

## 解 説

### 静的熱量測定の前線

#### —静的熱量測定の基本と研究・開発への応用—

小川英生, 松本明彦, 坂井悦郎, 岩渕和則, 南朴木孝至, 萩原清市

(受取日: 2006年2月28日, 受理日: 2006年6月13日)

### Recent Advance on Static Calorimetry - Fundamentals and Applications to the Research and Development -

Hideo Ogawa, Akihiko Matsumoto, Etsuo Sakai, Kazunori Iwabuchi,  
Takashi Minamihonoki, and Seiichi Hagiwara

(Received February 28, 2006; Accepted June 13, 2006)

Static calorimetry is a powerful mean in research and development of industrial materials. However, it has not been previously applied so much, because of the complicated handling of calorimeter and the lack of knowledge of the calorimetry. In this article, the fundamentals of static calorimetry correlated with the basic thermodynamics and the development of the recent calorimeters were reported, and the application examples to the four different fields of the research and the development of the industrial materials were described. In regard to an application of calorimetry to surface chemistry, basic principle on the heats of adsorption and immersion, and several examples for characterization of porous solids by the adsorption microcalorimetry were introduced. Various types of calorimeters as conduction, isoperibol, and adiabatic calorimeter have been widely used for the development of industrial materials and the quality control of cement in the construction field. Significance of biological wastes recycling and microbial activity in high-moisture biological wastes were described. Heats of mixing measurements for various kinds of binary mixtures containing fluorobutylmethylether, which were carried out to find the more effective solvent as the rinse of industrial creaming process, were explained.

#### 1. はじめに

静的熱量測定法はDTAやDSCなどの動的方法に比べ、装置の取り扱いが簡単ではなく結果の解析も難しいと思われがちで研究開発や品質管理に十分応用されていないのが現状である。しかし、最近の装置技術の進歩により測定は簡単になってきており、マイクロ化、高感度化や測定条件の

広帯域化が進み、静的熱量測定を活用している分野では大きな成果を上げている。本稿では静的熱量測定法を研究開発や品質管理に有効に活用するため、熱力学と静的熱量測定との関係を確認し、装置の基本原則を簡単に解説したのち、最新の装置開発動向と四分野における応用例を紹介する。

## 2. 静的熱量測定の基本原理と代表的熱量計

### 2.1 静的熱量測定と動的測定の違い

熱変化を検出する方法として温度、圧力または体積一定の条件に対する熱量測定を行う静的熱量測定法と、温度、体積または圧力を連続的に走査させながら熱変化を測定する動的熱量測定法がある。静的方法と動的方法の大きな違いは温度などの測定条件となる熱力学変数を一定に保つか走査するかであるが、(1) 静的方法では測定結果が平衡熱力学量と厳密に対応づけられるのに対して、動的方法では例えば密閉容器を用いたDSCのように走査する温度以外に圧力が不明な変化を伴う点と、(2) 動的方法では試料系が準静的変化をしないため平衡状態に至らず、結果が走査速度に依存する点の二つの熱力学的な違いがある。動的方法では短時間で多くの熱的情報を得ることが目的であるためデータの解析さえ誤らなければ問題はなく、むしろ温度変調型DSCのように試料の早い変化と遅い変化を分けて解析できることを特色とする装置も開発されている。しかし、厳密に熱力学量と関係づけて議論する場合や高精度測定など再現性を重視する場合は静的方法が適している。

### 2.2 静的熱量測定と熱力学

熱力学の基本である熱力学第1法則、

$$dU = d'Q - pdV \quad (1)$$

より、体積 $V$ 一定の時の熱の出入りは系の内部エネルギーの変化量に等しい。また、エンタルピーの定義 $H = U + pV$ より、

$$dH = d'Q + Vdp \quad (2)$$

が得られることから、圧力 $p$ 一定の時、即ち大気圧下での熱の出入りは系のエンタルピーの変化量に等しい。このように熱は非状態量でその微小変化 $d'Q$ は不完全微分であるから束縛条件無しでは積分できないが、気体に対する $V$ 一定の測定および液体、固体に対する $p$ 一定の測定で得られた熱量は積分可能となり系の状態量の差をもたらすことになる。多くの静的熱量測定は大気圧下で行われるため、エンタルピー変化の測定と見なされる。よく知られたヘスの法則は $p$ または $V$ 一定下の熱で統一して取り扱う必要があることがわかる。化学反応や物理変化に伴う熱は物質の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus$ における反応や物理変化の前後の差と一致する。従って、反応エンタルピーや融解、蒸発エンタルピーなどはその系の精密な $\Delta_f H^\ominus$ の値がデータ集にあれば測定の必要がない。反応熱を実際に測定するのは溶媒効果も含めた結果を得たい場合、非定常な状態の物質の解析を行う場合や品質管理の場合が多い。一方、物理変

化のうち、溶解熱や混合熱は直接測定される。しかし相変化の問題では平衡圧の温度依存性と両相の密度のデータがあればクラウジウス-クラペイロンの関係より正確なエンタルピー変化が得られる。さらに、定圧熱容量 $C_p$ や定容熱容量 $C_v$ はそれぞれ $H$ および $U$ の温度微分と一致するため $C_p$ および $C_v$ の温度依存性があればそれらを温度で積分することで二温度間の $\Delta H$ および $\Delta U$ を知ることができる。また熱容量を温度で割った値 $C_p/T$ を積分すればエントロピー変化 $\Delta S$ を得、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ より $\Delta G$ が得られるため、熱容量測定もよく行われている。

このように静的熱量測定は系の熱力学量の差と密接に関連付けられるため、装置を設計し測定を行う際は温度や圧力など必要とする条件を満足させる必要がある。静的熱量測定については数多くの解説書<sup>1-4)</sup>がある。

### 2.3 代表的熱量計

静的熱量測定には主に熱量検出方法の異なる、伝導型、断熱型、恒温壁型の三つの形式の熱量計が用いられている。伝導型は反応熱や溶解熱などに広範に用いられ最も精度がよい。断熱型は熱容量に対して最も精度がよい。恒温壁型は最も簡単な構造で自作可能である。これ以外に、熱媒体を試料セルに循環させて熱媒体の温度変化から熱量を検出する熱交換型と、試料セルを一定の速度で冷却し反応変化の際試料セルを一定の温度に保つのに必要なヒーター加熱量の変化から検出する等温作動(アインサーマル)型の熱量がある。特にアインサーマル型は熱力学的に理想条件に近いものとして知られるが、装置が複雑で取り扱い最も困難である。

伝導型熱量計は試料セルを温度一定の温度ブロックに感熱体を挟んで熱接触させ、熱を温度差に比例した一定速度で逃がす構造としたものを指す。サーモグラムは断熱型の温度-時間曲線を時間微分した形となる。

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa(T_{\text{Cell}} - T_{\text{Block}}) \quad (3)$$

ここで、 $\kappa$ は装置の熱伝達係数である。従って、熱量計出力のベースラインからの変位を積分したものは観測熱に比例する。比例定数は電気的検量実験で評価する。

断熱型は熱量計セルの外部を試料と同温に制御することで理想的断熱状態を実現する装置で、動作原理は最も簡単である。観測熱 $Q$ は試料の熱容量 $C_s$ 、熱量計内部の装置の熱容量 $C_A$ および試料の温度変化 $\Delta T$ と次式の関係がある。

$$Q = (C_s + C_A)\Delta T \quad (4)$$

従って、測定した $\Delta T$ から $Q$ を評価するには $C_A$ を求めておくか、電気的検量実験を行う。

一方、恒温壁型は断熱型と伝導型の間隔的な動作をする。試料セルにデュワーびんのような断熱容器を用いると断熱制御しなくても恒温槽に納めることで再現性の低下を防ぐことができ、このような型式の装置を恒温壁型または等温壁型という。熱量評価は断熱型と同様になるが、熱変化後、セル温度がニュートンの冷却則に沿って恒温槽温度に緩和していくので、温度-時間曲線の反応後の変化（冷却曲線）を測定し、反応が行われた時間（評価時点）へ外挿して $\Delta T$ を求める必要がある。冷却曲線の外挿精度が低下するため長時間反応には適さない。評価時点の決め方には諸説あるが、反応開始後、時間-温度曲線がベースラインから反応熱により立ち上がってから時定数後が最適と考えられる。これは反応によりベースラインから緩和型曲線で立ち上がった温度-時間曲線の積分値と時定数経過後の時間すなわち評価時点で急激に立ち上がったと仮定した温度-時間曲線の積分値が一致するため、恒温壁型熱量計を時定数の長い伝導型と考えると温度-時間曲線の積分値が熱量変化に比例することからこの方法が正しいことがわかる。

### 3. 最新の熱量計開発について

近年の熱量測定は、測定の多様化に伴い熱量計の用途が二極化されている。多くの研究分野および品質管理では、 $mJ \cdot mW$  の高精度・高分解能の熱量測定が要求され、一方、一部の研究者は、 $\mu W \cdot nW$  もの高感度測定を望んでいる。したがって、その感度差は、3桁以上あり、1台の熱量計では対応しにくく、そのような装置の制作は価格の面でも大変不経済である。そこで、 $mJ \cdot mW$  の実用的な感度の熱量計は、性能を確保した上で経済性を追求し、一方、 $\mu W \cdot nW$  の高感度熱量計は、文字通り高感度と高安定度を追求することでそれぞれの目的に合った熱量計の開発を行ったので紹介する。

#### 3.1 実用型熱量計の開発

従来から利用されている標準型熱量計を元にして不必要な部分を削り、完成させたものが実用型熱量計であり、基本的相違は、恒温槽である。その違いは、標準型の二重温度制御方式に対し、実用型は一重温度方式である。恒温槽の簡易化に伴う諸問題は熱量計側の調整により補い、実用型熱量計とした。その構造図をFig.1に示す。

冷凍機の冷媒を直接槽内に循環して冷やし、槽内に組み込まれているマイクロヒーターと温度調節器で一定温度に保つ方式である。無論、熱量計部は標準型と同型である。その結果、熱量計の性能を左右するベースラインの安定性は、24時間、室温変化5 Kに対して $3.4 \mu W$ 以下であり、 $mW$ に対し約3桁の安定度が確保された廉価な熱量計を完成した。

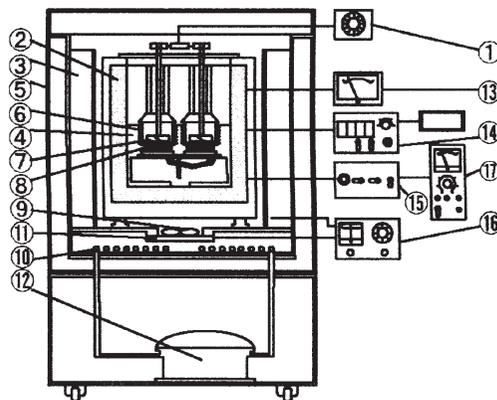


Fig.1 Construction details of the practical use calorimeter;<sup>5)</sup> ①: motor, ②: heat sink, ③: air bath, ④: joule heater, ⑤: container, ⑥: vessel, ⑦: stirrer, ⑧: thermo module, ⑨: air fan, ⑩: circulation pipe, ⑪: heater of thermostat, ⑫: cooler, ⑬: thermometer, ⑭: power supply for calibration heater, ⑮: adjuster for baseline, ⑯: precision thermo controller, ⑰: amplifier.

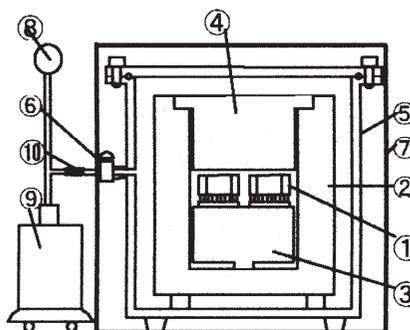


Fig.2 High sensitivity microcalorimeter attached to vacuum system;<sup>6)</sup> ①: calorimeter units, ②: outer heat sink, ③: main heat sink, ④: plug, ⑤: vacuum chamber, ⑥: valve, ⑦: thermostatic container, ⑧: vacuum gauge, ⑨: vacuum pump, ⑩: flexible tubing.

#### 3.2 $\mu W$ 測定用熱量計の開発

開発を行った $\mu W$ 測定用熱量計の構造図をFig.2に示す。超微量( $\mu W \cdot nW$ )の測定は、物質の経時変化・放射能・バッテリー・細菌、細胞の活性エネルギー等の熱量測定とそのサーモグラムの測定分野からの要望が多く寄せられている。 $\mu W$ 測定の第一条件は、高感度であることで、そのために検出体(サーモモジュール)をカスケード型にし、信

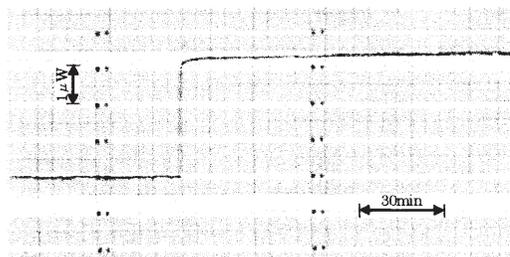


Fig.3 Thermal power output from the measurement of the radio active source  $^{14}\text{C}$  using the high sensitivity microcalorimeter.<sup>6)</sup>

号増幅器は最高感度フルスケール  $1\ \mu\text{V}$  の開発を行った。第二の条件はベースラインの高安定性を確保するために熱量検出部を真空ボックスに入れ、恒温槽に格納した。その結果、ベースラインは約  $\pm 1\ \text{nV}$  の安定性が得られた。測定例を Fig.3 に示す。

### 3.3 その他の開発

熱量検出体 (サーモモジュール)、多点式立体構造熱量計、マルチチャンネルカロリメーターおよび断熱型熱量計の開発を行っている。<sup>5-7)</sup> 今後の課題は、静的熱量計を静的測定利用に留まらず DSC のような動的測定への応用を視野に入れた開発が望まれる。

## 4. 界面化学への応用

### 吸着熱測定による固体表面の解析および粉体の浸漬熱による親和性分散性の評価

固体が気体や液体と接触するとき、固体-気体界面あるいは固体-液体界面で熱が発生する。このとき発生する熱をそれぞれ吸着熱、浸漬熱 (湿潤熱) とよぶ。吸着熱や浸漬熱は、固体表面と気体あるいは液体の分子との相互作用が強いほど大きくなる。したがって、吸着熱や浸漬熱を測定・解析すれば、固体表面と分子間の相互作用や、表面化学構造に関するエネルギー的な情報を得ることができる。ここでは、吸着熱ならびに浸漬熱について解説し、これらの測定を利用した固体表面の解析例について紹介する。

#### 4.1 吸着熱と浸漬熱

固体と気体分子が接触すると、気体分子は固体表面上に濃縮 (吸着) する。このとき発生する熱が吸着熱である。表面と気体分子が化学変化するか否かで、吸着をそれぞれ化学吸着あるいは物理吸着と区別するが、ここでは可逆的に脱着がおこる物理吸着について考える。物理吸着は、吸着する分子 (吸着質) と固体 (吸着媒) 表面との間の相互

作用に基づく自発過程であり、気体と固体表面からなる系のギブス自由エネルギー変化  $\Delta G$ 、あるいはヘルムホルツ自由エネルギー変化  $\Delta F$ 、は負になる。<sup>8)</sup> つまり、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (5)$$

吸着質は固体表面に束縛されるから、系のエントロピー変化  $\Delta S$  は負であり、(5) の  $-T\Delta S$  は正となる。したがって、エンタルピー変化  $\Delta H$  あるいは内部エネルギー変化  $\Delta U$  は常に負となり、系外で吸着熱として観測される。

熱力学的には、温度  $T$  の等温条件下で気体分子  $n_a\ \text{mol}$  が吸着して  $q^{\text{int}}$  の熱が発生したとすると、 $q^{\text{int}}$  を積分吸着熱と定義する。したがってモル積分吸着熱は  $q^{\text{int}}/n_a$  である。一方、微分吸着熱  $q^{\text{diff}}$  は

$$q^{\text{diff}} = (\partial q^{\text{int}} / \partial n_a)_{T, \Sigma} \quad (6)$$

( $\Sigma$  は固体の表面積) となる。実験的には、等温条件下で固体試料への吸着量の変化  $\Delta n_a$  ができるだけ小さくなるように、気体の圧力を徐々に増加させて吸着を行い、その際に発生する熱量  $\Delta q^{\text{int}}$  を観測して得られる  $(\Delta q^{\text{int}} / \Delta n_a)_{T, \Sigma}$  を、近似的に微分吸着熱とする。

粉体 (固体) を液体 (浸漬媒) に浸漬すると、粉体の溶解や液体との化学反応が起こらないときでも発熱する。この熱が浸漬熱である。浸漬熱  $\Delta H_{\text{imm}}$  は、固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と、それと同時に起きる固-液界面の生成に伴うエネルギー変化であり、固体表面のエンタルピー  $h_s$  と固-液界面のエンタルピー  $h_{\text{SL}}$  の差として

$$\Delta H_{\text{imm}} = h_{\text{SL}} - h_s \quad (7)$$

と表される。また、浸漬過程の自由エネルギー変化、つまり清浄な固体表面が吸着分子で覆われたときの自由エネルギー変化を  $\Delta G_{\text{imm}}$  とすれば、Gibbs-Helmholtz の式から、

$$\Delta H_{\text{imm}} = \Delta G_{\text{imm}} - T(\partial \Delta G_{\text{imm}} / \partial T)_P \quad (8)$$

となる。ここで、固体および固-液界面それぞれの単位面積あたりの自由エネルギー (それぞれ固体の表面張力と固-液界面の界面張力) を  $\gamma_s$  および  $\gamma_{\text{SL}}$  とすると、

$$\Delta G_{\text{imm}} = \gamma_{\text{SL}} - \gamma_s \quad (9)$$

である。浸漬に伴う容積変化を無視すれば、 $\Delta H_{\text{imm}}$  は浸漬に伴う内部エネルギー変化  $\Delta U_{\text{imm}}$  に一致する。

#### 4.2 吸着熱、浸漬熱の測定による固体表面の解析

微分吸着熱は、実験的には吸着量と吸着過程で発生する熱を同時に測定して決定する。このため、測定には容量法吸着ラインに直結した双子型微少伝導型熱量計を用いる。熱量計内のセルに入れた試料に、吸着ラインから気体を導

入して吸着させ、その際発生した熱量を求めるとともに、吸着ライン内の気体の圧力変化から吸着量を決定する。浸漬熱の測定では、試料をガラスアンプルに入れて、真空加熱前処理後アンプルを封じ切ったものを、浸漬媒の入ったカップ内に収めて双字型微小伝導型熱量計にセットする。熱平衡に達した後に、熱量計外部から遠隔操作でアンプルを割って、試料を浸漬媒に浸漬し、その際発生する熱量を測定する。吸着熱、浸漬熱測定による固体表面の解析、吸着機構の特性化の一例を以下に紹介する。

#### 4.2.1 メソ多孔性シリカの疎/親水性変化<sup>9)</sup>

メソ多孔性シリカは、均一な直径の細孔が規則的に配列した多孔体であり、触媒、物質分離、反応場としての応用が検討されている。合成直後のメソ多孔性シリカは表面が疎水的であるが、一旦水を吸着すると表面が親水的になる。この表面の疎/親水性変化は微分吸着熱から解析することができる。

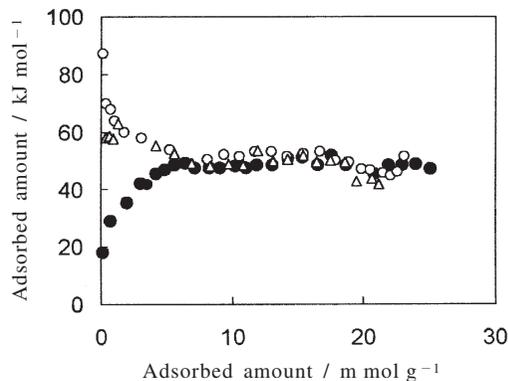
**Fig.4**に示すように、合成直後のメソ多孔性シリカFSM-16の水蒸気の微分吸着熱は、吸着初期で20 kJ mol<sup>-1</sup>程度であり、吸着量の増加と共に漸次増大して、水蒸気の凝縮熱(44 kJ mol<sup>-1</sup>)に近づく。吸着初期の低い微分吸着熱は、水蒸気と表面との相互作用が小さく、表面が疎水性であることを示している。また、吸着量の増加に伴い微分吸着熱が増加することから、表面は次第に親水性になってゆくとわかる。

シリカ表面は、比較的疎水性のシロキサン(≡Si-O-Si≡)と、親水性のシラノール(≡Si-OH)からなり、シロキサンは容易に加水分解してシラノールに変化する。1回目の水蒸気吸着では、吸着初期の微分吸着熱の値はシロキサンからシラノールへのヒドロキシル化の熱(19.5 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>10)</sup>にほぼ等しいことから、この領域では主としてシロキサン架橋からなる疎水性のシリカ表面に水分子が吸着しながらシラノールが生成していると考えられる。これに対して、一旦水蒸気を吸着した試料は、その後573 Kで真空加熱処理しても、吸着初期から高い微分吸着熱を示す(**Fig.4**)。これは、メソ多孔性シリカ表面に生成したシラノールの一部が真空加熱後も安定な孤立シラノールとして残り、親水性を発現することを示す。

メソ多孔性シリカの疎/親水性変化は浸漬熱測定から調べることもできる。合成直後のメソ多孔性シリカの298 Kにおける水への浸漬熱は130 mJ m<sup>-2</sup>であり、疎水性の高シリカゼオライトの場合とほぼ同程度(110 mJ m<sup>-2</sup>)であった。しかし、水の吸着履歴のある試料では、浸漬熱は170 mJ m<sup>-2</sup>に増加し、表面が若干親水化したことが示唆された。

#### 4.2.2 多孔体の細孔径と吸着熱の相関<sup>11)</sup>

直径が概ね1 nm以下の細孔内は、相対する細孔壁からの



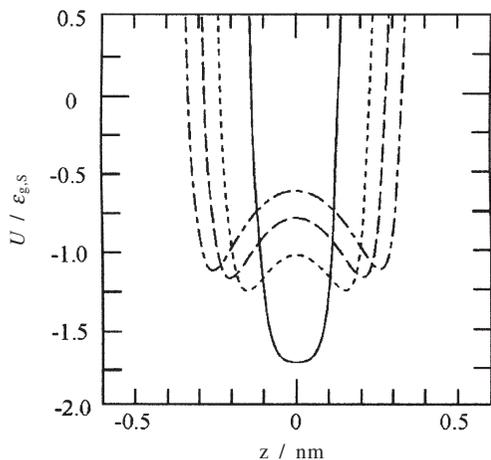
**Fig.4** Differential heats of adsorption of water on mesoporous silica FSM-16 at 298 K. Keys: ●, the first adsorption run; ○, the second run; △, the third run.<sup>9)</sup>

ポテンシャルが重なり強調される特殊な空間であり、細孔内に拡散した分子は細孔表面に強く吸着する。この現象を微分吸着熱測定から調べることができる。

活性炭素繊維(ACF)は、細孔壁がグラファイト基底面からなるスリット型の細孔を持つ。ACF細孔内のn-ヘキサン分子と細孔壁間の相互作用ポテンシャルプロファイルを**Fig.5**に示す。縦軸は相互作用ポテンシャルの値(U)を、炭素とn-ヘキサン分子間のLennard-Jones(12-6)ポテンシャルのエネルギー定数( $\epsilon_{g,s}$ )で規格化して表してある。細孔径が狭くなるとn-ヘキサンは両側の細孔壁から相互作用を受けるためにポテンシャルは深くっており、細孔径が0.7 nmから1.1 nmの範囲では、細孔径が小さいほどn-ヘキサンは強く吸着することを示唆している。実際、**Fig.6**に示すように、細孔径が異なるACFへのn-ヘキサンの初期微分吸着熱の大きさは、**Fig.5**のポテンシャル曲線の深さに対応しており、細孔径が小さいACFほど初期微分吸着熱は高く、細孔径0.7 nmのACFの初期微分吸着熱(▲)が最大であった。

#### 4.3 界面の解析における吸着熱、浸漬熱測定的重要性

表面を界面化学的に解析する場合、吸着熱、浸漬熱の測定は、表面相互作用する分子間のエネルギー的な知見を与える。この情報は、吸着のみならず、接着・付着、分散、分離などの界面がかかわる分野に有用である。表面-吸着質間の相互作用の解析法として、分子シミュレーションや、昇温脱離法(TPD)などの動的測定法が提案されている。これらは吸着機構を予測する場合や、吸着の強さを簡便に見積もるには便利であるが、シミュレーションの妥当性の検証や表面のエネルギー的な解析には、吸着熱・浸漬熱の



**Fig.5** The profiles of the interaction potential between a *n*-hexane molecule and pore walls of ACF. The abscissa, *z*, stands for the distance between the hexane molecule and the center plane of the pore. Pore diameter: —, 0.7 nm; -----, 0.9 nm; ---, 1.0 nm; ···, 1.1 nm.<sup>11)</sup>

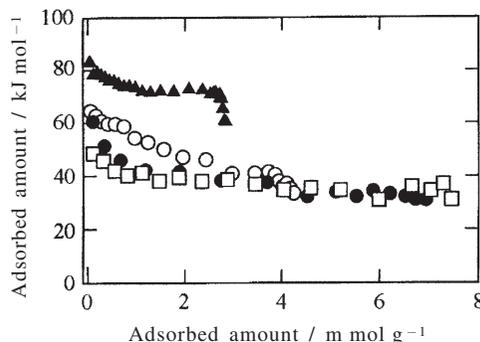
直接測定による特性化が不可欠である。微量熱量計の検出器の進歩により、広い温度範囲での高精度・高感度な測定が容易にできるようになってきたこととあわせて、熱測定の界面化学分野への応用が一層広がることを期待している。

## 5. 建設・セラミックス分野への応用 セメント・コンクリート系材料の 水和熱測定による材料研究と品質管理

セメント・コンクリート分野においては、伝導型熱量計、断熱型熱量計や恒温壁型熱量計が材料開発、各種混和材料の作用機構の解明や品質管理に広範に利用されている。セメントの水和熱と反応率は必ずしも対応しないが、水和熱の測定は、1日以内における反応機構や各種添加剤の作用機構の解明や機能性添加剤の開発に役立つ。

### 5.1 セメント・コンクリート

ポルトランドセメントの主要構成化合物はCa<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>固溶体(エーライト)、β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>固溶体(ビーライト)、間隙相であるCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とCa<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>およびセッコウ(三酸化硫黄SO<sub>3</sub>と表記される)である。これらは水と反応して水和生成物を生成し、空隙を充てんし凝結・硬化し、強度を発現する。セメント、水と細骨材と粗骨材を練混ぜて製造されたコンクリートは運搬・成形(施工)され構造物となる。しかし、これだけでは、各種の要求性能を満足することができないため、機能を付与させるための混和材料が利

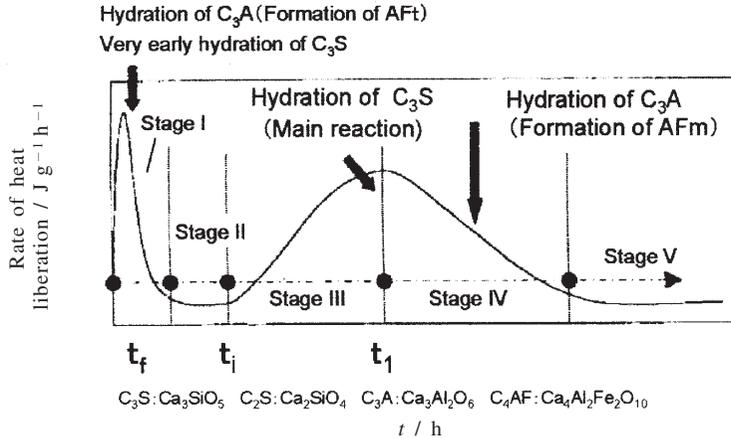


**Fig.6** Differential heats of adsorption of *n*-hexane on ACFs at 298 K. Keys: ▲, pore diameter is 0.7 nm; ○, 0.9 nm; ●, 1.0 nm; □, 1.1 nm.<sup>11)</sup>

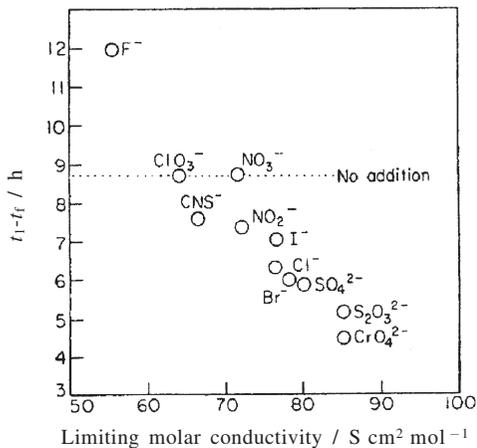
用されている。このうち、使用量が多く容積として考慮しなければならないものを混和材と呼び、<sup>12)</sup> 高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームや膨張材などがあり、コンクリートの耐久性を向上させる効果やひび割れを抑制する効果がある。また、添加量が少ないものを混和剤と呼ぶ。代表的なものには、分散作用を示し、水を減少させても流動性が確保できる減水剤や高性能減水剤である。耐凍害性を確保するために空気連行作用を付与させ、AE減水剤や高性能AE減水剤としている。さらに、セメントの反応を制御して、目的とした凝結・硬化特性を得るために遅延剤や促進剤さらに反応を速める急結剤などが利用されている。

### 5.2 化学混和剤の作用機構の解明 - 混和剤の作用機構<sup>13)</sup>

ポルトランドセメントは水と反応し、伝導型熱量計ではFig.7のような発熱速度曲線を示す。注水直後の主な反応はCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の反応であり、セッコウの添加により偽凝結を防止している。さらに10時間程度後にピークを示すエーライトの反応がこれに続く、この時、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とセッコウの初期生成物であるエトリンガイトがモノサルフェートへ変化する。この発熱速度曲線を利用して、添加剤の促進や遅延作用を解明する。Fig.8は無機塩の極限イオン伝導度と無機塩を添加したエーライトのピーク出現までの時間の関係を示した図である。イオンの移動度が大きいものを添加したときほどピーク出現時間が短くなっており促進効果が大きい。初期に粒子表面に形成される緻密な膜を通してのイオンの相互拡散により水和が促進される。一方、無機塩の難溶性塩の形成や有機物の吸着など、混和剤の作用機構の解明のためにも熱量計は役立つ。最近では、レディーミクストコンクリート工場のリサイクルシステムでの遅延剤の作用機構の解明にも、熱量計は利用されている。



**Fig.7** Rate of heat liberation against reaction time for primary hydration of cement. Points;  $t_1$ : point of maximum reaction rate caused by the main reaction of the hydration of alite,  $t_f$ : starting point of main reaction. Shorter  $t_1-t_f$  indicates rather quick reaction.



**Fig.8** Dependence of reaction time for hydration of cement on conductivity of salt contained in the cement.

### 5.3 材料開発における利用

#### 5.3.1 マスコンクリート用材料の開発

セメントの初期水和に伴う水和熱によりコンクリートの温度は上昇する。マッシブな構造物や高強度コンクリートなど単位セメント量の多いコンクリートでは、この温度上昇が問題となる。コンクリート内部の温度が水和熱により上昇し、外部は外気温により冷却されるので内外に温度が生じ、表面に引張力が作用し、ひび割れが発生する。この温度ひび割れ防止は、コンクリートの耐久性を向上させる

ため重要な課題である。このためコンクリートの断熱条件化での温度上昇の値が必要となり、材料開発のために断熱型熱量計が利用されている。これにより、低熱ポルトランドセメントや多成分系混合セメントあるいは新たな粗粉の高炉スラグを用いた高炉セメントなどが開発されている。

#### 5.3.2 急結セメントの開発

山岳トンネルの主要工法であるNATMにおいては、吹付けたコンクリートを数秒で硬化させる急結剤が重要な役割を演じている。実際の急結剤の評価には吹付け実験を行う。材料の開発には、注水直後の非常に速い反応を評価するために恒温壁型熱量計が役立つ。注水直後の水和熱および反応速度を解析することで新しい材料開発を可能にしている。

なお、この他に、熱量計は、分散作用を期待して新たに合成した化学混和剤に遅延作用がないかなどを簡便に評価するのにも役立つ。

### 5.4 品質管理への利用

廃棄物利用の拡大やセメントの流通が広範囲におよび、基本的な問題も生じている。廃棄物のセメント原料としての利用量が増大すると空隙相が増加し、アルミネートを含むようなフライアッシュなどを利用すると三酸化硫黄の不足による偽凝結が生じる。どちらの場合もその後のエアライトの反応が抑制され強度を発現しない。この現象の解明には伝導型熱量計が役立つっており、<sup>7)</sup> 品質管理を目的とした新たな熱量計も提案されている。<sup>14)</sup> また、低熱ポルトランドセメントでは一定温度で反応させた硬化体と硬化前の混合物の溶解熱測定から差を求めて水和熱を評価する方法がJISで規定されている。しかし、この方法による水和熱では

実際の構造物へ利用した際の性能を評価できない。すなわち、断熱条件下での水利熱が重要であり、品質管理としては、断熱型熱量計による温度上昇値が必要となる。

## 6. 農業・環境分野への応用 生物系廃棄物を対象とした コンポスト化反応最適化への応用

### 6.1 家畜排泄物管理の必要性

我が国の畜産農家戸数は経営効率を上げるために飼養する家畜頭数が増加し、これに呼応して一戸あたりから排出されるふん尿量も増えている。このため過剰なふん尿をコンポスト（堆肥）化し、土壤の養分バランスに留意しつつ作物養分資源として適正に土壤還元することによって環境汚染負荷影響を回避できる。このような取り組みは、単なる環境負荷低減に止まらず、化学肥料の使用抑制による土壤の健全性回復を支援し、永続的食料生産基盤を確保するために極めて重要である。

### 6.2 コンポスト化による廃棄物系生物資源利用

家畜ふんや食品残飯など生物系廃棄物の微生物によるコンポスト化は、適切な物理条件を確保すれば比較的早く簡単に有機物分解・安定化を行うことが可能である。代謝による自己発熱により、家畜ふんの温度が約70～80℃まで上昇するため排泄物に含まれている可能性のある病原性微生物等の死滅が容易であり有機物分解による固体の粒子化、汚物感の消滅、そして水分蒸発による乾燥も同時に進み、ガーデニングなどに利用する有機肥料として一般に認識されているような商品になる。

### 6.3 高水分材料の微生物分解

家畜ふんや食品残飯等は一般に高水分であり、実に85%以上の水分が含まれている。このため高水分資材の内部まで酸素が行き渡り難く、酸素の存在下で活性の高い好気性微生物が活躍するには好ましい状態にはない。これを解消するため水分低減化や透気性の確保を目的として稲ワラ、籾殻やおが粉等のバルキング材（bulking agent, 水分調整および膨軟化材）を混合し、50～70%程度の水分に調整してコンポスト化を行っている。バルキング材を用いる方法を採用しているのは日本だけではなく、世界共通の方法である。この方法は最も一般的であるが、工業用資材とは異なり自然の産物を利用するため、バルキング材を入手できない、もしくは入手困難な地域も存在し、この場合はコンポスト化を行うことが難しくなる。またバルキング材の入手が容易であっても、バルキング材の混合により処理量やコストを増大させてしまう欠点がある。加えて将来的にはバルキング材になるような資材は容易には利用できなくな

る可能性が高い。これらは貴重なバイオマス資源であり、単純に有機肥料化して土壌へ戻してしまうのではなく、理想的にはアルコール燃料化などを初めとした多段階のカスケード利用を行った上で、最終的な有機質残さが有機肥料として利用されるべきである。そのためバルキング材を用いなくとも高水分材料のままコンポスト化を可能にするという極めて難しい課題を解決することが必要になってくる。

ここで紹介する内容はバルキング材を使用せずに高水分材料のままコンポスト化反応を促進させることが可能であるという基礎的な知見である。多様な水分状態における微生物活性を微量熱量測定によって比較検討した。

### 6.4 材料および方法

生物系廃棄物材料として豆腐製造過程で生じる「おから」を用いた。市販のおからを常温で風乾し、水分を約40%まで乾燥し、これに炭酸塩pH標準液（pH10.01）を添加し、約pH10に調節した。オートクレーブ操作（121℃, 15min）により加熱滅菌した後、測定容器（写真用フィルムケース）に乾燥質量で2g充填した。これに滅菌水を添加し試料に充分水分が行き渡るよう20℃, 12時間静置した後、コンポスト化微生物を含んでいる有機肥料抽出液0.5mlを添加後直ちに微量熱量を測定した。試料湿潤体に対する水分の質量比は、55から90%まで5%毎に7段階に調節し、各2点ずつ作成した。

コンポスト微生物を含んだ抽出液の作成には本研究室所有のコンポスト化装置により作成したコンポストを用いた。コンポスト化の原料には宇都宮大学附属農場から採取した新鮮な乳牛ふんを用いた。自己発熱により約70℃まで升温し1週間程度経過した材料5gに滅菌水45mlに加え、ホモジナイザーによって液中粉碎した後の濾紙通過液を抽出液とした。

熱量測定には多点・サンドウィッチ型カロリメーターSCM-12（（株）東京理工）を使用した。この熱量計は12点同時測定が可能であり、測定試料容器12点、基準試料容器12点の構造になっており、対になっている両試料容器について共通する条件、例えば雰囲気温度の変動による熱流量ノイズ等の目的熱流量以外の変化は全て相殺され、高精度の測定が可能である。熱量検出体には71対のサーモモジュールが採用されており、熱起電力は約28.4 mV K<sup>-1</sup>である。感度はRANGE 25 μV（高感度）～100 mV（低感度）まで12段階で設定することができる。熱量測定時の室温は20℃一定で、感度RANGE 1 mVで測定した。

### 6.5 実験結果および考察

微生物代謝発熱による電圧変化の様子をFig.9に示す。こ

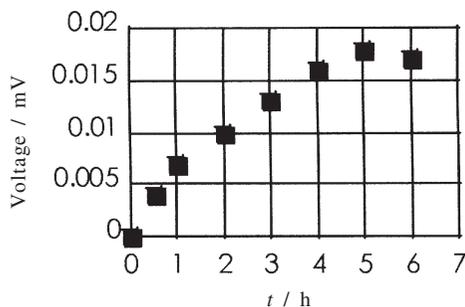


Fig.9 Change in voltage due to microbial heat emission.

の測定値および生物資材の比熱データから微生物増殖の基礎式(10)によって、比増殖速度を求めることができる。

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x \quad (10)$$

$x$ , 微生物数 (g-cell);  $\mu$ , 比増殖速度 ( $h^{-1}$ );  $t$ , 時間 ( $h$ )。対数増殖期において、発熱量変化は指数関数的に増大し、発生熱量を片対数軸にプロットすると直線で表される。比増殖速度はその傾き  $\mu$  として求められる。

材料の初期条件が保持されやすく試料間の測定結果比較が的確に行うことができるため、測定開始から3時間までの発熱量変化より求めた比増殖速度と水分の関係を図10に示す。コンポスト化微生物の比増殖速度は水分の増加に伴って増加している。一般に水分は酸素の透過性を低下させる原因になるが、ここで得られた結果は逆の傾向である。このことは、高水分状態は豊富な溶存酸素量を貯留できる能力を示しており、好気性微生物の活性化を考える上で貴重な知見をもたらしている。

### 6.6 現状および課題と展望

高水分の廃棄物系材料は一般的に嫌氣的になり易いため悪臭が発生し易く、作業性も悪いことから農業の現場でさえも好んで使用されることはない。廃棄物資源の取り扱い性を良好にできれば広い範囲への流通が可能になり、土壌養分資源の偏在化を避け、かつ未利用バイオマス資源の活用による資源循環サイクルが今以上に進むことになる。

## 7. 工業洗浄分野への応用

### HFE系溶媒の混合熱測定とその洗浄・乾燥技術への応用

工業用洗浄の分野ではフロン対策に代表されるように、環境負荷の少ない溶媒へ転換されつつある。HFE (ハイドロフルオロエーテル)系溶媒に属するノナフルオロブチルメチルエーテル (FBME) は、このような背景をもとにフロン代替品として最近提案された新規溶媒である。しかし、

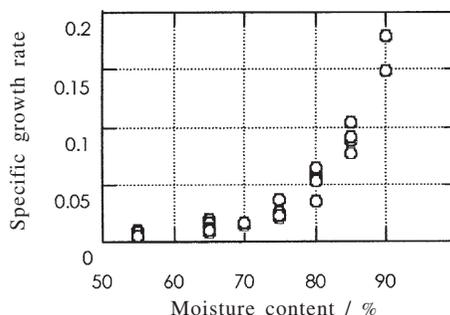


Fig.10 Dependence of specific growth rate of compost microorganisms on moisture content of biological solid wastes.

この溶媒の性質が殆ど明らかにされていないために、効率的な利用の妨げになっている。従って、FBMEを含む各種2成分溶液について混合熱を測定し、溶液の熱的な安定性から溶媒としての性質を明らかにした。その知見を金属加工部品の脱脂洗浄・乾燥技術に適用し、適正なリンス剤の選定により工業的な課題である乾燥時のシミ発生対策を行った。本稿ではこの事例について紹介する。

### 7.1 研究方法

混合熱の測定は小川ら<sup>15)</sup>によって開発されたフロー型微小熱量計を用いた。FBME溶液の溶質は、アルカン、アルコール、エチレングリコールエーテル、ケトン類から19種類のものを選定した。その溶質とFBMEとの混合熱を測定し、過剰モルエンタルピー ( $H_{mE}$ )の値を求めた。<sup>16-18)</sup> その結果から溶質の分子構造の違いによる  $H_{mE}$  値の挙動を調査し、FBMEの性質を明らかにした。

そして、それらの知見を基にFBME中で最も熱的に安定した物質をリンス剤として選択した。このような手法で適切なリンス剤を選定した場合と、不適切な選定を行なった場合とのシミ発生率を比較した。この乾燥シミは一連の処理 ( $n$ -デカン洗浄→リンス→FBME置換→FBMEベーパー乾燥)において、主にリンス剤からFBMEへ置換する際の効率が低いときに発生しやすい。その原因は洗浄剤やリンス剤中に溶出した加工油や切削粉などの不純物が、これらの処理剤と共に部品表面に残留する。そして、その不純物が乾燥時に部品表面で凝縮して、シミが発生するためである。従って、処理剤中の不純物濃度と乾燥スピードがシミ発生率に大きく影響する。

### 7.2 熱力学量測定結果とリンス剤の選択

測定結果の一例として、(FBME+炭素数  $n_C=5$  の溶質) 系の  $H_{mE}$  値を図11に示した。

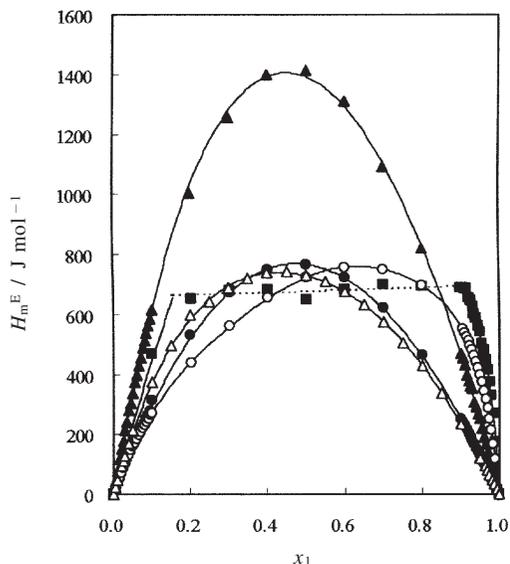


Fig.11  $H_m^E$  of the FBME solutions at  $T=298.15$  K. ●: {FBME(1)+*n*-Butylmethylether(2)}, ▲: {FBME(1)+*n*-pentane(2)}, ■: {FBME(1)+1-Pentanol}, ○: {FBME(1)+Ethylene glycol monopropylether(2)}, △: {FBME(1)+3-Pentanone(2)}.

FBMEと同じ炭素数 $n_C=5$ の溶質は、アルカンやアルコール等の各系統からそれぞれ選定した。その結果、全ての混合物において全濃度範囲で正の値(吸熱)を示し、混合によって熱的に不安定な溶液を形成した。但し、1-ペンタノールとの混合物は、 $H_m^E$ 値の直線的な濃度依存から明らかのように相分離が生じた。 $x_1=0.5$ における $H_m^E$ 値は $n$ -ペンタノールとの混合物が最も大きく(1392.3 J mol<sup>-1</sup>)、逆にエチレングリコールモノプロピルエーテルとの混合物は最も小さかった(722.5 J mol<sup>-1</sup>)。これらの結果について考察する。全ての混合物で熱的に不安定になるのは、混合によって純粋状態よりも弱い異分子間相互作用が新たに形成されることに起因する。さらに $n$ -ペンタノールとの混合物のみが他の混合物よりも極端に不安定化が大きいのは、FBME- $n$ -ペンタノール間で静電的な異分子間相互作用が形成されないためと推察される。言い換えると、 $n$ -ペンタノール以外の物質は全て極性物質なので、溶液中では異分子間双極子-双極子相互作用等の静電的な相互作用が形成される。その結果、熱的な不安定化は $n$ -ペンタノールとの混合物よりも小さくなる。一方、1-ペンタノールとの混合物は相分離しているために、 $x_1=0.5$ における $H_m^E$ 値は $n$ -ペンタノールとの混合物よりも大きくない。仮に相分離が生じなかった場合は、両端組成における $H_m^E$ 値から推定すると $n$ -ペンタノールとの混合物とはほぼ同等の吸熱量が予想される。しかし、 $n$ -ペンタノール

との混合物よりも低い吸熱量で相分離したのは、エントロピー的不利によるものである。すなわち、 $n$ -ペンタノールよりも1-ペンタノールは同種分子間水素結合により強く相互作用しているため、FBMEとは一部の1-ペンタノール分子しか相互作用できない。このために相分離が発生し、エントロピー的に不利な状態が生じていると推察される。このことは、モル蒸発エンタルピー( $\Delta_{\text{vap}}H_i$ )の文献値<sup>19,20</sup>の比較からも明らかで、1-ペンタノールの値(56.9 kJ mol<sup>-1</sup>)は $n$ -ペンタノールの値(26.4 kJ mol<sup>-1</sup>)よりも大きく、そして、FBMEの値(30.5 kJ mol<sup>-1</sup>)との差も大きい。さらに、他の極性物質との比較においても、1-ペンタノールは最も高い値を示すことから明らかである。

さらに $H_m^E$ 値に対する溶質分子の構造依存性を評価するために、14種類の混合物について混合熱の測定を行なった。それらの結果から、アルカンやアルコール等の各系統毎に分子全体またはアルキル基の炭素数依存性を評価した。エチレングリコールエーテル類については、エチレンオキサイド基の数や分子末端基(-OH or -OCH<sub>3</sub>)の違いによる $H_m^E$ 値への寄与も併せて評価した。そして、それらの $H_m^E$ 値に対する成分分子の寄与を評価するために無限希釈における部分モル過剰エンタルピー( $H_{m,i}^{E,\infty}$ )や、見掛けのモル溶媒和エンタルピー( $\Delta_{\text{sol}}H_i$ )も $\Delta_{\text{vap}}H_i$ の文献値または推算値を用いて見積もった。

それらの結果から、次の結論を得た。FBME中の溶質分子における分子全体またはアルキル基の炭素数増加は、溶液を熱的に不安定化させる傾向がある。しかし、FBME中のケトンのみは、溶液の熱的な安定性を殆ど変化させない。それは主に炭素数の増加による安定化エネルギー( $\Delta_{\text{sol}}H_2$ )と不安定化エネルギー( $\Delta_{\text{vap}}H_2$ )の両方の増加量がほぼ同等であることに起因する。また、FBME中でエチレングリコールエーテルにおけるエチレンオキサイド基の数の増加は、熱量を小さくする。これは異種分子間相互作用による安定化の効果ではなく、大きな不安定化を防ぐために、溶液状態をミクロ的に相分離させたことによって熱量を下げていると推察される。従って、本質的には溶液を不安定化させる。さらに、エチレングリコールエーテルの分子末端基における水酸基からメトキシ基への置換は、不安定化を小さくすることが明らかになった。更にこれらの結果を総合的に判断すると、19種類の混合物の中で最も熱的な不安定化が小さいのはジエチレングリコールジメチルエーテル[CH<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>]であった。

次にこれらの知見を洗浄・乾燥技術に応用し、シミ発生率の低減効果を確認した。評価のために、熱的な不安定化が最も小さいジエチレングリコールジメチルエーテルをリンス剤として用いた場合と、不安定化が大きい $n$ -ヘプタノールをリンス剤として用いた場合とのシミ発生率をアルミ製テ

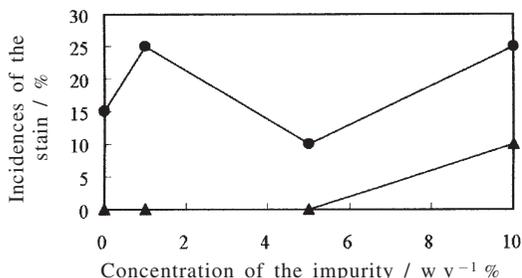


Fig.12 Incidences of the stain. ●: *n*-Heptane, ▲: Diethylene glycol dimethylether.

ストピースにて比較した。その結果、Fig.12に示したように、*n*-ヘプタンを用いた場合は洗浄剤中の不純物量に無関係にシミが発生した。一方、ジエチレングリコールジメチルエーテルを用いた場合には洗浄剤中の不純物が10 w v<sup>-1</sup> %になるまではシミが発生しなかった。この結果から不安定化の小さな溶質ほどリンス剤として適切であることがわかる。

以上簡単に説明したが、これらの結果から混合熱の測定結果に基づいてリンス剤を適切に選定すれば、シミの発生率を低く抑えることができることが明らかになった。

### 7.3 今後の課題と展望

企業における溶媒選定は試行錯誤的に行われることが多く、技術の進展性に欠ける。従って、熱量測定を中心とした熱力学的な観点による溶媒の選択方法を広めたい。

## 8. おわりに

以上、紹介したように特に静的熱量測定が威力を発揮しているのは高感度測定を要求する分野、時定数の長い系を測定する分野および熱力学量と製品の状態を厳密に結びつけて検討する必要がある分野であることがわかる。そのような分野はここで紹介した以外にも数多く存在すると考えられ、より多くの研究者が静的熱量測定を活用されることを期待する。本稿は2005年12月3日に東京電機大学神田キャンパスで行われた第40回熱測定ワークショップの講演内容をまとめたものである。

## 文 献

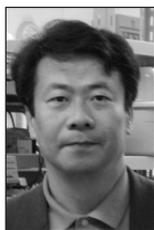
- 1) 足立吟也編, 「物理化学実験のてびき」, 化学同人, p.43 (1993).
- 2) 日本化学会編, 「第5版実験化学講座」6巻, 「温度・熱・圧力」, 丸善, p.89 (2005).
- 3) 日本熱測定学会・応用熱測定研究グループ編, 「応用熱分析」, 日刊工業新聞社, p.66 (1996).

- 4) 日本熱測定学会編, 「熱量測定・熱分析ハンドブック」, 丸善 (1998).
- 5) 萩原清市, 「各種熱量計の開発と材料研究への応用」, 東京理工発行 (2001).
- 6) 岩本清吉, 萩原清市, 源河次雄, 熱測定 **30**[3], 103 (2003).
- 7) 萩原清市, 坂井悦郎, 井元晴文, 堤 健児, 浅賀喜代志, 熱測定 **27**[5], 226 (2000).
- 8) D. M. Young and A. D. Crowel, *Physical Adsorption of Gase*, Butterworth, London, Chap 1,2 (1962); D. M. ヤング, A. D. クロウエル, 高石, 古山訳, 「ガスの物理吸着」, 産業図書 (1967).
- 9) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, and K. Tsutsumi, *Langmuir* **17**, 41 (2001).
- 10) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, Chapter 6 (1979).
- 11) A. Matsumoto, J. Zhao, and K. Tsutsumi, *Langmuir* **13**, 496 (1997).
- 12) 坂井悦郎, 大門正機, 「混和材の化学, 混和材料ハンドブック」, 日本材料学会編, p.463 (2004).
- 13) 坂井悦郎, 大門正機, 「セメントの水和反応制御の物理と化学, 混和材料ハンドブック」, 日本材料学会編, p.69 (2004).
- 14) 日本コンクリート工学協会, 「セメント系材料・骨材研究委員会報告」 (2005).
- 15) H. Ogawa and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **16**, 315 (1987).
- 16) T. Minamihounoki, T. Takigawa, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 189 (2001).
- 17) T. Takigawa, T. Minamihounoki, and K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 841 (2002).
- 18) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *J. Chem. Thermodyn.* **37**, 1186 (2005).
- 19) 「HFE-7100物性表」, 住友スリーエム株式会社.
- 20) J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *In Techniques of Chemistry, Vol.2. Organic Solvents: 4<sup>th</sup> edition*, Wiley-Interscience, New York. (1986).

## 要 旨

静的熱量測定法は材料の研究開発および品質管理に極めて有力な手段であるが、熱量計の使用方法が複雑と思われるがちで十分活用されていないのが現状である。この方法の普及を図るため、はじめに静的熱量測定法を熱力学の基礎と結びつけて説明し、最近の熱量計開発動向を確認した後、四分野への応用を解説した。界面化学への応用として吸着熱・浸漬熱の基礎と吸着熱測定から多孔質固体のキャラクタリゼーションをどのように行うかを紹介した。建設分野

への応用としてセメントはじめ種々の建設材料の開発と品質管理に伝導型、恒温壁型および断熱型熱量計が広く用いられていることを紹介した。農業分野への応用として農業廃棄物の再利用と熱測定による微生物活性測定を述べた。最後に工業洗浄分野への応用として、フルオロブチルメチルエーテルを用いた洗浄では乾燥後のシミが問題となっていたが、混合熱データを基に適切なリンス剤を選ぶことでシミの残らない洗浄と乾燥が可能であることを述べた。



小川英生 Hideo Ogawa  
東京電機大学理工学部自然科学系列,  
Dept. of Natural Sciences, School of  
Science and Engineering, Tokyo Denki  
Univ., TEL. 049-296-2911 ex.3540,  
FAX. 049-296-2960, e-mail: ogawa@  
u.dendai.ac.jp  
研究テーマ：溶液物性、装置開発  
趣味：車による旅行

松本明彦 Akihiko Matsumoto  
豊橋技術科学大学物質工学系, Toyohashi University of  
Technology, TEL. 0532-44-6811, FAX. 0532-48-5833,  
e-mail: aki@tutms.tut.ac.jp

坂井悦郎 Etsuo Sakai  
東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻, Graduate  
School of Science and Engineering, Tokyo Institute of  
Technology, TEL. 03-5734-3368, FAX. 03-5734-2862,  
e-mail: esakai@ceram. titech.ac.jp  
研究テーマ：建設材料, 複合材料, 資源有効利用  
趣味：テニス, 万年筆, 歴史・推理小説



岩渕和則 Kazunori Iwabuchi  
宇都宮大学農学部, Faculty of  
Agriculture, Utsunomiya Univ., TEL.  
028-649-5483, FAX. 028-649-5508, e-  
mail: iwabuchi@cc.utsunomiya-u.ac.jp  
研究テーマ：家畜のふん尿や食品残飯な  
どの廃棄物系バイオマスのエネルギー利  
用やりサイクルの研究  
趣味：硬式テニス



南朴木孝至 Takashi Minamihonoki  
シャープマニファクチャリングシステム  
(株), Sharp Manufacturing Systems  
Corp., TEL. 0729-91-0241, FAX. 0729-  
91-1035, e-mail: minamihonoki.takashi@  
sharp.co.jp  
研究テーマ：半導体用超精密洗浄装置の  
開発。フッ素系有機溶媒を含む二成分溶  
液の熱力学的性質の研究  
趣味：テニス, 日曜大工

萩原清市 Seiichi Hagiwara  
東京理工/東京電機大学フロンティア共同研究センター,  
Tokyo Riko Co., Ltd./ Frontier R&D Center, Tokyo  
Denki Univ., TEL. 0424-21-4982, FAX. 0424-22-8618,  
e-mail: s-hagiwara@mx1.ttcn. ne.jp  
研究テーマ：熱測定機器の開発  
趣味：陶磁器, 石仏の鑑賞