群馬大学
GUNMA UNIVERSITY

2017 年度
元素機能科学プロジェクト報告書

群馬大学理工学府

元素科学国際教育研究センター

2018 年 5 月

目次

巻頭言……1

理工学府長　関　庸一

附属元素科学国際教育研究室センター長　尾崎　純一

研究成果……2

炭素……2

ケイ素……10

フッ素……15

その他の元素……21

業績……25

炭素公募メンバー研究……25

炭素プロジェクトメンバー研究……28

フッ素公募メンバー研究……34

ケイ素公募メンバー研究……38

ケイ素プロジェクトメンバー研究……39

その他の元素公募メンバー研究……50

その他の元素プロジェクトメンバー研究……51

報道関係……57

巻頭言

理工学府長・理工学部長　教授
関 庸一

元素機能科学プロジェクトは、低炭素・効エネルギー循環による未来型社会実現を目指す研究プロジェクトです。グローバルレベルでの最先端研究の推進のため文科省からの重点支援を受け、元素科学国際教育研究センターを中心として、広く学内の関連研究者の参加を求めて平成 28 年度から平成33年度までの6年間の予定で実施しています。

中心となる元素科学国際教育研究センターは平成 27 年度に理工学部に設置され、平成 29 年で3年目となります。その間、群馬大学理工学部が長年培ってきたカーボン材料研究とケイ素化学研究を 2 本の柱とし、基礎化学から応用開発までの広い範囲をカバーした材料・物質研究活動を進めています。この活動は、尾崎純一センター長を中心とした専任教員3名、および、平成 23 年からの日清紡ホールディングス(株)による寄付講座で行われてきましたが、平成 29 年度からはさらに共同研究講座も開設され、一層充実した体制による研究活動が進められることとなりました。

平成 29 年度9月に、日清紡ホールディングス株式会社が非白金触媒を用いる固体高分子形燃料電池の実用化に世界で初めて成功したと発表しました。この電池に用いられた非白金触媒は、尾崎純一教授が 1990 年代から研究してきたカーボン材料をもとに、日清紡と共同で開発されたものです。このような顕著な成果を今後も積み上げていっていただければと考えます。

元素科学国際教育研究センター長　教授
尾崎純一

平成29年度の元素機能科学プロジェクトの報告書をお届けします。平成29年度は新しい試みを導入しました。それは、45 歳以下の准教授以下の研究者を対象に炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素に関する研究テーマを募集し、総計14名の研究者に対し研究助成を行ったことです。

本報告書の前半部分には、公募により採択されたテーマの研究成果と、元素科学国際教育研究センター（元素センター）の運営に携わっていただくとともに研究を進めていただいている先生方の研究成果の概要を収録しました。昨年度末の3月27日には、公募テーマに関する公開研究成果報告会を理工学府キャンパスで開催いたしました。発表持ち時間が 7 分、質疑応答が 3 分と、コンパクトな発表ではありましたが、要領よくまとめられており提案内容全体を把握するのには最適との好評をいただきました。本報告書の後半には業績リストを掲載しました。昨年度一年間の業績として、論文43件、発表219件と著しい成果が得られています。

以上のように、今回のプロジェクトを通して、理工学府における元素科学分野には力強い研究力があること、そして、それらが着実に進展していることが明らかになりました。元素センターでは、本プロジェクトに集結した元素科学の研究力を集結し、元素科学関連のプロジェクトを提案できるように活性化する努力を続けたいと考えています。今後とも、関係各位のご理解とますますのご支援をお願いいたします。

所属・職名	理工学府電子情報部門・助教
ふりがな	いん　ゆう
氏名	尹　友
学位・現在の専門	博士（工学）・電子デバイス

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　（炭素）、ケイ素、フッ素、その他の元素）

IoT 時代に向けた炭素含有相変化材料の開発とその次世代情報記録素子への応用

２．研究目的

本格的な IoT 時代の到来により、収集・処理されたビッグデータを記録する高性能デバイスが強く求められている。可逆的な結晶相とアモルファス相間の高速転移を用いてデータを記録する相変化メモリが次世代不揮発性データ記録装置として大いに期待されており、世界的かつ爆発的な不揮発性メモリの需要増加を見据えて、海外の IBM、サムスンと国内のルネサス等の大手企業が相変化メモリの開発を激しく競い合っている。しかし、相変化メモリにはまだ消費電力が大きいという深刻な問題がある。

今まで相変化メモリの消費電力を低減させるため、素子構造改善の研究報告が多い。例えば、相変化材料がホールに閉じ込められた構造では、消費電力が従来素子の約 2/3 に低減させたが、プロセスが複雑である。本研究では、次世代情報記録素子である相変化メモリの消費電力を大幅に低減させる新相変化材料の開発を目的とする。

３．研究の実施状況

従来の相変化材料に炭素を加えた新相変化材料情報記録メディアを開発し、その情報記録素子への応用を研究した。具体的には以下のことを実施した。

①　材料の電気特性：

薄膜の加熱温度に対しての抵抗率変化を調べた。炭素添加により抵抗率の増加と結晶温度の上昇をさせた。

②　結晶構造解析：

X 線回折（XRD）により、炭素を添加した材料の結晶構造を調べた。炭素添加によるナノ結晶成長の抑制効果等に関するメカニズムを解明した。

③　情報記録素子の動作電流と消費電力の検討：

有限要素法により開発された新相変化材料を用いた情報記録素子における動作電流と消費電力を検討した。新材料を採用することにより、ジュール熱の利用率が上がったため、動作電流と消費電力を低減させた。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

(1) Phase-change materials and memory devices for IoT application, Y. Yin, The IEEE 12th International Conference on ASIC (ASICON 2017), Guiyang, China, Oct 25-28, (2017). <invited>

(2) Phase-change memory with low programing current and power consumption for IoT application, D. Nishijo, and Y. Yin, Gunma International Symposium 2018 on Membranes, 2D Matters and Device Applications, Gunma, Japan, Jan 18-19, (2018).

(3) 有限要素法による低動作電流相変化メモリの検討, 西條　大, 澤尾　景太, 曾根　逸人, 尹　友, The 14th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers （IEEE TOWERS）, 東京, 2017 年 11 月 4 日.

所属・職名	環境創生理工学科・准教授
ふりがな	さいとう　たかひろ
氏名	斎藤　隆泰
学位・現在の専門	博士（工学)・非破壊評価，計算力学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

炭素繊維強化プラスチックに対する非接触動的弾性定数推定法の開発

２．研究目的

近年,新材料として炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastic)が注目を集めている。CFRP は、プリプレグと呼ばれる薄い炭素繊維シートを積層して成形される。その際、繊維の配向方向や繊維径等を任意に定めることにより、様々な力学特性を持たせることができるが,そのような任意の成形過程は、力学的には複雑な異方性を示す原因となる。そのため、任意の条件下で成形された CFRP が力学的にどのような異方性を示すか特定するには、その CFRP の動的な弾性定数を推定する必要がある。そこで、本研究では、**CFRP に対する新しい非接触動的異方性弾性定数の推定法を開発する。**

３．研究の実施状況

H29 年度は、まず、炭素繊維をエポキシで満たした CFRP 試験片を用意し、レーザー超音波可視化試験機を用いて CFRP 試験片表面を伝搬する超音波の映像化を行った。通常、CFRP のような異方性材料中を伝搬する超音波の位相速度は方向依存性を示すことが知られており、それらは弾性定数に依存する。よって任意の CFRP の弾性定数を求めることができれば、様々なタイプの CFRP の力学特性を把握することが可能となる。そこで、本研究では、まず超音波の映像化を行うことで、試験体表面を伝搬する超音波のあらゆる方向の群速度を求めることを行った。次に、その映像化画像に画像処理を施し(エッジ処理)、試験体を伝搬する超音波の波面を明瞭化した画像を異なる時刻毎に複数用意することを行った。そして、これら用意した画像間において、超音波の伝搬距離を画素サイズから算出することを行った。超音波の伝搬距離が求まれば、用いた画像間の計測時刻の差を用いて、超音波送信源から様々な方向に伝搬する超音波の群速度を計算で求めることが可能となる。ただし、異方性材料では、一般的に、群速度と位相速度は異なるため、最終的には位相速度を求める必要がある。そこで、異方性弾性波動論を用いて群速度を位相速度に変換し、Christoffel 方程式を満足するような動的弾性定数を推定した。ただし、この時、推定した動的な弾性定数が、異方性弾性波動方程式を満足するように非線形最小二乗法を用いて求めた動的弾性定数を最適化することを行った。また、推定された動的弾性定数の妥当性を示すために、推定された弾性定数を用いて、CFRP 試験片中を伝搬する超音波伝搬シミュレーションを行った。超音波伝搬シミュレーションには、EFIT や FDTD 法と呼ばれる改良型差分法を用いることで対応した。シミュレーション結果と、レーザー超音波可視化試験による超音波伝搬結果を比較することで、本手法の有効性を示した。今後は、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)等、他の新材料への有効性についても検討するとともに、得られた成果についての学会発表等を行う予定である。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

- 溝上尚弥・中畑和之・黄木景二・堤三佳・森亜也華・斎藤隆泰：レーザースキャンによる音響異方性を有する CFRP 中の超音波の可視化と弾性スティフネスの推定,土木学会論文集 A2(応用力学), vol.72,No.2,pp115-124,(2017),査読有
- 斎藤隆泰・大芦健太・森亜也華・藤縄和宏：CFRP 積層厚板に対する弾性定数の推定と EFIT による検証，第 22 回計算工学講演会論文集, Vol.22,CD-ROM 収録，E-11-4, (2017)
- 大芦健太・斎藤隆泰：レーザー超音波可視化試験を用いた疑似等方性積層 CFRP 板に対する動的な弾性定数の推定,第 45 回土木学会関東支部技術発表会，CD-ROM 収録，(2018)

所属・職名	元素科学国際教育研究センター・助教
ふりがな	いしい　たかふみ
氏名	石井　孝文
学位・現在の専門	博士(工学)・炭素材料

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　炭素，ケイ素，フッ素，その他の元素）

炭素ナノ細孔内での物質拡散速度の実験的評価手法の開発

２．研究目的

固体高分子形燃料電池の触媒層にはカーボンブラックが電極として用いられており，ランダム配向した無数の炭素ナノ細孔が存在する．そのため，炭素ナノ空間での物質移動の理解が燃料電池電極構造の最適化のためには必要不可欠である．ナノ空間での物質移動は，固液界面相互作用，電界効果など，複雑かつ多様な因子によって支配される．そのため，ナノ空間での物質移動の理解には，その実験的評価が必須である．しかし，炭素ナノ空間内での物質移動を実験的に評価したという報告はなされていない．これは，炭素材料のナノ構造制御が極めて困難であることに起因している．炭素ナノ空間での物質移動を評価するためには，精密に制御されたナノ細孔を有する炭素材料を調製し，それを評価に用いる必要がある．我々の研究グループでは，規則的ナノ構造を有するカーボンナノチューブ(CNT)集積体の創出に成功している．本研究では，この CNT 集積体を用いて，炭素ナノ空間の物質移動を評価する新規手法の開発を試みる．

３．研究の実施状況

Al 陽極酸化皮膜(AAO，細孔径 40 nm，細孔深さ 10~100 μm)に炭素源ガス(C_2H_2：N_2=20 :80)流通下，600 ℃で化学気相蒸着を行った．AAO 細孔内に生成したチューブ状ナノカーボンをガラス状炭素電極に転写することで垂直配向チューブ状ナノカーボン電極を得た．また，この転写の際に，ジニトロジアミン白金硝酸を用いてナノカーボンの根元に白金ナノ粒子を担持した．試料電極と白金電極が対向した特製フローセル Fig. 1(a)を用いて，以下の手順で細孔内プロトン拡散速度を評価した．予め試料電極と白金電極に－0.1 V vs. Ag/AgCl の電位を印加し，セル内に 1 mol/L NaCl 水溶液を流通させた．その後，1 mol/L HCl 水溶液をセル内に導入した．白金表面でプロトンが還元した際の還元電流をクロノアンペロメトリー測定で検出した．Fig. 1(b)に示すように HCl の導入直後，①白金電極でプロトン還元電流が生じ，その後，②試料電極で還元電流が生じる．この両電極のプロトン還元電流発生時間の差を細孔内プロトン拡散時間とした．拡散時間をもとに，拡散方程式 $L^2=2D\Delta t$(L:細孔深さ，D: 拡散係数，Δt: プロトン拡散時間)を用い，プロトン拡散係数 D を算出した．その結果，炭素ナノ細孔内でのプロトン移動度は 3×10^{-9} m^2/s と見積もられた．この値はバルク水中でのプロトン移動度の 1/3 程度の値である．ナノ空間では水の粘性が増大することが知られており，この粘性増大がバルク水に比べプロトン移動度の低下を招いた要因だと考えられる．

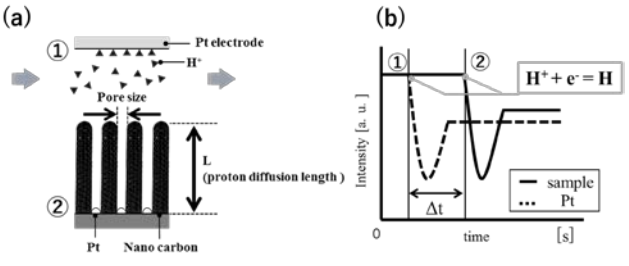


Fig. 1(a) 電気化学的測定用フローセル内の垂直配向チューブ状ナノカーボン
(b) プロトン移動速度評価するためのクロノアンペロメトリー分析の概略図

４．成果発表事例（論文，学会発表，特許申請など）

町田拓朗，石井孝文，尾崎純一，*第 44 回炭素材料学会年会*，桐生（2017.12.6）

所属・職名	環境創生部門・助教
ふりがな	かんなり　なおかつ
氏名	神成　尚克
学位・現在の専門	博士（工学）・カーボン材料科学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　(炭素)、ケイ素、フッ素、その他の元素）

カーボン材料へのアミノ基の導入と塩基触媒活性に及ぼす影響

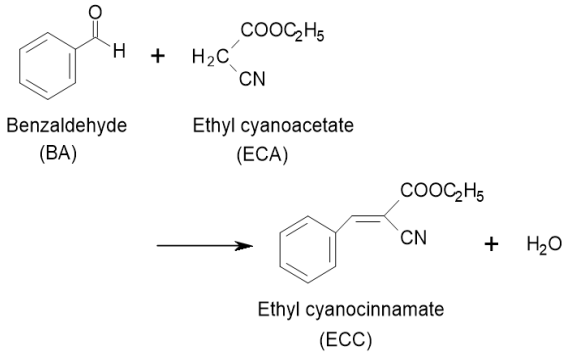
２．研究目的

本研究の目的は、選択的にアミノ基を表面に導入した窒素ドープカーボン材料を調製し、アミノ基の導入が固体塩基触媒活性に及ぼす影響を検討することである。従来、窒素ドープカーボンは、含窒素有機物を用いた気相化学蒸着法、窒素含有高分子の炭素化およびカーボン材料の気相窒化処理により調製されている。しかしながら、これらの窒素導入法では、多様な窒素種が導入され、塩基性を示す窒素種（ピリジン型窒素、アニリン型窒素）を選択的に導入することが困難である。そこで本研究では、カーボン材料に対し、液相処理であるニトロ化－還元処理を行うことで、カーボン材料表面にアミノ基（アニリン型窒素）を選択的に導入することを検討した。この方法では、窒素原子がカーボン表面に対して置換型ではなく付加型で導入され、塩基性を示すアミノ基のみを選択的にカーボン表面に導入することが可能である。

３．研究の実施状況

２種類のカーボン材料（活性炭 AC、カーボンブラック CB）に対して、硝酸によるニトロ化および還元処理を行うことでカーボン材料へのアミノ基の導入を試みた。X 線光電子分光測定の結果より、ニトロ化－還元処理した試料は AC, CB ともにカーボン表面に選択的にアミノ基が導入されていることを確認した。

調製した試料の塩基触媒活性は、Knoevenagel 反応（**Scheme 1**）により評価した。その結果を **Table 1** に示す。ニトロ化－還元処理した AC（N-AC）は、未処理の試料と比較して、原料（BA）転化率、生成物（ECC）収率ともに増大しており、ニトロ化－還元処理により塩基触媒活性が向上していることがわかる。一方、CB では、ニトロ化－還元処理を行うと原料転化率は増加するが、生成物収率は増加しない。すなわちこれはニトロ化－還元処理により副反応が進行していることを示している。以上のように、２種類のカーボン材料に対してニトロ化－還元処理を行うことで、選択的にアミノ基を導入することが出来たが、塩基触媒活性の発現はカーボン基質に依存することが明らかになった。



Scheme 1 ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルによる Knoevenagel 反応

Table 1　Knoevenagel 反応における BA 転化率と ECC 収率

Sample	BA conversion (%)	ECC yield (%)
AC	16.0	6.30
N-AC	44.3	39.0
CB	26.2	12.9
N-CB	52.7	3.00

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

なし

所属・職名	環境創生部門・助教
ふりがな	いしとび　ひろかず
氏名	石飛　宏和
学位・現在の専門	博士（工学）・化学工学，電気化学システム

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　(炭素)　ケイ素、フッ素、その他の元素）

急速昇温によるレドックスフロー電池材料の反応活性の顕著な向上

２．研究目的

二次電池の一種である，「バナジウムレドックスフロー電池」の電極に用いられるカーボンペーパー（カーボンファイバーと結着材からなる材料）について大電流化に取り組んだ．電気化学反応の活性点としてはカーボン上の官能基（フェノール型水酸基など）である点が知られているが，従来のカーボン材料の活性化手法（通常の空気酸化，液相酸化）では，未だに電池の内部抵抗（活物質の輸送抵抗，反応抵抗，オーム抵抗）が大きい課題があった．通常，酸化による「カーボンファイバーへの官能基導入」と「結着材の酸化除去による機械的強度の低下」はトレードオフであり，通常の空気酸化で長時間処理を行うと電極（カーボンペーパー）の構造が保てなくなる課題があった．本研究では，(a) 急速昇温により結着材粒子の酸化分解を抑えつつ，カーボンファイバー表面に官能基（活性点）を高密度に付与させて反応抵抗を低減する点，および，(b) カーボンペーパーへの電子線照射による欠陥生成および後段の空気酸化により，活物質の輸送抵抗および反応抵抗を低減する点を目的とした．

３．研究の実施状況

(a)の急速昇温法について，熱天秤を用いて 600，650，700 °C において 1 分間の空気酸化を行った．結果としては，通常の空気酸化（500 °C-30 min）と比較して電池内部抵抗が大きく，出力が低下した結果となった(Figure 1)．1 分間の酸化処理では官能基の付与が不十分だったと考えられる．

(b)の電子線照射では，照射量 400 kGy において 1.1 V 時の電流密度が 7%向上した．SEM 観察・Raman 分光により，電子線照射と空気酸化による空隙内バインダーの除去・官能基などの欠陥導入が示唆された．以上の結果より，活物質の輸送抵抗の低下および反応抵抗の低下が示唆された．また，照射により単セルのオーム抵抗も約 5%低下し，電解液中のプロトン伝導抵抗低下もしくは有効反応面積の増加が示唆された．

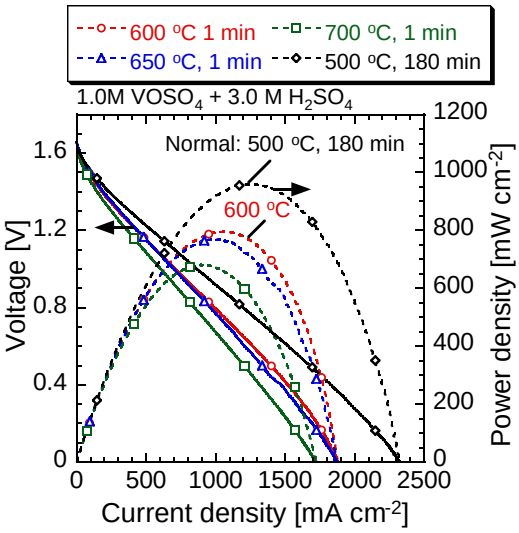


Figure 1 急速昇温による空気酸化を行った電極の電流-電圧曲線および出力曲線．

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

学会発表

石飛宏和，他 5 名，「電子線照射・空気酸化によるレドックスフロー電池に用いる電極材の活性化」，電気化学会第 85 回大会，1H07，東京理科大学葛飾キャンパス（東京都葛飾区）（2018 年 3 月 9 日）

など

＊電子線照射の効果について，今後に論文発表できるように準備する．

所属・職名	環境創生部門・教授
ふりがな	なかがわ　のぶよし
氏名	中川　紳好
学位・現在の専門	工学博士・反応工学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

カーボンを基材とする高活性ナノコンポジット触媒の調整と担体機能の解明

２．研究目的

2.1)メタノールの電極酸化反応に対して高い活性を示す PtRu/TECNF 触媒と、いくつかの比較触媒に対して CO パルス吸着法および H_2 パルス吸着法による吸着量の定量を行い、 PtRu/TECNF 触媒におけるスピルオーバー現象の有無を調査する。

2.2)担体に放射線照射を施し、欠陥導入を行う。照射線量、エネルギーの異なるいくつかの条件で実施し、照射による活性への影響と活性耐久性への影響を調査する。

３．研究の実施状況

3.1) PtRu/TECNF および比較触媒として Pt/C, PtRu/C, Pt/TiO_2,Pt/TECNF を用意し、313 K において CO パルス吸着実験および H_2 パルス吸着実験を行った。吸着量については、XRD 測定で求めた Pt 結晶子径から算出した Pt (or PtRu)表面積当たりの量として比較した。CO パルス実験では、CO パルス導入時に CO の吸着とともに CO_2 の排出が観察された。この CO_2 排出量は、PtRu 粒子を有する触媒が Pt 粒子触媒の約 2 倍と多く、Pt への Ru 添加による、いわゆる二元機能機構の効果を示すものと考えられた。CO 吸着量とその理論吸着量との比を求めたところ、PtRu/TECNF 以外の触媒では 0.7～0.9 という理論値以下の値であったのに対し、PtRu/TECNF では理論値の 2.4 倍もの高い値であった。PtRu/TECNF における理論値を超える非常に大きな吸着量は PtRu 微粒子から TECNF 担体への CO スピルオーバー現象を示唆した。H_2 パルス実験では、PtRu/C および Pt/C の各触媒での H_2 吸着量は理論値の 1.04 および 0.97 倍の吸着量となった。これに対し、PtRu/TECNF 触媒においては理論吸着量の 1.13 倍の高い吸着量が得られた。理論値を大きく超えるこの結果は、PtRu/TECNF 触媒における PtRu 微粒子から TECNF 担体への水素スピルオーバー現象を示唆した。

3.2) 著者らの既往の方法で CECNF シートを調整した。2.5 cm×5.0 cm に切り出した CECNF シートに対し、高崎量子研にて、いくつかの異なる条件でイオンビームを照射した。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1. 山口 凌, 中川紳好, 石飛宏和, “化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の調査”, PA168, 化学工学会　第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日（芝浦工業大学, 東京）
2. 山口 凌, 石飛宏和, 中川紳好, “化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の吸着特性”, PB124, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月 20 日（名古屋大学, 名古屋）
3. 須藤 遼, 山口 凌、石飛宏和, 中川紳好, ”化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の解析”, E08, 第 20 回化学工学会学生発表会　東京大会, 2018 年 3 月 3 日（東京理科大学、東京）

所属・職名	元素センター・教授
ふりがな	おざき　じゅんいち
氏名	尾崎　純一
学位・現在の専門	炭素材料科学

1. 研究課題名（該当する研究分野を○で囲む　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

カーボンアロイ触媒の活性点解明　ー湾曲グラファイト網面の調製と酸素還元触媒活性ー

2. 研究目的

本研究では，湾曲グラファイト網面を持つモデルカーボンを作成し，ORR 活性を評価することで，この構造が活性点であることを実験的に検証することを目的とする．

酸素還元反応（ORR）は，クリーンなエネルギー源として期待される固体高分子形燃料電池（PEFC）の正極反応である．しかし，その反応速度は低く，現行の PEFC では多量の白金が正極触媒として用いられている．我々は，高価な白金に代わり，ORR を加速するカーボンアロイ（CA）触媒を開発しており，最近，ポータブル燃料電池の正極としての実用化がなされた．これまでの研究より，CA 触媒の活性点は湾曲したグラファイトであるとの仮説にたどり着いた．これは，従来提唱されてきた金属原子や網面に組み込まれた活性点とは，全く異なる概念である．

3. 研究の実施状況

本年度はフラーレン抽出残渣（FSR）を酸化処理により純化した湾曲グラファイト網面を調製し、その酸素還元触媒活性を評価した。本研究で用いたフラーレンスート残渣は、燃焼法により調製したフラーレンよりフラーレンを抽出した残渣（FSR）である。

FSR の透過型電子顕微鏡像を図 1 上に示す。FSR を空気中で熱処理することで図 1 下に示す湾曲したグラファイト網面を持つカーボン（OxHT(1)）が生成する。この構造は、窒素中同温で熱処理しても得られない。XRD 測定より、湾曲グラファイト網面はもともと FSR を構成するアモルファスカーボン中に埋もれており、酸化的熱処理により、アモルファスカーボンが消失することで出現したものと推定された。

得られたカーボンの酸素還元活性は、酸化的熱処理により大幅に増加した。一方、窒素中で熱処理した FSR の活性増加は小さかった。このことから湾曲網面が酸素還元反応を促進させる要因の一つであることが示された。

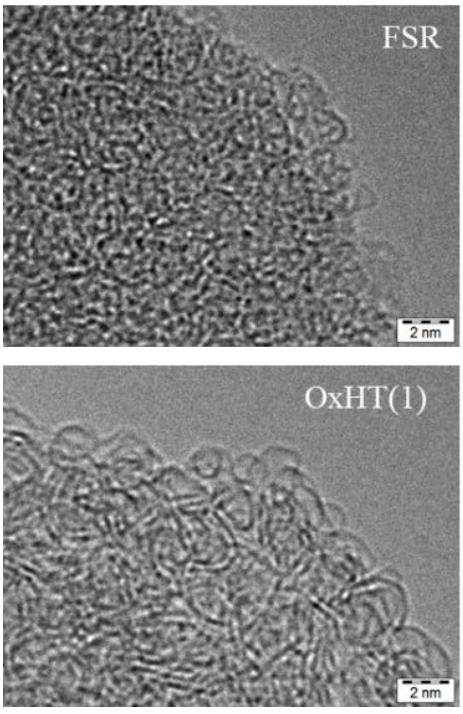


図 1　透過型電子顕微鏡像。上：原料 FSR、下：空気中熱処理した FSR（OxHT(1)）

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

【論文】

1. T. Ishii, J. Ozaki *et al.*, Carbon **116** (2017) 591-598.
2. T. Ishii, J. Ozaki *et al.*, *Int. J. Hydro. Energy* **42** (2017) 15489-15496.
3. T. Ishii, J. Ozaki, T. Kyotani *et al.*, *Carbon* **125** (2017) 146-155.
4. M. Takigami, T. Ishii, R. Kobayashi, J. Ozaki *et al.*, submitted to *Int. J. Hydro. Energy.*

所属・職名	群馬大学理工学研究院・准教授
ふりがな	ホサイン　エムデイ　ザキール
氏名	HOSSAIN MD. ZAKIR
学位・現在の専門	理学博士　　元素科学国際教育研究ｾﾝﾀｰ

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

Functionalization of graphene with reactive end group through in-situ diazotization reaction

２．研究目的

Because of the chemical inertness of graphene towards molecules, the pristine graphene cannot be utilized in many of the anticipated applications including sensor such as chemical and bio-sensors, where the graphene based electrode needs to interact with desired target molecules. Hence, the pristine graphene's properties need to modify to make it suitable for application in chemical and biosensors.

３．研究の実施状況

To date a number of studies have been reported on the chemical modification of graphene. Both inorganic and organic approaches were made for covalent binding of atoms or molecules onto the graphene surface. One of the prominent and well-studied chemical methods for modification of graphene and other carbon materials is the reduction of diazonium compounds onto the materials surfaces. Binding of molecules onto the material surface using diazonium salts is usually done through electrochemical process or simply dipping the sample into the diazonium salt solution in organic solvents. Indeed the surface reduction process of diazonium salt also involves the creation of radical species that ultimately bind onto the surface as schematically. In previous studies, either commercially available or freshly synthesized and purified diazonium salts are used. However, commercially available diazonium salts are limited because diazonium salts freshly synthesized specially from apliphatic amines are not always stable enough to isolate from the reaction mixture. Hence, in spite of number of studies attempting to functionalize graphene, the functionalization of well-defined pristine graphene with active functional group (such as –SH and COOH) that can be tailored to bioactive surface through further modification could not achieved yet. A large numbers of different amines are commercially available that do not result stable diazonium salts through diazotization reaction. We focus on the functionalization of epitaxial graphene (EG) on SiC with reactive end group such as –SH through *in-situ* reduction of amine derived diazonium salts instead of using pre-synthesized salts as shown in figure 1. Using two different molecules, 2-aminoethanetiol ($HS\text{-}C_2H_4\text{-}NH_2$) and 3,5-difluorophenylamine ($F_2C_6H_3\text{-}NH_2$), we found that graphene can be functionalized during diazotization of amines simply by dipping the graphene sample into the reaction mixture. We expect that graphene functionalized with -SH functional group holds the great promise for development of ultra-sensitive biosensors.

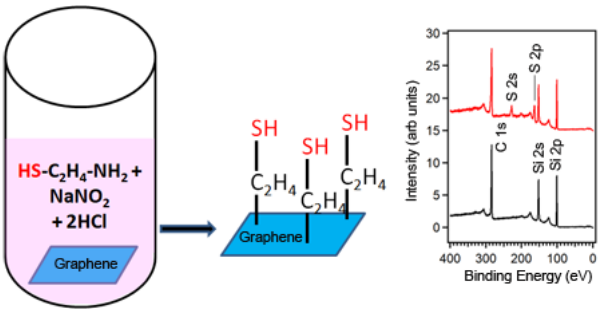


Figure 1. Schematic of –SH functionalization of graphene through in-situ diazotization reaction. XPS spectra of clean and –SH functionalized graphene is shown.

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

i) 論文発表　１件

ii) 国内学会発表　２件　国際学会発表　５件

所属・職名	分子科学部門・助教
ふりがな	すぎいし　つゆか
氏名	杉石　露佳
学位・現在の専門	博士（理学）・有機化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、(フッ素)、その他の元素）

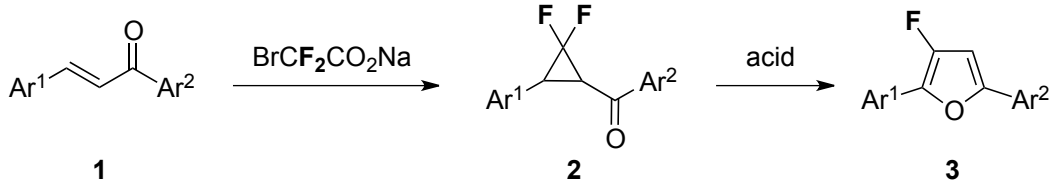
2,5-置換 3-フルオロフラン骨格を有するフッ素系共役化合物の合成

２．研究目的

多くの生物活性化合物は、複素環骨格を有する。中でもフランは、天然にも多く存在し、医薬、農薬などにも多く使われている複素環化合物である。一方で、当研究室では、ハロゲン化芳香族化合物を用いた含フッ素芳香族化合物合成の開発を盛んに行ってきた。フッ素化合物は、優れた耐熱性や耐水性、撥油性、耐酸化性、代謝安定性など、様々な特異的性質を持つ傾向があり、医薬、農薬、材料化学において需要が高まっている。これまで当研究室で注目されてきた含フッ素芳香族化合物の合成において、芳香環は合成ブロックとして捉えられていた。しかし、今回はフッ素原子を有する複素芳香族環の骨格形成を目的とした。当研究室では、以前に、アルケンとブロモジフルオロ酢酸ナトリウムからのジフルオロシクロプロパンの合成を報告している。そこで、ジフルオロシクロプロパンを中間体として利用し、含フッ素フラン合成を行うことにした。

３．研究の実施状況

まず、芳香族置換基 Ar^1、Ar^2 を有するα,β-不飽和ケトン **1** を合成し、これにブロモジフルオロ酢酸ナトリウム($BrCF_2CO_2Na$)を作用させて、カルボニル基を有する *gem*-ジフルオロシクロプロパン **2** を合成した。ジフルオロシクロプロパン **2** に分子内環拡大反応を進行させることで2位と5位に置換基(Ar^1, Ar^2)を有する 3-フルオロフラン **3** を合成した。また、ジフルオロシクロプロパン **2** からフルオロフラン **3** への変換反応において、重金属触媒を使用しない反応条件を検討した。主に添加剤となる酸を検討し、フルオロフラン **3** の骨格形成に成功した。また、原料 **1** は入手可能な試薬から簡便に合成できることを生かし、２種の置換基 Ar^1, Ar^2 を検討することにより、目的化合物 **3** の基質一般性を図った。Ar^1 と Ar^2 のそれぞれが、電子供与性基を有する芳香族置換基である場合にも電子求引性基を有する芳香族置換基である場合にも、良好な収率でフルオロフラン **3** が得られた。さらに、以上の検討により、本合成法の利点が明らかになった。当初は 3-フルオロフランの合成法を確立する予定であったが、異なる置換基 Ar^1, Ar^2($Ar^1 \neq Ar^2$)を自在に設計することにより、非対称なフラン骨格の 3 位と 4 位どちらにフッ素原子を有するものも合成することが可能となった。



1　　**2**　　**3**

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

学会発表「フッ素化シクロプロパンの環拡大反応による3-フルオロフランの合成」（群馬大院理工 ）○松村千穂里・杉石露佳・網井秀樹，日本化学会第98春季年会，日本大学船橋キャンパス，2018年3月

所属・職名	理工学府分子科学部門・助教
ふりがな	もてぎ　としのり
氏名	茂木　　俊憲
学位・現在の専門	博士(理学)・界面物理化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

部分フッ素化リン脂質からなる人工細胞膜の形成と膜タンパク質結晶化基盤への応用

２．研究目的

本研究では、固体基板上の部分フッ素化リン脂質(以下、F-脂質)からなる平面人工脂質膜内に、主要な薬剤標的膜タンパク質と類似した構造を持つモデル膜タンパク質バクテリオロドプシン(以下、bR)を組み込み、膜タンパク質二次元結晶形成に関わる拡散ダイナミクス評価、結晶構造の直接観察および膜タンパク質活性計測を目的とした。本研究により、生体細胞膜と同様の構造を持つ人工細胞膜内で、より天然に類似した膜タンパク質結晶の形成因子明らかにできれば、膜タンパク質二次元結晶形成の自在制御が可能になり、新規な膜タンパク質の構造決定や薬剤探索デバイス開発につながる。

３．研究の実施状況

本年度はまず、蛍光顕微鏡観察による色素修飾 bR の人工細胞膜内での拡散ダイナミクスの評価を行うために、膜タンパク質 bR の蛍光分子修飾方法を確立した。bR は波長 570 nm 程度の光吸収をトリガーとしてプロトン輸送を行うため、天然状態の bR 拡散挙動観察には異なる励起波長を用いる必要がある。顕微鏡観察フィルター(Leica microsystems)を導入し、蛍光色素(Thermo Fisher Scientific)を bR に修飾したのち、蛍光修飾 bR を人工脂質膜内に再構成した。まず蛍光修飾反応による bR 変性の有無を調べるために、bR 光吸収スペクトル計測を行った。蛍光修飾 bR において、天然 bR 由来の光吸収と蛍光色素由来の光吸収が独立して計測されたため、反応によって bR は変性しないことがわかった。続いて、マイカ基板表面に構築した平面人工脂質膜内に組み込んだ蛍光修飾 bR に対して、蛍光退色後回復法に基づき、bR 拡散ダイナミクスを評価した。その結果、蛍光修飾 bR は人工膜内において、二次元ブラウン拡散を行うことが分かった。次いで、人工膜の構成脂質を F-脂質とした場合に、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた人工膜表面構造の観察を行った。人工膜内において壊れやすい膜タンパク質を計測するため、ばね定数の低いカンチレバーを導入した。フッ素含有量の異なるフッ素化脂質からなるそれぞれの人工膜に bR を導入したところ、フッ素導入量に依存して bR の二次元結晶形成が起こることがわかった。また、パルスレーザー光励起による bR プロトン輸送反応における中間体生成および消失過程の吸収スペクトル測定を行ったところ、天然 bR の二次元結晶と同様の活性がフッ素導入量の多い F-脂質を用いた系において発現することがわかった。本研究により、人工脂質膜内における膜タンパク質のダイナミクス、構造、そして機能の計測を一貫して行うことで、脂質膜内における結晶構造形成制御の可能性を示すことができた。より時空間分解能の高いダイナミクス計測に基づき、膜タンパク質結晶形成について反応速度論的な評価ができれば、新たな膜タンパク質の発見や創薬探索に役立つ、部分フッ素化脂質人工膜からなる膜タンパク質結晶化基盤の構築につながる。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

[国際会議]　T. Motegi "Interaction of Protein and Lipid Molecules in the Supported Lipid Bilayer Membrane" Gunma International Symposium 2018 (GIS2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018)

[その他]　NTT 物性科学基礎研究所 分子生体機能研究グループ セミナー講演, **茂木俊憲**, “Construction of Artificial Plasma Membrane Model and Elucidation of Functional Structure at Single Molecule Level”, 2018 年 3 月 7 日

所属・職名	分子科学部門・准教授
ふりがな	ほりうち　ひろあき
氏名	堀内　宏明
学位・現在の専門	博士（工学）・光化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、(フッ素)、その他の元素）

フッ化炭素を利用した高効率な光がん治療薬の開発

２．研究目的

光線力学療法は光と薬剤を組み合わせた次世代がん治療法であり、ガン組織に選択的に集積した光増感剤を光励起させ、生体中の酸素分子を一重項酸素などの活性酸素種に変換することにより、ガン細胞を死滅させる。この治療法により生活の質の向上などが期待されているが、まだ発展途上であり、さらなる薬剤開発が望まれている。薬剤の治療効果を高める戦略の一つに、ガン組織中の酸素濃度を高めることが挙げられる。ガン組織は一般に低酸素濃度環境であることが知られており、酸素を利用する光線力学療法においては酸素濃度の不足が治療効果の向上の足かせとなっているためである。

フッ化炭素の液体は高い酸素溶解性を持つことが知られている。本研究では、フッ化炭素のナノ粒子をキャリアとして用い、光増感剤と酸素分子を搭載した薬剤を開発することを目的とする(Fig. 1)。これにより、低酸素環境であるガン組織でも高い効率で一重項酸素を発生し、高い治療効果を得ることを目指す。

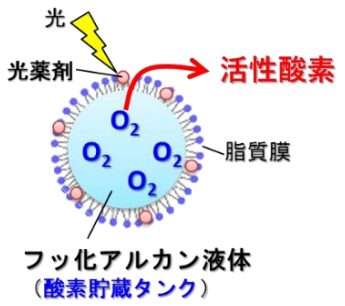


Fig.1 酸素分子と光増感剤を搭載したフッ化アルカンのナノ粒子薬剤

３．研究の実施状況

まず初めに脂質であるレシチンとフッ化炭素であるパーフルオロヘキサン(PFH)を水溶液中で超音波照射することによりナノドロップ水溶液を調製した(Fig. 1)。調製した水溶液の動的光散乱測定を行った結果、直径 130 nm 程度の PFH ナノドロップの形成を確認できた。

次に光薬剤であるポルフィリン誘導体を PFH ナノドロップに搭載することを試みた。水溶性の低いテトラ(p-ヒドロキシフェニル)ポルフィリンを選択した結果、このポルフィリンがナノドロップ表面のレシチン膜の部分に取り込まれ、PFH ナノドロップに光薬剤を搭載できることがわかった。

最後に、光薬剤を搭載した PFH ナノドロップが低酸素濃度環境でも活性酸素である一重項酸素を生成できるかどうかを研究した。光薬剤を含む PFH ナノドロップの水溶液を酸素バブリングすることにより、PFH ナノドロップ内に酸素分子を満たした。この溶液を窒素置換した酸素分子を含まない水溶液に注入した。この溶液に光を照射し、発生する一重項酸素(活性酸素)が発するリン光を測定した(Fig.2)。酸素分子を搭載した PFH を用いた場合には一重項酸素のリン光が観測された。このシグナルは PFH に酸素分子を搭載しなかった場合には観測されなかったことから、一重項酸素は PFH ナノドロップ内の酸素を元にして生成したと考えられる。よって低酸素濃度環境下でも、PFH ナノドロップ内の酸素を利用することにより一重項酸素を生成できることが明らかとなった。

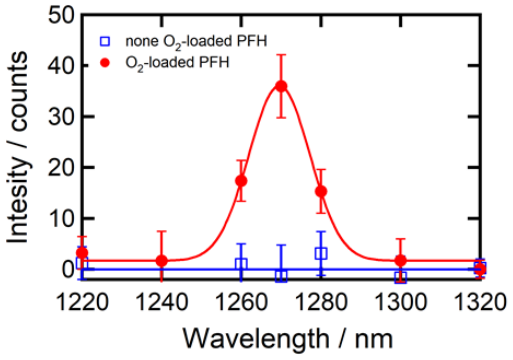


Fig. 2 酸素分子を含まない水溶液に、光増感剤/PHFナノドロップを投入した溶液の光照射によって観測された一重項酸素のシグナル.
赤:ナノドロップ内に酸素分子を搭載,
青：ナノドロップ内に酸素を含まない.

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

論文発表：２件、著書：１件、国際学会：６件、国内学会：１０件

所属・職名	分子科学部門・助教
ふりがな	くろさわ　あや
氏名	黒 沢　　綾
学位・現在の専門	博士（理学）・細胞生物学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、(フッ素)、その他の元素）

フッ素含有 DNA 修復阻害剤の効果の解析

２．研究目的

ゲノム DNA は内的・外的要因によって絶え間なく損傷を受けているが、なかでも電離放射線などによって誘発される DNA 二本鎖切断は細胞にとって致命的な損傷である。ヒト細胞では、DNA 二本鎖切断が生じると、主に非相同末端連結（non-homologous end-joining: NHEJ）と呼ばれる修復機構によって修復される。NHEJ とがんとの関係について着目すると、一部のがん細胞において NHEJ 活性が亢進することにより、放射線や抗がん剤を用いたがん治療の効率が低下することが報告されている。したがって、NHEJ による修復を阻害する効果を示す化合物（阻害剤）は、がん治療における分子標的薬として期待できる。最近、Ku70/Ku80 と呼ばれる NHEJ においてはたらくタンパク質に作用し、その DNA 結合能を阻害する含フッ素化合物についての報告がなされた。同様の作用を示す化合物は他に報告がなく、その効果についてより詳細に解析していくことや、化合物の改変による医薬品としての有用性を見出すことが重要であると考える。本研究課題では、NHEJ に特異的に作用する阻害剤の DNA 修復阻害効果や細胞毒性といった特徴を詳細に解析にすることを目的とする。

３．研究の実施状況

本研究では、DNA 結合タンパク質 Ku70/Ku80 に特異的に作用する新規阻害剤として報告された 7-{[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethyl]amino}-3-(3-fluorophenyl)pyrimido[4,5-d]pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione（本化合物の報告論文中において Compound L と記載されているため、以下、Compound L と表記する）の効果を細胞レベルで解析した。まず、HeLa 細胞に様々な濃度の Compound L を添加し、72 時間培養した。無処理細胞数を 100%として生存率を求めたところ、濃度依存的な生存率の低下が確認された。一方、薬剤処理による細胞内局在の変化は認められなかった。Ku70/Ku80 は、DNA 二本鎖切断修復のほか、染色体の末端構造であるテロメアの維持や遺伝子発現にも関わることから、Compound L 処理により Ku70/Ku80 が阻害され、細胞が生存できなくなったと考えられる。この結果は Ku70 または Ku80 をコードする遺伝子を破壊したヒト細胞が数日以内に死滅するという報告とも一致する。次に、Ku70/Ku80 の効果が阻害されているかを調べるため、DNA 依存性プロテインキナーゼ触媒サブユニット（DNA-dependent protein kinase catalytic subunit: DNA-PKcs）の自己リン酸化の解析を行った。DNA-PKcs は、DNA 二本鎖切断が生じ、Ku70/Ku80 が DNA 末端に結合すると活性化され、自己の 2056 番目のセリン残基をリン酸化する。HeLa 細胞を DNA-PKcs の 2056 番目のセリン残基のリン酸化を認識する抗体を用いて免疫染色すると、DNA 二本鎖切断を誘発する抗がん剤エトポシドで処理した時のみ、リン酸化修飾が行われていることを確認した。この条件下において、予め Compound L で処理すると、エトポシド処理をしてもこのリン酸化修飾が Compound L の処理濃度依存的に消失することを観察した。したがって、Compound L は Ku70/Ku80 に作用し、その DNA 結合能を阻害している効果を持つ可能性がある。引き続き Compound L の効果や毒性の解析を進めたい。

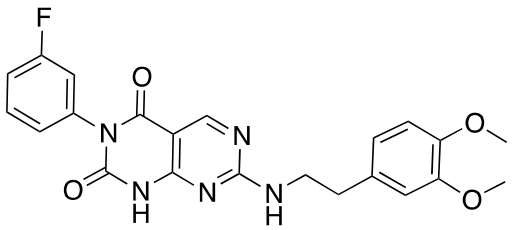


図. Compound L の構造式

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）なし

所属・職名	理工学府・分子科学部門
ふりがな	はたけやま よしきよ
氏名	畠山 義清
学位・現在の専門	博士（理学）・

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　（炭素）、ケイ素、（フッ素）、その他の元素）

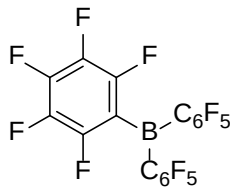
空気電池炭素正極におけるアニオンレセプターの評価

２．研究目的

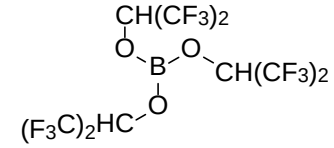
当研究室で開発した一体成形型炭素材料であるシームレス活性炭を用いて、リチウム空気電池の構成し、アニオンレセプターの効果を検証することが本研究の目的である。リチウムイオン電池では、アニオンレセプターの添加により、リチウム塩の解離が促進されることが報告されている。したがってリチウム空気電池においても、放電中に析出するリチウム酸化物の溶解性を高め、電池特性を改善する効果が見込まれる。シームレス活性炭を用いると、炭素粒子界面の抵抗を無視することができるため、アニオンレセプターの効果のみを抽出することができる。

３．研究の実施状況

本研究には、図 1 中に示したようなアニオンレセプターを用いた。特に、THFPB はリチウムイオン電池においてサイクル特性を向上させる効果を示す。測定用セルは、既存のリチウム空気電池用のステンレスセルをベースに設計・製作したものを用いた。電池特性の測定に用いた電解液は Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を 1 mol/L の濃度で含む Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether である。正極には賦活により比表面積を増加させたシームレス活性炭を用いた。この電解液にアニオンレセプターを加えて充放電試験を行い、アニオンレセプターの有無による特性の違いを評価した。TPFPB は 0.1 mol/L 溶解したが、THFPB は低い溶解度を示し、0.06 mol/L 程度の濃度で用いた。正極には比表面積 2200 m^2/g 程度のシームレス活性炭（図 2）を用いた。



Tris(pentafluorophenyl)borane (TPFPB)



Tris(hexafluoroisopropyl)borate (THFPB)

図 1　アニオンレセプター

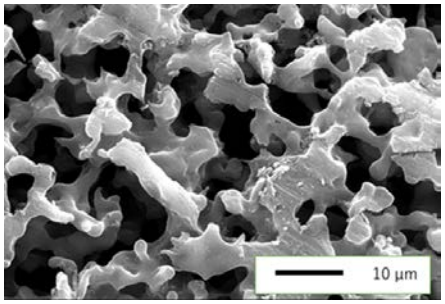


図 2　シームレス活性炭

充放電試験を行った結果、アニオンレセプターの添加により、放電容量の増加が見られた。また、放電反応に効果があるとされるパラジウムナノ粒子を正極に担持させ、THFPB を含む電解液を用いてサイクル試験を行った。その結果、充放電のサイクル特性が向上した。具体的なアニオンレセプターの作用は不明だが、一定程度効果があることが確認された。今後は細孔構造の影響を検討するため、シームレスな構造を有するメソ孔性炭素材料を用いて評価を進める。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

第 44 回炭素材料学会年会

神倉 貴洋，畠山 義清，白石 壮志，塚田 豪彦

シームレス活性炭空気極を用いたリチウム空気二次電池における電池特性および電極触媒による効果

2017 年 12 月 7 日

所属・職名	知能機械創製部門・准教授
ふりがな	ふなつ　まさと
氏名	舩津　賢人
学位・現在の専門	博士（工学）・高速高温流体力学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　(炭素)、(ケイ素)、フッ素、その他の元素）

異なる加熱率条件下におけるケイ素系耐熱材料の損耗特性

２．研究目的

スペースシャトルの退役を背景に、宇宙空間と地上を結ぶ唯一の有人移動手段はロシア連邦のソユーズ宇宙船に頼らざるを得ない。今後、有人宇宙移動を検討する上で、我が国独自の安全な地球大気圏再突入を実現するためには従来の炭素系材料に替わる革新的な耐熱材料開発が急務である。これまでに高加熱条件下におけるケイ素系耐熱材料（SiC）の損耗が炭素系材料に比べて小さいことを明らかにした。しかし、実際の大気圏再突入を想定した場合、異なる加熱率条件下の損耗特性、特に低加熱率条件下における非融除（溶融しない；Non-ablative）限界の見極めは大変重要である。そこで、本研究では、異なる加熱率条件下におけるSiCの加熱実験を行い、その損耗特性、特に非融除限界について調査することを目的とする。

３．研究の実施状況

高温プラズマジェット（最大10,000Kの超高温ジェットを発生。ジェット出口からの距離（以下、位置）により加熱率を変えることができる）の任意位置にSiC（直径2mmの丸棒形状、長さ100mm）を挿入し（試料送りなし）、溶融挙動の観察と質量損耗量を計測した。図1に35mm位置におけるSiCの加熱実験の様子を示す。左から右に高温ジェットが噴出し、右側の試料を加熱していることがみてとれる。65mm位置からノズル出口に向かって加熱実験を行ったが（加熱時間10秒）、11mm位置（4.06MW/m^2［概算］）まで試料の損耗は確認されなかった（35mm位置までは試料表面の赤熱も生じていない）。しかし10mm位置（4.47MW/m^2［概算］）では数秒間の加熱ののち損耗することがわかった。これより、SiCのおおよその非溶融（Non-ablative）限界を見出し、簡易的な熱バランス解析も試みた。

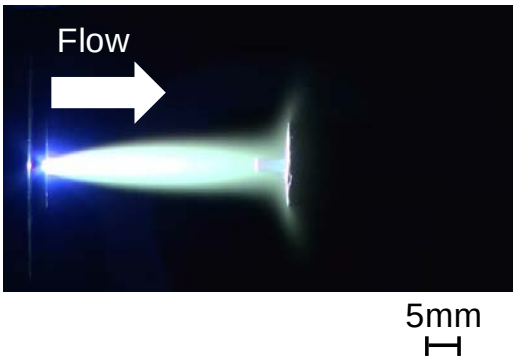


図１　加熱試験の様子（35mm 位置）

さらに、10mm位置において、USBカメラとマイクロコンピューターにより自動的に試料先端位置を追尾、保持する位置制御システムを用いて、一定位置、すなわち一定加熱率における加熱実験を行い、損耗量と損耗速度を求めた。結果、損耗量は約16.6kg/m^{2}であり，損耗速度は約1.7kg/(m^2· sec)であることがわかった。今後、この自動位置制御システムを用いて、加熱率と損耗量の関係を求めるとともに、加熱時間を考慮した非溶融限界について、詳しく調査していく予定である。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

１）Temperature estimations of SiC ablations with several kinds of narrow band-pass filters, Makoto Hashimoto, Nurul Malisa, Masato Funatsu, Gen Morioka, and Masahiro Ozawa, 31th Int. Sympo. Space Technology and Science, Matsuyama, Ehime, June 3-9, (2017)

２）プラズマ加熱によるケイ素系耐熱材料のアブレーション試験，矢島 颯大，ヌルル マリサ，橋本 真，中里 一優，舩津 賢人，平成29年度宇宙航行の力学シンポジウム，JAXA宇宙科学研究所（神奈川県相模原市中央区），2017年12月7日～8日

所属・職名	分子科学部門・准教授
ふりがな	むらおか　たかこ
氏名	村岡　　貴子
学位・現在の専門	博士（工学）・有機金属化学・錯体化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

ピリジンが配位して安定化されたシラノン錯体の合成、構造、および反応性

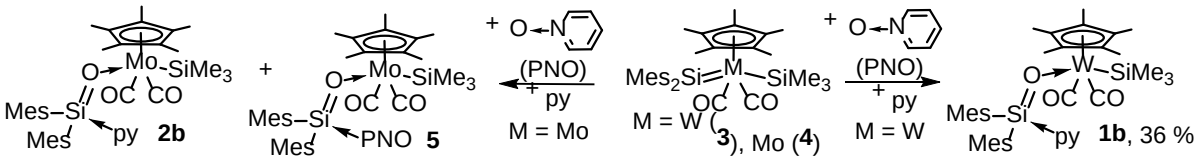
２．研究目的

ケイ素－１６族元素間に不飽和結合を有する化学種 $R_2Si=E$ (E = O, S, Se, Te)は反応性が高く、常温常圧下でオリゴマー$(R_2SiE)_n$を形成する。$R_2Si=E$ を安定化する手法の一つに、遷移金属に配位させて錯体とすることが考えられる。当研究室では、シラノン $R_2Si=O$ が配位した錯体 $Cp^*(OC)_2M\{O=SiMes_2(L)\}(SiMe_3)$ ($Cp^* = \eta^5\text{-}C_5Me_5$, Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, L = ４－ジメチルアミノピリジン(DMAP), M = W (**1a**)、 Mo (**2a**))の合成に成功している。しかし、錯体 **1a** および **2a** の反応性は低く、極性分子以外とはほとんど反応しなかった。そこで本研究では、より反応性の高いシラノン錯体として DMAP よりもルイス塩基性の弱いピリジン(py)が配位した錯体を合成し、その反応性を明らかにすることを目的とする。シラノン錯体は、様々な触媒的ケイ素化合物の合成における鍵化合物として提案されており、その反応性を開拓できれば、構造が規定されたポリシロキサン合成など新しいケイ素化学開拓への可能性が開ける。

３．研究の実施状況

１．ピリジンが配位したシラノン錯体の合成

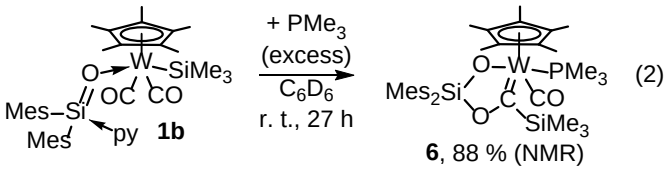
錯体 **1a** および **2a** は、ルイス塩基である DMAP 共存下、シリレン錯体 **3** および **4** とピリジン－*N*－オキシド(PNO)との反応により、Si=M 結合への酸素原子付加を経て合成した。同様の経路によって、ピリジンが配位した錯体 **1b** および **2b** の合成を検討したところ、タングステン錯体 **1b** は収率 36 %で単離できたが、モリブデン錯体 **2b** は PNO が配位した錯体 **5** との混合物となり、単離にはいたらなかった(式 1)。



(1)

２．シラノンタングステン錯体の反応性の検討

シラノン配位子(L)$Mes_2Si=O$ およびケイ素上のルイス塩基は、それぞれ金属およびケイ素に二電子を供与しており、他のルイス塩基で置換される可能性がある。そこで、錯体 **1** とルイス塩基である PMe_3との反応を検討した。ピリジンが配位したシラノン錯体 **1b** と過剰量の PMe_3を C_6D_6中、室温で 27 時間反応させたところ、錯体 **6** が生成した(式 2)。錯体 **6** は、ピリジンの脱離、CO 配位子のシラノンケイ素への付加、$SiMe_3$の転位、および PMe_3のタングステンへの配位が進行して生成したと考えられる。一方、錯体 **1a** と PMe_3との反応を同条件下で行ったが、錯体 **1a** は PMe_3と反応しなかった。



(2)

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1. 土本将登, 村岡貴子, 上野圭司,「ピリジンで安定化されたシラノンタングステン錯体の合成、構造およびPMe3との反応」, 第66回錯体化学討論会, 1Db-03, 2017年9月16-18日, 北海道大学札幌キャンパス.

所属・職名	理工学府分子科学部門・教授
ふりがな	あみい　ひでき
氏名	網井　秀樹
学位・現在の専門	博士（工学）・有機合成化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

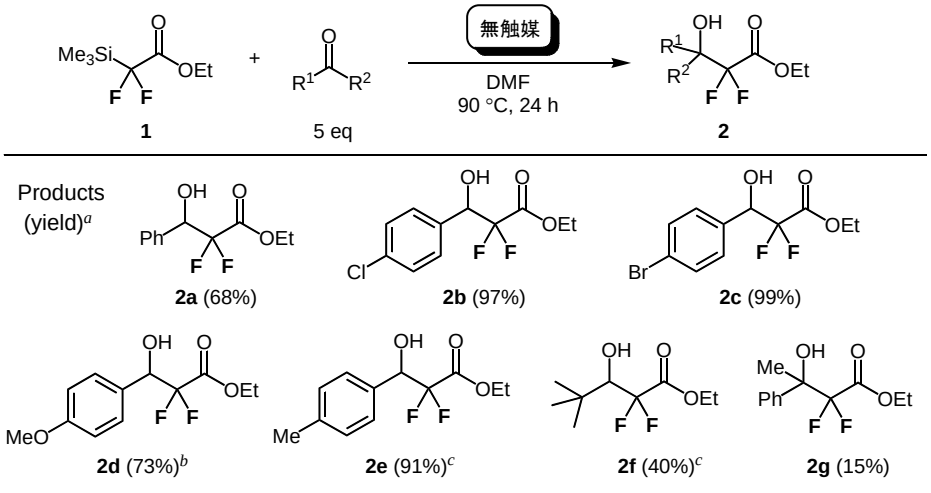
ジフルオロメチレン基導入のための合成ブロックの新開発

２．研究目的

有機フッ素化合物は、フッ素原子が醸し出す特異な性質により、医薬・農薬、並びに液晶等の機能性材料として注目を浴びている。ジフルオロメチレン化合物（-CF_2-基を有する化合物）は、エーテル酸素の等配電子体として働くことが知られており、その効率的な合成法の開発が望まれている現状である。今回の研究目的は、「ジフルオロメチル基・ジフルオロメチレン基導入をさらに簡便に行う手法」を開発し、ジフルオロメチレン化合物の使途を拡げることである。

３．研究の実施状況

ジフルオロメチレン化合物を合成する手法の中で、シリル基の脱離を利用する求核付加反応がある。通常この反応では、シリル基の脱離にフッ化物イオンなどの活性化剤が必要となる。α-シリルジフルオロ酢酸エステルを用いる炭素–炭素結合形成を徹底検討した結果、当初提案の目的の通り、無触媒条件で進行する系を見出した。DMF などのアミドを溶媒の使用が鍵となる。本反応は加熱条件を必要とするものの、吸湿性が高いフッ化カリウムなどの活性化剤を必要せず、市販のα-(トリメチルシリル)ジフルオロ酢酸エチルをそのまま利用できる点で、学術的にも実用的にも大変興味深い。



[a]Determined by ^{19}F NMR analysis using C_6F_6 as an internal standard. [b]The reaction was conducted at 100 ¡C. [c]100 ¡C in NMP.

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1) H. Amii, Enolate-Based Strategies to Construct *gem*-Difluoromethylene Compounds, Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan (Special Issue in English), 75, 1125-1132, (2017).

2) H. Amii, Recent Progress in Catalytic Aromatic Fluoroalkylation, The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII), Inuyama, invited, (2017).

3) M. Inaba, T. Sakai, S. Shinada, T. Sugiishi, Y. Nishina, N. Shibata, and H. Amii, Nucleophilic fluoroalkylation/cyclization route to fluorinated phthalides, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 14, 182-186, (2018).

所属・職名	群馬大学大学院理工学府・教授
ふりがな	はなや　みのる
氏名	花屋　　実
学位・現在の専門	理学博士・物性物理化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　カーボン材料　　ケイ素科学　　その他）

「有機ケイ素コンセプトによる高性能色素増感太陽電池の創出」

２．研究目的

金属酸化物との強固な結合形成能、高い吸光係数を発現する「有機ケイ素色素」は、次世代の太陽電池として期待を集める色素増感太陽電池（DSSC）の増感色素として、高い可能性をもつことが明らかとなってきている。そこで本研究では、太陽光吸収効率、電子移動効率に優れたアルコキシシリル色素を設計、合成し、その有用性・実用性を明らかにしていく。

３．研究の実施状況

光電変換効率を向上させるための手法として、高光電圧化は有効な手段である。このために、従来のヨウ素系酸化還元対に比べて酸化還元準位が低いCoビピリジル錯体酸化還元対が、酸化色素を還元するメディエーターとして用いられている。しかし、Coビピリジル錯体酸化還元対を利用したセルにおいては、光励起色素からTiO_2の伝導帯に注入された電子が外部回路へと移動せずに、酸化還元対に戻ってしまう逆電子移動反応が起こり易い。この逆電子移動反応は、反応が進行する吸着色素分子間の裸のTiO_2電極表面を有機化合物で被覆することにより、抑制が可能である。そこで、SFD-5 を吸着させた色素吸着 TiO_2 電極のアルキルカルボン酸による表面修飾を検討し、光発電特性を向上させるための効果的な表面修飾方法について検討を行った。

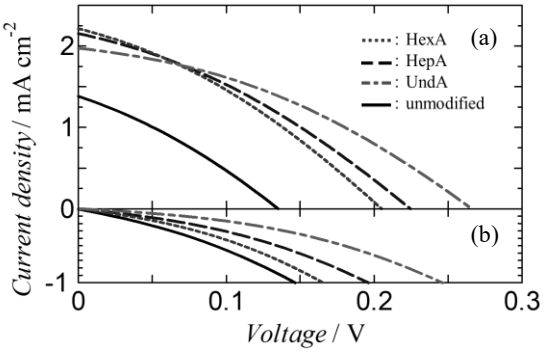


Fig. 1 *J-V* properties of the cells: (a) under the simulated one sun irradiation, (b) under the dark.

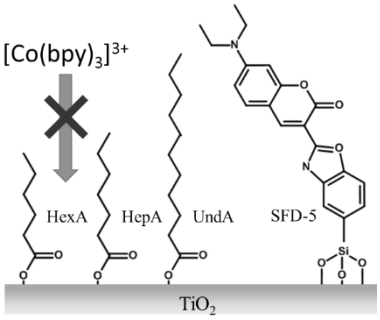


Fig. 2 Schematic drawing of the surface of the TiO_2 electrode.

Fig. 1 に、表面修飾剤としてヘキサン酸（HexA；$C_5H_{11}COOH$）、ヘプタン酸（HepA；$C_6H_{13}COOH$）、ウンデカン酸（UndA；$C_{10}H_{21}COOH$）の鎖長の異なる 3 種類のアルキルカルボン酸を用いたセルの *J-V* 特性を示す。開放電圧は、アルキル鎖が長くなるにつれて増大することが観測され、暗電流も減少した。一方、短絡電流はアルキル鎖が長くなるにつれて減少した。Fig. 2 に色素吸着 TiO_2 電極表面の模式図を示す。アルキル鎖が長くなると、Co^{3+} 錯体の TiO_2 電極表面への接近がより阻害され、逆電子移動反応が抑制された結果として、開放電圧が増大したと考えられる。しかし、アルキル鎖が長くなり、SFD-5 の分子サイズと同程度になると、Co^{2+} 錯体の酸化色素への接近がより顕著に抑制される。このため、色素の還元反応が阻害され、短絡電流が減少したと考えられる。

以上の結果は、色素の分子サイズや電子構造（HOMO）に対応して表面修飾剤のアルキル鎖長を選択することで、セルの効果的な高効率化が可能であることを示している。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

論文発表：花屋 実, 有機ケイ素色素を用いた高効率色素増感太陽電池の開発, *Electrochemistry*, **85**, 415-420 (2017)　他 4 件

国際学会発表：5 件（内、招待講演 1 件）

所属・職名	分子科学部門・教授
ふりがな	うんの　まさふみ
氏名	海野　雅史
学位・現在の専門	有理学博士・有機元素化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、(ケイ素)、フッ素、その他の元素）

次世代材料の根幹となる新規ケイ素化合物の合成と実用化

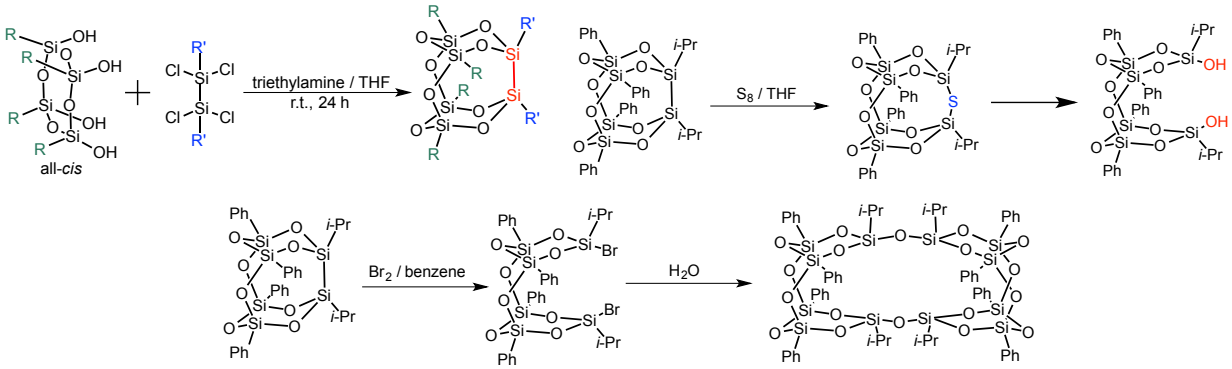
２．研究目的

本研究では研究代表者・参加者のグループにおいて、これまで培ってきた高度に構造が規制されたシロキサン化合物の合成研究を土台とし、耐熱性や誘電率などターゲットとする物性を定めた、高機能材料開発に必須である新規骨格化合物の合成を目指す。本研究では新規骨格物質の合成にとどまらず、それを材料として実用化するために必要な試みまでを含めて行い、これまでに合成してきた物質群に加え、さらに高機能を示すことが期待される化合物を合成し、グローバルネットワークや産学連携を活用して、新規材料の実用化へと結びつけることを目的とする。

３．研究の実施状況

ヤヌスプリズムジシランの合成

２年目に当たる本年度は、これまで合成してきたヤヌスキューブなどのケイ素を８個有する化合物から、ケイ素を減らした新規カゴ型シルセスキオキサンの合成を行った。この化合物は分子内に反応性のケイ素–ケイ素結合部位（ジシラン）を有するため、様々な骨格へと変換できる。今後さらにフェニル基やビニル基など官能基変換が可能な置換基や反応性置換基を有する化合物を合成し、高機能材料の合成モノマーとして活用していく予定である。



４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1. H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Stereoisomerization of Cyclic Silanols, *Chem. Asian J.*, **12**, 1224–1233 (2017).

2. N. Oguri, Y. Egawa, Y. Kawakami, C. Kobuna, N. Takeda, and M. Unno, Unusual Reactions of Cyclic Fluorosiloxanes, *ChemistrySelect*, **2**, 2300–2304 (2017).

3. (Invited) M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, K. Asami, S. Tanaka, Y. Nagai, C. Kobuna, N. Takeda, Synthesis and Structures of Various Janus Cubes and Prisms, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, August 6–11, Jinan, China.

4. (Plenary) M. Unno, Well-defined Siloxane Materials: Basic Approach, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, August 11–15, Jinan, China.

所属・職名	群馬大学大学院理工学府・教授、准教授
ふりがな	きゅうしん　そういちろう、かんの　けんいちろう
氏名	久新　荘一郎、菅野　研一郎
学位・現在の専門	理学博士・有機ケイ素化学、博士(理学)・有機金属化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、(ケイ素)、フッ素、その他の元素）

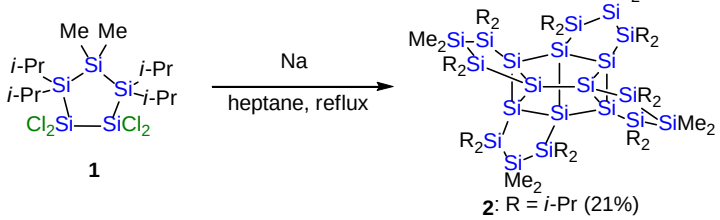
有機ケイ素クラスターの合成、構造、性質

２．研究目的

ケイ素原子を数 10～数 100 個含んだ有機ケイ素クラスターはどのような化合物であろうか。1～数個のケイ素原子を含んだ有機ケイ素化合物や多数のケイ素原子から成るシリコン半導体とは異なる第三の物質群を形成する可能性があり、その性質には興味がもたれるが、合成的な難しさのためにほとんど研究が行われてこなかった。本研究ではこの未開拓な分野を対象とし、合成法の開発、構造解析、性質の解明を行う。このような研究分野はまだ黎明期なので、充分に確立しているとは言い難いが、有機ケイ素化学の新しい研究領域の開拓に寄与できるのではないかと考えている。

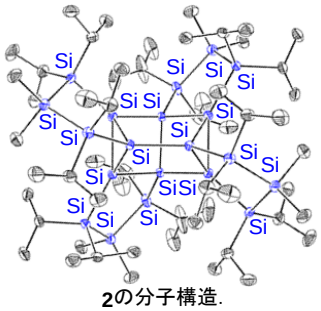
３．研究の実施状況

化合物 **1** をナトリウムで還元すると、四量化して化合物 **2** が得られた。化合物 **2** はこれまでで最大の Si_{20} クラスターである。化合物 **2** の構造を解析し、UV/Vis および ^{29}Si CP/MAS スペクトルを測定した。その結果、化合物 **2** の分子軌道がこれらのスペクトルに大きな影響を及ぼしていることがわかった。



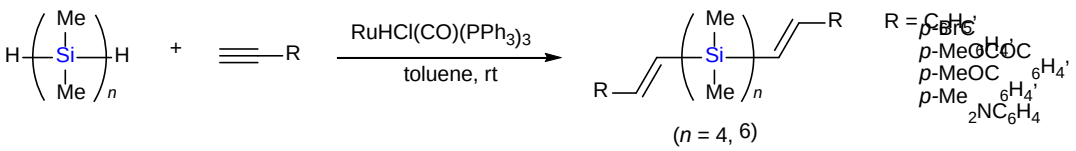
1

2: R = *i*-Pr (21%)



2の分子構造.

ルテニウム触媒によるジヒドロオリゴシランと種々のアルキンのヒドロシリル化反応により、一連のビス(アルケニル)オリゴシランを合成した。種々の電子求引基や電子供与基をもつ場合でも、良好な収率で目的物が得られた。X 線結晶構造解析から、σ–π共役が分子全体に広がった構造をしていること、および末端に導入された官能基の違いによって結晶中での分子配列様式が変化することがわかった。また、ルテニウム触媒を変えると、α-アルケニル基や(*Z*)-アルケニル基をもつオリゴシランも合成できた。



４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1) S. Kyushin, in Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis), Volume 1, V. Ya. Lee, Ed., Academic Press, Amsterdam, **2017**, Chapter 3. 2) A. Tsurusaki, A. Kobayashi, S. Kyushin, *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 737–745 (cover picture). 3) A. Tsurusaki, K. Yoshida, S. Kyushin, *Dalton Trans.* (Special Issue: Silicon Chemistry: Discoveries and Advances) **2017**, *46*, 8705–8708 (inside cover picture). 4) Y. Sunada, N. Taniyama, K. Shimamoto, S. Kyushin, H. Nagashima, *Inorganics* (Special Issue: Coordination Chemistry of Silicon) **2017**, *5*, 84/1–12.

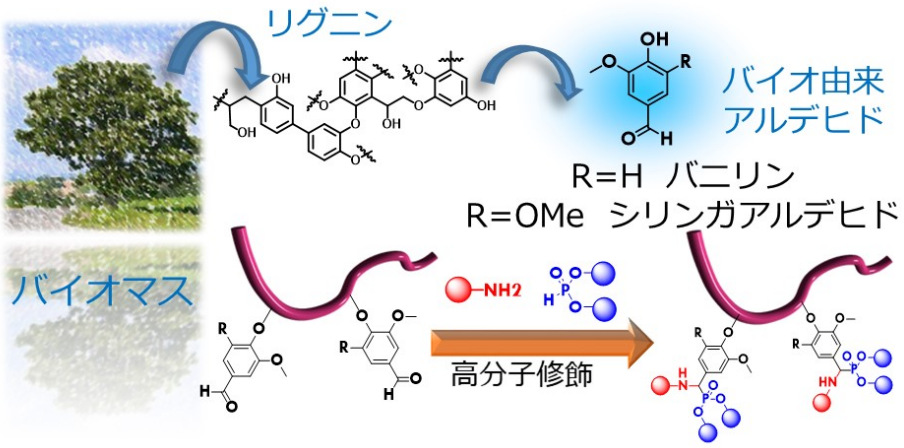
所属・職名	分子科学部門・助教・覚知　亮平
ふりがな	かくち　りょうへい
氏名	覚知　亮平
学位・現在の専門	高分子化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、(その他の元素)）

多成分連結反応を活用したリグニン誘導ポリマーへの異種元素導入とバイオ由来材料の高機能化

２．研究目的

近年、世界的な石油資源の枯渇およびそれに伴う価格の高騰により、石油化学を原料とする種々の化学製品の安定的供給に困難が生じ始めている。このような背景から、生物由来資源の有効活用に大きな期待が寄せられている。とりわけ、本国においても安定的な供給が可能な木質系バイオマスの有効活用が渇望されている。しかしながら、木質系バイオマスの活用において、セルロースなどの多糖類の有効活用に大きな進展が見られる一方、芳香族系ポリマーであるリグニンの処理が問題となっている。リグニンはその溶媒への難溶解性から、その化学的変換が困難とされてきている。そのため、現状においては、リグニンの有効な活用法が存在せず、焼却処理されている。以上を踏まえ、現在までに有効利用が困難とされているリグニン誘導体の高機能化材料への化学的変換を、本研究提案の主目的とした。（上図参照）



３．研究の実施状況

申請者は、多成分連結反応の多くがアルデヒド基を足がかりとしている点を活用した。はじめに、リグニン分解物であるバニリンをポリメタクリル酸骨格に導入した。続いて、得られたバニリン含有ポリメタクリル酸に対して、Kabachnik-Fields 三成分連結反応（KF 反応）を行い、対応する高分子状 α-アミノリン酸エステルを与えたことが判明した（上図）。またバニリン含有ポリメタクリル酸に対して Kabachnik-Fields 反応が先行研究のポリマーと同様、あるいはそれ以上の高い反応性を示し、バイオマス資源由来の多官能性ポリマーの合成法として非常に有用であることも併せて示唆された。従って、リグニン分解物であるバニリンおよびシリンガアルデヒドを活用した高分子合成に成功しただけでなく、得られた化合物に対して Kabachnik-Fields 反応が効率よく適用可能であることを実証することができた。さらに、得られたバイオ由来高分子状 α-アミノリン酸エステルが一部溶媒中で特異的な高分子溶液物性を発現することが分かった。以上の研究成果を総括し、本研究ではバイオ由来ポリマーへの異種元素導入を通じ、リグニン誘導体の高機能化材料への化学的変換が達成された。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1. Kakuchi, R.; Yoshida, S.; Sasaki, T.; Kanoh, S.; Maeda, K., *Polym. Chem.* **2018**, 10.1039/C7PY01923H **accepted**.
2. Kakuchi, R. The Gunma International Symposium 2018, Kiryu, **Jan.17-18, 2018**

所属・職名	理工学府電子情報部門・准教授
ふりがな	みうら　けんた
氏名	三浦　健太
学位・現在の専門	博士（工学）・光エレクトロニクス

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

金属および金属酸化物薄膜で構成される透明導電膜の作製と評価

２．研究目的

Ag 等の金属薄膜（厚さ 20nm 程度）を，他の金属の酸化物薄膜でサンドイッチした三層膜は，金属単体に匹敵する高い導電性と高い可視光透過性を有するため，商用の ITO (Indium Tin Oxide) に代わる透明導電膜の選択肢の一つとして注目が集まっている。材料の組み合わせとして，TiO_2/Ag/TiO_2[1], WO_3/Ag/WO_3[2]，MoO_3/Ag/MoO_3[3]等の報告例があるが，それぞれ透明導電膜としての有用性が確認されており，有機 EL や有機太陽電池等への応用が期待されている。しかしながら，このような三層膜が，なぜ高い導電性と高い透明性を両立できるのか，そのメカニズムを厳密かつ系統的に説明した報告例は無い。薄膜中での光波の干渉に加え，Ag と金属酸化物との界面の状態が寄与しているという説明が一般的であるが，それを断定できるデータ等は未だ示されていないのが現状である。

そこで本研究では，このような三層膜の材料として初めて Ta_2O_5/Ag/Ta_2O_5 を選択し，三層膜の作製および評価を行うことで，導電性と透明性を両立するメカニズムの解明を目指す。Ta_2O_5 は，光エレクトロニクス分野では，環境に対する高い屈折率安定性を示すことが知られており，三層膜の高い透過性が光の干渉によるものならば，そのメカニズム解明には屈折率が安定していることが重要である。今回は，スパッタリング法により Ta_2O_5/Ag/Ta_2O_5 三層膜を成膜し，その透明導電膜としての性能評価を行った。

【参考文献】[1] C. Loka et al., *Appl. Surf. Sci.* **415** (2017) 35. [2] Y. Wang et al., *Mat. Lett.* **188** (2017) 107. [3] K. Banzai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 054101.

３．研究の実施状況

Ta_2O_5/Ag/Ta_2O_5 三層膜の成膜には，本学研究・産学連携推進機構 C 棟内の高周波(RF)スパッタリング装置を使用した。Ta_2O_5, Ag ともに，成膜時圧力 0.5Pa（Ar ガス流量 6.7sccm），RF 電力 100W の条件で，それぞれ膜厚 30nm, 20nm 程度になるよう成膜時間を調整した。成膜後の総膜厚を触針式段差計で測定したところ，おおよそ 100nm であった。その後，試料を四分割し，電気炉にてそれぞれ 700, 800, 900, 1000℃の温度で 20 分間のアニール処理を行った。アニール後の試料の外観を図 1 に示す。アニール温度 1000℃の試料において，やや透明性が見られた。この試料の透過スペクトルを，分光光度計を用いて測定したところ，可視光域では平均 30%程度の透過率であった。更に，この試料の抵抗率を，四探針法で測定を試みたところ，抵抗が大きく測定不能であった。今後は，以上の結果を踏まえ，スパッタ条件やアニール条件の最適化を進めるとともに，Ta_2O_5 層および Ag 層の最適な膜厚の探索を行い，当該三層膜の透明導電膜としての性能確認を目指していく予定である。

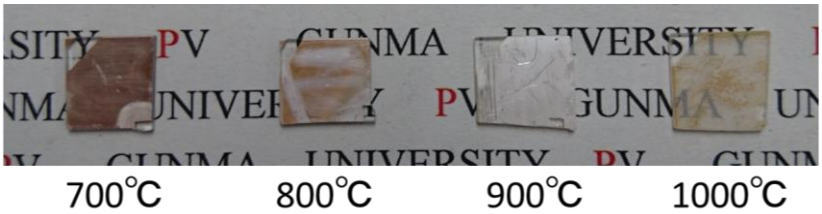


図 1. 作製した試料の外観

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

【関連論文】M. Kanakubo, K. Miura et al., *Key Eng. Mater.*, accepted.

所属・職名	分子科学部門・教授
ふりがな	とびたせいじ
氏名	飛田 成史
学位・現在の専門	理学博士・光化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　　炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素）

イリジウム錯体をプローブとする生体組織内酸素の高分解能計測

２．研究目的

イリジウム錯体は、脱酸素溶液中で光励起すると、強いりん光を示す稀有な化合物である。りん光は酸素によって顕著に消光され、酸素濃度に依存して発光強度及び発光寿命が変化する。本研究では、この酸素によるりん光消光現象を利用して、イリジウム錯体に基づく生体内酸素プローブを開発するとともに、共焦点顕微りん光寿命イメージング(PLIM)装置を用いて、マウスなどの小動物の腫瘍や臓器の組織内の酸素濃度勾配を高分解能計測する技術を確立することを目的とする。

３．研究の実施状況

今年度はイリジウム錯体 BTPDM1 を酸素プローブとして、マウスの腎臓組織の酸素化状態を高空間分解能でイメージングすることを試みた。あらかじめ麻酔をかけて眠らせたマウスの尾静脈から BTPDM1 を 250 nmol 投与し、開腹して腎臓表面を露出させて PLIM 画像を測定した。その結果得られた腎臓表皮のりん光寿命分布画像を図１に示す。左はりん光強度画像、中央はりん光寿命が 2.3 μs 以上の PLIM 画像、右はりん光寿命が 2.3 μs 以下の PLIM 画像である。寿命が長い領域は、短い領域に比べて酸素濃度が低いことを示している。BTPDM1 は、血中から近位尿細管細胞内に移行してりん光を与えていることがわかる。近位尿細管にはいくつかのサブグループがあり、サブグループによって酸素濃度がことなることが、初めて明らかとなった。

今後、この手法を使って様々な臓器組織の酸素化状態を細胞レベルの分解能で明らかにしていくよていである。

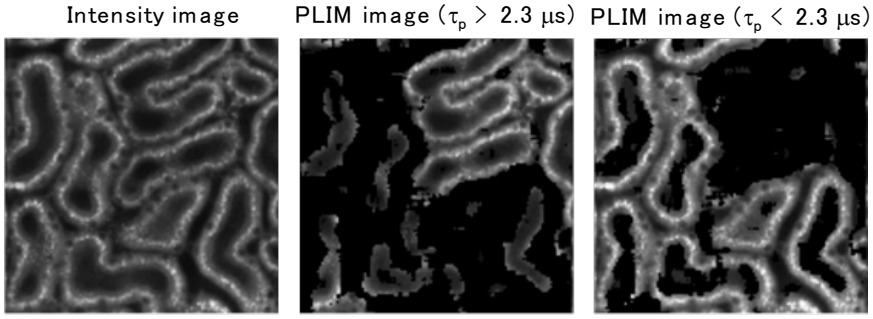


図１ PLIM 法を用いて得られたマウスの腎臓表皮のりん光寿命分布画像

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

1) T. Yoshihara, Y. Hirakawa, M. Hosaka, M. Nangaku, S. Tobita, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, **2017**, *30*, 71-95.

2) M. Lukina, A. Orlova, M. Shirmanova, D. Shirokov, A. Pavlikov, A. Neubauer, H. Studier, W. Becker, E. Zagaynova, T. Yoshihara, S. Tobita, V. Shcheslavskiy, *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 731-734.

所属・職名	大学院理工学府 分子科学部門・教授
ふりがな	しらいし　そうし
氏名	白石 壮志
学位・現在の専門	博士（エネルギー科学）・炭素材料科学、電気化学

１．研究課題名　（該当する研究分野を○で囲む　（炭素）、ケイ素、フッ素、（その他の元素））

酸化黒鉛リチウムキャパシタの開発

２．研究目的

電気化学キャパシタの一つである電気二重層キャパシタ（EDLC）は、瞬間的な放電が可能（高出力密度）、優れた充放電サイクル特性を有するため、電気自動車用電源や再生可能エネルギーの蓄電源として注目されている。しかし、EDLC は二次電池に比べるとエネルギーの貯蔵量（エネルギー密度）が低いことが問題となっている。そのため、最近では EDLC の電極（活性炭電極）と二次電池の電極を組み合わせたハイブリッドキャパシタ（例：リチウムイオンキャパシタ（LIC））が実用化されている。

提案者は、数年前にフッ化黒鉛リチウム一次電池が完全放電後にハイブリッドキャパシタ（フッ化黒鉛 Li キャパシタ）として機能することを見出した（特許第 5742024 号）。フッ化黒鉛 Li キャパシタのエネルギー密度は、既存の EDLC に比べて高く、LIC に匹敵する優れたものである。しかし、エネルギー密度をさらに改善することは限界に近づきつつあり、フッ化黒鉛が工業材料として高価（4.5 万円/kg）であることも課題となっている。このことを踏まえ、本研究ではフッ化黒鉛と同じく共有結合性の黒鉛層間化合物の酸化黒鉛リチウムに注目し、酸化黒鉛一次電池から LIC を上回る高容量のハイブリッドキャパシタを開発することを目的とした。

３．研究の実施状況

既往の研究にて、酸化黒鉛はリチウム一次電池の正極活物質として機能することが明らかにされている（Ph. Touzain, et al., *J. Power Sources*, **14**, 99 (1985)）。このことから、先述のフッ化黒鉛 Li キャパシタをヒントに、放電後の酸化黒鉛 Li 一次電池も充放電することにより新規なハイブリッドキャパシタとして機能すると推測した。既報（Y. Matsuo, *Tanso*, No.228, 209 (2007)）に準じて Brodie 法によって黒鉛を酸化処理して酸化黒鉛を調製した。酸化黒鉛を正極に、リチウム金属箔を負極に用いたリチウム一次電池を Ar グローブボックス内にて作製した。酸化黒鉛 Li 一次電池の初回放電ならびにその後の充放電試験は定電流法（40 mAg^{-1}、40 ℃）にて行った。

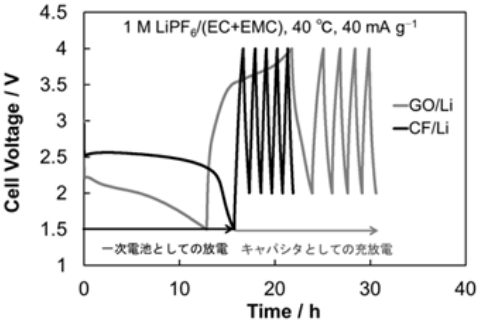


Fig. 1　各リチウム一次電池の初回放電曲線ならびにその後の充放電曲線

Fig. 1 より、放電後の酸化黒鉛 Li 一次電池の充放電曲線はキャパシタ的であることがわかる。したがって、放電後の酸化黒鉛 Li 一次電池は新規なハイブリッドキャパシタ（酸化黒鉛 Li キャパシタ）として機能するといえる。酸化黒鉛正極の初回放電生成物は、黒鉛とリチウム酸化物のナノ複合体となっていると推測されるが、この複合体が電気化学的に電解質イオンを吸脱着する性質を有すると思われる。また、一定回数以上の充放電を行った酸化黒鉛 Li キャパシタの正極重量で規格化した重量比容量は 72 F g^{-1}であり、フッ化黒鉛 Li キャパシタ（34 F g^{-1}）、EDLC（50 Fg^{-1}）と比較して高容量であった。

以上より、酸化黒鉛 Li 一次電池から高容量、高エネルギー密度のハイブリッドキャパシタを開発することが明らかにできた。

４．成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

特願 2017-232758, 出願人：群馬大学, 発明者：白石壮志, 畠山義清, 片桐規晟, 島袋 出.

島袋 出・片桐規晟・畠山義清・白石壮志, 第 44 回炭素材料学会年会, 桐生, 2017 年 12 月 6 日～8 日

他 2 件発表

業績

【研究元素　炭素】

○公募研究者；尹　友、斎藤　隆泰、石井　孝文、神成　尚克、石飛　宏和

論文

1） T. Saitoh and A. Mori: Development of new elastic constant estimation method using the laser ultrasonic visualization testing, Civil, Architecture and Environmental Engineering, vol.1, pp. 669-674, DOI: 10.1201/9781315116259-118, (2017)

2） 溝上尚弥・中畑和之・黄木景二・堤三佳・森亜也華・斎藤隆泰：レーザースキャンによる音響異方性を有する CFRP 中の超音波の可視化と弾性スティフネスの推定,土木学会論文集 A2(応用力学), vol.72, No.2, pp.115-124 ,(2018)

3） 斎藤隆泰・大芦健太・森亜也華・藤縄和宏：CFRP 積層厚板に対する弾性定数の推定と EFIT による検証，第 22 回計算工学講演会論文集, Vol.22,CD-ROM 収録(論文番号:E-11-4), (2017)

4） T. Ishii, Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, H. Oka, N. Setoyama, J. Ozaki, T. Kyotani, “Analyses of trace amounts of edge sites in natural graphite, synthetic graphite and high-temperature treated coke for the understanding of their carbon molecular structures”, *Carbon*, 2017, **125**, 146-155.

5） Jin Saito, Hirokazu Ishitobi, and Nobuyoshi Nakagawa, Two-way operations of a DMFC with a vapor feed and with a liquid feed, *Fuel Cells*, **17**, 890–897 (2017), doi: 10.1002/fuce.201700013

6） Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, and Nobuyoshi Nakagawa, “Anode catalyst with enhanced ethanol electrooxidation activity by effective interaction between Pt-Sn-SiO_2 for a direct ethanol fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 26897–26904 (2017), doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.017

著書

1） 石井孝文，神成尚克，小林里江子，尾崎純一，”表面カーボンアロイングによるカーボンブラックの機能化”，*カーボンブラックを上手に使用する処方箋~種類，製法，用途から最先端技術まで～*, R&D 支援センター，（2017）.

2） T. Ishii, J. Ozaki, “Surface catalytic activity of carbon alloys”, *Accounts of Materials & Surface Research*, in Press.

国際会議

1） Phase-change materials and memory devices for IoT application, Y. Yin, The IEEE 12th International Conference on ASIC (ASICON 2017), Guiyang, China, Oct 25-28, (2017). <invited>

2） Phase-change memory with low programing current and power consumption for IoT application, D. Nishijo, and Y. Yin, Gunma International Symposium 2018 on Membranes, 2D Matters and Device Applications, Gunma, Japan, Jan 18-19, (2018).

3） N-doped Sb_2Te_3 synaptic device for brain-like computer, K. Sawao, and Y. Yin, Gunma International Symposium 2018 on Membranes, 2D Matters and Device Applications, Gunma, Japan, Jan 18-19, (2018).

4） High-Performance Phase-Change Memory, Y. Yin, Gunma University International Symposium for Collaboration of Research and Education 2018 (GUISCRE2018), Ikaho & Kiryu, Japan, Mar. 7-8, (2018). <Keynote>

5） Hirokazu Ishitobi, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa, Performance of a Redox Flow Battery Using Cation Exchange Membrane with Different Thickness, Gunma International Symposium 2018 on Membranes, 2D Matters and Device Applications, Kiryu, Gunma, Japan, (2018)

6） Hirokazu Ishitobi, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa, Lower overpotential of vanadium redox flow battery by partially mixed carbon nanofiber in the electrode, The ECS 232nd Meeting, National Harbor, Maryland, United States, (2017)

国内学会発表

1） 有限要素法による低動作電流相変化メモリの検討，西條　大，澤尾　景太，曾根　逸人，尹　友，The 14th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers　(IEEE TOWERS），東京，2017 年 11 月 4 日.

2） N-Sb_2Te_3 を用いたシナプス素子に関する研究，澤尾　景太，西條　大，金山　徳志，曾根　逸人，尹　友，The 14th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers　(IEEE TOWERS），東京，2017 年 11 月 4 日.

3） 相変化記録の多値化と高速化へのアプローチおよび微細性, 保坂 純男, 尹 友, 張　慧，MR ITE-MMS（東京工業大学 ），東京，2017 年 7 月.［招待講演］

4） 斎藤隆泰・大芦健太・森亜也華・藤縄和宏：CFRP 積層厚板に対する弾性定数の推定と EFIT による検証，第 22 回計算工学講演会，大宮ソニックシティ, (2017）

5） 溝上尚弥・中畑和之・黄木景二・堤三佳・森亜也華・斎藤隆泰：レーザー超音波法を用いた CFRP 中の波動場の可視化と数理モデルの構築,第 64 回理論応用力学講演会,機械振興会館，(2017)

6） 溝上尚弥・中畑和之・森亜也華・斎藤隆泰:レーザースキャンによる音響異方性を有する CFRP 中の超音波の可視化と弾性スティフネスの推定,第 20 回応用力学シンポジウム，京都大学，pp.221-222, (2017)(ポスター発表)

7） 溝上尚弥・中畑和之・斎藤隆泰：レーザー超音波法による超音波伝搬の可視化と弾性定数推定の試み,平成 29 年度土木学会全国大会,九州大学,CD-ROM 収録,番号 I-376,pp.751-752, (2017)

8） 大芦健太・斎藤隆泰：レーザー超音波可視化試験を用いた疑似等方性積層 CFRP 板に対する動的な弾性定数の推定,第 45 回土木学会関東支部技術発表会,山梨大学, (2018)

9） 町田拓朗，石井孝文，尾崎 純一，垂直配向チューブ状ナノカーボンを用いた細孔内プロトン速度の評価，*第 44 回炭素材料学会年会*，桐生，2017 年 12 月 6 日～8 日

10） 石飛宏和，齋藤仁，大場晃介，菅原諭，中川紳好，レドックスフロー電池の電極における反応・輸送現象の解析，化学工学会第 83 年会，大阪府吹田市，E207, 2018 年 3 月 14 日

11） 石飛宏和，山本春也，大場晃介，中川紳好，越川博，八巻徹也，電子線照射・空気酸化によるレドックスフロー電池に用いる電極材の活性化，電気化学会第 85 回大会，東京都葛飾区，1H07，2018 年 3 月 9 日

12） 石飛宏和，菅原諭，大場晃介，平野拓海，中川紳好，空隙率分布電極によるレドックスフロー電池の高出力化，化学工学会第 49 回秋季大会，愛知県名古屋市，AA303, 2017 年 9 月 22 日

13） 柿沼政貴，石飛宏和，中川紳好，直接エタノール燃料電池用の PtRh-セリア-C 複合触媒の特性，第 20 回化学工学会学生発表会(東京大会)，E10，東京都葛飾区，2018 年 3 月 3 日

14） 須藤遼，山口凌，石飛宏和，中川紳好，化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の解析，第 20 回化学工学会学生発表会(東京大会)，E08,東京都葛飾区，2018 年 3 月 3 日

15） 石飛宏和，菅原諭，大場晃介，平野拓海，中川紳好，空隙率分布電極によるレドックスフロー電池の高出力化，化学工学会第 49 回秋季大会，AA303,愛知県名古屋市，2017 年 9 月 22 日

16） 大場晃介，石飛宏和，中川紳好，カーボンブラック担持電極を組み込んだレドックスフロー電池の性能評価，化学工学会東京大会 2017，東京都新宿区, E114, 2017 年 8 月 9 日

17） 青木拓也，石飛宏和，中川紳好，酸化グラフェン担体を用いたメタノール酸化電極触媒の開発，化学工学会東京大会 2017，東京都新宿区，E118, 2017 年 8 月 9 日

特許

特許出願 1 件

受賞、総説、紀要、その他

1） 斎藤隆泰：音響異方性材料中の欠陥に対する順解析および逆解析，計算力学フォーラム in 福井（招待講演）,(2018 年 3 月)

2） 平成 29 年度日本エネルギー学会奨励賞、神成尚克、2018 年 2 月 27 日

3） （招待講演）石飛宏和，「レドックスフロー電池・液供給燃料電池における反応・輸送現象の大フラックス化」，材料化学システム討論会 2017，広島県廿日市市，2017 年 8 月 29 日

4） （依頼講演）石飛宏和，「直接メタノール燃料電池の原理と課題」，第 15 回群馬大学次世代 EV（電気自動車）研究会，群馬県太田市，2017 年 8 月 2 日

5） （依頼講演）石飛宏和，「メタノール燃料電池の現状と課題」，第 24 回フューチャー桐生，群馬県桐生市，2017 年 4 月 26 日

○プロジェクトメンバー；中川　紳好、尾崎　純一、Md. Zakir Hossain

論文

1） Hirokazu Ishitobi, Yurina Ino, Nobuyoshi Nakagawa, “Anode catalyst with enhanced ethanol electrooxidation activity by effective interaction between Pt-Sn-SiO_2 for a direct ethanol fuel cell”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 26897-26904.

2） Hirokazu Ishitobi, Yusuke Kawatsu, Yuhei Kudo, Nobuyoshi Nakagawa, “Maximized specific activity for the methanol electrooxidation by the optimized PtRu-TiO_2-carbon nano-composite structure”, *Int. J. Hydrogen Energy*, in press, 2018.

3） Jin Saito, Hirokazu Ishitobi, Nobuyoshi Nakagawa, “Two-way operations of a DMFC with a vapor feed and with a liquid feed”, *Fuel Cells*, **17** (2017) 890–897. DOI:　10.1002/fuce.201700013

4） Dustin Banham, Takeaki Kishimoto, Tetsutaro Sato, Yoshikazu Kobayashi, Kumi Narizuka, Jun-ichi Ozaki, Yingjie Zhou, Emil Marquez, Kyoung Bai, Siyu Ye, New insights into non-precious metal catalyst layer designs for proton exchange membrane fuel cells: Improving performance and stability, Journal of Power Sources, 344, 39-45 (2017)

5） Takafumi Ihsii, Takuya Maie, Mikiya Hamano, Takeaki Kishimoto, Mayumi Mizushiri, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Synergistically enhanced oxygen reduction activity of iron-based nanoshell carbons by copper incorporation, Carbon, 116, 591-598 (2017)

6） Takafumi Ishii, Takuya Maie, Naofumi Kimura, Yuki Kobori, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 15489-15496 (2017)

7） Takafumi Ishii, Yutaka Kaburagi, Akira Yoshida, Yoshihiro Hishiyama, Hideaki Oka, Norihiko Setoyama, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, Analyses of trace amounts of edge sites in natural graphite, synthetic graphite and high-temperature treated coke for the understanding of their carbon molecular structures, Carbon, 125, 146-155 (2017)

8） Md. Zakir Hossain, Natsuhiko Shimizu, In-situ Functionalization of Graphene with Reactive End Group Through Amine Diazotization, J. Phys. Chem. C 217, 25223–25228 (2017)

著書

1) N. Nakagawa, M. A. Abdelkareem, T. Tsujiguchi, M. S. Masdar, DMFC with a Fuel Transport Layer Using a Porous Carbon Plate for Neat Methanol Use (p.51-96), Direct Methanol Fuel Cells, ed. by R. Hernandez and C. Dunning, NOVA science publishers, Inc., New York, 2017, LCCN 2017044636(print), LCCN 2017046167(eBook), ISBN 9781536126044(eBook), ISBN 9781536126037(softcover), ISBN 9781536126044(ebook)

2) 石井孝文，神成尚克，小林理江子，尾崎純一（分担），カーボンブラックを上手に使用する処方箋（第2節），（株）Ｒ＆Ｄ支援センター，173-190，（2017）

国際会議

1） [Invited plenary speech] N. Nakagawa, “New Composite Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells”, Plenary Speech, 6th International Conference on Fuel Cell & Hydrogen Technology, 11-13, Putrajaya, Malaysia (April 2017)

2） Corrugated graphitic layers catalysing oxygen reduction reaction, Jun-ichi Ozaki, Naokatsu Kannari, Kumi Nariduka, Takuya Maie, Koji Takasu, Takafumi Ishii, Machiko Takigami, Carbon2017, Melbourne Australia, July 23-28 (2017)

3） Formation and catalytic activity for oxygen-reduction-reaction of fullerene-sootderived onion-like carbons, Takigami, M, Maie, T, Nariduka, K, Takasu, K, Kannari, N, Ishii, T., Ozaki, J, Carbon2017, Melbourne Australia, July 23-28 (2017)

4） Investigation of chemical states of nitrogen introduced to fullerene-soot-derived onion-like-carbons and its property toward oxygen reduction reaction, Ishii, T, Maie, T, Nariduka, K, Kannari, N, Takigami, M, Ozaki, J, Carbon2017, Melbourne Australia, July 23-28 (2017)

5） OBSERVATION OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CARBONS BY COUPLING SEMI in-situ RAMAN SPECTROSCOPY AND CYCLIC VOLTAMMETRY, OZAKI Jun-ichi, CESEP'17 International Conference, France Lyon, October 23-26 (2017)

6） ORR activity of carbons without metal and nitrogen atoms, J. Ozaki, France Lyon, 2017 French - Japanese Seminar on Carbon Materials, October 26-27 (2017)

7） Solution Processed Covalent Modification of graphene and other 2D materials - Gunma International Symposium 2018, Kiryu, January 17-18 (2018).

8） Solution processed organic functionalization of graphene" "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces & Interfaces: From a Single Molecule to Catalytic Reaction, The University of Tokyo, Japan, November 20-23, (2017)

9） High yield safe synthesis of black phosphorus-"Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces & Interfaces: From a Single Molecule to Catalytic Reaction - The University of Tokyo, Japan, November 20-23, (2017).

10） Liquid Phase Covalent Modification of Graphene - The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, October 22-26, (2017).

11） Safe synthesis of high quality black phosphorus through transport reaction - The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, October 22-26, (2017).

国内学会発表

1） 八木 暁, 石飛 宏和, 中川紳好, "TiO_2修飾担体を用いたメタノール電極酸化触媒", PA169, 化学工学会　第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日（芝浦工業大学, 東京）

2） 石飛宏和, 井野友梨奈, 中川 紳好, "ナノ複合触媒によるエタノール電極酸化の反応促進", L320, 化学工学会　第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日（芝浦工業大学, 東京）

3） 登丸紘行, 石飛宏和, 中川紳好, "金属間化合物 PtPb を用いた直接エタノール燃料電池におけるエタノール酸化反応活性向上", PA171, 化学工学会　第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日（芝浦工業大学, 東京）

4） 山口 凌, 中川紳好, 石飛宏和, "化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の調査", PA168, 化学工学会　第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日（芝浦工業大学, 東京）

5） 青木拓也, 石飛宏和, 中川紳好, ”酸化グラフェンを用いた燃料電池触媒”,化学工学会東京大会 2017, 2017 年 8 月 9 日（早稲田大学、東京）【奨励賞】

6） 山口 凌, 石飛宏和,中川紳好, “化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の吸着特性”, PB124, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月 20 日（名古屋大学, 名古屋）

7） 須藤 遼, 山口 凌、石飛宏和, 中川紳好, ”化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の解析”, E08, 第 20 回化学工学会学生発表会　東京大会, 2018 年 3 月 3 日（東京理科大学、東京）

8） 【招待講演】中川紳好,”炭素多孔板を利用した直接メタノール燃料電池の開発”,2B10,第 44 回炭素材料学会,2017 年 12 月 7 日（桐生市市民文化会館、群馬）

9） 垂直配向 チューブ 状 ナ ノ カーボンを用いたナノ細孔内プロト ン速度の評価（群馬大・院理工）○町田 拓朗，石井 孝文，尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

10） 異なる形状のナノテンプレートから調製したモデルカーボン触媒 の酸素還元活性（群馬大・院理工 ， 日清紡 HD ）○齋藤 成美 ， 石井 孝 文 ， 今城 靖雄 ， 尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

11） 熱処理したカーボンブラック に担持した白金の分散状態とその電 気化学特性（群馬大・院理工 ，石福 金属 ）○井上 秀男， 石井孝文， 神成尚克，尾崎純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

12） フラーレン抽出残渣から調製 したオニオンライクカーボンのキャ ラクタリゼーション（群馬大院・理 工 、日清紡 ）○瀧上 眞知子 ・石 井 孝文 ・小林 里江子・今城 靖 雄・尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

13） アミノ酸と塩化コバルトから 調製したカーボンアロイ触媒の酸素 還元反応特性（群馬大・院理工 ，日 清紡 HD）○松井 謙治 ， 瀧上 眞知 子 ， 今城靖雄 ， 尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

14） カーボンアロイ触媒を用いた 燃料電池発電特性及び耐久性評価 （日清紡ホールディングス株式会社 ， Ballard power systems ，群馬大・院理 工 ）○岸本 武亮 ，Dustin Banham ， Siyu Ye ，尾崎 純一 ， 今城 靖雄，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

15） 酸素還元反応により発生した 過酸化水素を用いる酸化反応触媒の 調 製（群 馬 大・ 院 理 工 ，日清紡 HD）○浅倉 峻一 ， 石井 孝文 ， 今 城 靖雄 ， 尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

16） アルミニウム陽極酸化皮膜ナノ細孔空間におけ る金属－ポリマー複合体の炭素化挙動（群馬大・院理 工 ，日清紡 HD ）○羽鳥 涼太 ， 石井 孝文 ， 今城靖 雄 ， 尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

17） ゼオライトテンプレートカーボンのイオンセン シングチャネル材料への応用（群馬大・院理工）○堀内 明洋，石井 孝文，尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

18） ポリカルボジイミドの炭素化によるミクロポー ラスカーボンの調製とその吸着特性（群馬大・院理工 ， 日清紡 HD ）○加瀬田 颯 ， 小林 里江子 ， 今城靖雄 ， 尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

19） 鉄化合物-フェノール混合物からのナノシェル 形成過程の解明（群馬大・院理工 ，日清紡 HD ）○藤倉 孟司 ，瀧上 眞知子 ，石井 孝文 ，今城 靖雄 ，尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

20） フェロセン-ポリ塩化ビニリデンより調製した 炭素化物高い電気伝導性発現メカニズムの解明（群馬 大・院理工）○戸澤 恵介，尾崎 純一，第 44 回炭素材料学会年会，群馬，2017 年 12 月 6 日～8 日

21） Growth and chemical modification of graphene and black phosphorus- 44th Annual Meeting of The Carbon Society of Japan, December 6-8, 2017, Kiryu, Japan .

22） Covalent Immobilization of Gold Nano-cluster on Functionalized Graphene – カーボン壁面空間の創成と応用のサイエンスに関するシンポジウム– March 7-8, 2018, Gunma University, Japan

特許

1） 出願 10 件

2） 成立 8 件（特許第 6207403 号（出番番号：特願 2013-558724）他）

受賞、総説、紀要、その他

1） 日経新聞，2017 年 9 月 13 日，「白金使わぬ燃料電池」

2） 日経テクノロジー，2017 年 9 月 14 日，ニュース「日清紡のカーボンアロイ触媒、Ballard 社の燃料電池に採用」

3） 日経産業新聞，2017 年 9 月 14 日，ニュースひもとき「日清紡の白金使わぬ燃料電池触媒」

4） 桐生タイムス，2017 年 9 月 22 日，「世界初の実用化」

5） 日経テクノロジー，2017 年 9 月 26 日，ニュース「燃料電池フォークリフトにカーボンベース触媒、日清紡 HD」

6） ぐんま経済新聞，2017 年 9 月 28 日，「世界初、非白金触媒を燃料電池へ」

7） 日経新聞，2017 年 10 月 27 日，かがくアゴラ「炭素がプラチナの代わりに」

8） 月間ビジネスアイエネコ「地球環境とエネルギー」，2018 年 1 月 1 日発行，未来の扉「高価な白金を使わない燃料電池の電極用触媒を開発」

9） TOWA 経済レポート，2018 年 3 月発行，視点「世界初のカーボン触媒で働く燃料電池を実用化」

10） 炭素材料学会年会ポスター賞，戸澤 恵介，「フェロセン-ポリ塩化ビニリデンより調製し　炭素化物高い電気伝導性発現メカニズムの解明」，2017 年 12 月 7 日

11） 炭素材料学会年会ポスター賞，堀内 明洋，「ゼオライトテンプレートカーボンのイオンセン シングチャネル材料への応用」，2017 年 12 月 7 日

12） 炭素材料学会年会ポスター賞，藤倉 孟司，「鉄化合物-フェノール混合物からのナノシェル 形成過程の解明」，2017 年 12 月 7 日

13） 尾崎純一、「燃料電池カソード触媒機能を有するカーボンアロイの開発と評価」、ファインケミカルジャパン 2017、東京、2017 年 4 月 19 日

14） 尾崎純一、「カーボン材料の新たな機能展開～カーボンアロイ触媒を中心に～」、平成 29 年度　群馬大学工業会・日立支部総会　講演会、茨城、2017 年 6 月 17 日

15） 尾崎純一、「固体高分子形燃料電池を動かすカーボンアロイ触媒」、ビー・エー・エス電気化学セミナー2017 第 1 回、東京、2017 年 6 月 21 日

16） 尾崎純一、「固体高分子形燃料電池用カーボンアロイ触媒」一般社団法人ニューダイヤモンドフォーラム 平成 29 年度第 1 回研究会、東京、2017 年 6 月 28 日

17） 尾崎純一、「非金属、非窒素カーボンの酸素還元活性」、炭素材料の合成と応用に関するシンポジウム、宮城、2017 年 9 月 7 日

18） The best poster award - The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, October 22-26, (2017).

【研究元素　フッ素】

〇公募研究者；杉石　露佳、茂木　俊憲、堀内　宏明、黒沢　綾

論文

1） **T. Motegi**, K. Yamazaki, T. Ogino, R. Tero "Substrate-Induced Structure and Molecular Dynamics in a Lipid Bilayer Membrane." *Langmuir*, **33**, 14748–14755, (2017).

2） R. Tero, K. Fukumoto, **T. Motegi**, M. Yoshida, M. Niwano, A. Hirano-Iwata "Formation of Cell Membrane Component Domains in Artificial Lipid Bilayer." *Sci. Rep.*, **7**, 17905, (2017).

3） H. Horiuchi, A. Sakai, S. Akiyama, R. Ikeda, S. Ito, M. Furuya, Y. Gomibuchi, M. Ichikawa, T. Yoshihara, S. Tobita, T. Okutsu, Extension of pai-System of Silylated Porphyrin Derivative for Photodynamic Therapy, J. Photochem. Photobiol. A (2017), 321, 180.

4） M. Utsumi, H. Horiuchi, T. Okutsu, Photo sensitization reaction-induced crystallization of lysozyme, J. Photochem. Photobiol. A (2017), 321, 180.

5） Shinta Saito, **Aya Kurosawa** and Noritaka Adachi. Mechanistic basis for increased human gene targeting by promoterless vectors-roles of human homology arms and Rad54 paralogs. FEBS J. 284, 2748-2763, (2017)

著書

1） Hiroaki Horiuchi(分担), Spectroscopic Tools for the Diagnosis and Treatment of Cancer ―A Symposium Bookin PACIFICHEM 2015, Sankeisha, p.64-73, 2017

国際会議

1） **T. Motegi** "Interaction of Protein and Lipid Molecules in the Supported Lipid Bilayer Membrane" Gunma International Symposium 2018 (GIS2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018)

2） H. Horiuchi, M. Isogai, K. Hirakawa, T. Okutsu, Development of Water Soluble pH-Activatable Photosensitizing Drug for Photodynamic Therapy of Cancer, Gunma International Symposium, Kiryu, Gunma (2018).

3） M. Hamano, H. Horiuchi, A. Hirabara, R. Kuribara, T. Okutsu, The effect of intramolecular orthogonality of acid-responsive photosensitizer on ON/OFF switching of singlet oxygen generation, Gunma International Symposium, Kiryu, Gunma (2018).

4） R. Kubota, H. Horiuchi, N. Ishii, K. Sano, I. Matsuo, T. Okutsu, Delelopment of the glycosylated photosensitiser for the application to photoimmunotherapy, Gunma International Symposium, Kiryu, Gunma (2018).

5） R. Hoshino, H. Horiuchi, T. Okutsu, Development of Nanodrop as oxygen carrier for photodynamic therapy, Gunma International Symposium, Kiryu, Gunma (2018).

6） T. Yasue, H. Horiuch, T. Okutsu, Protein Crystalization using alignment by electric field and molecule adsorption on gold nanoparticles, Gunma International Symposium, Kiryu, Gunma (2018).

7） H. Horiuchi, M. Isogai, K. Hirakawa, S. Torii, T. Okutsu, Development of water soluble pH-Activatable Photosensitizing Drug for Photodynamic Therapy, GUMI 2017, Kiryu, Gunma (2017).

国内学会発表

1） 電子不足アルケンを基質としたジフルオロシクロプロパン化（群馬大院理工）○古村直規・松村千穂里・杉石露佳・網井秀樹，日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，群馬, 2017年12月7日

2） フッ素化シクロプロパンの環拡大反応による3-フルオロフランの合成（群馬大院理工）○松村千穂里・杉石露佳・網井秀樹，日本化学会第98春季年会，千葉, 2018年3月20日～23日

3） 蛍光プローブの回転運動に基づいた部分フッ素化リン脂質二重膜の局所的流動性の評価 (群馬大院理工) ○田丸 翠允，**茂木俊憲**，園山 正史，第 68 回コロイドおよび界面化学討論会，神戸，2017 年 9 月 8 日

4） 部分フッ素化脂質膜中蛍光プローブの運動性と膜構造との関連 (群馬大院理工・産総研) ○田丸翠允，**茂木俊憲**，網井秀樹，高木俊之，金森敏幸，園山正史，平成 29 年度 日本化学会関東支部 群馬地区研究交流発表会，桐生，2017 年 12 月 7 日

5） 表面修飾基板上人工脂質膜の物性評価と膜タンパク質再構成系への応用 （群馬大院理工・群馬大学機器分析セ）○星野弘行，坂本広太，林史夫，花屋実，園山正史，**茂木俊憲**，平成 29 年度 日本化学会関東支部 群馬地区研究交流発表会，桐生，2017 年 12 月 7 日

6） 表面修飾した固体基板上人工細胞膜の物性評価と応用（群馬大院理工・群馬大学機器分析セ）○星野弘行，坂本広太，林史夫，花屋実，園山正史，**茂木俊憲**，第 65 回応用物理学会 春季学術講演会，西早稲田，2018 年 3 月 18 日

7） 堀内 宏明・磯貝 将孝・平原阿槻・平川和貴・奥津哲夫, 光線力学療法への応用を志向した pH 応答性光増感剤の開発, 2017 光化学討論会, 仙台,宮城 (2017).

8） 磯貝 将孝・堀内宏明・平川和貴・奥津哲夫, PDT における光副作用の抑制を目指した pH 応答性リン(Ⅴ)ポルフィリンの研究, 2017 光化学討論会, 仙台,宮城 (2017).

9） 浜野美咲・堀内宏明・平原阿槻・栗原亮太・奥津哲夫, pH 応答性光増感剤の分子内直交性が一重項酸素生成の ON/OFF スイッチングに及ぼす影響, 2017 光化学討論会, 仙台,宮城 (2017).

10） 星野涼・堀内宏明・樋口みなみ・狩野貴行・奥津哲夫, 超音波を用いた光増感剤会合体の活性制御

に及ぼす分子間相互作用の影響, 2017 光化学討論会，仙台,宮城 (2017).

11） 横山大・堀内宏明・奥津哲夫，タンパク質のアミノ酸の組成および立体構造の特徴と励起状態の性質の関連, 2017 光化学討論会，仙台,宮城 (2017).

12） 久保田諒・石井希実・佐野加苗・奥津哲夫・松尾一郎・堀内宏明，光免疫療法への応用を目指した糖鎖連結光増感剤の開発，東北糖鎖研究会・東京糖鎖研究会合同シンポジウム，桐生，群馬 (2017).

13） 久保田諒・堀内宏明・石井希実・佐野加苗・松尾一郎・奥津哲夫，光免疫療法への応用を目指した糖鎖連結光増感剤の開発，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，群馬 (2017).

14） 浜野美咲・堀内宏明・平原阿槻・栗原亮太・奥津哲夫, pH 応答性光増感剤の分子内直交性が一重項酸素生成の ON/OFF スイッチングに及ぼす影響，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，群馬 (2017).

15） 星野涼・堀内宏明・奥津哲夫，光線力学療法に向けた酸素キャリアとしてのナノドロップの開発，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，群馬 (2017).

16） 眞下健・堀内宏明・奥津哲夫，超音波化学反応を利用した光増感剤の親水性の制御，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，群馬 (2017).

17） 磯貝 将孝・堀内宏明・平川和貴・奥津哲夫，光線力学療法における光副作用の抑制を目指した pH 応答性リン(V)ポルフィリンの研究，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，群馬 (2017).

18） 堀内 宏明，磯貝 将孝，平川 和貴，奥津 哲夫, pH 応答性リン(V)ポルフィリン誘導体の光増感特性，日本化学会第 98 回春季年会，船橋，千葉 (2018).

19） 山越美季・堀内宏明・奥津哲夫，金薄膜により誘起される有機化合物の結晶化，日本化学会第 98 回春季年会，船橋，千葉 (2018).

20） 伊藤 明日香・堀内 宏明・奥津 哲夫，タンパク質結晶化における金ナノ粒子と銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の効果の比較，日本化学会第 98 回春季年会，船橋，千葉 (2018).

21） 大塚玲美奈・堀内宏明・奥津哲夫，増強電場による分子の整列とダイマー形成反応を併用したタンパク質の結晶化の試み，日本化学会第 98 回春季年会，船橋，千葉 (2018).

22） Kazuya Toriumi, Shigeki Takeda, Seiya Nishiba and **Aya Kurosawa**. Analysis of antitumor mechanism of food-derived antioxidant agents. 2017 年度生命科学系学会合同年次大会（ConBio2017）（神戸）2017 年 12 月.

受賞、総説、紀要、その他

1） 第 6 回バイオ AFM 夏の学校 (金沢大学 角間キャンパス) 参加および講演, **茂木俊憲**, 2017 年 8 月 21－26 日

2） EurekAlert! (AAAS), 'Islands' of cell membrane components, 2018 年 2 月 1 日発行
URL (https://www.eurekalert.org/pub_releases/2018-02/tuot-oc013118.php)

3） NTT 物性科学基礎研究所 分子生体機能研究グループ セミナー講演, **茂木俊憲**, “Construction of Artificial Plasma Membrane Model and Elucidation of Functional Structure at Single Molecule Level”, 2018 年 3 月 7 日

4） ポスター賞： 久保田諒・石井希実・佐野加苗・奥津哲夫・松尾一郎・堀内宏明, 光免疫療法への応用を目指した糖鎖連結光増感剤の開発, 東北糖鎖研究会・東京糖鎖研究会合同シンポジウム, 桐生, 群馬 (2017).

5） ポスター賞： 久保田諒・堀内宏明・石井希実・佐野加苗・松尾一郎・奥津哲夫, 光免疫療法への応用を目指した糖鎖連結光増感剤の開発, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 群馬 (2017).

6） **黒沢 綾**, 足立 典隆　非相同末端連結とその阻害剤（総説）放射線生物研究, 52, 162-172, (2017)

【研究元素　ケイ素】

〇公募研究者；舩津　賢人、村岡　貴子

論文

1. Takako Muraoka, Haruhiko Kimura, Gama Trigagema, Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki, and Keiji Ueno; 'Reactions of Silanone(silyl)tungsten and –molybdenum Complexes with MesCNO, $(Me_2SiO)_3$, MeOH, and H_2O: Experimental and Theoretical Studies.' *Organometallics 36*, 1009-1018, (2017).

国際会議

1） Temperature estimations of SiC ablations with several kinds of narrow band-pass filters, Makoto Hashimoto, Nurul Malisa, Masato Funatsu, Gen Morioka, and Masahiro Ozawa, 31th Int. Sympo. Space Technology and Science, Matsuyama, Ehime, June 3-9, (2017)

2） Takako Muraoka, "Silanone-Coordinated Transition Metal Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity", International Symposium on Pure & Applied Chemistry, June 8-10, 2017, Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam, (2017). (Invited Lecture)

国内学会発表

1） 高温プラズマ流中の炭化ケイ素のアブレーション試験，橋本 真，矢島 颯大，舩津 賢人，日本機械学会 2017 年次大会，S1910105.pdf，2pages，埼玉大学（埼玉県さいたま市），2017 年 9 月 3 日～6 日

2） プラズマ加熱によるケイ素系耐熱材料のアブレーション試験, 矢島 颯大, ヌルル マリサ, 橋本 真, 中里 一優，舩津 賢人，平成 29 年度宇宙航行の力学シンポジウム，JAXA 宇宙科学研究所（神奈川県相模原市中央区），2017 年 12 月 7 日～8 日

3） 田辺　駿，村岡貴子，上野圭司，「ルイス塩基で安定化された陽イオン性シランチオンタングステン錯体の合成と構造」，第 64 回有機金属化学討論会， P2-11，2017 年 9 月 7-9 日，東北大学川内キャンパス, (2017).

4） 土本将登，村岡貴子，上野圭司，「ピリジンで安定化されたシラノンタングステン錯体の合成、構造および PMe_3 との反応」，第 66 回錯体化学討論会， 1Db-03，2017 年 9 月 16-18 日，北海道大学札幌キャンパス, (2017).

5） 田辺　駿，村岡貴子，上野圭司，「ルイス塩基で安定化された陽イオン性シランチオンタングステン錯体の合成と構造」，日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会， P75，2017 年 12 月 7 日，群馬大学理工学部桐生キャンパス,(2017).

6） 土本将登，村岡貴子，上野圭司，「ピリジンで安定化されたシラノンタングステン錯体の合成、構造

および PMe_3 との反応」，日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会， P76，2017 年 12 月 7 日，群馬大学理工学部桐生キャンパス,(2017).

7） 大谷　葵，村岡貴子，上野圭司，「ジクロロガリル鉄錯体とジメチルジスルフィドとの反応」，日本化学会第 98 春季年会，1A8-15, 2018 年 3 月 20-23 日，日本大学理工学部船橋キャンパス,(2018).

○プロジェクトメンバー；網井　秀樹、花屋　実、海野　雅史、久新　荘一郎

論文

1） T. Shimoaka, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, and T. Hasegawa, Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length, Journal of Physical Chemistry A, 44, 8425-8431, (2017).

2） H. Amii, Enolate-Based Strategies to Construct *gem*-Difluoromethylene Compounds", Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan (Special Issue in English), 75, 1125-1132, (2017).

3） Z. Lu, J. Han, O. Okoromoba, N. Shimizu, H. Amii, C. Tormena, G. Hammond, and B. Xu, Predicting Counterion Effects Using a Gold Affinity Index and a Hydrogen Bonding Basicity Index, Organic Letters, 19, 5848-5851, (2017).

4） M. Inaba, T. Sakai, S. Shinada, T. Sugiishi, Y. Nishina, N. Shibata, and H. Amii, Nucleophilic fluoroalkylation/cyclization route to fluorinated phthalides, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 14, 182-186, (2018).

5） 花屋 実，有機ケイ素色素を用いた高効率色素増感太陽電池の開発，Electrochemistry, 85, 415-420 (2017)

6） J. Fujisawa, T. Eda, M. Hanaya, Facile, quick and selective visible-light sensing of phenol-containing drug molecules acetaminophen and biosol by use of interfacial charge-transfer transitions with TiO_2 nanoparticles, Chem. Phys. Lett. 684, 328–332 (2017)

7） J. Fujisawa, S. Matsumura, M. Hanaya, Facile and Rapid Visualization of Colorless Endocrine Disruptor Bisphenol A by Interfacial Charge-Transfer Transitions with TiO_2 Nanoparticles, ChemistrySelect, 2, 6097–6099 (2017)

8） J. Fujisawa, M. Hanaya, Light absorption and photoluminescence due to interfacial charge-transfer transitions in aromatic amine-functionalized silicon nanoparticles, Chem. Phys. Lett. 684, 285–289 (2017)

9） J. Fujisawa, T. Eda, M. Hanaya, Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO_2, $SrTiO_3$, and $BaTiO_3$ by ionization potential measurements, Chem. Phys. Lett. 685, 23–26 (2017)

10） Hisayuki Endo, Nobuhiro Takeda, and Masafumi Unno, Stereoisomerization of Cyclic Silanols, Chem. Asian J., 12, 1224–1233, 2017

11） Naoki Oguri, Yasunobu Egawa, Yoshiteru Kawakami, Chika Kobuna, Nobuhiro Takeda, and Masafumi Unno, Unusual Reactions of Cyclic Fluorosiloxanes, ChemistrySelect, 2, 2300–2304, 2017

12） Akihiro Tsurusaki, Atsushi Kobayashi, Soichiro Kyushin, Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Dithienosiloles Bearing Bulky Aryl Groups: Conjugation between a □-Electron System and “Perpendicular” Aryl Groups, Asian J. Org. Chem., 6, 737–745, 2017（表紙に採用された。）

13） Akihiro Tsurusaki, Keisuke Yoshida, Soichiro Kyushin, Synthesis and Structures of Lithium Alkoxytris(dimethylphenylsilyl)borates, Dalton Trans. (Special Issue: Silicon Chemistry: Discoveries and Advances), 46, 8705–8708, 2017（内表紙に採用された。）

14） Yusuke Sunada, Nobuhiro Taniyama, Kento Shimamoto, Soichiro Kyushin, Hideo Nagashima, Construction of a Planar Tetrapalladium Cluster by the Reaction of Palladium(0) Bis(isocyanide) with Cyclic Tetrasilane, Inorganics (Special Issue: Coordination Chemistry of Silicon), 5, 84/1–12, 2017

著書

1） Soichiro Kyushin, Organosilicon Clusters, in Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis), Volume 1, V. Ya. Lee, Ed., pp. 69–144, 2017, Academic Press, Amsterdam（分担）

国際会議

1） H. Amii, Recent Progress in Catalytic Aromatic Fluoroalkylation, The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII), Inuyama, Japan, (2017). 招待講演

2） R. Arai, Y. Murata, A.Nagaki, J. Yoshida, and H. Amii, Generation and Reactions of 2,2,2-Trifluoro-1-(phenylsulfonyl)ethyl Carbanion, The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) , Inuyama, Japan, (2017).

3） T. Sugiishi, D. Kawauchi, M. Sato, T. Sakai, and H. Amii, Copper-Catalyzed Aromatic Pentafluoroethylation Using Potassium (Pentafluoroethyl)trimethoxyborate, The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII), Inuyama, Japan, (2017).

4） Y.Tagami, T. Kitahara, T. Sugiishi, and H. Amii, Generation and Reaction of Simple □-Monofluorobenzyl Anions，The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII), Inuyama, Japan, (2017).

5） K. Komoda, T. Oshima, T. Sugiishi, and H. Amii, Synthesis and Application of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives, The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kanazawa, Japan, (2017).

6） M. Inaba, T. Sakai, S. Shinada, T. Sugiishi, Y. Nishina, N. Shibata, and H. Amii, Fluoroalkylation/Cyclization Route to Fluorinated Phthalides, The 11th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-11), Awaji, Japan, (2017)

7） .S. Shinada, M. Inaba, Y. Hikobe, Y. Matsumoto, Y. Nishina, and H. Amii, Applications of Trifluoromethyl Isobenzofurans，4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Japan, (2018).

8） R. Arai, Y. Murata, A. Nagaki, J. Yoshida, and H. Amii, Generation and Reactions of 2,2,2-Trifluoro-1-(phenylsulfonyl)ethyl Anion， The First International Conference on Automated Flow and Microreactor Synthesis (ICAMS-1), Suita, Japan, (2018).

9） S. Shinada, M. Inaba, Y. Hikobe, Y. Nishina, and H. Amii, Generation and Synthetic Applications of Trifluoromethyl Isobenzofurans, The First International Conference on Automated Flow and Microreactor Synthesis (ICAMS-1), Suita, Japan, (2018).

10） Development of Dye-sensitized Solar Cells by using Silyl-anchor Dyes, Minoru Hanaya, International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV17), Lausanne, Switzerland, May 22-24, (2017) invited

11） Structure of (Ba,Ca)ZrO_3 Film Samples Formed by Rf Magnetron Sputtering, Miho Ako, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics 34), Hamamatsu, Nov 22-25, (2017)

12） Formation of (Ba,Ca)TiO_3 and (Ba,Ca)ZrO_3 Solid Solutions beyond the Solubility Limits by Rf Magnetron

Sputtering, Miho Ako, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018)

13） Structure and Dielectric Property of (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films Formed by Rf Magnetron Sputtering, Yukiko Otsuka, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018)

14） Characterization of Dipolar-glassy State in $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$ Solid-solution System by Dielectimetry and Calorimetry, Masaki Nomoto, Minoru Hanaya, 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018)

15） Synthesis and reactions of Janus prisms, M Unno, K. Asami, Y. Nagai, Y. Egawa, N. Takeda, 48th Silicon Symposium, Philadelphia, USA, July 7–9, (2017)

16） New Generation Janus Cube, M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, N. Oguri, C. Kobuna, N. Takeda, 11th International Workshop on Silicone Polymers, Snekkersten, Denmark, July 2–6, (2017)

17） (Invited) Synthesis and Structures of Various Janus Cubes and Prisms, M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, K. Asami, S. Tanaka, Y. Nagai, C. Kobuna, N. Takeda, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, Jinan, China, August 6–11, (2017)

18） Synthesis of Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas from Polyion Complex Micelles, A. Birault, E. Molina, A. Ishii, M. Unno, C. Carcel, J. R. Bartlett, N. Marcotte, M. Wong Chi Man, C. Gerardin, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, Jinan, China, August 6–11, (2017)

19） (Poster Award) Janus Cube Silsesquioxane with Larger Cavity, T. Uchida, Y. Egawa, M. Unno, 18th International Symposium on Silicon Chemistry, Jinan, China, August 6–11, (2017)

20） (Plenary) M. Unno, Well-defined Siloxane Materials: Basic Approach, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, Jinan, China, August 11–15, (2017)

21） Synthesis of the Novel Cage Silsesquioxane, T. Uchida, Y. Egawa, M. Unno, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, Jinan, China, August 11–15, (2017)

22） (Invited) Functionalized Cyclic Siloxanes: Versatile Precursors to Well-defined Hybrid Materials, M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, S. Murakami, C. Kuramochi, H. Endo, and N. Takeda, 19th International Sol-Gel

Conference, Liège, Belgium, Sept. 3–8, (2017)

23） Design and Preparation of Styryl Decorated Oligomeric Silsesquioxanes for Catalysis, M. Laird M. Unno, M. Wong Chi Man, and A. Ouali, 19th International Sol-Gel Conference, Liège, Belgium, Sept. 3–8, (2017)

24） Synthesis of Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas (PMO) from PolyIon Complex (PIC) Micelles, A. Birault, E. Molina, A. Ishii, C. Carcel, J. R. Bartlett, N. Marcotte, C. Gerardin, and M. Wong Chi Man, 19th International Sol-Gel Conference, Liège, Belgium, Sept. 3–8 (2017)

25） First Bowl-Shaped □-Conjugated Oligosilane, Soichiro Kyushin, Yu Koyama, Akihiro Tsurusaki, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, Jinan, China, Aug 11–14, (2017) (invited lecture)

26） Synthesis and Liquid Crystalline Structures of Oligosilanes Bearing Polar End Groups, Takuya Sekizawa, Soichiro Kyushin, Kimio Yoshimura, Yasunari Maekawa, Gunma International Symposium 2018 on Membranes, 2D Matters and Device Applications, Kiryu, Japan, Jan 17–18, (2018)

国内学会発表

1） 甲谷渉，杉石露佳，網井秀樹，アリールジフルオロメチルアニオン種の不飽和エステルへの 1,4-付加反応，第 6 回 JACI/GSC シンポジウム， 東京，2017 年 7 月 3 日～4 日.

2） 下川あい、上山晃平、森岡亮、杉石露佳、網井秀樹，芳香族モノフルオロメチル化合物のラジカル的変換反応，第 6 回 JACI/GSC シンポジウム，東京，2017 年 7 月 3 日～4 日.

3） 網井秀樹，急進展する有機フッ素化合物の合成法：簡単・便利な芳香族トリフルオロメチル化法の開発，JACI/JST 交流セミナー，東京，2017 年 8 月 4 日． 依頼講演

4） 田上祐太，北原拓，杉石露佳，網井秀樹，含フッ素ベンジルアニオン種の発生と応用，第 7 回 フッ素化学若手の会，亀岡，2017 年 8 月 21 日～22 日.

5） 網井秀樹，急進展する有機フッ素化合物の合成法，第 15 回有機合成化学談話会，湯河原，2017 年 9 月 22 日～23 日． 招待講演

6） 杉石露佳，河内大佑，佐藤瑞記，坂井達也，網井秀樹，ホウ素反応剤を用いる触媒的芳香族ペンタフルオロエチル化，第 35 回メディシナルケミストリーシンポジウム，名古屋，2017 年 10 月 25 日～27 日.

7） 甲谷渉，杉石露佳，網井秀樹，アリールジフルオロメチルアニオン種の不飽和エステルへの共役付加反応，第 40 回フッ素化学討論会，鳥取，2017 年 11 月 14 日～15 日.

8） 小茂田和希，大嶋拓也，杉石露佳，網井秀樹，フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の開環反応とその応用，第 40 回フッ素化学討論会，鳥取，2017 年 11 月 14 日～15 日.

9） 古村直規，松村千穂里，杉石露佳，網井秀樹，電子不足アルケンを基質としたジフルオロシクロプロパン化，日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生，2017 年 12 月 7 日.

10） 網井秀樹，フッ素置換基をもつ芳香族化合物の触媒的合成，JST 戦略的創造研究推進事業 新技術説明会　～グリーン・ナノテクノロジー～，東京，2017 年 12 月 21 日.　依頼講演

11） 網井秀樹，触媒的芳香族トリフルオロメチル化，JSPS 第 155 委員会主催講演会平成 29 年度第２回「フッ素と医療の研究最前線」，桐生, 2018 年 1 月 9 日.

12） 網井秀樹，有機フッ素化合物の合成法開発と ^{18}F 放射性医薬の創製・臨床応用の新展開，日本学術振興会フッ素化学第 155 委員会第 111 回研究会，京都, 2018 年 1 月 25 日～26 日.

13） 松村千穂里，杉石露佳，網井秀樹，フッ素化シクロプロパンの環拡大反応による 3-フルオロフランの合成，日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

14） 渡部鯨波，新井椋介，園山正史，網井秀樹,マイクロフロー法によるラジカル的ペルフルオロアルキル化の反応制御,日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

15） 大嶋拓也、小茂田和希、杉石露佳、網井秀樹，*o*-ジフルオロメチル安息香酸エステルの新合成法の開発,日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

16） 小茂田和希、田中惟吹、杉石露佳、網井秀樹,フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の合成と反応,日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

17） 田上祐太，北原拓，小野雅樹，杉石露佳，松原誠二郎，網井秀樹，α-フルオロベンジルジアニオン等価体の反応，日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋，2018 年 3 月 20 日～23 日.

18） 大垣直登，小茂田和希，杉石露佳，網井秀樹，求核的 α-(フェニルチオ)ジフルオロメチル化反応の新開発，日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

19） 松本由香理，彦部圭政，品田瞬，稲葉公則，仁科勇太，網井秀樹,トリフルオロメチル化イソベンゾフランとキノン類の反応，日本化学会第 98 春季年会 2018，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日.

20） Development of Dye-sensitized Solar Cells by using Silyl-anchor Dyes，（群馬大理工）花屋 実，平成 29 年度化学系学協会東北大会，盛岡，2017 年 9 月 16 日～17 日（招待講演）

21） NHC で配位安定化されたハロゲン置換ゲルミレンの合成と構造，◯福本ちひろ，江川泰暢，武田亘弘，海野雅史，第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム，宮城，2017 年 10 月 27～28 日

22） NHC で配位安定化されたハロゲン置換ゲルミレンの合成と構造、◯福本ちひろ、江川泰暢、武田亘弘、海野雅史、第 44 回有機典型元素化学討論会、東京、2017 年 12 月 7～9 日.

23） 環状ケイ素化合物を鋳型とする平面状パラジウムクラスター分子の合成（東大生産研， 群馬大院理工，九大先導研）〇砂田祐輔，大塚恭平，久新荘一郎，永島英夫，第 6 回 JACI/GSC シンポジウム，東京, 2017 年 7 月 3 日～4 日

24） テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成（群馬大院理工，阪府大院理）〇森川裕介，津留崎陽大，久新荘一郎，第 28 回基礎有機化学討論会，福岡, 2017 年 9 月 7 日～9 日

25） ヒドロオリゴシランのケイ素－ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 *Z*-選択的ヒドロシリル化反応（群馬大院理工）〇野口聖矢，菅野研一郎，久新荘一郎，第 64 回有機金属化学討論会，仙台, 2017 年 9 月 7 日～9 日

26） 環状有機ケイ素化合物を鋳型とするPdクラスターの合成（東大生産研，群馬大院理工，九大先導研）〇砂田祐輔，灰毛遼平，谷山暢啓，大塚恭平，久新荘一郎，永島英夫，第 64 回有機金属化学討論会，仙台, 2017 年 9 月 7 日～9 日

27） 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成（群馬大院理工）〇津田隼輔，久新荘一郎，第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017，東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

28） テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成（群馬大院理工，阪府大院理）〇森川裕介，津留崎陽大，久新荘一郎，第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017，東京，2017 年 10 月 17 日～19 日

29） デカシラバスケタンの合成ルートの開発（群馬大院理工）〇小倉寛道, 久新荘一郎, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

30） 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応（群馬大院理工）〇鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

31） 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性（群馬大院理工）〇関澤拓也, 久新荘一郎, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

32） ラダーオリゴシランのジアニオンの生成（群馬大院理工）〇野村龍之介, 上田好紀, 久新荘一郎, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

33） オクタハロシクロテトラシランの合成と性質（群馬大院理工）〇小林征央, 久新荘一郎, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 17 日～19 日

34） 有機ケイ素クラスターに関する最近の研究（群馬大院理工）〇久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日（招待講演）

35） デカシラバスケタンの合成ルートの開発（群馬大院理工）〇小倉寛道, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

36） オクタハロシクロテトラシランの合成と性質（群馬大院理工）〇小林征央, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

37） 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応（群馬大院理工）〇鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

38） 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性（群馬大院理工）〇関澤拓也, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

39） 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成（群馬大院理工）〇津田隼輔, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

40） ヒドロオリゴシランのケイ素－ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 *Z*-選択

的ヒドロシリル化反応（群馬大院理工）〇野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

41） ラダーオリゴシランのジアニオンの生成（群馬大院理工, 相模中研）〇野村龍之介, 上田好紀, 田中陵二, 久新荘一郎, 松本英之, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日～28 日

42） 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成（群馬大院理工）〇津田隼輔, 久新荘一郎, 第 44 回有機典型元素化学討論会, 東京, 2017 年 12 月 7 日～9 日

43） ルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応を用いた種々のビス(アルケニル)テトラおよびヘキサシランの合成と構造（群馬大院理工）〇梶間啓佑, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

44） 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性（群馬大院理工, 量研高崎）〇関澤拓也, 久新荘一郎, 吉村公男, 前川康成, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

45） デカシラバスケタンの合成ルートの開発（群馬大院理工）〇小倉寛道, 久新荘一郎, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

46） オクタハロシクロテトラシランの合成と性質（群馬大院理工）〇小林征央, 久新荘一郎, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

47） テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成（群馬大院理工, 阪府大院理）〇森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

48） ヒドロオリゴシランのケイ素－ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 *Z*-選択的ヒドロシリル化反応（群馬大院理工）〇野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

49） ラダーオリゴシランのジアニオンの生成（群馬大院理工, 相模中研）〇野村龍之介, 上田好紀, 田中陵二, 久新荘一郎, 松本英之, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日

50） 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応（群馬大院理工）〇鈴木雄大，菅野研一郎，久新荘一郎，平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会，桐生, 2017 年 12 月 7 日

51） テトラクロロシクロオリゴシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成（群馬大院理工，阪府大院理）〇森川裕介，津留崎陽大，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋，2018 年 3 月 20 日～23 日

52） 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元によるポリヒドロオリゴシランの合成（群馬大院理工）〇津田隼輔，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

53） 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性（群馬大院理工，量研高崎）〇関澤拓也，久新荘一郎，吉村公男，前川康成，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

54） ラダーオリゴシランのジアニオンの生成（群馬大院理工，相模中研）〇野村龍之介，上田好紀，田中陵二，久新荘一郎，松本英之，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

55） 温和な条件下で進行する種々のジヒドロジシラン類の不均化反応（群馬大院理工）〇鈴木雄大，菅野研一郎，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

56） ケイ素クラスター前駆体としての 1,1,4,4-テトラクロロテトラシランの合成（群馬大院理工）小倉寛道，〇菅野研一郎，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

57） ルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応を用いた種々のビス(アルケニル)テトラおよびヘキサシランの合成と構造（群馬大院理工）〇梶間啓佑，菅野研一郎，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

58） オクタハロシクロテトラシランの性質（群馬大院理工）〇小林征央，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

59） ルテニウム触媒を用いた 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応（群馬大院理工）〇野口聖矢，菅野研一郎，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

60） 電子求引基を有するアルキンとヒドロジシランを用いたルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応（群馬大院理工）〇菅野研一郎，小野幸恵，野口聖矢，久新荘一郎，日本化学会第 98 春季年会，船橋, 2018 年 3 月 20 日～23 日

特許

1） 久新荘一郎, 林　謙一, 日本曹達株式会社, 有機ポリシランの製造方法, WO 2017/179369 A1

他　特許出願 1 件

受賞、総説、紀要、その他

1） 網井秀樹，急進展する有機フッ素化合物の合成, 株式会社ヨーユーラボ（太田）, 2017 年 4 月 22 日, 講演会．依頼講演

2） 網井秀樹，有機フッ素化学の基礎, 日産化学工業株式会社物質科学研究所（船橋）, 2017 年 6 月 22 日, 講習会．　依頼講演

3） 網井秀樹，急進展する有機フッ素化合物の合成, 京都大学大学院工学研究科桂キャンパス（京都）, 2018 年 1 月 22 日, 学術講演会．　依頼講演

4） Hideki Amii, Recent Progress in Nucleophilic Fluoroalkylations, Universitat de Valencia (Valencia, Spain), 8 February, 2018, Conferencia..　招待講演

5） The Most Outstanding Referees for Angewandte Chemie 2017 (Among the top 5% of reviewers for Angewandte Chemie), Wiley, 10 April, 2018.

【研究元素　その他の元素】

〇公募研究者；　覚知　亮平、三浦　健太

論文

1）Kakuchi, R.; Yoshida, S.; Sasaki, T.; Kanoh, S.; Maeda, K., *Polym. Chem.* **2018**, 10.1039/C7PY01923H **accepted**.

2）O. Matsumoto, K. Miura, H. Kawaguchi, M. Sano, M. Saito, Y. Hirano, W. Kada, and O. Hanaizumi, Fabrication of periodic microstructures for improving light-extraction efficiencies of light-emitting ZnO/Si devices,, Results in Physics, 7, 2965-2967 (2017).

3）W. Kada, S. Kawabata, T. Satoh, M. Sakai, R. K. Parajuli, N. Yamada, M. Koka, K. Miura, O. Hanaizumi, and T. Kamiya, Observation of changes in ion beam induced luminescence spectra from organics during focused microbeam irradiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 404, 100-105 (2017).

4）W. Kada, S. Kawabata, T. Satoh, R. K. Parajuli, N. Yamada, M. Koka, K. Miura, O. Hanaizumi, and T. Kamiya, Development of a high-speed wavelength-dispersive IBIL analysis and imaging system using a multi-channel photon-counting spectrometer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 406, 124-129 (2017).

5）S. Kawabata, W. Kada, Y. Matsubara, T. Satoh, M. Sakai, R. K. Parajuli, N. Yamada, M. Koka, K. Miura, O. Hanaizumi, and T. Kamiya, Micro-PIXE analysis and imaging of radio-photoluminescence glass bead microdosimeters, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 406, 139-143 (2017).

国際会議

1）Kakuchi, R. The Gunma International Symposium 2018, Kiryu, **Jan.17-18, 2018**

2）W. Kada, T. Satoh, S. Kawabata, M. Haruyama, Y. Suda, S. Miura, K. Kasuya, R. Saruya, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, S. Onoda, H. Kraus, G. Astakhov, T. Kurobori, T. Ohshima, T. Kamiya, and O. Hanaizumi, Focused microbeam irradiation technique for the fabrication of micro-meter scale optical structures, 24th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique (ISMVST-24), Zadar, Croatia, May 19, 2017 (invited).

3）W. Kada, S. Kawabata, T. Satoh, J. Susaki, S. Yamada, T. Sekine, R. K. Parajuli, M. Sakai, K. Miura, M. Koka, N. Yamada, T. Kamiya, and O. Hanaizumi, Evaluation of scintillator properties of α- and β-SiAlON phosphors under focused microbeam irradiation conditions using ion beam induced luminescence (IBIL) analysis, 23rd International Conference on Ion Beam Analysis (IBA2017), Shanghai, China, October 8-13, 2017.

国内学会発表

1） 加田 渉，Sudić Ivan，Skukan Natko，須崎 純一，山田 鈴弥，関根 卓洋，三浦 健太，佐藤 隆博，江夏 昌志，山田 尚人，神谷 富裕，Jakšić Milko，花泉 修，荷電粒子誘起発光分析による α-および β-SiAlON:Eu シンチレータの評価，第 65 回応用物理学会春季学術講演会，東京，2018 年 3 月 20 日.

○プロジェクトメンバー；飛田　成史、白石　荘志、畠山　義清

論文

1） Toshitada Yoshihara, Yosuke Hirakawa, Masahiro Hosaka, Masaomi Nangaku, Seiji Tobita, Oxygen imaging of living cells and tissues using luminescent molecular probes, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, *30*, 71-95, 2017

2） Maria Lukina, Anna Orlova, Mmarina Shirmanova, Daniil Shirokov, Anton Pavlikov, Antje Neubauer, Hauke Studier, Wolfgang Becker, Elena Zagaynova, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Vladislav Shcheslavskiy, Interrogation of metabolic and oxygen states of tumors with fiber-based luminescence lifetime spectroscopy, *Opt. Lett.*, *42*, 731-734, 2017

3） Yosuke Hirakawa, Kiichi Mizukami, Toshitada Yoshihara, Ippei Takahashi, Purevsuren Khulan, Tomoko Honda, Imari Mimura, Tetsuhiro Tanaka, Seiji Tobita, Masaomi Nangaku, Intravital phosphorescence lifetime imaging of the renal cortex, *Kidney International*, in press

4） Yoshikiyo Hatakeyama, Koh Sasaki, Ken Judai, Keiko Nishikawa, and Kazuyuki Hino, Growth Behavior of Gold Nanorods Synthesized by the Seed-Mediated Method: Tracking of Reaction Progress by Time-Resolved X-Ray Absorption Near-Edge Structure, Small-Angle X-Ray Scattering, and Ultraviolet-Visible Spectroscopy, J. Phys. Chem. C, in press.

著書

1） 白石壮志, 畠山義清（分担）, カーボンブラックの賦活による細孔構造変化ならびに賦活による改質カーボンブラックのキャパシタ特性, カーボンブラックを上手に使用する処方箋, 第 4 章第 2 節, pp.165–172, 2017 年, R&D 支援センター.

2） 白石壮志（分担）, 炭素系電気化学キャパシタ用新規クラシックカーボン電極の開発～キャパシタの高電圧化にむけて～, 炭素材料の研究開発動向 2018, 印刷中, 2018 年, CPC 研究会.

国際会議

1） Seiji Tobita, Toshitada Yoshihara, Kiichi Mizukami, Yosuke Hirakawa, Mako Kamiya, Yasuteru Urano, Masaomi Nangaku, Oxygen imaging of living cells and tissues using phosphorescence lifetime imaging microscopy, International Conference on Photochemistry 2017, Strasbourg, France, July 17, (2017)

2） Seiji Tobita, Photochemical approach toward oxygen biology, The 2nd Joint-Symposium on Chemistry between Gunma University and Xiamen University, Xiamen, China, Dec 14, (2017)

3） Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Ratiometric small molecular probes based on dual emission for intracellular oxygen sensing, OSA Biophotonics Congress, San Diego, USA, April 3, (2017)

4） Performance and Charge-Discharge Mechanism of Graphite-Fluoride Alkali-Metal Capacitors, S. Shiraishi, Tsuyoshi Kawashima, Noriaki Katagiri, and Hiroyuki Fujimoto, Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2017 Conference (CESEP 2017), France, Lyon, Oct 23-26, (2017). Invited.

5） Excellent Durability of Seamless Activated-Carbon Electrode for Electrochemical Capacitors, S. Shiraishi, Yoshikiyo Hatakeyama, and Hidehiko Tsukada, 2017 French-Japanese Seminar on Carbon Materials, France, Lyon, Oct 27, (2017).

6） Development of Novel Electrochemical Capacitor Using Graphite-Oxide, Izuru Shimabukuro, Noriaki Katagiri, Yoshikiyo Hatakeyama, and Soshi Shiraishi, 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018).

7） Hybrid Capacitor using Seamless Activated Carbon Electrode and 2D Carbide “MXene” Electrode, Tomomi Tagaya, Yoshikiyo Hatakeyama, Soshi Shiraishi, and Hidehiko Tsukada, 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018), Kiryu, Jan 17-18, (2018).

国内学会発表

1） 吉原利忠、平川陽亮、水上輝市、南学正臣、飛田成史、イリジウム錯体のりん光寿命測定に基づく腎臓の酸素レベル計測、2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、仙台、2017 年 9 月 5 日

2） Purevsuren Khulan、水上輝市、吉原利忠、飛田成史、共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた脂肪細胞中の酸素イメージング、2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、仙台、2017 年 9 月 6 日

3） 平川陽亮、吉原利忠、三村維真理、南学正臣、飛田成史、りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた腎表面酸素分圧勾配の描出、第 12 回分子イメージング学会、横浜大さん橋ホール、横浜、2017 年 5 月 25 日

4） 安カ川真美、吉原利忠、飛田成史、細胞膜透過性ペプチドを有するレシオ酸素プローブを用いた細胞内酸素センシング、第 12 回分子イメージング学会、横浜大さん橋ホール、横浜、2017 年 5 月 25 日

5） 齊藤正貴、大阿久智樹、槇　靖幸、土橋敏明、吉原利忠、飛田成史、“イリジウム錯体を発光プローブとしたシリコーンゲル膜酸素センサー”、2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、仙台、2017 年 9 月 6 日

6） 山田健登、平野翔太、吉原利忠、飛田成史、“Ir(III)錯体を用いた細胞内酸素濃度定量：培養細胞を用いた検量線の作成”、2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、仙台、2017 年 9 月 6 日

7） フッ化黒鉛リチウムキャパシタの開発と充放電機構（群馬大院理工，大阪ガス）○白石壮志，川島 毅，片桐規晟，畠山義清，藤本宏之，第 19 回 化学電池材料研究会ミーティング，東京, 2017 年 6 月 13 日～14 日.

8） イオン液体を用いた金ナノ粒子調製とサイズ制御（群馬大院理工）〇畠山義清，群馬大学科学技術振興会　平成 29 年度科技振セミナー ワンポイントセミナー，桐生, 2017 年 8 月 25 日. 招待講演

9） キャパシタ用有機系電解液中における活性炭ナノ繊維電極上での電気分解に関する電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いた分析（群馬大院理工）○遠藤祐輔，畠山義清，白石壮志，第 55 回炭素材料夏季セミナー，札幌, 2017 年 8 月 28 日～30 日.

10） シームレス活性炭電極を用いた脱塩キャパシタの特性（群馬大院理工，アイオン）○人見有恒，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，第 55 回炭素材料夏季セミナー，札幌, 2017 年 8 月 28 日～30 日.

11） 電気二重層キャパシタ用窒素ドープ活性炭電極における高電圧充電耐性とドープ窒素の役割（群馬大院理工）○ 神山雄磨，畠山義清，白石壮志，第 55 回炭素材料夏季セミナー，札幌，2017 年 8 月 28 日～30 日.

12） リチウム空気二次電池におけるシームレス活性炭空気極の特性および金属ナノ粒子（電極触媒）の担持による効果（群馬大院理工，アイオン）○ 神倉貴洋，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，第 55 回炭素材料夏季セミナー，札幌, 2017 年 8 月 28 日～30 日.

13） シームレス活性炭電極を用いた EDLC の高電圧充電に伴うガス発生分析（群馬大院理工，アイオン）○白石壮志，大山遼平，畠山義清，塚田豪彦, 2017 年電気化学会秋季大会，長崎, 2017 年 9 月 10 日～11 日.

14） 炭素系電気化学キャパシタ用新規クラシックカーボン電極の開発～キャパシタの高電圧化にむけて～（群馬大院理工）〇白石壮志, CPC 研究会 第 5 回研究会，東京, 2017 年 10 月 6 日．招待講演

15） キャパシタ用多孔質炭素電極の評価方法とその注意点（群馬大院理工）〇白石 壮志，電気化学会キャパシタ技術委員会 第 1 回電気化学キャパシタ講習会，大阪, 2017 年 11 月 6 日．招待講演

16） 低蒸気圧液体中への金属ナノ粒子調製とその利用に向けて（群馬大院理工）〇畠山義清，日本溶接協会はんだ・微細接合部会 はんだ・微細接合部会シンポジウム，東京，2017 年 11 月 14 日．招待講演

17） 活性炭ナノ繊維電極／キャパシタ用有機系電解液界面における電気分解に関する電気化学水晶振動子マイクロバランス法による解析（群馬大院理工）○遠藤祐輔，畠山義清，白石壮志，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

18） EDLC 用活性炭電極の高電圧充電耐性に関する炭酸アンモニウム法窒素ドープの効果（群馬大院理工）○神山雄磨，畠山義清，白石壮志，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

19） キャパシタ用活性炭充填発泡アルミニウム電極におけるガス発生挙動（群馬大院理工）○大山遼平，畠山義清，白石壮志，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

20） シームレス活性炭空気極を用いたリチウム空気二次電池における電池特性および電極触媒による効果（群馬大院理工，アイオン）○神倉貴洋，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

21） 脱塩システムの構築を目指したシームレス活性炭キャパシタの開発（群馬大院理工，アイオン）○人見有恒，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

22） シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による状態変化(II)（群馬大院理工，アイオン）○岡野啓介，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦 ，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6～8 日.

23） シームレス活性炭電極と層状化合物 MXene を用いたハイブリットキャパシタ（群馬大院理工，アイ

オン）○多賀谷ともみ，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，第 44 回炭素材料学会年会，桐生，2017 年 12 月 6〜8 日.

24） 酸化黒鉛を用いた新規電気化学キャパシタの構築（群馬大院理工）○島袋 出，畠山義清，白石壮志，第 44 回炭素材料学会年会，桐生, 2017 年 12 月 6〜8 日.

25） 炭素系リチウム一次電池から構築した新規電気化学キャパシタの基礎特性（群馬大院理工）○島袋 出，川島 毅，片桐規晟，畠山義清，白石壮志，電気化学第 85 回大会，東京, 2018 年 3 月 9〜11 日.

26） 酸化黒鉛リチウム一次電池を用いた新規電気化学キャパシタの開発（群馬大院理工）○島袋 出・川島 毅・片桐規晟・畠山義清・白石壮志，電気化学第 85 回大会，東京, 2018 年 3 月 9〜11 日.

27） シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による劣化解析(II)（群馬大院理工，アイオン）○白石壮志，多賀谷ともみ，大山遼平，岡野啓介，畠山義清，白石壮志，塚田豪彦，電気化学第 85 回大会，東京, 2018 年 3 月 9〜11 日.

28） EDLC の高電圧化を目指した窒素ドープシームレス活性炭電極（群馬大院理工，アリカンテ大，アイオン）○多賀谷ともみ，畠山義清，白石壮志, Maria Jose Mostazo Lopez, Diego Cazorla Amoros，塚田豪彦，電気化学第 85 回大会，東京, 2018 年 3 月 9〜11 日.

特許

1） 砂原陽子，徳岡慎也，吉原利忠，飛田成史　国立大学法人群馬大学，低酸素領域可視化試薬，特願 2017-124478

2） 吉原利忠，小野寺研一，菊池俊毅，飛田成史　国立大学法人群馬大学，細胞・組織内酸素濃度測定のための高感度近赤外りん光イリジウム錯体，特許第 6218073 号

3） 安積欣志，杉野卓司，白石壮志，高橋 功，高塚智正，小村伸弥 産業技術総合研究所，群馬大学，アルプス電気，帝人カーボンナノファイバーアクチュエーター，特許第 6128508 号（取得）.

4） 高塚智正，高橋 功，菅原哲平，白石壮志，安積欣志，杉野卓司 アルプス電気，群馬大学，産業技術総合研究所，高分子アクチュエータ素子，高分子アクチュエータ素子用電極層，高分子アクチュエータ素子用電極層の製造方法，及び，高分子アクチュエータ素子の製造方法，特許第 6270273 号（取得）.

5） H. Tsukada, K. Onda, H. Miyaji, S. Shiraishi, Y. Endo, Aion Co., Gunma Univ., ACTIVATED CARBON FOR USE IN ELECTRODE OF POWER-STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME, Korea Patent Regist. No.1018396660000.

6） H. Tsukada, K. Onda, H. Miyaji, S. Shiraishi, Y. Endo, Aion Co., Gunma Univ., ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE OF POWER STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE OF POWER STORAGE DEVICE, Korea Patent Regist. No. 1018300220000.

7） 白石壮志，畠山義清，片桐規晟，島袋 出 群馬大学，キャパシタ及びその製造方法，特願 2017-232758.

受賞、総説、紀要、その他

1） 総説　吉原利忠, 飛田成史, りん光計測に基づく生体内酸素プローブの開発,ドージンニュース, No. 161, 1-5, 2017

2） 招待講演　飛田成史、分子の発光を使って生体内の酸素を探る、2017 年光化学討論会（市民公開講座）、東北大学青葉山キャンパス、仙台、2017 年 9 月 4 日

3） 畠山義清, 白石壮志, イオン液体中への金属ナノ粒子調製と利用に向けて, ケミカルエンジニアリング, 63, No.4, 15-22, 2018.

4） アイオン（株）との共同研究開発品：シームレス活性炭電極を実用化・㈲筑波物質情報研究所から販売開始

白金使わぬ燃料電池

日清紡　材料コスト数千分の1

日清紡ホールディングスは白金を使わない燃料電池用の触媒の実用化に世界で初めて成功した。白金の代わりに炭素を使うことで材料コストを数千分の1程度に減らせる。燃料電池車は電池価格がネックだった。電気自動車に比べ遅れていた燃料電池車の普及に弾みがつく可能性がある。

水素と酸素を反応させて電気を作る燃料電池には、酸素を還元する電極が入っている。電極には白金の触媒が必要だった。日清紡は白金を「カーボンアロイ」という炭素の触媒に代替することに成功した。炭素を焼く工程を工夫し、酸素還元を活性化させる分子構造を作り出した。発電効率は白金とほぼ同等という。

日清紡はまずカナダの燃料電池大手バラード・パワー・システムズに、出力30ワットの電池に使う触媒を供給する。バラードは携帯型電子機器に使う電池として2017年12月に販売する。出力30ワットはスマートフォン6台分の充電容量に相当する。

掲載日　2017年09月13日　日本経済新聞朝刊　001ページ

(C)日本経済新聞社 無断複製転載を禁じます。

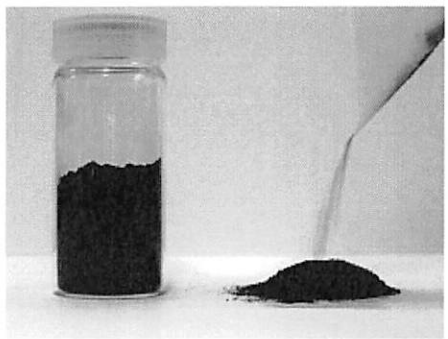
日経テクノロジーonline

ニュース

日清紡のカーボンアロイ触媒、Ballard社の燃料電池に採用

森元 美稀　2017/09/14 12:12

日清紡ホールディングスは、白金代替触媒の「カーボンアロイ触媒」が、カナダBallard Power Systems社の燃料電池スタックに採用されたことを発表した（**ニュースリリース：PDF**）。固体高分子形燃料電池の電極に非白金触媒が実用化されるのは「世界初」とする。



カーボンアロイ触媒
（写真：日清紡ホールディングス）

カーボンアロイ触媒は、カーボン（炭素）を主原料とし、白金を一切使用しない。燃料電池の大幅なコストダウンを実現する要素として、日清紡HDと群馬大学が共同開発を進めている。また、カーボンアロイ触媒の実用化に向けては、日清紡HDとBallard社が2013年から共同開発を進めてきた。

今回、ポータブル型燃料電池において、白金触媒と同等の発電性能および高い耐久性を得られたことで、Ballard社の燃料電池スタックへの採用が決まったという。白金を多量に使用する空気極側にカーボンアロイ触媒を用いることで、Ballard社の燃料電池スタックに使用する白金の使用量を約80%削減可能とする。なお、水素極側には従来の白金触媒を使用する。

カーボンアロイ触媒を用いたBallard社の燃料電池スタックは、2017年12月より販売予定。今後、日清紡グループはポータブル型燃料電池での実績を積み、より大きな市場に向けたカーボンアロイ触媒の用途開発を進める。

この記事のURL： http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/091409165/

Copyright © 2017 Nikkei Business Publications, Inc. All Rights Reserved.
このページに掲載されている記事・写真・図表などの無断転載を禁じます。著作権は日経BP社、またはその情報提供者に帰属します。

日清紡の白金使わぬ燃料電池触媒

FCVに追い風も

ニュースひもとき

日清紡ホールディングスは13日、白金を使わない燃料電池用の触媒を開発し、世界で初めて実用化したと発表した。炭素を主原料とし、まず携帯型の電子機器に内蔵される燃料電池で採用が決まった。日清紡が見据えるのはその先、燃料電池車（FCV）だ。

13日の東京株式市場は日清紡HD株で沸いた。寄り付きから買いが集中し、買い気配は値幅制限の上限（ストップ高）、前日比300円（25・5％）高の1475円に張り付いたままだった。

開発した「カーボンアロイ触媒」は、空気と水素を反応させて発電する燃料電池の中で、空気極と呼ぶ電極に使われる。加工工程の工夫などで、白金触媒と同等の発電性能や、高い耐久性を確保できた。

この触媒が注目を集めるのはFCVの普及を後押しする可能性があるからだ。これまでは高い燃料電池コストが障壁となってきたが、材料コストだけで数千分の1になる炭素由来なら、価格引き下げも現実味を帯びる。

米エネルギー省によると、FCV1台当たりの触媒コストは現在、36～50ドル（約40万円）。FCVの普及が見込まれる2030年ごろには触媒コストを10万円程度に引き下げる必要があり、日清紡はこの水準を目指す。

燃料電池内の部品コストのうち触媒は40～45％を占める。自動車産業では電気自動車（EV）熱がにわかに高まっているが、技術革新が競争軸に影響を与えるかもしれない。（上阪欣史）

掲載日 2017年09月14日 日経産業新聞 013ページ

(C)日本経済新聞社 無断複製転載を禁じます。

桐生タイムス
9月22日 金曜日
2017年(平成29年)
第19391号

MARUKIN
BENE COLLECTION
営業時間 11:00~20:00
水曜日定休 TEL.46-2662
LINE@
お友達登録で
クーポンプレゼント

世界初の実用化

非白金触媒を用いる固体高分子形燃料電池

普及加速で「水素社会」へ

群馬大学理工学部の尾崎純一教授(56)＝元素科学国際教育センター長、炭素材料学会会長＝が日清紡ホールディングスと共同研究を進めてきた「カーボンアロイ触媒」が、パラード社(カナダ)の燃料電池スタックに採用され、12月から販売されることになった。非白金触媒を用いる固体高分子形燃料電池の実用化は世界初の快挙。尾崎教授は20代からカーボン一筋に研究してきて、原理の発見から工業化まで見られるのはラッキーです」と笑顔で語る。

群大理工学部
尾崎純一教授

二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源として水素燃料電池が注目され、ポータブル用電源、家庭用や自動車用としての応用が期待されている。しかし化学反応を促進する電極触媒に使われている白金は高価で有限な資源。燃料電池の普及には白金に代わる触媒の開発が不可欠となる。

尾崎教授は1994年に電極触媒活性を持つカーボン材料を発見。「金属触媒の研究は昔から行われてきたが、カーボンの触媒機能は初めて。ケイ素など他の元素にも道を開いた」という画期的な発見だった。

さらに活性点の化学構造を明らかにし、反応を調べる研究を重ね、ナノシェル含有カーボンを開発。2006年からは日清紡と共同で研究開発を進め、炭素化工程の最適化と触媒表面の構造を制御することで、高い酸素還元活性を有するカーボンアロイ触媒の開発に成功した。

日清紡はこれを工業化し、13年からパラード社と実用化に向けてセパレーターや電極の設計などの共同開発を進めてきた。今回、ポータブル型燃料電池において白金触媒と同等の発電性能と高い耐久性が得られたことで、採用が決まったという。

カーボンアロイ触媒は空気極に用い、水素極は従来の白金触媒を使用するため、白金の使用量は約80%削減可能とする。

日清紡グループでは「カーボンアロイ触媒は燃料電池の普及を加速させ、その市場をさらに拡大させる可能性を秘めた技術。用途開発を進め、水素社会の実現に貢献したい」としている。

また尾崎教授は「カーボン研究64年の実績を継承発展する尾崎研究室では今回の『水素をつくる』技術に加え、『水素をためるためのカーボン材料の開発』も進めていく。

尾崎純一教授が基礎をつくったカーボンアロイ触媒によるパラード社製ポータブル燃料電池(群大桐生キャンパス内研究室で)

年度内に所有者調査

桐生市の7年で0件減の07件

20件減少していることが明らかになった。

市で所有者アンケートを再度実施する考えで、利用希望者とマッチングできるよう市のホームページなどで情報提供したい。二市の件、その他16地区合計55件。

休刊のお知らせ

あす23日「秋分の日」と、24日は休刊とさせていただきますのでご了承ください。

桐生タイムス社

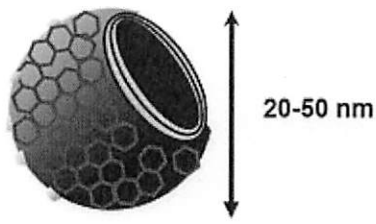
日経テクノロジーonline

ニュース

燃料電池フォークリフトに「カーボンベース触媒」、日清紡HD

工藤宗介＝技術ライター、金子憲治＝日経BP総研　クリーンテック研究所　2017/09/26 19:13

日清紡ホールディングスは9月22日、同社が開発を進める白金代替触媒「カーボンアロイ触媒」を採用した固体高分子型燃料電池（PEFC）スタックについて、フォークリフトなどの搬送装置に対する適用評価を開始したと発表した。



ナノシェルのモデル図
（出所：群馬大学・尾崎純一教授）

PEFCは、燃料電池のなかでも、小型化しやすく、稼働・停止が容易なことから、燃料電池自動車（FCV）などへの採用が進んでいる。一方、触媒に高価かつ有限な資源である白金を用いるため、今後普及拡大していくには、白金に変わる触媒の開発が大きな課題だった。

カーボンアロイ触媒は、希少資源である白金を一切使用せず、工業生産で安定供給が可能なカーボンを主原料としたPEFC向け電極触媒。12月には加Ballard Power Systems社が同触媒を用いたポータブル型PEFCスタックを販売開始する予定。PEFCスタックの空気極に同触媒を用いることで白金使用量を約80%削減したという。

今回、ポータブル型PEFCスタックの実用化に続き、Ballard社と共同で同触媒の搬送装置向けの開発を本格化する。同触媒を、大きなエネルギーを必要とする産業機械や建設機械向け高出力PEFCスタックへ用途拡大することで、水素を燃料とした設備や搬送装置の低コストが進む可能性がある。

現在、太陽光や風力発電の出力変動を吸収するエネルギーストレージとして水素製造が注目されており、PEFCとの組み合わせにより、製造した「再エネ水素」を電気に変換して利用する水素システムへの期待が高まっている。水素を燃料にした産業設備が普及すれば、水素システムの適用範囲が広がることになる。

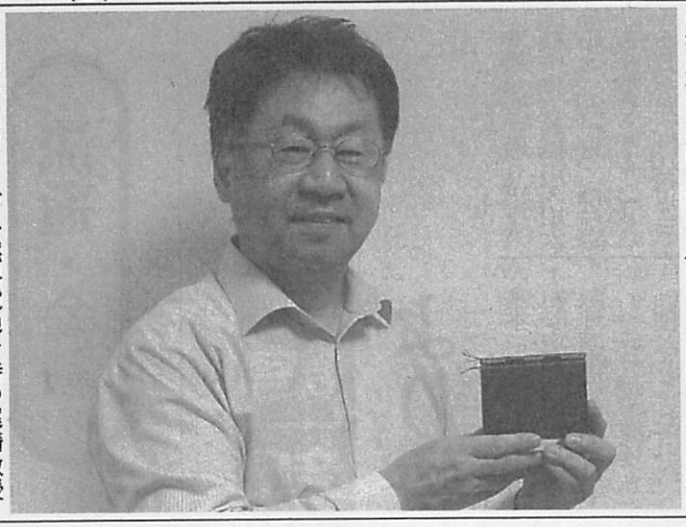
カーボンアロイ触媒は、群馬大学の尾崎純一教授が見出した「ナノシェル含有カーボン」に日清紡が着目し、共同研究を進めてきた。「ナノシェル」とは炭素の層が重なり、中が空洞になった中空球殻状構造になっている。直径は20~50 nm程度で、樹脂と金属を混ぜて焼くことで形成されるという。

この記事のURL： http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/092609309/

Copyright © 2017 Nikkei Business Publications, Inc. All Rights Reserved.
このページに掲載されている記事・写真・図表などの無断転載を禁じます。著作権は日経BP社、またはその情報提供者に帰属します。

世界初、非白金触媒を燃料電池へ

群大カーボン研究が貢献



開発したポータブル燃料電池を持つ尾崎教授

群馬大学は20日、同大学の尾崎純一教授のカーボン研究が、世界初となる白金の代替触媒を用いた固体高分子形燃料電池の実用化に貢献したと発表した。

固体高分子形燃料電池は、クリーンなエネルギーソースとしてポータブル用、家庭用、自動車用の電源として期待されている。

同燃料電池に使われたのは「カーボンアロイ触媒」と呼ばれる触媒活性を持つカーボン材料。尾崎教授が90年代から研究してきた材料で、06年からは日清紡ホールディングスと共同で研究を進め同社が工業化した。

燃料電池スタック性能を向上させるためのセパレータの開発や電極の設計などは、同社とカナダのBallard Power Systemsが行い実用化した。

同大学は今後について「水素をつくる・ためる・つかうためのカーボン材料の方向性と有用化合物の合成の方向性を含めて、適用範囲を拡大していく」としている。

同大学は、カーボン研究では64年の実績を持ち、16年には、尾崎教授をセンター長とした「理工学部附属元素科学国際教育研究センター」を設立、カーボン材料の研究を支援している。

機能性竹炭を開発

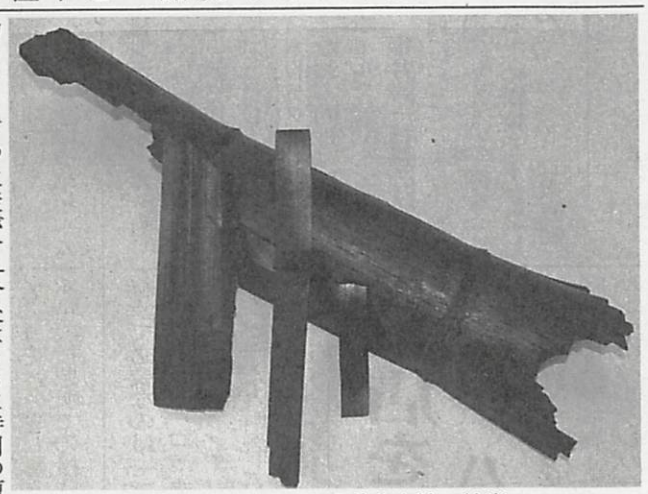
竹林伐採事業も本格化

小坂建設

建設・土木工事などを手掛ける小坂建設（沼田市上沼須町107－2、小坂哲平社長☎0278～24～5745）はこのほど、活性炭を上回るアンモニア吸着力を備えた機能性竹炭を開発した。優れた消臭力を持つ竹炭として、今年度中の商品化を目指している。

小坂社長

同竹炭は、低温竹炭とも呼ばれ、300度以下に設定した低温炭化装置を使用し、装置内を窒素に置き換え真空状態にして炭化するもの。一度に約600キロの生産が可能。現在、炭化時間は8時間以内としているが、今後はさらに時間の短縮が可能になるという。



優れたアンモニア吸着力を持つ竹炭

今回の研究では、竹の主成分が300度前後で熱分解する際に生成される、カルボニル基の働きに着目。県産業技術センターと共同で開発を進めてきた。

同社は、竹林の多い近隣地域からの依頼にこたえる形で、竹林の伐採や整備に取り組んできた。13年に県から経営革新計画の承認を受けたことを機に、徐々に伐採事業を本格化。伐採した竹の有効活用として今回の竹炭を考案した。伐採の依頼は増加傾向にあるという。

小坂社長は「まずは商品化に向けた実証に注力するとともに、今後は炭化装置などの設備を拡大、整備していく」としている。

同社は13年に「荒廃した竹林整備サービス」と竹チップの土壌改良材化に向けた商品開発事業で県の「ビジネスプランコンテスト」の優秀賞を受賞。16年には緑化功労者表彰を受けている。

いせさきソーシャルデザインアワード

成果発表会・修了式

サンデンホールディングス

ンアワード2017」の成果発表会と修了式を伊勢崎プリオパレスで開き、関係者ら約30人が出席した。

航

外径0・11ミリ

製立体パズル「Cell（セル）」のリニューアル版を開発した。8月30日から9月2日まで開催目を集めた。今年度中にも東京、名古屋の東急ハンズなどで、販売が始まる見込み。

同商品はもともと、11

供から高齢者まで幅広い年齢層が安全に楽しめるよう配慮した。

高橋社長は「6年間試

出荷は、同指数114・6で同2・0%減。輸送機械工業（3・9%減）、

自動車システム、流通システムのサンデンホールディングス（伊勢崎市寿町、神田金栄社長）は18日、「いせさきソーシャルデザイ

(C) 日本経済新聞社　無断複製転載を禁じます。

炭素がプラチナの代わりに

尾崎　純一氏
群馬大教授

燃料電池に不可欠な白金（プラチナ）触媒を炭素材料で代替する新技術が実用化される。貴重な白金の使用量を約80％削減できる。群馬大学の尾崎純一教授らの成果をもとに日清紡ホールディングスが商品化し、カナダの燃料電池大手であるバラード・パワー・システムズが採用を決めた。「炭素はありふれた元素だが、多様な可能性を秘めている」と話す。

水素と空気中の酸素を使って電気を起こす燃料電池は二酸化炭素（CO_2）を出さないエネルギー源と注目されている。家庭用や自動車用に利用が始まったが、反応を促す触媒として正極と負極に高価な白金を多く使わざるを得ない点が課題だ。

1994年に開発した「カーボンナノシェル触媒」は、燃料電池の負極に付ける白金の代わりとなる面白い性質を備える。炭素が何層も重なった中空の殻で、直径が約20ナノ（ナノは10億分の1）のときに一番高い効果を示す。

高分子材料に鉄やコバルトなどの金属を加えて焼くとできるありふれた材料だ。直径20ナノのときになぜ触媒機能が高まるのか、まだ分かっていない。これから解明すべきテーマだ。

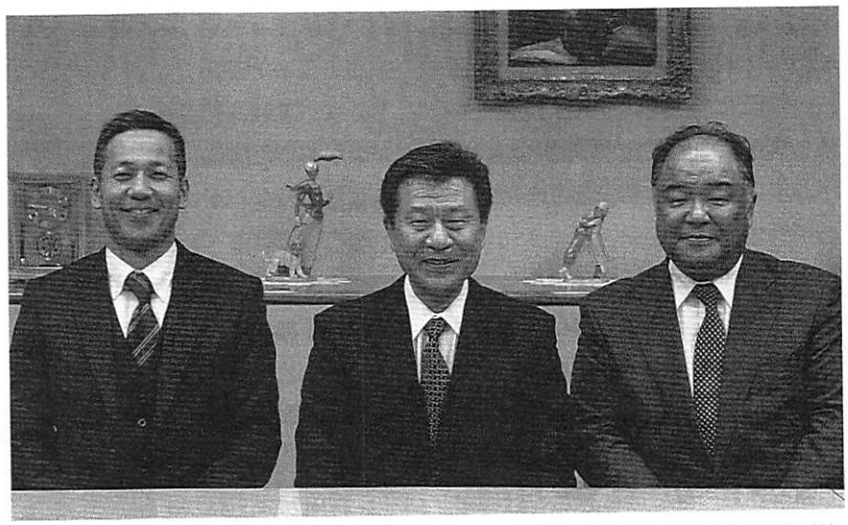
群馬大は炭素材料の研究で60年以上の歴史がある。日清紡がカーボンナノシェル触媒に着目し、2006年から共同研究を始めた。最初は電極に付けると機能せず、作り方を色々変えるなど白金に迫る性能を出せるよう工夫を重ねた。性能と耐久性にめどが立ち、日清紡と事業で協力していたバラード社が17年12月に発売を計画している燃料電池に使う。

自動車用燃料電池では、触媒にかかるコストを30年ごろに現在の4分の1程度に下げるという目標が掲げられている。炭素触媒の価格はまだ白金とあまり違わないが、大量生産が可能だ。そうなれば目標は実現できるだろう。炭素を使い、水素を製造するときに使う触媒や水素を貯蔵する材料の開発も目指したい。（編集委員　永田好生）

高価な白金を使わない燃料電池の電極用触媒を開発
カーボンアロイで見えてきたFCV普及の道

水素で走行し、水しか排出しないことから"究極のエコカー"と呼ばれる燃料電池車(FCV)。普及を目指すには、燃料電池の電極に使用されている高価な白金触媒を代替する高機能触媒の開発が欠かせないとされる。日清紡ホールディングス(以下、日清紡)は、世界で初めて固体高分子形燃料電池の電極用非白金触媒「カーボンアロイ触媒」の実用化に成功した。その仕組みと最新動向をレポートする。

(経済ライター　馬場 隆)



日清紡ホールディングス常務執行役員の木島利裕氏(中央)、新規事業開発本部開発室長の今城靖雄氏(右)、開発室グループ長の吉田浩氏(左)

FCV普及に欠かせない白金代替触媒の開発

FCVは、水素と酸素を化学反応させてつくった電気でモーターを動かし走行する。電極触媒は、燃料電池の水素と酸素の反応を助けるために使われるもので、燃料電池車の出力向上や燃費向上に関わるキーコンポーネントとなっている。

希少で高価な白金(プラチナ)を使わない代替触媒の開発が期待されていたが、日清紡が白金代替触媒「カーボンアロイ触媒」(写真1、写真2)を開発。カナダのバラード・パワー・システムズの燃料電池スタックに採用され、同社は2017年12月からカーボンアロイ触媒を使ったポータブル型燃料電池スタック(電池セルを複数枚、直列に重ねた構造体)の出荷を始めている。同社は米ナスダックに上場する大手燃料電池メーカーである。

カーボンアロイ触媒は、電解質膜(負極で生成した水素イオンを素早く正極に届ける働きをする)に高分子電解質膜を使った固体高分子形燃料電池(PEFC、図1)向けの電極触媒。PEFCは、常温から100℃以下の低温で作動することに加え、小型化と軽量化が可能なことから、家庭用燃料電池やFCVなどに用いられている。

燃料電池には4つのタイプがあり、PEFCのほか、リン酸形、溶融炭酸塩形、固体酸化物形がある。このうちPEFCとリン酸形は、低温で作動するため、化学反応を促進させる白金触媒が必要になる。しかし、希少金属の白金は高価なため、どうしても高コストになってしまう。FCVは現状でも700万円ほどで高いといわれるが、その理由の1つは高価な白金触媒を使っているためだ。

残る溶融炭酸塩形、固体酸化物形の2タイプは高温高圧で作動するため、白金触媒を必要としない一方、自動車などに採用するのは現状では難しい。

世界で初めてPEFC電極に白金代替触媒を実用化

白金触媒を代替する、廉価で調達

しやすい素材の電極触媒ができれば、“現代の錬金術”となる。世界中で白金代替触媒の研究が進められてきたが、日清紡は世界で初めて固体高分子形燃料電池向けの電極触媒として非白金のカーボンアロイ触媒を実用化した。「従来の白金触媒とほぼ同等の性能を発揮できます」と語るのは、日清紡常務執行役員（新規事業開発本部長）の木島利裕氏だ。

カーボンアロイ触媒は、白金を一切使わず、工業生産で安定供給が可能なカーボンを主原料としている。この電極触媒を使用することで、前述したバラード社の燃料電池スタックに使用する白金使用量は約8割削減された。100％にならないのは、水素極（マイナス極）に白金が使われているためだ。

同社が2017年12月から供給している燃料電池スタックは定格出力が30Wなので、スマートフォンなら同時に6台の充電ができる。今後、キャンプ用品などアウトドア市場向けに供給されることになる。通常のリチウムイオン電池と比べて、軽量で長持ちすることなどがアピールポイントだ。

「アウトドア市場向けや災害時の緊急電源向けに最適と考えています」（木島氏）

日清紡のグループ会社である日本無線では、災害時のモバイル通信環境を提供する「可搬通信機・通信ステーション・可搬衛星局」システムにこのポータブル型燃料電池を搭載することを検討している。

災害現場や避難場所で電源、通信環境を提供するほか、台風などの場合、河川の水位を監視する移動型監視システムの電源としても活用できる。「水素ボンベ1つで1週間程度、交換すればさらに持ちますから、災害時の電源としては貴重な存在になると思います」（木島氏）

さらに、燃料電池フォークリフト用スタックにも提供すべく、バラード社と共同で適用評価を始めている。フォークリフト向けが本格化すれば、カーボンアロイ触媒の市場はさらに広がることになる。

バラード社は2010年バンクーバー冬季五輪で燃料電池バスを走らせており、自動車向け燃料電池システムで実績がある。燃料電池で動く乗り物の本格普及期が到来した際、日清紡とともに市場のキープレイヤーになるだろう。

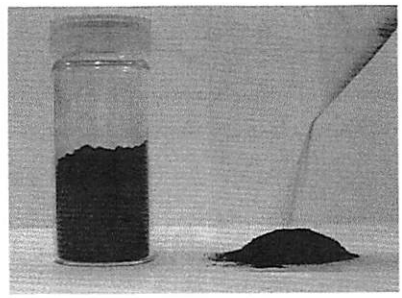


写真1　カーボンアロイ触媒の粉末

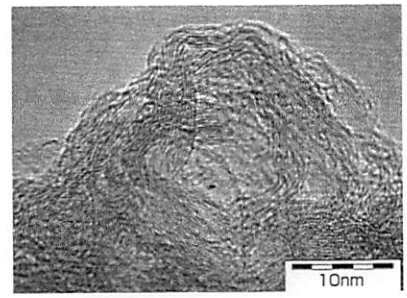
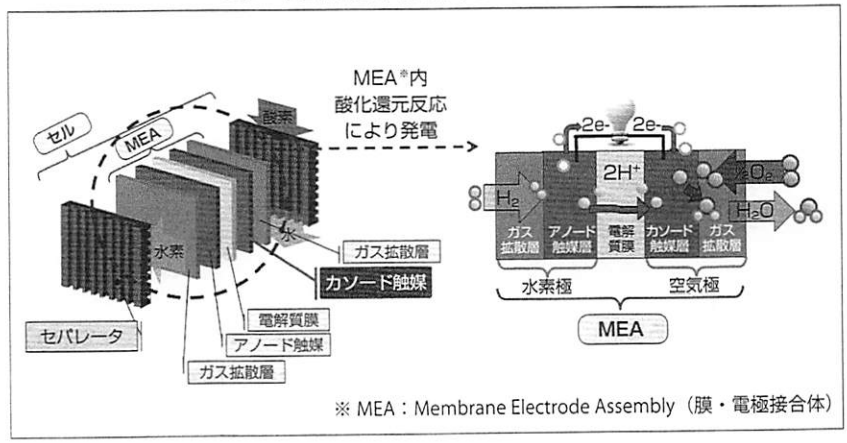


写真2　カーボンアロイ触媒の顕微鏡画像

図1　固体高分子形燃料電池セルの構造



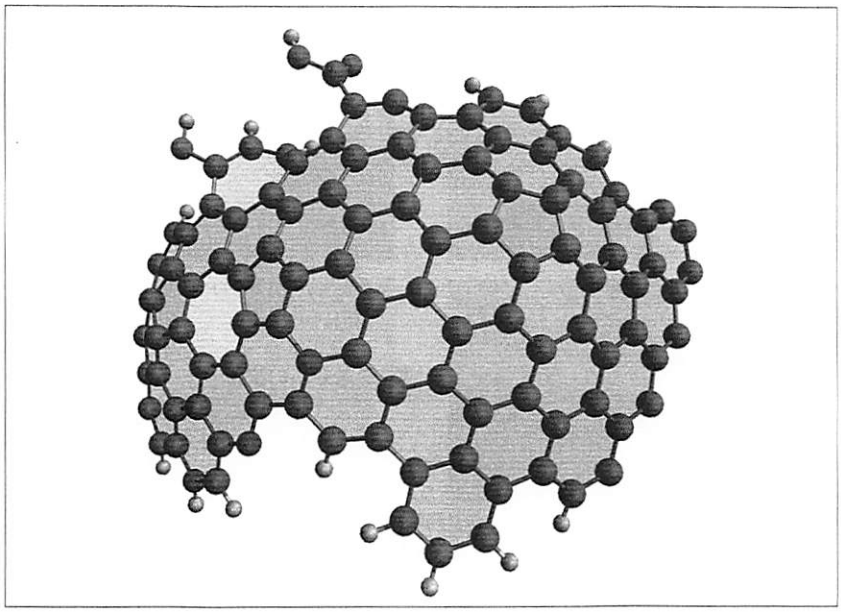
※ MEA：Membrane Electrode Assembly（膜・電極接合体）

共同開発で商業化を実現

日清紡のカーボンとの関わりは古く、子会社の日清紡ケミカルはカーボン事業部でガラス状カーボンなどを手がけており、カーボンに関する知見が蓄積されている。カーボン製品は、半導体製造ラインの電極や燃料電池のセパレータ（各セルの間に挟み、燃料ガスや空気を遮断する役割を果たす板状の部品）などに使用される。

同社の開発担当者がある時、群馬大学大学院工学研究科の尾崎純一教授が発表した論文に目をとめた。酸素還元反応（酸素分子に電子を供給し、酸素イオンに還元する反応）活

図2　ゆがんだ網面を持つカーボンアロイ触媒



性を持つカーボン材料に関する記述があったからである。

「当時の研究員が学会で発表された論文を読み、これは燃料電池に使える。面白いと感じました。尾崎先生とは2006年から共同研究をスタートしています」と木島氏は語る。

カーボン網面の歪みが酸素還元機能を発揮

固体高分子形燃料電池の仕組みはこうだ。高分子電解質膜の両側に水素極（マイナス極）と空気極（プラス極）がある。

水素極では、燃料の水素が供給されると、水素イオンと電子に分解される反応が起きる（$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$）。このように電子を放出する反応（酸化反応）をアノード反応という。

一方、空気極では、供給された空気（酸素）と高分子電解質膜を通ってきた水素イオン、外部回路から入ってきた電子が反応して水が生成される（$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$）。このように酸素が電子を受け取る反応（還元反応）をカソード反応という。

水素極と酸素極で、電子を放出する酸化反応と電子を受け取る還元反応が別々に行われることで、電気を取り出している。ただ、カソード反応はアノード反応に比べて極めて遅い。遅いカソード反応を加速させるため電極触媒が必要で、従来は白金が重用されてきた。

日清紡のカーボンアロイ触媒の「アロイ」は、「カーボンの複雑な構造を意味しています」（木島氏）。具体的には、SP2、SP3と呼ばれる違った電子軌道を持つ炭素原子の混ざった状態を意味しているそうだ。

また、カーボンアロイ触媒は、炭素同士がつながる炭素網面にゆがみを持っているのが特徴となっている（図2）。ゆがんだ構造はシェル構造と呼ばれる。

同社の新規事業開発本部開発室長兼中央研究所長、今城靖雄氏は次のように説明する。「炭素のシェル構造というと、穴が開いている輪のようなものをイメージされるかもしれません。しかし、輪があれば機能を発揮するわけではなく、網面がゆがんでいる状態が重要です。このゆがみによって、酸化還元反応が起きます」

炭素が、六角形が整然と並ぶ6員環の形で結びついていると平面構造になり、黒鉛となる。正四面体の形で結びついているとダイヤモンドになる。ところがシェル構造の場合、ある種のゆがみがあり、そこが酸化還元反応を引き起こす。

「人工的に微量のホウ素や窒素を加えると、結果としてシェル構造になり、反応が活性化します」（木島氏）。ここでいう「活性化」とは、O_2を酸化物イオンであるO^{2-}とO^{2-}の2つに切り分けることと理解される。

群馬大学の尾崎教授と共同研究を開始したばかりのころは、教授の研究成果について日清紡で再現実験を行ったり、教授の研究室に日清紡の研究員を派遣したりした。

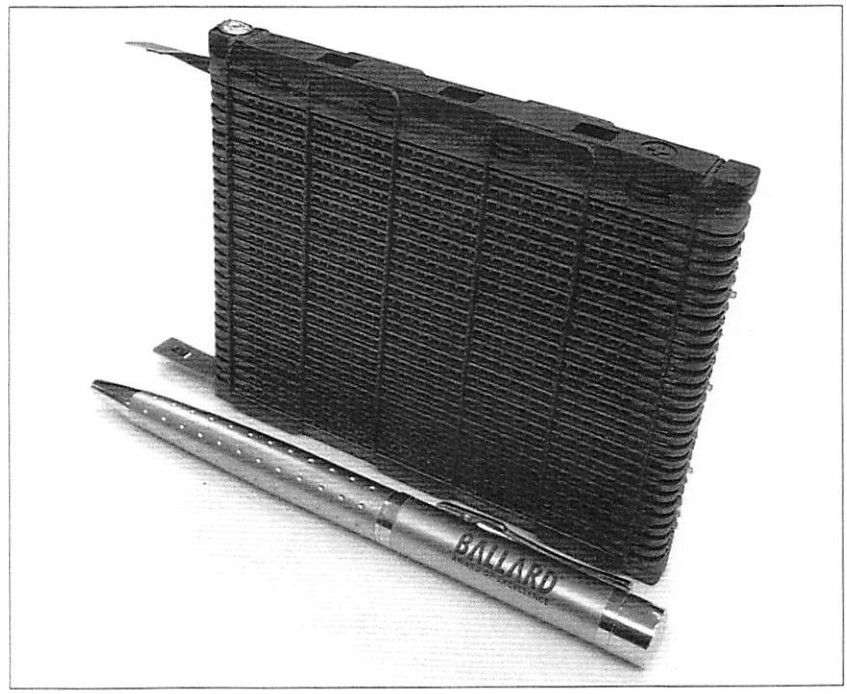
当時の日清紡と群馬大学の役割分担について、今城氏は「群馬大学では機構の解明を進めていただくとともに、どの構造が何に効いているのかといった基盤研究を進めていただきました。一方、当社は、手探りながら工業化が目指せるような開発に着手しました」と振り返る。

さらに、お互いのデータを付け合わせ、検討を重ねた。日清紡の触媒開発で性能の上がったものについては群馬大学で分析をかけ、基礎研究

にフィードバックする。その結果を日清紡は触媒開発に生かしていった。

2006年に共同研究をスタートさせてから数年後、カーボンアロイ触媒を使った燃料電池は形になったが、「まだまだ燃料電池の触媒として実用化できるレベルではありませんでした」(今城氏)。いかにして発電効率を高め、商用レベルに持っていくかは、日清紡側に課せられた課題だった。

酸素還元反応活性のある触媒があれば、実用可能な燃料電池になるかというと、そうでもない。ガス(水素)をどう電極に流し込んでいくか、触媒にどのようにして接触させるか、発生した電気を伝える機構をどのようにしてレベルアップさせるかなど、さまざまな工夫が必要だった。



バラード社製のポータブル型燃料電池スタック。電極触媒に日清紡製カーボンアロイ触媒が使われている

FCVの本格普及期に向けて広がる市場性

従来、電極触媒に使われてきた白金は高価な貴金属で、小型のFCV1台あたり30グラム、大型車では130グラム程度が必要とされる。白金は現在、1グラム=3400円程度だ。しかも希少金属なので埋蔵量が限定される。世界の白金埋蔵量は約1万6000トン。すでに採掘された5000トンと合わせても地球上に2万1000トンしか存在していない。今後、燃料電池で動く自動車、バス、フォークリフトなどが普及してくると、白金の確保がおぼつかなくなるだけでなく、白金の価格高騰も予想される。

クリーンな乗り物であるFCVの本格普及期に向けて、白金代替触媒の開発と実用化は避けて通れない課題である。白金代替触媒であるカーボンアロイ触媒は重要な存在になってきそうだ。

水素と酸素を化学反応させてつくった電気でモーターを回し走行するFCVは「電気自動車(EV)の一種と見るのが妥当」(木島氏)。一般的なEVは充電に時間がかかることが課題だが、「水素自動車は、クリーンさに加え、充填時間が極めて短いことが大きなメリット」(木島氏)と強調する。

EVが急速充電により30分で満充電できたとしても、FCVは水素ステーションでフル充填するのにわずか3分ほどですむ。本格的なEV社会が到来したとき、充填時間の短さは大きなメリットになるだろう。

FCVは高価格というハンデがあるが、日清紡では「カーボンアロイ触媒の量産化で白金の4分の1程度の触媒価格を狙いたい」(今城氏)としている。

もちろんFCVにも課題があり、燃料を入れるための水素ステーション整備がさらに進められる必要がある。近所に水素ステーションがなければ、充填時間の短さやコストの安さも生かされない。

カーボンアロイ触媒の開発を手がける同社新規事業開発本部開発室グループ長、吉田浩氏は「2018年からの目標は、カーボンアロイ触媒の量産化をいかに確実に成し遂げていくかです」と語る。開発陣は、本格的なFCV普及期を見据えているようだ。

燃料電池の電極触媒は、2030年に1000億円市場に広がることが予想されている。同社は中核事業として、カーボンアロイ関連商品を市場に供給していく方針だ。E

世界初のカーボン触媒で動く燃料電池を実用化

群馬大学理工学府　元素科学国際教育研究センター
教授　尾崎　純一

世界初の非白金触媒を用いた燃料電池が、我々の開発してきたカーボンアロイ触媒を用いてついに実現されました。本稿では、これをめぐる状況を言葉の解説を交え、簡単にご紹介します。

1．燃料電池とはどんなものか？

中学校だったでしょうか、水の電気分解を習うのは。電気を通しやすくするための電解質を添加した水に電極を入れ、電源につなぐと、プラス極には酸素が、マイナス極には水素が発生します。つまり、「電気＋水→水素＋酸素」という化学反応が起こります。それでは、この反応の向きを逆にして、水素と酸素を反応させれば電気と水はできるでしょうか。答えは、イエスです。これが燃料電池の原理です。化学反応は「水素＋酸素→電気＋水」です。ご存知の方もおられると思いますが、水素と酸素は爆発的に反応します。それほどエネルギーを持っている物質系です。これをうまく爆発しないように反応させることで電気を取り出すのが燃料電池です。エネルギーを取り出した時の排出物が水であることから、クリーンなエネルギー源として注目を浴びています。

2．燃料電池はどこで使われるのか？

燃料電池の用途として、家庭用の電気と温水を供給する定置用、乗用車やバス、トラックなどを動かす車載用、通信インフラを支えるバックアップ用、そして機動性を必要とする場面でのモバイル用などが見込まれています。本稿でご紹介する非白金触媒は、モバイル用燃料電池で使われました。今後、この触媒は、定置用、そして最も技術的要求の高い車載用へと展開していくことになります。2020年のオリンピックでは、日本の水素エネルギー技術を世界に示すことが計画されています。

3．燃料電池の普及を妨げる問題点は何か？

燃料電池は上述のように、CO_2を排出しない水素を燃料として電気エネルギーを生み出す装置ですが、その実用化にはいくつかの問題点があります。よく報道などで燃料電池自動車の実用化にあたって指摘されている水素供給のインフラ整備も大きな問題ですが、ここでは燃料電池の価格について考えてみます。いうまでもありませんが、工業製品は大量生産をすることでその価格は低下します。一方、天然資源にはそのような効果は期待できません。燃料電池には、水素と酸素を爆発しないようにスムーズに反応させる触媒として、天然資源である白金が使われています。白金はご存知の通り天然資源であるため、埋蔵量と産地は限られ、量産による価格低下は望めません。このことが、燃料電池のコスト低減、そして普及化を妨げるうえでの問題となっています。したがいまして、この問題解決のためには、白金使用量の低減が必須なのです。その究極の材料として白金を使わない（非白金）触媒があります。我々のカーボンアロイ触媒は、このような非白金触媒のひとつなのです。

4．世界初の非白金触媒を搭載した燃料電池の実用化と今後の展望

カーボンアロイ触媒は、群馬大学が60数年にわたり集積を重ねてきたカーボン材料に関する知識を基に開発されました。カーボンアロイという言葉自体、なじみのない言葉でしょう。これまでのカーボン材料は、炭素原子を主成分として構成される、いわゆる「炭」でした。ここに、炭素以外の元素を導入したり、炭素原子の結合の手を組みかえたりすることで、従来のカーボン材料にはない特性を持つ材料が得られます。このようにして得られるカーボン材料のうち、触媒活性を持つものをカーボンアロイ触媒と名付けました。日清紡ホールディングス㈱と群馬大学は2006年からこの触媒についての共同研究を開始しました。群馬大学内に寄付講座、共同研究講座が設置され、それらを拠点に人的交流を含めて密接な関係を構築し、研究を重ねてきました。そして、昨年９月に、世界の燃料電池大手メーカーであるカナダのバラード社より、我々のカーボンアロイ触媒を搭載した世界初のポータブル用燃料電池が発売されました。今後、この触媒の活性化メカニズムを明らかにすることで、さらなる高活性化と高耐久性化を狙い、より高度な燃料電池製品への応用への道を切り開いていきたいと考えています。

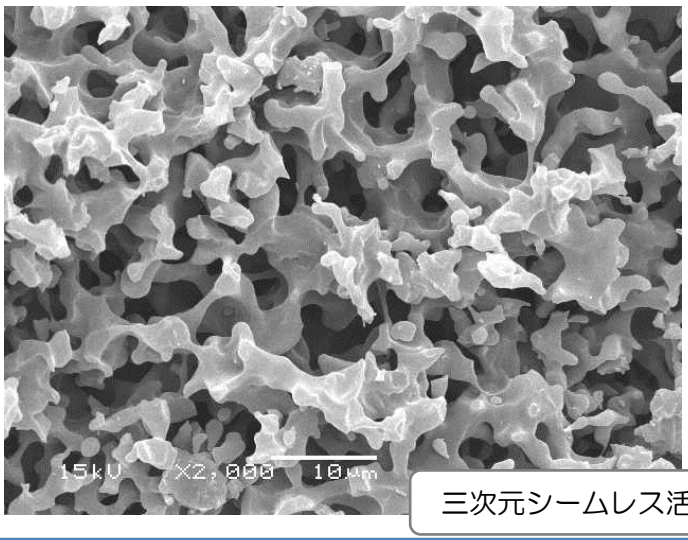
発行所　株式会社 東和銀行　東和銀行経済研究所　〒371−0023 前橋市本町2−12−6　TEL 027−230−1567

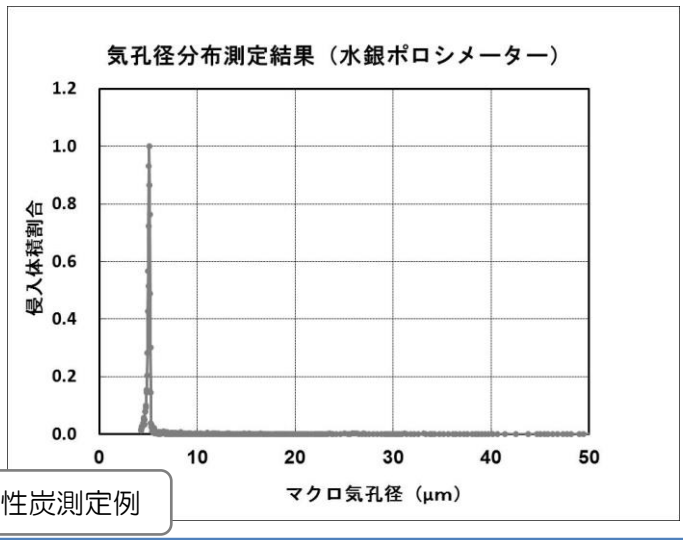
三次元シームレス炭素(3D Seamless Carbon)

CROUS(クラウス)

バインダーレスな空間(マクロ孔)が連なったカーボン構造体　― 群馬大学とアイオン㈱との共同開発品 ―

均一な連通マクロ構造





三次元シームレス活性炭測定例

三次元シームレス炭素とは

●バインダーで結着した活性炭電極とは異なり、粒子界面がなくシームレスな構造を持ちます。
●連通したマクロ孔が発達しているので電解液の通りが良好であり、様々な電気化学的応用が考えられます。
●ラインナップとして、炭素化物グレードや比表面積の大きい活性炭グレードがあります。
活性炭グレードは、通常の活性炭粉末に匹敵する比表面積（＞1000m^2/g）を有しております。

活性炭グレード Seamless Activated Carbon（ＳＡＣ）の応用例

電気二重層キャパシタの電極に用いると次のことが期待できます。
●優れたレート特性（高電流でも容量が低下しにくい）
●高電圧充電に対する高い耐久性

- 特許第 6047799 号「蓄電ﾃﾞﾊﾞｲｽの電極用活性炭及び蓄電ﾃﾞﾊﾞｲｽの電極用活性炭の製造方法」
- 白石壮志，電気化学キャパシタの高電圧化を目指した新規活性炭電極の開発，*セラミックス*, **50**, No.8, 633-636 (2015).

可能性

連通マクロ孔・シームレス構造（上記 SEM 画像）の特徴を生かして、次の用途に適用できる可能性があります。

●燃料電池用電極　　●レドックスフロー電池用電極
●バイオ燃料電池用電極　　●各種電気化学分析用電極