

## 【 レポート 】

## 第 51 回熱測定討論会報告

第 51 回熱測定討論会は 2015 年 10 月 8 日 (木) ~ 10 日 (土) の三日間、東京電機大学埼玉鳩山キャンパスで開催された。会場までは東武東上線で池袋より 50 分の最寄り駅「高坂」からスクールバスで 7 分かかり、やや不便であったと思われるが、自然に恵まれ研究討論に集中できる環境であると自負している。遠方からの参加者の利便、授業期間中の会場教室の空き状況と起伏に富んだ広いキャンパス内の移動時間を考え、初日開始は午後からとし、開催の挨拶に続いて最初に全体講演として受賞講演を行い、ポスターセッションは初日と二日目の午後に配置した。二つの特別講演と総会は二日目のポスターセッション後に行った。全体発表及び総会はプレゼンテーションホール (S 会場) で行い、一般講演は 120 名収容の 3 つの中教室 (A, B, C 会場) で行った。受付、企業展示とポスターセッションは本館エントランスホールで行い、近くに休憩コーナーを設けた。

発表件数は全体講演 3 件、シンポジウムと一般講演合わせて口頭発表 55 件、ポスター発表 57 件で例年並みであった。参加者は事前登録 173 名、当日 28 名、招待参加者 11 名の計 212 名で、そのうち学生は 40 名であった。

今回の討論会の企画としての特徴的な点は、シンポジウム「熱測定と教育」を開催したこと、このシンポジウムの講演内容と一般講演の内容を迅速に公開することを目的として、学会 HP に「熱測定」web 版特別号を発行することである。近年、熱測定の基礎となる化学熱力学のような基礎物理化学の教育と、熱測定実験における理解と習熟の困難さは多くの大学で感じられていることと思われ、中等教育から大学院や企業における開発に至るまでの大きな問題と思われる。このシンポジウムではこういった課題にどのように取り組んでいるかの事例紹介や教材開発の発表を呼びかけた。さらに、シンポジウムの講演内容をオープンアクセスにより情報発信し共有することで今後の熱測定の発展を促すのではないかと期待で企画した。

各セッションや企画の当日の様子については、それぞれの座長、世話人および代表の方から以下にご報告頂く。

(実行委員長、東京電機大 小川 英生)

## 全体講演

## 特別講演-1

(第 2 日目 14:30 - 15:20 S 会場)

“INVESTIGATING WITH P,V,T-CALORIMETRY THE LARGE SURFACE ENERGIES DEVELOPED BY LYOPHOBIC POROUS SOLIDS UPON INTRUSION/EXTRUCTION OF NON-WETTING LIQUIDS”

Prof. Jean-Pierre E. Grolier (Blaise Pascal University, France)



写真 1 質疑に答えられる J.-P. E. Grolier 教授と座長の吉田 博久教授

Jean-Pierre E. Grolier 教授は、圧力 - 温度走査カロリメトリ (Transitiometer) による相転移の熱力学的解析で世界的に著名な方で、討論会での講演は第 40 回に続き 2 回目である。退官後も設立に関わった Institute of Chemistry of Clermont-Ferrand に在籍して精力的に研究を進めている。講演は疎水性細孔を持つ多孔質材料と水を使った機械エネルギー - 熱エネルギー変換に関するものであった。外部応力が加わると細孔内に水が浸入し応力が外れると表面張力で水が細孔外に戻るもので、分子ショックアブソーバーあるいは分子バネと呼ぶ。自動車、航空機、宇宙産業などでの応用研究が行われている。

(首都大東京 吉田 博久)

## 特別講演-2

(第 2 日目 15:30 - 16:20 S 会場)

「ガラス転移の自由エネルギーランドスケープ理論と構造エントロピー」

小田垣 孝 教授 (東京電機大学理工学部)

小田垣孝先生は統計物理学がご専門で、これまでにパーコレーション理論やガラス転移理論などで重要な成果をあげられている。本講演では、ガラス転移についての簡単な解説の後に、小田垣氏らが提案している自由エネルギーランドスケープ理論について話された。この理論の優れている点は、熱力学的性質と動的性質を同じ理論の枠組みで扱えることである。ガラス転移における熱容量やエントロピーの変化だけでなく、結晶化時間の温度依存性、ガラス転移温度と他の動的特性温度の関係などについて計算結果を示された。講演後は、実験家から理論と実験の整合性などについて多くの質問があった。

(東大物性研 山室 修)



写真 2 講演される小田垣 孝教授

### 日本熱測定学会学会賞受賞講演

(第 1 日目 13:30 - 14:20 S 会場)

「強い電子間相互作用を示す分子性化合物の熱力学的研究」

中澤 康浩 教授 (大阪大学院・理学研究科)

討論会の幕開けとして、本年の学会賞受賞者である中澤康浩先生による受賞講演が行われた。実験装置を開発しながらの、世界初の純有機強磁性体 p-NPNN の発見以来の、数多い研究成果の中からいくつかのトピックスが選ばれた。有機超伝導体における超伝導電子対の対称性や、関連した物質の絶縁相が示すスピン液体状態の発見など、強相関電子系の物理の最先端において熱容量測定が最大級の貢献をしていることがわかりやすく語られた。先生の今後の一層のご活躍を期待させる講演であった。

(筑波大 齋藤 一弥)

### シンポジウム

#### 熱測定と教育-1

(第 2 日目 9:30 - 10:50 A 会場)

このセッションでは現在の教育制度下で小学校から大学院、さらには社会人に対して熱測定がどのような扱われ、課題や提案などについて 4 件の発表が行われた。小中高等学校における熱・エネルギー教育について個々の素材ではなく、科学全体の中で探求的活動が可能なシステムの提案がなされた。大学ではブラックボックスの装置ではなく原理を理解し、得られたデータからどのように内容を探求しているのかについて示された。大学院では対象物質の物性評価の一つとして熱測定の役割と、受講生の動向が紹介された。また本会の標準化グループが実施している熱測定の実務者教育 10 年間の内容が紹介された。

(近畿大 木村 隆良)

#### 熱測定と教育-2

(第 2 日目 11:00 - 12:20 A 会場)

情報通信技術を活用した大学教育の可能性について教

育実践の成果を交えて議論された(木村)。また、ゴムの収縮熱の測定を通じてエントロピーについて考えさせる熱力学教育のための素材(松尾)や学生実験のための疑似伝導型熱量計の開発(小川)について報告された。さらに、持続可能な開発のための教育(ESD)を念頭に置いた熱力学教育の重要性について議論された(天谷)。熱力学・熱測定教育に関して、原論、方法、素材、実践にわたる幅広い話題提供をもとに活発な議論が交わされ、参加者の教育への関心の高さを改めて認識した。

(広島大 古賀 信吉)

### 一般講演

#### 無機・金属・磁性体-1

(第 1 日目 15:50 - 17:10 A 会場)

本セッションでは、まず広島大学からシャープペンシル芯の燃焼過程を TG-DTA 等で解析、メーカーによる違いをクリアにした結果が報告された。また同グループから、銀ナノ粒子生成のための酢酸銀の熱分解挙動の水蒸気分圧の影響、および水蒸気分圧による粒径制御の可能性が示された。東大・京大・JST からは水素貯蔵材料である Pd ナノ粒子の水素吸着熱測定が報告され、吸着熱が小さいことやバルク体と異なる同位体効果を示すことが報告された。近畿大学からは第 2 族金属塩水和物の脱水過程を熱分析等によって調査、脱水機構・水和状態を解析した結果が示された。熱分析が多様な物質の解析に幅広く応用可能であることが示された。

(日本大学 橋本 拓也)

#### 無機・金属・磁性体-2

(第 3 日目 9:50 - 10:50 A 会場)

最終日の土曜日、午前中で講演が終了するので座長としては、人の入りを心配したが、心配にはおよばなかった。3 件の発表のうち 2 件の燃料電池用カソード酸化物材料に関する発表は、電池動作時の高温熱膨張に関する報告で、今後の実用化に重要な知見を与えると期待された。また、もう 1 件の Li ドープによりリラクサーへ転移する材料に関する発表では、低温における熱膨張の測定からリラクサーの起源にせまる興味深い発表であった。

(首都大東京 武井 孝)

#### 無機・金属・磁性体-3

(第 3 日目 11:00 - 12:00 A 会場)

このセッションでは 3 件の研究発表があり、そのうち 2 件は熱重量測定を用いた研究であった。ケイ酸リチウムの二酸化炭素吸収特性について二酸化炭素分圧を制御した測定による評価の研究および希土類ニッケル酸化物の構造相転移と分解反応についての酸素分圧を制御した測定に基づく研究で、両者とも実験に基づいた詳細な熱力学的考察が行われていた。もう 1 件は低温熱容量測定による研

究で、フラーレン分子に内包されたリチウムイオン籠中での位置が秩序化する相転移が 24 K に存在することが報告された。

(東工大 川路 均)

### 高分子・有機-1

(第1日目 15:50 - 17:10 B会場)

1日目の午後に、4件の講演があった。はじめの2件はフロンティアラボと東北大との共同研究で、熱分解GC/MSシステムを用いた発生ガス質量分析法(EGA-MS)による繊維試料の異同識別、及び EGA-MS を用いたポリアクリロニトリル系炭素繊維前駆体の焼成安定化機構の解析と題する講演で、どちらも熱分解装置を MS と直結したシステムで測定された結果で、EGA-MS の実用的な応用が示され、今後の広がりが期待される報告であった。次はリガクのグループによる、スキマー型示差熱天秤-光イオン化質量分析及び同時測定手法による有毒成分及び燃焼生成物のリアルタイム評価と題する報告であり、EI と PI のイオン化法の違いから高分子の熱分解過程の評価においてもソフトイオン化の有効性が示された報告であった。最後は日立ハイテクサイエンスのグループによる光学観察 TG/DTA を用いた酸化分解評価と題する講演で、観察しながら TG/DTA 測定を行う装置の応用例であった。いずれの講演も機器メーカーサイドからの実用面を視野に入れた熱分解過程の測定に関する報告であった。今後はこれらの報告を受けたユーザーサイドからの発表も増えれば、議論が深まり、さらなる発展も期待できる分野であると感じた。

(神奈川大 西本 右子)

### 高分子・有機-2

(第2日目 9:30 - 10:50 B会場)

本セッションでは合計4件の発表が行われた。日立ハイテクサイエンスの岩佐らは高感度 DSC を用いた長鎖アルコールの微小試料の相転移について報告した。広大の戸田は高分子の融解キネティクスが融解ピークに与える影響と、超高速 DSC を用いた iPP の結晶化・融解挙動について報告した。Dr. Boyer(仏)らは高圧下での iPP の  $\gamma$  晶の形成に対する核剤の添加効果について報告した。いずれの発表においても参加者からは多くの質問があり、活発な議論が行われた。

(CROSS 東海 山田 武)

### 高分子・有機-3

(第2日目 11:00 - 12:20 B会場)

2日目午前後半の当セッションでは以下の計4件の発表があり、活発な議論が交わされた。「ポリスチレンのエンタルピー緩和における熱処理効果」、「乾燥 Tetra-PEG を用いた均一ネットワーク高分子のガラス転移の研究」、「多糖ヒドロゲル形成にとまなう分子鎖の再配列に関する熱的

研究」、「メチルセルロースヒドロゲルの状態分析—塩及びポリエチレングリコール添加の影響」。

エンタルピー緩和における熱処理効果については、ポリスチレンでも比熱に2つの極大が現れることが確認され、モデルとの良好な一致が報告された。乾燥 Tetra-PEG の急冷物についての検討では、結節点間分子量など、均一ゲル特有の量に対する依存性が高分子ガラスの理解の一助となりうることを期待された。多糖ヒドロゲルに関する発表では、多種類のゲルについての検討から、熱履歴がゲル構造形成の重要な因子であることが明らかにされた。メチルセルロースゲルに関する発表は、陽イオンが PEG に内包された状態の変化がゲル化過程で作用するとの報告であった。

(広島大 戸田 昭彦)

### 生体・医薬-1

(第1日目 15:50 - 17:10 C会場)

初日午後の本セッションでは、4件の研究発表があった。岡部(近畿大)らは、イオン液体水溶液とイオン液体とシクロデキストリン混合水溶液がタンパク質リゾチームの熱安定性におよぼす影響について説明した。東(大阪大)らは、不凍蛋白質-水系を断熱法で調査し、不凍蛋白質の氷核成長抑制機構には六方晶氷中における欠陥移動が原因であることを報告した。中村(長岡技科大)らは、マルチドメイン蛋白質における不可逆的な熱転移は複数の協同的ユニットが各々独立に一次反応で構造転移する速度論的モデルにより説明できることを示した。天谷(元群馬大)は、分子アンヴィル酵素モデルに基づき、化学エンジンを分子論的に考察した。

(徳島大 松木 均)

### 生体・医薬-2

(第2日目 9:50 - 10:50 C会場)

最初の2件の演題では、低温ショック蛋白質に、熱安定性の上昇を目指してジスルフィド結合を導入したり、cavity内のアミノ酸を置換して調製した変異型蛋白質の熱安定性をDSCで解析したり、1本鎖DNAとの結合能をITCで解析し、熱力学パラメータを得た。野生型蛋白質で得られた熱力学パラメータと比較し、熱力学パラメータが変化した理由を詳細に議論した。3件目の演題では、酵素反応をITCで解析する従来の研究を進展させ、様々な緩衝剤存在下で酵素反応を解析し、酵素反応に関与するプロトン数や、反応産物が酵素反応を阻害する様式などを議論した。

(東京理大 鳥越 秀峰)

### 生体・医薬-3

(第2日目 11:00 - 12:00 C会場)

黒葛(徳島大)は、麻酔薬ハロセンの牛血清アルブミンへの結合挙動を、等温滴定型熱量計(ITC)を用いて解析し、同結合は脂肪酸の結合より弱いなど、結合様式の違い

を報告した。中川(近大)は、リポカリン型プロスタグランジン D 合成酵素(L-PGDS)の基質結合を、ITCを用いて解析し、L-PGDSがプロスタノイドの五員環 C9 位のヒドロキシ基を認識することなどを報告した。鳥越(東京理大)は、3本鎖核酸形成用単鎖核酸の化学修飾が3本鎖核酸形成に及ぼす影響を、ITCを用いて解析し、構造エントロピーの寄与などを報告した。

(京府大 織田 昌幸)

### 溶液・集合体-1

(第3日目 9:30-10:50 B会場)

3日目B会場の最初のセッションでは、4件の講演が行われた。うち3件は溶液化学分野では伝統的な、2成分混合系の過剰熱力学量が題材であった。昨今は分光学的測定や分子動力学といったモダンな可視化手法が注目されることが多いが、マクロ量を測定するまさに「熱測定」の重要性が改めて示されたように思われる。ただデータの質は高いものの、発表者の力量の差が感じられる場面もあったように思われる。1件は分子軌道法によるホストゲスト系の溶媒とおよび相互作用エネルギーに関する講演であった。溶液・液体は計算化学の対象として最も難しい系であり、様々な方法論が群雄割拠する中で意欲的な取り組みである。参加者は30名程度で、活発な議論が行われた。

(鹿児島大 神崎 亮)

### 溶液・集合体-2

(第3日目 11:00-12:20 B会場)

首都大院の吉田先生のグループから、メソ細孔内における水溶液の相図に関する報告があった。千葉大の森田先生からは1p-probing法によるイオン液体構成各イオンの疎水性と親水性に関する発表があり、 $[P444]^+$ イオンの周囲に72分子からなる水和層が構成されることが報告された。近畿大の神山先生のグループからはイオン液体とタンパク質を含む3成分水溶液の等温圧縮率に関する発表があり、水とイオン液体水溶液の圧縮率の違いが、タンパク質の圧縮率に与える影響が報告された。鹿児島大の神崎先生からはプロトン性イオン液体におけるpH測定法の確立をめざす研究が発表された。

(近畿大 藤澤 雅夫)

### エネルギー・環境

(第3日目 9:50-10:50 C会場)

本セッションでは3件の講演に対して活発な議論が行われた。「TG測定及びSEM画像解析によるCO<sub>2</sub>吸着物質Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の反応モデルの提案」はCO<sub>2</sub>排出量削減のキーとなるCO<sub>2</sub>吸着物質の特性や反応過程の研究であり、「放射性物質を含むバイオマスの熱分解」は放射性物質に汚染されたバイオマスをエネルギー源として有効利用、減量する技術に繋がる研究である。また「バイオマスを原料とする炭及びウッドセラミックスのVOC吸脱着特性評価」

は健康に有害なVOC吸着へのバイオマス炭化物の適用性を評価する研究である。3件とも我々が直面する様々なエネルギー、環境問題に直接応用できる可能性を秘めた研究で、今後さらに進展することが望まれる。

(東京電機大 木村 二三夫)

### ポスターセッションと鳩山賞

(奇数番号: 第1日目 14:30-15:30)

(偶数番号: 第2日目 13:20-14:20)

ポスターセッションは、連絡バスを降りてすぐの本館1階エントランスホールを会場に行われた。発表件数は2日間合計で57件であり、1日目の14:30-15:30に奇数番号、2日目の13:20-14:20に偶数番号の発表がそれぞれ行われた。両日も、どのポスターにも、多くの参加者が訪れ、中庭に面し、日当たりの良いロケーションと活発な議論により、体感温度が上がり、脱いだ上着を片手に身振り手振りを交えながら白熱した説明・質疑が行われていた。両日も発表時間内に議論が終わらず、終了後も質疑が続く場面も随所に見られた。

(明治学院大 岩間 世界)

ポスターセッションでは、鳩山賞(ポスター賞)の選考が行われ、次の2件の発表が受賞し、記載の発表者が懇親会にて表彰を受けた。

P9 「添加スチルベンの分子形状に依存したリン脂質の相転移挙動の変化」中澤 暦(筑波大数物)

P38 「蛋白質リピート間リンカー領域が及ぼす構造安定性への影響と熱力学特性の解明」稲葉 理美(京府大院生命環境科学)

(鳩山賞選考委員長・首都大学東京 武井 孝)

### 熱測定討論会企画、企業展示、懇親会

#### 熱測定シニアの会

(第1日目 14:30-16:20 S会場)

シニア世代の会員が企画し、一般市民及び討論会参加者を対象に講演会を開催しました。講師は澤田好史先生(近畿大学大学院教授・水産研究所大島実験場長)、演題は「海の生物の雌雄を決定する上での熱・温度の影響;近大マグロのその後について」でした。毒をもたないトラフグ雄の優占生産、海水温度の上昇に伴うカメの雌雄選択的孵化の効果など海の生物に与える熱・温度因子について、また、「近大マグロの完全飼育」のその後の進展などをわかりやすくお話ししました。ただ、他のプログラムとの重複のためか、聴衆がやや少なかったのが、残念でした。

(お茶の水女子大 藤枝 修子)



写真3 木村 隆良前会長（中央）と記念撮影する鳩山賞受賞者（左：稲葉さん，右：中澤さん）

を進める上で熱エネルギー（物質内エネルギーの受渡し過程で必ず発生する）検出を追求する努力を大学研究者諸兄に大いに期待していきたい。

（(株) エーティーエー 池田 満）

### 懇親会

懇親会は2日目に川越プリンスホテルで約100名の参加により賑やかに開催された。元会長の徂徠先生（阪大名誉教授）に乾杯の音頭をとっていただいた。途中、ポスター賞の表彰が行われた。今年度は、中澤 暦さん（筑波大数物）と稲葉 理美さん（京府大院生命環境科学）の2人の女性大学院生が受賞された。「受賞を励みに明日からまた頑張ります」のさわやかな挨拶が非常に印象深い。次回実行委員長の武田清先生（鳴教大）と松木 均先生（徳島大）の挨拶の後、前会長の木村先生（近畿大学）が1本締めで締めくくられた。

（東京電機大 山室 憲子）

### 第16回熱測定若手の会

（第2日目 17:30-19:00 カフェテリア「鳩」）

参加者：事前参加申込者32名（首都大学東京，京都府立大学，東京電機大学，日本大学，京都大学，神奈川大学，近畿大学，千葉工業大学，広島大学），当日参加者約15名。

熱測定若手の会は、熱測定に関係した若手研究者の交流を図り、研究内容や研究生活についての情報を交換し、研究活動の活性化を期待するために、毎年熱測定討論期間中に企画されています。今年度の若手の会は、事前に参加申し込みいただいた各研究室の代表者の方に研究室紹介スライドの作成を依頼し、当日会場にポスターを掲示し、研究室紹介を介して交流を深めようと企画致しました。学会から援助を頂き、東京電機大学の向山先生に食材と飲み物を用意して頂きました。

当日は、開始前の準備段階から、各研究室の方々が手伝ってくださり準備はとてもスムーズに進みました。各研究室の代表者の方に研究室紹介をしていただき、参加者みなさんと興味深く聞いていました。若手の会全体を通して、普段は接することの出来ない他研究室、他企業の方との交流を深めることが出来ました。

（首都大東京院・吉田研 新井 志緒）

### 企業展示と企業から見た熱測定

展示会場（参加6社）を見て、各社熱分析機器が有する高い利便性（小型かつデータ処理機能）に優れた完成度を感じた（主催者反省点：狭い会場の為か展示機数が少なかった）。討論会やポスターセッションも拝聴し、企業側プレゼンがほとんど無かった事が寂しく感じたが、言い換えれば恩師関先生による学会創設から50数年、物質の状態（特性や化学反応）を熱力学関数で捉える手法が企業内開発研究に確実に定着したと考えられる（市販装置の普及や企業発表数の激減）。今後も科学発展の礎となる素材探索