

2 回目のレンヌ第 1 大学(仏)滞在記

名古屋工業大学 生命・応用化学専攻

大幸 裕介

Second stay in University of Rennes 1, France

Yusuke Daiko

Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology

2017 年 10 月～2018 年 9 月末までのおよそ 1 年間、レンヌ第 1 大学（フランス）の T. Rouxel 教授の研究室に滞在した。実は 2010 年にも当時在籍していた兵庫県立大学の支援により、Rouxel 研でガラスの力学評価を勉強する機会があり、レンヌ滞在は今回で 2 回目となる。レンヌはパリなどからモン・サン＝ミシュルに向かう経由街としても知られ、聞き覚えのある方もおられると思う。ガラス分野では、フッ化物ガラスで先駆的な研究をした Jacques Lucas 教授（また Mircel と Michel Poulain 兄弟は当時 Lucas グループに所属）もレンヌ第 1 大学である。2 度目の訪問なので勝手知ったる、という状況でフライト・移動や住居、街の地理、生活のあれこれの準備など全て問題なく快適そのものであった。ただ非常に多くのフランス留学経験者が異口同音に語ることだが、ビザ（仏入国前）と滞在許可証（carte de séjour, 入国後に申請）の取得はかなりの時間と手間を要して苦労した。インターネットのおかげで色々な情報に

アクセスできる一方で、不正確であったり不安を煽るかのような内容も多い。特に一時帰国や学会等でフランスを出国する際は滞在許可証が必要だが、一時出国の時期が入国後 90 日以内かどうか等々で扱いも異なり複雑である。移民局の職員さんもおおよそフランス語のみで質問もままならない。研究雰囲気や環境、自然や食事・お酒など筆者は完全にフランス love だが、長期滞在される方はどうか早いビザ申請を注意して頂きたい。

筆者は前述の兵庫県立大学の矢澤哲夫研究室に助教として 2008 年に着任以来、溶融法を用いたガラス作製、特にガラス中のイオン伝導性に注目して研究を行っている。たとえば半導体の電子/ホール伝導性は、外部から圧縮応力を加える（ひずみ誘起）ことで向上する。波動関数の重なりが大きくなることが一因であり、「負の活性化体積 (ΔV) をもつ」と表現できる。一方、ガラス中のイオン伝導の活性化体積は現在のところ全ての伝導イオン種と組成（例えばホウ酸塩であれリン酸塩であれ）において正の活性化体積をもつとされ、加圧に伴いガラスのイオン伝導性は低下する。実際に風冷法などで強化後のガラス板表面のイオン伝導性は表面圧縮層の影響で強化前と比べて低下しており、この

〒 466-8555

名古屋市昭和区御器所町

TEL 052-735-5614

E-mail: daiko.yusuke@nitech.ac.jp

ことはまた引張応力下ではイオン伝導性が向上することを示唆している。ガラスは他の材料と比べて応力を閉じ込めることが容易というユニークな特徴がある。ガラスに残留する応力場とイオン伝導性との関係に興味を持ち、ガラスの力学特性評価で有名な T. Rouxel 先生に研究室に 2010 年に最初の訪問をした。今回の訪問は最近新たに新設された科研費「国際共同研究加速基金」の支援によるもので、およそ 1 年間レンズに再滞在した。この基金は年齢制限のほか、既に他の科研費種目に採択されている必要があるなどの申請条件が設けられているが、採択率はこれまでのところ他の種目と比べてかなり高いようである。

矢澤研ではガラスの分相に着目しており、また分相はイオン伝導性と深く関係することから、今回の滞在では加熱（アニール）時のガラス構造変化を共振法を用いて in-situ モニタして、得られる弾性率や内部摩擦などに関するパラメータとイオン導電率の関係について調査した。内部摩擦に関する論文や学会発表は 1980 年代頃と比べて現在は取り扱いが減っているような先入観があったが、それは正に筆者の浅学であった。後述するガラス先端からのイオン放出に関する研究も、似たようなアイデアは実に 100 年以上前の J. J. Thomson（電子の発見でノーベル物理学賞）にまで遡り、留学期間中はオリジンの生まれる時代背景にまで踏み込む圧倒的な時間的余裕をかみしめることができた。ガラス（窓）の内部摩擦は、車内の静音環境の点で注目されているが、他方、イオン伝導の分野では例えば部分安定化ジルコニアの酸化物イオン伝導性と内部摩擦の温度変化を関連付けて、mobile と immobile O^{2-} イオンの識別を実施している報告などがあり、これは交流インピーダンス法による一般的な導電率測定からは得ることがかなり難しい情報と言える。イオン伝導性から少し脱線するが、1 点気になる現象があったので告白しておきたい。ホウケイ酸塩ガラスに対して、ガラス転移前後のいくつかの温

度で共振測定を 2 週間ほど連続実施していたところ、弾性率や内部摩擦がある周期で上下するような結果が得られた。揺らぎの周期や振幅は、温度上昇によって短く、また大きくなるように見受けられ、ラマン分光法からはホウ素配位数の変化が確認された。この機構についてはもちろん、結果の妥当性についても明らかにできておらず、また応用面での意義も計りかねている。ただガラス構造が Tg 近傍で揺らいでいるとして、この辺りは引き続きレンズのグループと議論を続けている。こういう一見して応用例がハッキリ見えてこないような研究も、装置を自作して、その改良を続けて目一杯やる姿は本当に毎回の留学で強く印象に残り、うまく輸入して将来の自身の研究室運営に生かしたいと考えている。

筆者らは最近、イオン伝導性ガラスを先鋭化して数 kV の電圧を印加すると伝導種イオンがガラス先端から放出されることを見出した。ガラスは成形性に優れるため先鋭化が容易で、これまでに室温付近の大気圧条件において、 H^+ 、 Ag^+ および Cu^+ イオン放出を実証している。次期の科研費が採択されれば、ということにはなるが本間 剛先生（長岡技術科学大学）や篠崎健二先生（産総研）と Na^+ イオンや F^- イオン放出など、また小幡亜希子先生（名古屋工業大学）と生きた細胞やタンパク質へのイオン照射効果の検討、また豊田紀章先生（兵庫県立大学）と放出イオンのエネルギー分布や質量、また放出イオンと大気中分子との反応性の解析などを進めることを検討している。ガラス先端近傍の放出イオンのエネルギーは絶対温度換算で 10 万ケルビン以上と推定され、表面を凹凸状にして鋭い突起を持たせたイオン伝導性ガラス表面を化学反応場と捉えて活用することも初めている。もちろん留学で培った力学評価技術もうまく取り込めるように学生さんと議論を重ねている。

本留学は科研費（国際共同研究加速基金 15KK0203）の支援によるもので、今後さらに成

果の社会還元に努めたい。お気づきの点や共同研究の可能性などあれば、どうかご助言/ご連絡頂きたく、この場をお借りしてお願いしたい。最後に、博士課程1年次に米国(Rutgers大学)のLisa Klein先生の研究室にゾル-ゲル法を学びに行った際に、「Jump into a new world without any protections!」という言葉聞き、15年近く経った今も覚えている。留学を検討されている学生さんや研究者の方がおられるならば、ぜひ心から応援・後押ししたく、本誌面が少しでも背中を押すことを願う。



共振研究グループのメンバー
(左上: T. Rouxel先生, 右上: 筆者, 下列左からYann Gueguen, Houizot Patrick, Celarie Fabrice)