407-408	<sup>1)</sup> 元茨城大 <sup>2)</sup> 茨城大
浅野直樹 <sup>1)</sup> 小室孝文 浜松芳夫 <sup>2)</sup>	部分構造化法に基づく複数材料の最適配置を伴う構造物の座屈強度最大化のための位相最適化	第6回最適化シンポジウム講演論文集, 2004-12, 161-166	<sup>1)</sup> 元茨城大 <sup>2)</sup> 茨城大

## 機械システム工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号（年、月）	備考
小室孝文 浜松芳夫 <sup>1)</sup> 浅野直樹 <sup>2)</sup>	部分構造化法に基づく構造強度最大化のための複数材料配置を伴う位相最適化	第54回理論応用力学講演会講演論文集、 2005-1、519-520	<sup>1)</sup> 茨城大 <sup>2)</sup> 元茨城大
小室孝文 浜松芳夫 <sup>1)</sup> 浅野直樹 <sup>2)</sup>	構造物の座屈強度最大化のための複数材料の最適配置を伴う位相最適化	第15回設計工学・システム部門講演会講演 論文集、2005-8、249-252	<sup>1)</sup> 茨城大 <sup>2)</sup> 元茨城大

## 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月)

## 電子制御工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
金子紀夫 大橋慶勘 <sup>1)</sup> 山田直 <sup>2)</sup>	特許出願 受発送郵便システムおよび緊急連絡システム	特願2005-208352 (2005.7)	企業と共同出願 <sup>1)</sup> 技術支援センター <sup>2)</sup> 技術支援センター
金子紀夫	知的財産、最近の話題から	SEMI News Vol.21-3 p.12 (2005.5)	
金子紀夫	地域連携ネットワークの構築	茨城高専研究彙報 No.40 p.27 (2005.3)	
金子紀夫 長野眞康 <sup>1)</sup>	地域産業重点型の産学官連携の形態	第3回全国高専テクノフォーラム ポスター口頭事例発表プログラムⅢ-6 (2005.8)	<sup>1)</sup> 電気電子システム工学科
橋本翔 <sup>1)</sup> 滑川英世	WSIプロセッサ・アレイの再構成	平成16年度電気学会東京支部茨城支所発表会講演論文集p.21,(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度機械・電子制御工学専攻修了生
滑川英世 橋本翔 <sup>1)</sup>	VLSI/WSIアレイの再構成アルゴリズム	茨城高専彙報No.40 p.19-25(2005.3)	<sup>1)</sup> 平成16年度機械・電子制御工学専攻修了生
鈴木賢昭 <sup>1)</sup> 住谷正夫	PCAを用いた左右意識変化に伴う脳波変化の解析	平成16年度電気学会東京支部茨城支所研究発表会講演予稿集, A10(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度機械・電子制御工学専攻修了生
住谷正夫 岡本芳三 安久正紘 <sup>1)</sup>	歩行運動におけるゆらぎ解析	2005年電子情報通信学会総合大会, A-19-4(2005.3)	<sup>1)</sup> 福島高専
岡本芳三 住谷正夫 安久正紘 <sup>1)</sup> 滝沢かほる <sup>2)</sup> 山崎建 <sup>2)</sup> 坂下玲子 <sup>3)</sup> 鴨井新生 <sup>4)</sup>	運動する人体の動的特性とその解析	可視化情報学会第33回シンポジウム論文集 Vol.25, No.1 (2005,7)	<sup>1)</sup> 福島高専 <sup>2)</sup> 新潟大学 <sup>3)</sup> 熊本大学 <sup>4)</sup> 東亜大学
木村秀敏 <sup>1)</sup> 飛田敏光	進化学習によるデマンドバスシステムの制御	第47回自動制御連合講演会 No.04-256 (2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科卒業
吉村裕一 <sup>1)</sup> 荒川臣司	画像フーリエ変換後の空間周波数を用いた文字列領域の抽出	第11回電気学会東京支部茨城支所研究発表会講演予稿集, No.P21, pp.109 (2003.11)	<sup>1)</sup> 平成15年度専攻科修了優秀賞受賞(3/47件)前号未掲載分
吉村裕一 <sup>1)</sup> 荒川臣司	画像フーリエ変換を用いた情景画像中の文字列の抽出	第9回電子情報通信学会東京支部学生会研究発表会講演論文集, No.D-12, pp88 (2004.3)	<sup>1)</sup> 平成15年度専攻科修了前号未掲載分
荒川臣司 岡本孝司 <sup>1)</sup>	ダイナミックPIVのための時間軸再帰的相関法の提案	可視化情報学会 第10回ビジュアライゼーションカンファレンス講演会 予稿集3(CD-ROM論文集), VC-10-2 (2004.10)	<sup>1)</sup> 東京大学大学院
S.Arakawa K.Okamoto <sup>1)</sup>	Proposal of recursive cross-correlation method in temporal domain for dynamic PIV	SJ-SPIE04, International Conference on Advanced Optical Diagnostics in Fluids, Solids and Combustion, V0316, pp.140-141 (2004.12)	<sup>1)</sup> Graduate School of Tokyo University
S.Arakawa K.Okamoto <sup>1)</sup>	Three-dimensional spatiotemporal recursive cross-correlation method for dynamic PIV	Sixth International Symposium on Particle Image Velocimetry, S01-6-P035, pp.1-6 (2005.9)	<sup>1)</sup> Graduate School of Tokyo University
三浦二三高 <sup>1)</sup> 菊池誠	対話方式による力帰還型マイクロマニピレータの一設計法	2005年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.1249-1250, (2005.3)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科1年

## 電子制御工学科

## 研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
菊池 誠 白石 昌武 <sup>1)</sup>	Possibility of Flexible and Automatic Drilling such as Human Work	Proceedings of 2005 IEEE International Conference on Mechatronics and Automation, Canada, CD-ROM pp.340-344, (2005.7)	<sup>1)</sup> 茨城大学
菊池 誠 小石川 勝男 <sup>1)</sup> 白石 昌武 <sup>2)</sup>	小径ドリルにおける加工状態の制御(第1報,ドリル切刃位置の可制御性と可観測性)	日本機械学会論文集(C編)70巻699号, pp.3266-3270, (2004.11)	<sup>1)</sup> 茨城県工業技術センター <sup>2)</sup> 茨城大学
金成 守康 若松 孝 狩野 洋逸	ナノインデンテーション試験法による銅フタロシアニン薄膜の弾性定数・硬さ評価	第52回応用物理学関連連合講演会講演予稿集No.3,p.1400(2005.3)	
M.Kanari, Y.Karino T.Wakamatsu	Nanoindentation test for evaluating intermolecular elastic and plastic characteristics of copper phthalocyanine thin films	Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, No.11, pp.8249-8255(2005).	
長谷川勇治 塚越広光 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 高橋平四郎 <sup>3)</sup> 上井久雄 <sup>4)</sup> 大森整 <sup>5)</sup>	陽極酸化を援用したELID研削-第2報各種材料の加工特性-	2004年度日本機械学会関東支部山梨講演会講演論文集, 751 (2004.10 山梨大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度本科5年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 太平洋セメント(株) <sup>4)</sup> 曙ブレーキ(株) <sup>5)</sup> 理化学研究所
大部省吾 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 大森整 <sup>3)</sup> 溝口浩志 <sup>4)</sup>	ELID研削用導電性ラバーボンドの開発と加工特性	2004年度日本機械学会関東支部山梨講演会講演論文集, 752 (2004.10 山梨大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科1年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 大和化成工業(株)
内田光宣 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 長谷川勇治 大森整 <sup>3)</sup>	ELID研削液の特性調査	2004年度日本機械学会関東支部山梨講演会講演論文集, 753 (2004.10 山梨大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度本科5年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所
大部省吾 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 篠崎洋輔 <sup>2)</sup> 伊藤伸英 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup>	導電性ラバーボンド砥石によるELID研削特性	2004年度精密工学会東北支部学術講演論文集, 506, (2004.12 日本大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科1年 <sup>2)</sup> 平成16年度専攻科2年 <sup>3)</sup> 茨城大学 <sup>4)</sup> 理化学研究所
島田紘樹 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 大森整 <sup>3)</sup>	各種硬脆材料の放射状鋳鉄ボンド砥石によるELIDラップ研削特性	2004年度精密工学会東北支部学術講演論文集, 506, (2004.12 日本大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度本科5年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所
根本昭彦 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 長谷川勇治 村田泰彦 <sup>5)</sup>	環境調和型ELID研削用RBセラミックスボンドダイヤモンドホイールの開発	砥粒加工学会誌, 48(10), (2004), 578-583	<sup>1)</sup> 日本工業大学 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 日本工業大学

## 電子制御工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
林芳幸 <sup>1)</sup> 大部省吾 <sup>2)</sup> 長谷川勇治 伊藤伸英 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 片平和俊 <sup>5)</sup>	DLC被膜を用いたELID研削用砥石の開発 -第二報ELID研削用DLC砥石による加工特性-	2004年度日本機械学会東北支部講演会 論文集, 401 (2005.03 東北大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度本科5年 <sup>2)</sup> 平成16年度専攻科1年 <sup>3)</sup> 茨城大学 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 理化学研究所
根本昭彦 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 長谷川勇治 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup>	SPS法を用いたELID研削用鋳鉄ボンド砥石の開発	2004年度精密工学会春季大会学術講演会 論文集, K24, (H17.03 慶應大学)	<sup>1)</sup> 日本工業大学 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所
伊藤伸英 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 根本昭彦 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 高橋平四郎 <sup>5)</sup> 上井久雄 <sup>6)</sup> 塚越広光 <sup>7)</sup>	非加圧浸透法を利用したアルミニウムボンド砥石によるELIDラップ研削特性	2004年度精密工学会春季大会学術講演会 論文集, K25, (H17.03 慶應大学)	<sup>1)</sup> 茨城大学 <sup>2)</sup> 日本工業大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 太平洋セメント(株) <sup>6)</sup> 曙ブレーキ(株) <sup>7)</sup> 平成16年度本科5年
根本昭彦 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 長谷川勇治 篠崎洋輔 <sup>5)</sup> 村田泰彦 <sup>6)</sup>	ELID研削用メタルレス導電性砥石の開発 -第6報 再焼成温度による特性の影響-	2004年度精密工学会春季大会学術講演会 論文集, K26, (H17.03 慶應大学)	<sup>1)</sup> 日本工業大学 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 平成16年度専攻科2年 <sup>6)</sup> 日本工業大学
大部省吾 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 根本昭彦 <sup>5)</sup> 溝口浩志 <sup>6)</sup>	導電性ラバーボンド砥石によるELID研削特性	2004年度精密工学会春季大会学術講演会 論文集, K27, (H17.03 慶應大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科1年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 日本工業大学 <sup>6)</sup> 大和化成工業(株)
大部省吾 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 根本昭彦 <sup>5)</sup> 溝口浩志 <sup>6)</sup>	ELID 用導電性ラバーボンド砥石の開発と加工特性	2005年度日本機械学会東北支部講演会 論文集, 605 (H17.09 山形大学)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科2年 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 日本工業大学 <sup>6)</sup> 大和化成工業(株)
長谷川勇治 大森俊明 <sup>1)</sup> 大森整 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 伊藤伸英 <sup>4)</sup> 根本昭彦 <sup>5)</sup> 村田泰彦 <sup>6)</sup>	環境調和型ELID 研削用RB セラミック砥石の加工特性	2005年度日本機械学会東北支部講演会 論文集, 606 (H17.09 山形大学)	<sup>1)</sup> 平成17年度本科5年 <sup>2)</sup> 理化学研究所 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 茨城大学 <sup>5)</sup> 日本工業大学 <sup>6)</sup> 日本工業大学



## 電子制御工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
伊藤伸英 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 大部省吾 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 根本昭彦 <sup>5)</sup> 溝口浩志 <sup>6)</sup>	導電性ラバーボンド砥石によるELID研削特性 -第2報:粒径の影響-	2005年度精密工学会秋季大会学術講演会 論文集, J64, (H17.09 京都大学)	<sup>1)</sup> 茨城大学 <sup>2)</sup> 平成16年度専攻科 1年 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 日本工業大学 <sup>6)</sup> 大和化成工業(株)
伊藤伸英 <sup>1)</sup> 長谷川勇治 篠崎洋輔 <sup>2)</sup> 大森整 <sup>3)</sup>	ELID研削における環境配慮型RBセラミックスボンド砥石の開発	2004年度精密工学会東北支部学術講演 論文集, 505, (2004.12 日本大学)	<sup>1)</sup> 茨城大学 <sup>2)</sup> 平成16年度専攻科 2年 <sup>3)</sup> 理化学研究所
根本昭彦 <sup>1)</sup> 伊藤伸英 <sup>2)</sup> 加藤照子 <sup>3)</sup> 大森整 <sup>4)</sup> 長谷川勇治 堀切川一男 <sup>5)</sup> 村田泰彦 <sup>6)</sup>	環境調和型ELID研削用砥石の開発 - 第4報:砥石再焼成温度による加工特 性の検討-	2005年度砥粒加工学会学術講演会論文集,D11 (H17.09 ホテル松島大観荘)	<sup>1)</sup> 日本工業大学 <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 理化学研究所 <sup>4)</sup> 理化学研究所 <sup>5)</sup> 東北大学 <sup>6)</sup> 日本工業大学
Hakjin Kim <sup>1)</sup> Hiromune Namie <sup>2)</sup> Osamu Okamoto Chunming Fan <sup>3)</sup> Shinji Tanaka <sup>4)</sup> Akio Yasuda <sup>3)</sup>	The Network-Based RTK-GPS Positioning System Using the Area Correction Parameter (FKP) via the Super-Bird Geostationary Satellite Communication Line in Japan	Abstract Book, GNSS Workshop(2004.11)	<sup>1)</sup> フィヨセ <sup>2)</sup> 防衛大学校 <sup>3)</sup> 東京海洋大学 <sup>4)</sup> 日本コムシス
浪江 宏宗 <sup>1)</sup> 岡本 修 田中 慎治 <sup>2)</sup> 樊 春明 <sup>3)</sup> 安田 明生 <sup>3)</sup>	衛星通信回線を利用した 放送型ネットワークRTK-GPS測位 システムの開発	東京海洋大学海事交通共同研究センター 研究報告第4号, pp.111-120(2005.2)	<sup>1)</sup> 防衛大学校 <sup>2)</sup> 日本コムシス <sup>3)</sup> 東京海洋大学
樊 春明 <sup>1)</sup> 浪江 宏宗 <sup>2)</sup> 岡本 修 田中 慎治 <sup>3)</sup> 安田 明生 <sup>1)</sup>	ネットワークRTK-GPS測位における 基準局選定に関する実験的研究	東京海洋大学海事交通共同研究センター 研究報告第4号, pp.121-126(2005.2)	<sup>1)</sup> 東京海洋大学 <sup>2)</sup> 防衛大学校 <sup>3)</sup> 日本コムシス
浪江 宏宗 <sup>1)</sup> 岡本 修 樊 春明 <sup>2)</sup> 田中 慎治 <sup>3)</sup> 安田 明生 <sup>2)</sup>	ネットワークRTK-GPS測位における 基準局選定に関する実験的研究	電子情報通信学会2005年総合大会講演論文集 B-2, p.318(2005.3)	<sup>1)</sup> 防衛大学校 <sup>2)</sup> 東京海洋大学 <sup>3)</sup> 日本コムシス
浪江 宏宗 <sup>1)</sup> 岡本 修 樊 春明 <sup>2)</sup> 田中 慎治 <sup>3)</sup> 安田 明生 <sup>2)</sup>	衛星通信回線を利用したネットワーク RTK-GPS測位システムの提案・開発 及び実験	電子情報通信学会論文誌B, Vol.J88-B, No.8 pp.1549-1557(2005.8)	<sup>1)</sup> 防衛大学校 <sup>2)</sup> 東京海洋大学 <sup>3)</sup> 日本コムシス

## 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月)

電気電子システム工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号 (年、月)	備考
合田 沙織 <sup>1)</sup> 遠藤 勲	非線形負荷を持つ損失のある線路の TLM法による解析	2005年電子情報通信学会基礎・境界 ソサイエティ大会講演論文集、A-1-12 (2005.9)	<sup>1)</sup> 平成16年度電気工 学科卒業生
田辺 隆也	高速高密度光磁気記録とその応用	電気学会技術報告 第1021号(2005.6)	高速高密度光磁気 記録調査専門委員会 委員
柴田尚志 皆藤新一	『電気基礎』	コロナ社(2005.1)	共著
Takashi Wakamatsu Kento Aizawa <sup>1)</sup>	Penetration-Depth Characteristics of Evanescent Fields at Metal Attenuated Total Reflection	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No.6A (2005,6)	<sup>1)</sup> 平成15年度専攻科 修了生
Takashi Wakamatsu Keita Watanabe <sup>1)</sup> Kazuhiro Saito <sup>2)</sup>	Low-refractive-index dye-aggregate films with small absorption based on anomalous dispersion	Applied Optics, Vol.44, No.6 (2005.6)	<sup>1)</sup> 平成14年度専攻科 修了生, <sup>2)</sup> 産総研
長谷部 桂太 <sup>1)</sup> 吉成 偉久	電子透かしを用いたデジタルコンテ ン配布システムの検討	第12回電気学会東京支部茨城支所研究発表 会B10, (2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科 修了生
山本 修司 <sup>1)</sup> 関口 直俊 平田 陽一 <sup>2)</sup> 谷 辰夫 <sup>2)</sup>	太陽水素エネルギーシステムの最適 機器容量に関する研究	平成16年度日本太陽エネルギー学会日本 風力エネルギー協会合同研究発表会, No.103, (2004.11)	<sup>1)</sup> 三菱重工業 <sup>2)</sup> 諏訪東京理科大学
角 陽介 <sup>1)</sup> 関口 直俊	太陽水素エネルギーシステムにおける 効率の検討	平成16年度電気学会東京支所茨城支所研究 発表会講演予稿集, C07 (2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度情報・ 電気電子工学専攻
小林 秀紀 <sup>1)</sup> 関口 直俊	ソーラーカー用最大電力追従装置に おけるエネルギー効率の検討	平成16年度電気学会東京支所茨城支所研究 発表会講演予稿集, C08 (2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度情報・ 電気電子工学専攻

## 教員事績（平成16年10月～平成17年9月）

電子情報工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号（年、月）	備考
畠山 巖 長 竜也 <sup>1)</sup>	デジタルホログラフィによる位相擾乱を受けた画像情報の復元	平成16年度電気学会東京支部茨城支所 研究発表会(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度卒業生
畠山 巖 相澤仁美 <sup>1)</sup>	照明用太陽光集光デバイスの検討	平成16年度電気学会東京支部茨城支所 研究発表会(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度卒業生
柴田 尚志 皆藤新一	電気基礎	コロナ社(2005.1)	
柴田 尚志 多田泰芳	電磁気学	コロナ社(2005.1)	
伏見 秀勝 <sup>1)</sup> 市毛 勝正	感情音声における音響的特徴についての検討	第12回電気学会東京支部茨城支所 研究発表会講演予稿集p.12(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度専攻科修了

## 教員事績 (平成16年10月～平成17年9月)

## 物質工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号 (年、月)	備考
塩田 明彦 深谷 佐久子 小松崎 秀人 引地 史郎 <sup>1)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	マンガンセスキノナト錯体の合成と 反応性	第55回錯体化学討論会要旨集p326(2005.9)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
西連地 雅樹 谷口 智則 坂本 祥吾 小松崎 秀人 佐藤 稔 引地 史郎 <sup>1)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	マグネシウムセスキノナト錯体の合成と 反応性	第55回錯体化学討論会要旨集p326(2005.9)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
小松崎 秀人 豊島 恵介 桜井 隆幸 濱方 大伸 引地 史郎 <sup>1)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	ニッケルチオレート錯体の合成と 反応性	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp13(2004.11)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
塩田 明彦 市川 忍 用田 章義 小松崎 秀人 引地 史郎 <sup>1)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	マンガンヒドロキソ錯体の合成と反応性	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp14(2004.11)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
塩田 明彦 伊藤 宗斉 宮村 紀子 木本 憲 小松崎 秀人 引地 史郎 <sup>1)</sup> 稲垣 昭子 <sup>2)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	マンガンカテコレート錯体の合成と性質	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp15(2004.11)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
T. Morimoto <sup>1)</sup> S. Taniguchi A. Osuka <sup>2)</sup> H. Furuta <sup>1)</sup>	N-Confused Porphine	European Journal of Organic Chemistry, pp.3887-3890(2005.8)	<sup>1)</sup> 九州大学大学院 <sup>2)</sup> 京都大学大学院
渡邊義孝 島田明夫 谷口昭三	はじめての作業環境測定とその評価 ～茨城高専の実験研究室における 取り組み～	平成17年度高専教育講演論文集、 pp.81-84(2005.8)	
谷田部道子 西谷清寿 <sup>1)</sup> 谷口昭三	ピロールアルコール類のトリメチルシリ ル化とその反応性	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp24(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成15年度卒業
斎藤 保夫	メタノール水溶液からの簡易型高効率 水素製造法	「新エネルギー・光触媒」技術資料科学技術振 興機構技術展開部, pp.16-25,(2004.12)	
斎藤 保夫 澤田 愛 <sup>1)</sup> 国方 亜鶴美 <sup>2)</sup>	水素製造を目指したメタノールの水蒸 気改質用Pd-ZnO/CeO <sub>2</sub> 触媒の開発	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp12(2004.11)	<sup>1)</sup> 平成16年度卒業 <sup>2)</sup> 平成15年度卒業
須田 猛	物質工学科における化学文献情報検 索教育	情報処理教育研究発表会論文集、第25号、 P.98-101(2005.8)	

## 物質工学科

研究彙報記載分を除く

氏名	論文・著書名	発表機関・出版社等 巻、号(年、月)	備考
八戸木 喬 蝦名 不二夫	テトラ(2-ピリジル)ポルフィリンの 合成と性質	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp25(2004.11)	
佐藤 啓人 海老根 大 蝦名 不二夫	アルケン類のポルフィリン化合物 への付加反応 - 反応傾向の定量化 および反応機構の解明	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp30(2004.11)	
K.Ogawa <sup>1)</sup> L.A.Guzman K.Shimizu <sup>1)</sup>	Surface Topography of Growing L-Alanine Crystals in a Magnetic Field	Journal of Chemical Engineering of Japan Vol.37, No.6, pp.791-795 (2004.10)	<sup>1)</sup> Iwate University
T. Motogy L.A.Guzman	Effect of Additives on the Growth Process of L-Alanine Crystal	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp24(2004.11)	
L.A.Guzman N. Kubota <sup>1)</sup>	Growth Rate Hysteresis of a Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystal in the Presence of Traces of Impurity	Journal of Crystal Growth, Vol. 275, Issues 1-2pp.e237-e242 (2005.2)	<sup>1)</sup> Iwate University
T. Ohno <sup>1)</sup> S. Yoshizawa <sup>2)</sup> Y. Miyashita Y. Nishio <sup>1)</sup>	Interaction of mixing in cellulose acetate/ poly(N-vinyl pyrrolidone co-vinylacetate) blends	Cellulose, Vol.12, No.3, pp.281-291 (2005.6)	<sup>1)</sup> Kyoto University <sup>2)</sup> Tokyo University of Agriculture and Technology
大野 貴広 <sup>1)</sup> 宮下 美晴 <sup>1)</sup> 西尾 嘉之 <sup>1)</sup>	セルロースアルキルエステルポリ マーブレンド: 相溶性と分子間相互作 用	高分子加工, 54巻, 6号, pp.243-248(2005.6)	<sup>1)</sup> 京都大学
高橋 由美 宮下 美晴 <sup>1)</sup> 西尾 嘉之 <sup>1)</sup>	脂肪族ポリエステル/セルロースエス テル系ブレンドの相溶性	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラム p4 (2004.11)	<sup>1)</sup> 京都大学
宮下 美晴 鈴木 徹也 <sup>1)</sup> 大野 貴広 <sup>2)</sup> 西尾 嘉之 <sup>2)</sup>	セルロースアセテートとビニルポリマー の相溶化	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラム p5 (2004.11)	<sup>1)</sup> 東京農工大学 <sup>2)</sup> 京都大学
大久保貴仁 砂金 孝志	高活性TiO <sub>2</sub> 系光触媒薄膜の低温合成	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラム p16 (2004.11)	
関根 和則 佐藤 稔 谷口 智則 坂本 祥吾 小松崎 秀人 引地 史郎 <sup>1)</sup> 穂田 宗隆 <sup>2)</sup>	マグネシウムセミキノナト錯体のESRに よる研究	第55回錯体化学討論会要旨集p327(2005.9)	<sup>1)</sup> 東大院工 <sup>2)</sup> 東工大資源研
菅波 直樹 宮下 美晴 佐藤 稔	コバルト(II)ポルフィリン/高分子ハイ ブリットの酸素付加反応	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp3(2004.11)	
高野倉 知枝 佐藤 稔	ポルフィリン二量体の磁氣的性質	第15回日本化学会関東支部茨城地区研究 交流会プログラムp40(2004.11)	
鈴木 康司 酒瀬川 信一 <sup>1)</sup> 美崎 英生 <sup>1)</sup> 杉山 政則 <sup>2)</sup>	Arthrobacter globiformis由来遺伝子 組替えウリカーゼの物理化学的性質	平成16年度日本生物工学会大会講演要旨集 P113(2004.9)	<sup>1)</sup> 旭化成ファーマ <sup>2)</sup> 広島大院医歯薬 前年度未記載分
北裏 士朗 <sup>1)</sup> 今村 茂行 <sup>1)</sup> 鈴木 康司	モノグリセリドリパーゼを生産す る実質上純粋な微生物	特許第3424939号(2003.5)	<sup>1)</sup> 旭化成ファーマ 前々年度未記載分

## 特別研究題目一覧表(平成16年度)

題 目	学 生 名	指 導 教 官
<b>機械・電子制御工学専攻</b>		
内界センサを用いたハイブリッド測位	太田 光紀	岡本 修 菊池 誠
ナノインデンテーションによる軟質材料の機械的特性評価の研究	狩野 洋逸	金成 守康
オンライン学習進化システムの研究	木村 秀敬	飛田 敏光
有限要素法をはじめとする構造物解析手法の展開	佐々木 嗣音	鯉淵 弘資
RBセラミックス粒子を配合した環境配慮型ELID鏡面研削用砥石の開発	篠崎 洋輔	長谷川 勇治
脳波を用いた左右意識の抽出に関する研究	鈴木 賢昭	住谷 正夫
地図情報に基づいたマン・ナビゲーション	寺山 ひかる	岡本 修 住谷 正夫
岩石状蓄熱物質の熱物性測定に関する研究	根本 剛至	根本 栄治
<b>情報・電気電子工学専攻</b>		
ソーラーカー用最大電力追尾装置におけるエネルギー効率の検討	小林 秀紀	関口 直俊
太陽水素エネルギーシステムの効率評価	角 陽介	関口 直俊
メモリークを防ぐための C++ ライブラリの開発	田中 学	滝沢 陽三
電子透かしを用いたデジタルコンテンツ配布システムの検討	長谷部 桂太	吉成 偉久
感情音声における音響的特性に関する研究	伏見 秀勝	市毛 勝正
長距離伝搬性表面プラズモンの励起と伝搬	山形 定子	若松 孝
<b>物質工学専攻</b>		
トリピロリルメタンからの新規なポルフィリン合成の検討	石田 光	谷口 昭三
アルケンのポルフィリン付加を介した重合反応	佐藤 啓人	蝦名 不二夫
3,4-ジメチルピロールの新規合成法の開発の試み	椎根 翼	蝦名 不二夫
金属錯体の生物無機化学的挙動	塩田 明彦	小松 崎秀人
ポルフィリン二量体の合成と磁氣的性質	高野倉 知枝	佐藤 稔

## 卒業研究題目一覧表(平成16年度)機械工学科

## 機械システム工学科

題 目	学 生 名	指 導 教 官
燃料噴射装置の噴射率測定器の設計製作	内田 勇氣,	小堀 繁治
ジメチルエーテル-空気予混合気の爆発限界測定	高橋 淳一	小堀 繁治
ステンレス鋼の高温腐食	浅野 佑太	谷山 久法
鋼のセメンタイト粒径に及ぼす熱処理温度の影響	鄭 貴夫	谷山 久法
炭素鋼の三相焼入れ	石島 剛志,	谷山 久法
光触媒ナノ粒子の生成に関する基礎技術	小林 和晃	加藤 文武
白色光再生ホログラムの作成およびその特性評価	笹沼 数与,	加藤 文武
計算機合成ホログラムと記録媒体に関する基礎研究	坂本 良憲	加藤 文武
ハイブリッド型画像処理技術の開発研究	及川 裕太	加藤 文武
白金を用いない燃料電池用セルの開発に関する研究	藤枝 雅広	加藤 文武
極微量のダイオキシン類検出装置の開発・研究	福留 聖志	根本 栄治
新高温酸化物超伝導体の合成・開発に関する研究	鳴井 勇人	根本 栄治
フラクタル理論に基いた太陽電池の開発研究	河野 達也	根本 栄治
無重力状態の沸騰熱伝達に関する研究	江口 洋太	根本 栄治
世界最小燃料電池の試作に関する研究	横須賀 あゆみ	根本 栄治
球面上のテザード膜モデルの相転移	横山 有太	根本 栄治
ドーナツ面とディスク面上のテザード膜モデルの相転移	藤枝 光輝	根本 栄治
ディスク面と球面上の変形テザード膜モデルの相転移	大倉 健太郎	根本 栄治
赤外線による材料評価について	池田 大輔	根本 栄治
熱弾性効果による応力測定について	桑畑 俊也	鯉淵 弘資
スパイラル流路の流体抵抗に関する研究	梶 博之	鯉淵 弘資
小型高速ターボポンプの開発研究	山田 亮太	押久保 武
顕微鏡観察対応小型引張試験機の試作	栗山 弘貴	押久保 武
光ファイバーを用いたマイクロスペックル干渉計の開発	ナジュミ	勝山 昭夫
MatLabによるスペックル干渉シミュレーション	根本 拓弥	勝山 昭夫
結晶粒変形観察のための画像解析に関する研究	郡司 頼成	富永 学
マイクロチャンネル内の応用技術開発	横川 浩司,	富永 学
マイクロリアクターの応用技術開発	栗田 英憲	富永 学
蓄熱冷風機の技術開発	藤田 雄	富永 学
ヒートパイプの応用技術開発	赤津 友海	柴田 裕一
	山田 ゆい	柴田 裕一
	高安 正純	柴田 裕一
	小川 圭介	柴田 裕一
	山口 裕生	柴田 裕一
	瀬谷 堯	柴田 裕一
	鹿志村 拓哉	柴田 裕一
	須藤 太介	柴田 裕一
	高橋 広明	柴田 裕一
	吉田 剛	柴田 裕一

## 卒業研究題目一覧表(平成16年度)

## 電子制御工学科

題 目	学 生 名	指 導 教 官
風力・太陽ハイブリッド発電における電力観測システムの開発	須藤 哲也	金子 紀夫
ヒルベルト変換器の設計と周波数変換への応用	清水 翔太	滑川 英世
VHDLによるマイクロプロセッサの設計およびFPGAへの実装	鈴木 裕美	滑川 英世
デジタル通信システムにおけるチャンネル雑音モデル	鹿島 実香	滑川 英世
DABPフィルタの設計・製作とSPICEシミュレーション	林 友和	滑川 英世
コサイン変調フィルタバンクによるデジタル画像圧縮	高橋 花絵	滑川 英世
ゆらぎを用いた2次元画像の作成	小田 博司	住谷 正夫
画像のゆらぎを用いた音楽の作成	大沼 竜朗	住谷 正夫
歩行運動における各部のゆらぎ解析	鈴木 直人	住谷 正夫
左右意識自動刺激装置の開発	西村 圭太	住谷 正夫
音楽ゆらぎを用いた光の制御	齊藤 祥一	住谷 正夫
オンライン学習システムの研究	吉田 嶺	飛田 敏光
免疫応用システムによる学習制御	高橋 英雅	飛田 敏光
発見的探索手法を用いた吸振器のオートチューニング	吉田 毅郎	飛田 敏光
遺伝的アルゴリズムを用いたスケジューリングシステムの研究	谷口 慎弥	飛田 敏光
ニューラルネットワークの追加学習に関する研究	荻野 奈津美	飛田 敏光
聴覚刺激による空間把握に関する基礎研究	鈴木 重央	菊池 誠
	綿引 正倫	
安定微係数を用いた飛行モデルの検証研究	安達 亘	菊池 誠
	直江 宗紀	
セラミックス薄膜及びプラズマ溶射金属膜の動摩擦特性	加藤 真也	金成 守康
電解メッキ膜の密着強度評価に関する研究	堀口 徹	金成 守康
押し込み試験平端面圧子の開発に関する研究	鈴山 寛	金成 守康
壁面移動型管内検査ロボットの開発	吉田 幸村	長谷川 勇治
ELID研削特性に及ぼす研削液の摩擦係数の影響	内田 光宣	長谷川 勇治
放射状鑄鉄ボンド砥石によるELIDラップ研削特性	島田 紘樹	長谷川 勇治
非加圧浸透法を利用したアルミニウムボンド砥石によるELIDラップ研削特性	塚越 広光	長谷川 勇治
DLC被膜を援用したELID研削用砥石の開発	林 芳幸	長谷川 勇治
GPSによる速度測定の研究 -ドップラー測定について-	寺島 大樹	岡本 修
GPS誤差補正法 -測位精度の実験的検証-	西潟 亮博	岡本 修
GPS誤差補正法 -補正手法の提案-	飯島 賢一	岡本 修
屋外作業ロボットの研究	佐藤 圭佑	岡本 修
跳躍可能な移動ロボットの開発	宮本 晋也	平澤 順治
ライトレースロボットに関する研究	岩船 圭吾	平澤 順治
	屋形 宏太	
電動アシスト車椅子に関する研究	鈴木 拓央	平澤 順治
自動二輪車用ステアリングダンパに関する研究	土屋 彰範	平澤 順治



## 卒業研究題目一覧表(平成16年度)

## 電気工学科

題 目	学 生 名	指 導 教 官
太陽光スペクトル分布の季節変化の評価 2	秋山 俊介	関口 直俊
セパレータ形状の異なる固体高分子型燃料電池の出力評価	高橋 徹	関口 直俊
住宅用太陽光発電システムにおけるCO <sub>2</sub> 排出量の検討 2	立花 誠二	関口 直俊
風速をパラメータとした太陽電池アレイの温度特性	瀧ヶ崎 優	関口 直俊
TLM法を用いた非線形負荷を接続した損失のある不均一線路の時間域応答の解析	小口 裕之	遠藤 勲
デジタルシグナルプロセッサ(DSP)を用いたIIRおよびFIRフィルタに関する研究	合田 沙織	遠藤 勲
汎用回路解析プログラム(EMTP)を用いた電気回路の解析に関する研究	上原 秀徳	遠藤 勲
スピコート法による有機分子膜の作製	鈴木 大	遠藤 勲
有機薄膜の反射スペクトル測定	竹本 雄飛	若松 孝
表面電位測定装置の評価	青野 嵩史	若松 孝
水晶振動子膜厚計の製作と評価	若谷 一平	若松 孝
遷移金属を添加したCdS超微粒子の作成と物性	今泉 友見	若松 孝
As-S系超微粒子の物性研究	黒澤 昌志	若松 孝
貴金属超微粒子の作成と物性	小林 義宏	森 龍男
超微粒子を含有する固体材料の作成方法の研究	島田 なつみ	森 龍男
Webアプリケーションによる学生向け情報発信に関する研究	森 主典	森 龍男
Webベース情報処理演習システムの構築	米川 智生	森 龍男
パソコンによるロボット遠隔制御	川崎 慎司	吉成 偉久
OPアンプを用いた各種発振回路実験装置の製作	詫摩 悦人	吉成 偉久
OPアンプの基本回路実験装置の製作	木下 勇	吉成 偉久
LabVIEWを用いた電流磁気効果測定の自動化	塩野 将義	木村 隼人
RFスパッタによるカーボン薄膜の作製と光機能化への基礎研究	薄井 和也	木村 隼人
プロセス系における2自由度PID制御のデジタル設計に関する研究	増子 眞佑	木村 隼人
TDCCを用いたLQ最適制御におけるオブザーバの影響に関する研究	樫村 清隆	原 嘉昭
サーボ系における2自由度PID制御のデジタル設計に関する研究	田上 泰久	原 嘉昭
NP完全問題を用いた公開鍵暗号の研究	大内 敏昭	山本 信雄
公開鍵暗号系を用いたデジタル署名の研究	長谷川 卓弥	山本 信雄
素因数分解アルゴリズムに関する研究	飯村 知倫	山本 信雄
誘導電動機の回転磁界自動測定装置の開発	井関 哲也	山本 信雄
RHEEDによる金属微粒子のデバイ温度測定	加倉井 直人	安細 勉
ガス中蒸発法によるPbI <sub>2</sub> 微粒子の作成	大内 和男	安細 勉
	吉澤 源氣	皆藤 新一
	小澤 恭平	皆藤 新一
	田丸 雄一	皆藤 新一
	菅原 拓	皆藤 新一
	武藤 浩二	皆藤 新一
	村山 良平	皆藤 新一
	ボンラジェット	皆藤 新一
	小沼 清規	皆藤 新一
	小林 昌央	皆藤 新一
	中野 有望	皆藤 新一

## 卒業研究題目一覧表(平成16年度)

## 電子情報工学科

題 目	学 生 名	指 導 教 員
照明用太陽光集光デバイスの検討	相澤 仁美	畠山 巖
デジタルホログラフィによる位相擾乱を受けた画像情報の復元	長 竜也	畠山 巖
フレネルゾーンプレートの集光特性の研究	関口 由佳	畠山 巖
ホログラフィック光メモリの欠陥とエラーレート	富沢 祐美	畠山 巖
断片画像の最適敷詰め手法の検討	岩下 昌宏	杉村 康
	須藤 直樹	
	吉原 聡	
画像処理を用いた福祉用センサシステムの開発	大内 真一	柴田 尚志
方形導波管内の電磁界の解析	柏 紀子	柴田 尚志
モーメント法によるダイポールアンテナの解析	ウイエンサワット センヤーゴン	柴田 尚志
3次元ヘルムホルツコイルを用いた任意方向磁界発生器の解析	大窪 舞弥	柴田 尚志
高エネルギー加速器の設計とエネルギーに関する考察	石神 良平	四王天 正臣
	重田 直哉	
$\mu$ 粒子検出器の配置に関する検討	登坂 裕哉	四王天 正臣
	宮本 賀透	
MPIによるハイパーキューブネットワーク及びトラスネットワークの性能に関する研究	市ノ澤 知	村田 和英
MPIによる並列プログラミングに関する研究	岩崎 紘二	
	星野 健一	村田 和英
	町田 拓哉	
強調箇所における韻律の分析	磯山 あゆみ	市毛 勝正
ネイティブスピーカーとの比較による日本人の英語発音評価	小池 良樹	市毛 勝正
ローカルピークを用いた音声認識	佐藤 優	市毛 勝正
	関 しのぶ	
作曲支援システムの開発	渡邊 りつ子	市毛 勝正
強磁性コバルト微粒子・プラスチック複合材料の磁気特性	佐藤 望	山口 一弘
スパッタ法による導電性カーボン薄膜の作製	内藤 良樹	山口 一弘
ゾル・ゲル法による遷移金属添加酸化亜鉛薄膜の作製	林 永子	山口 一弘
遺伝的アルゴリズムを用いた最短経路問題に関する研究	大野 健太郎	弘畑 和秀
売上情報管理システム	木内 みづほ	弘畑 和秀
	埜 美香	
学習機能を考慮した自動対話プログラムの研究	大崎 純一	滝沢 陽三
	郡司 祐介	
意志決定プロセスを重視した会議・票決システムの開発	箕輪 貴裕	滝沢 陽三
物理シミュレータ作成によるJava3Dの発展検証	武田 雅斗	小飼 敬
アクセシビリティ向上のためのWebデザイン支援環境構築	柳下 悦史	小飼 敬
メカデータをを用いたファイル整理アプリケーションの開発	山内 秀行	小飼 敬
光アシスト溶液プロセスによる酸化亜鉛薄膜の作製	金子 直人	弥生 宗男
光アシスト溶液プロセスによる酸化亜鉛粒子の作製	寺門 亮	弥生 宗男
真空蒸着法により作成したパーマロイ薄膜の磁気特性と電気抵抗	杉山 和毅	弥生 宗男
光アシスト溶液プロセスによる酸化イットリウム薄膜作製における溶液pHの影響	高野 雄平	弥生 宗男

## 卒業研究題目一覧表(平成16年度)

## 物質工学科

題 目	学 生 名	指 導 教 官
新規カルシウム錯体の合成とその化学的挙動	鈴木 心力	小松崎 秀人
マグネシウムセスキノナート錯体の合成と反応性	坂本 祥吾	小松崎 秀人
新規亜鉛酸素錯体の合成と反応性	西連地 雅樹	小松崎 秀人
ニッケルチオラート錯体の酸素活性化における中間種の同定	善村 昌未	小松崎 秀人
水溶性ビリジリアジレゾルシノール金属錯体の活性炭による吸着濃縮について	荒川 順子	須田 猛
多孔性カーボン電極を用いた溶出ポテンシオメトリー法による銅, 鉛, カドミウムの定量	小田木 美帆	須田 猛
銀薄膜電極を用いた溶出ポテンシオメトリー法による銅, 鉛, カドミウムの定量(2)	仲島 尚徳	須田 猛
ビスマス薄膜電極を用いた溶出ポテンシオメトリー法による金属イオンの定量(3)	原田 千恵子	須田 猛
ポルフィリンポリマー合成の検討(6)	北井 直也	谷口 昭三
混乱ポルフィリン合成の検討(3)	長久保 佳祐	谷口 昭三
環境ホルモンの分析法開発(16)	藤原 俊介	富田 豊
磁場処理水の特性(5)	小林 睦弥	富田 豊
金属担持活性炭および炭酸アンモニウム噴霧によるディーゼルエンジン排気NOxの高効率除去法の検討	小野 啓之	斎藤 保夫
ガス化特に水素製造を目指したエタノールの水蒸気改質反応用担持Pd系触媒の探索	澤田 愛	斎藤 保夫
グルコースまたはソルビトールの水蒸気改質による触媒の水素生成のマイクロ波反応による有機合成反応(1)	南條 真希	斎藤 保夫
アルケン類のポルフィリン化合物への付加反応(6)	永井 彩香	蝦名 不二夫
レアラニン結晶の成長に及ぼすL-システイン添加物の影響	海老根 大	蝦名 不二夫
リン酸二水素カリウムの結晶成長に対するAl(III)とFe(III)の不純物効果	小林 慶子	グスマン ルイス
リン酸二水素カリウムの結晶成長におけるボルドS染料の影響	小林 鮎美	グスマン ルイス
キッチン/合成ポリマー系ブレンドの作製と物性評価	仲田 由香利	グスマン ルイス
セルロース誘導体へのラクチドの開環グラフト化に関する研究	柏倉 拓也	宮下 美晴
ポリ乳酸/セルロースエステル系ブレンドの結晶化挙動	桜庭 孝仁	宮下 美晴
可視光応答型TiO <sub>2</sub> 系光触媒薄膜作製の試み	皆川 みお	宮下 美晴
色素増感太陽電池への応用を目指したTiO <sub>2</sub> 光触媒膜の研究	佐藤 桂子	砂金 孝志
ZnOを含む金属板光触媒の研究	菊地 敦	砂金 孝志
<i>Pseudomonas putida</i> 由来リパーゼ遺伝子のクローニング(3)	岡山 康裕	砂金 孝志
<i>Marinilactibacillus psychrotolerans</i> 由来グリセロールオキシダーゼ遺伝子のクローニング(3)	仁平 南帆子	鈴木 康司
海水由来微生物の16S rDNA配列による同定	木村 淳	鈴木 康司
Ag化合物のレジオネラ殺菌効果の検討(2)	塚田 貴裕	鈴木 康司
エタンの脱水素による二酸化炭素還元用触媒の開発(10)	濱砂 有美子	鈴木 康司
光触媒によるエタン存在下における二酸化炭素還元(6)	中川 真未	山形 信嗣
ジメチルエーテルのオレフィンへの改質	中山 洋一	山形 信嗣
ビリジルトリフェニルポルフィリン金属錯体のコバルト(II)ポルフィリンへの配位とその磁氣的性質	小野寺 美香子	山形 信嗣
金属フタロシアニンと金属ポルフィリンの二量化	藤枝 雅史	佐藤 稔
	添田 孝太郎	佐藤 稔

平成18年3月15日 発行

編集兼  
発行者 茨城工業高等専門学校

〒312-8508 茨城県ひたちなか市中根866  
TEL 029 (272) 5201

印刷所 いばらき印刷 (株)

## CONTENTS

- Is Meaning Directly Accessible? — An Inductivist Response to the Problem of Rule—Following  
..... Kazuyosi KAMIYAMA (1)
- Comprehension Failure in EFL Reading: Differences in the Perception of Inhibiting Factors by Students in Different Grades  
..... Hiroyuki IJIMA (9)
- Solar flare observation with radio wave meteor observation  
..... Takao MATUZAWA, Ryoichi TAKASAKI, Noriko TAGUCHI, Rie TAKEDA,  
Yukako KOURIKI, Tomonobu OTSUBO (17)
- Growth of large size  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> bulk crystals by chemical vapor transport method  
..... Yosiaki HARA, Miho TOBITA, Sinji OHUCHI, Kanichiro NAKAOKA (27)
- Dead-Beat Effect in LQ Optimal Control with the Use of Time-Difference Comparison Compensation  
..... Nobuo YAMAMOTO, Michiya MASUDA, Akinori KAWAHARA,  
Takaya TANABE, Makoto KIKUCHI (31)
- Construction of a welfare mailbox system ..... Yoshisada OHASHI, Makoto YAMADA, Toshio KANEKO (39)
- Effect of Two-Step Annealing on Ferromagnetic Iron Oxide Films  
..... Kazuhiro YAMAGUCHI, Rie TAN, Nao YAMAMOTO (45)
- Construction and Maintenance for Appliance-oriented Server Based Low-priced PC  
..... Yozo TAKIZAWA, Takeshi SUDA, Takehisa YOSHINARI, Kei KOGAI, Tomonobu OTSUBO,  
Keisuke SHINOHARA, Makoto YAMADA, Hiroshi TSUCHIKAWA (51)
- Production of Fuel Gas from Ethanol by Catalytic Steam Reforming  
..... Yasuo SAITOH, Ai SAWADA, Tatsuya EBASHI (55)
- Investigation of Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Glucose or Sorbitol  
..... Yasuo SAITOH, Maki NANJO, Masahiro SATO (61)
- Characteristics of Water with Magnetic Field Treatment (1) ~Dispersion Characteristics ~  
..... Yutaka TOMITA, Yukiko ONUMA, Hirofumi HOSOI (67)
- Determination of lead by potentiometric stripping analysis on bismuth-film electrode  
..... Takeshi SUDA, Yusuke MIYAGI, Chieko HARADA (71)
- Preparation and Characterization of a TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst  
..... Takashi ISAGO, Mitsunari SHIMOYAMADA, Ayako MORINO, Takuya MAJIMA (77)
- Coordination of Metallopyridyltriphenylporphyrin to Metalloporphyrin and their Magnetic Properties  
..... Minoru SATOH, Takayuki TAMURA, Hiroyuki YOSHIDA, Toshiya ISHIBASHI,  
Hidehito KOMATSUZAKI, Fujio EBINA (81)
- Effect of Dye Bordeaux S on the Growth Rate of Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystals  
..... Luis A. GUZMAN, Yukari NAKATA (87)