

2018 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

2019 年 4 月

目次

1. 平成 30 年度における主な活動	1
○セミナー等開催実績	1
○研究成果のまとめ	2
炭素公募メンバー研究	2
炭素プロジェクトメンバー研究	5
フッ素公募メンバー研究	9
フッ素プロジェクトメンバー研究	15
ケイ素公募メンバー研究	19
ケイ素プロジェクトメンバー研究	21
その他の元素公募メンバー研究	27
その他の元素プロジェクトメンバー研究	30
2. 平成 30 年度研究成果報告書	36
炭素	37
フッ素	45
ケイ素	50
その他の元素	56

1. 平成 30 年度における主な活動

○平成 30 年度中間成果報告会

日時 平成 30 年 12 月 17 日 (月)

場所 総合研究棟 5 階 501 号室

口頭発表 : 15 件

参加人数 : 27 名



○平成 30 年度元素機能科学プロジェクトセミナー

演目 黒鉛層間化合物チュートリアル講義

日時 平成 30 年 12 月 17 日 (月)

場所 総合研究棟 5 階 506 号室

講師 曾根田 靖 先生

(産業技術総合研究所研究グループ長)

参加人数 39 名



演目 黒鉛超薄膜の合成と物性

日時 平成 30 年 12 月 18 日 (火)

場所 総合研究棟 5 階 506 号室

講師 曾根田 靖 先生

(産業技術総合研究所研究グループ長)

参加人数 26 名



【研究元素 炭素】

○公募研究者；尹 友、斎藤 隆泰、石井 孝文、石飛 宏和、神成 尚克

論文

- 1) 小野寺貴・斎藤隆泰・古川陽・廣瀬壮一:CFRP 中の層間剥離に対する逆散乱解析, 計算数理工学論文集, vol. 18, pp. 17-22, (2018)
- 2) 斎藤隆泰: 音響異方性材料中の超音波伝搬シミュレーション, 非破壊検査, vol.68, No. 2, pp. 78-83, (2019)
- 3) T. Saitoh, A. Mori, K. Ooashi and K. Nakahata: Development of new dynamic elastic constant estimation method for FRP and its validation using FDTD method, Insight, vol.61(3), (2019) (in Press)
- 4) Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, An analysis of the molecular structure of graphite by estimating the small number of edge sites, *Tanso*, **285**, 222-226 (2018).

著書

- 1) 石飛宏和, 第3章 III-II-3 レドックスフロー電池, p.215-224, 化学工学会 関東支部編, 進化する燃料電池・二次電池 ―反応・構造・製造技術の基礎と未来社会を支える電池技術―, 2019 年, 三恵社 (分担)

国際会議

- 1) High-performance phase-change memory devices, Y. Yin, 3rd International Conference on Engineering and Its Education (3rd ICAEE 2018), Chongqing, China, Oct. (2018). <Invited>
- 2) Fabrication of nanodot array and its characterization by scanning near field circular polarization optical microscope, Y. Yin, T. Jin, T. Komori, and S. Hosaka, the 5th International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment (ENGE 2018), Jeju, Korea, Nov. (2018). <Invited>
- 3) Chalcogenide-based Artificial Intelligence Synaptic Device, Y. Yin, R. Satoh and K. Sawao, 2018 IEEE 14th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT-2018), Qingdao, China, Oct. (2018). <Invited>
- 4) Nanostructure-incorporated Phase-change Memory, Y. Yin, D. Nishijo and H. Sone, GUMI & AMDE2018, Kiryu, Japan, Dec. (2018).
- 5) C-doped and C-N-codoped Sb₂Te₃ Chalcogenides for Reducing Power Consumption of Phase-change Memory, Y. Yin, GUMI & AMDE2018, Kiryu, Japan, Dec. (2018).

- 6) T. Saitoh, K. Ooashi and K. Nakahata: Development of new dynamic elastic constant estimation method for FRP and its validation using FDTD method, 12th European Conference on Non-Destructive Testing (12th ECNDT), Sweden, June 11-15, (2018)
- 7) T. Saitoh, T. Onodera, A. Furukawa and S. Hirose: 2-D inverse scattering analysis using pure SH wave for delamination in carbon fiber reinforced plastic, ICCM2018, Rome, Italy, (2018)
- 8) MOLECULAR UNDERSTANDING OF THE ACTIVE SITES ON BN-DOPED CARBON CATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION REACTION, Takafumi Ishii, Philavanh Malisa, Rieko Kobayashi, Junpei Negishi, Machiko Takigami, Yasuo Imashiro and Jun-ichi Ozaki, *Carbon 2018*, Madrid, Spain, July 1-6, (2018).
- 9) (Invited lecture) Hirokazu Ishitobi, Jin Saito, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa, “Kinetic Phenomena in Vanadium Redox Flow Battery”, 69th annual meeting of the international society of electrochemistry, Bologna Congressi (Bologna, Emilia-Romagna, Italy) (September 7, 2018)
- 10) Kosuke Oba, Syunya Yamamoto, Hirokazu Ishitobi, Hiroshi Koshikawa, Tetsuya Yamaki, Honoka Doki, and Nobuyoshi Nakagawa, Performance of vanadium redox flow battery with electron-beam-irradiated electrode, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, P071, Kiryu, Japan (Dec. 6, 2018)

国内学会発表

- 1) 前原佑・斎藤隆泰:様々な CFRP 中を伝搬する超音波の 3 次元有限要素法解析, 平成 30 年度第 1 回 超音波部門講演会論文集, pp. 33-36, 姫路・西はりま地場産業センター, 2018 年 6 月 21 日
- 2) 大芦健太・前原佑・斎藤隆泰:レーザー超音波可視化試験を用いた擬似等方性積層板に対する弾性定数の推定と有限要素法による検証, 土木学会平成 30 年度全国大会, 北海道大学, 2018 年 8 月 29 日
- 3) 大芦健太・斎藤隆泰:横等方性材料の弾性定数推定法の開発と有限要素法による検証, 土木学会関東支部 第 46 回技術研究発表会, 前橋工科大学, 2019 年 3 月 13 日
- 4) 遷移金属配位ゼオライトテンプレートカーボンの電子状態解析とイオンセンシング特性 (群馬大・院理工) ○堀内 明洋, 石井 孝文, 尾崎 純一, 第 45 回炭素材料学会年会, 名古屋, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 5) (招待講演) 石飛宏和, 「レドックスフロー電池」, 最近の化学工学 67 講演会, 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区) (2019 年 2 月 20 日)

- 6) (招待講演) 石飛宏和, 「反応・輸送の高速化を目的としたレドックスフロー電池材料の機能化」, 複合材料懇話会, 群馬大学桐生キャンパス (群馬県桐生市) (2018 年 11 月 30 日)
- 7) (招待講演) 石飛宏和, 「材料・電極構造に着目したバナジウムレドックスフロー電池の大電流化」, スマートエンジニアリング TOKYO2018, 東京ビッグサイト (東京都江東区) (2018 年 7 月 19 日)
- 8) (学生奨励賞) 大場晃介, 山本春也, 石飛宏和, 越川博, 八巻徹也, 土岐帆乃佳, 中川紳好, 「電子線照射カーボクロスを用いたレドックスフロー電池の性能評価」, 化学工学会室蘭大会 2018, E124, 室蘭工業大学 (北海道室蘭市) (2018 年 8 月 20 日)
- 9) 大場晃介, 石飛宏和, 山本春也, 中川紳好, 「KOH 賦活処理電極を用いたレドックスフロー電池の性能評価」, 化学工学会第 84 年会, PA159, 芝浦工業大学豊洲キャンパス (東京都江東区) (2019 年 3 月 13 日)
- 10) 土岐帆乃佳, 大場晃介, 石飛宏和, 山本春也, 中川紳好, 「電子線照射電極によるバナジウムレドックスフロー電池の大電流化」, 第 21 回化学工学会学生発表会 (東京大会), C09, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都葛飾区) (2019 年 3 月 2 日)
- 11) 飯田裕介, 石飛宏和, 中川紳好, 「バナジウムレドックスフロー電池の炭素材料電極性能調査」, 第 21 回化学工学会学生発表会 (東京大会), C22, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都葛飾区) (2019 年 3 月 2 日)
- 12) 石飛宏和, 菅原諭, 大場晃介, 平野拓海, 土岐帆乃佳, 飯田裕介, 中川紳好, 「空気酸化したレドックスフロー電池材料の分析および電池特性」, 化学工学会第 50 回秋季大会, EG116, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島県鹿児島市) (2018 年 9 月 18 日)
- 13) 石飛宏和, 大場晃介, 菅原諭, 中川紳好, 「空気酸化温度とレドックスフロー電池の電流-電圧特性の関係」, 化学工学会室蘭大会 2018, A211, 室蘭工業大学 (北海道室蘭市) (2018 年 8 月 21 日)

受賞、総説、紀要、その他

- 1) H29 年度安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム新進賞 (M2 大芦健太受賞)
- 2) T. Saitoh: Linearized inverse scattering analysis for defect in anisotropic materials, The 9th International conference on inverse problems and related topics (ICIP2018), in Singapore, August 15, (2018) (招待講演)

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

論文

- 1) Yosuke Tsukagoshi, Hirokazu Ishitobi, Nobuyoshi Nakagawa, “Improved performance of direct methanol fuel cells with the porous catalyst layer using highly-active nanofiber catalyst” Carbon Resources Conversion, 1 (2018) 61-72.
- 2) Hirokazu Ishitobi, Yusuke Kawatsu, Yuhei Kudo, Nobuyoshi Nakagawa, “Maximized specific activity for the methanol electrooxidation by the optimized PtRu-TiO₂-carbon nano-composite structure”, International Journal of Hydrogen Energy, Accepted, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.108>
- 3) Md. Zakir Hossain, Natsuhiko Shimizu, Covalent immobilization of gold nanoparticles on graphene, J. Phys. Chem. C 123, 3512-3516 (2019).
- 4) Dustin Banham, Takeaki Kishimoto, Yingjie Zhou, Tetsutaro Sato, Kyoung Bai, Jun-ichi Ozaki, Yasuo Imashiro, Siyu Ye, Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst-based MEAs for real-world proton exchange membrane fuel cell applications, Science Advances, 4, eaar 7180, 2018.
- 5) 内田 宗宏, 金橋 康二, 上坊 和弥, 野村 誠治, 齋藤 公児, 藤岡 裕二, 尾崎 純一, 宝田 恭之, “低温酸化反応がコークス用原料炭の構造に及ぼす影響”, 鉄と鋼, 104(8), 401-408 (2018)

国際会議

- 1) Nobuyoshi Nakagawa, Materials and Technologies for Direct Methanol Fuel Cells, China-Japan University Symposium on Academy, -SYUCT-GU Joint Workshop-, Oct. 7-9, 2018, Shenyang China.
- 2) Ryouta Meguro, Hirokazu Ishitobi and Nobuyoshi Nakagawa, Study on Graphene Oxide Membrane as an Electrolyte of a Fuel Cell, P069, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, GMIU & MADE 2018, Dec. 6, 2018, Kiryu, Japan.
- 3) Takuya Aoki, Hirokazu Ishitobi and Nobuyoshi Nakagawa, Methanol oxidation electrocatalyst using reduced grapheneoxide support, P070, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, GMIU & MADE 2018, Dec. 6, 2018, Kiryu, Japan.

- 4) Kosuke Oba, Syunya Yamamoto, Hirokazu Ishitobi, Hiroshi Koshikawa, Tetsuya Yamaki, Honoka Doki, Nobuyoshi Nakagawa, Performance of vanadium redox flow battery with electron-beam-irradiated electrode, P071, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, GMIU & MADE 2018, Dec. 6, 2018, Kiryu, Japan.
- 5) Fast synthesis and modification of black phosphorus - ACSIN-14 & ICSPM 26, October 21-25, Sendai International Conference Center, Sendai, Japan
- 6) Preparation and characterization of carbon alloy catalysts derived from chicken egg for hydrogen evolution reaction, Machiko Takigami, Risa Yoshikawa, Takafumi Ishii, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Carbon2018, Madrid, Spain, July 1-6, (2018).
- 7) Catalytic activity of carbon catalysts with corrugated graphitic layers for oxygen reduction reaction in acidic conditions, Jun-ichi Ozaki, Takafumi Ishii, Rieko Kobayashi, Machiko Takigami, Yasuo Imashiro, Carbon2018, Madrid, Spain, July 1-6, (2018).
- 8) Molecular understanding of the active sites on bn-doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction, Takafumi Ishii, Philavanh Malisa, Rieko Kobayashi, Junpei Negishi, Machiko Takigami, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Carbon2018, Madrid, Spain, July 1-6, (2018).

国内学会発表

- 1) 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)
- 2) 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 PtRu-セリア-C 複合触媒の特性”, E10, 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)
- 3) 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”、化学工学会 第 83 年会、PA159、2018 年 3 月 13-15 日 (関西大学、大阪)
- 4) 目黒涼太、石飛宏和、中川紳好、「酸化グラフェン膜の燃料電池電解質膜としての利用に関する研究」、化学工学会第 50 回秋季大会, PB109, 鹿児島大学 (鹿児島市) (2018 年 9 月 18 日)
- 5) 柿沼政貴、阿部壮真、石飛宏和、越川博、山本春也、八巻徹也、中川紳好、「セリア系担体へのイオンビーム照射による高活性電極触媒の開発」、化学工学会第 50 回秋季大会, PB110, 鹿児島大学 (鹿児島市) (2018 年 9 月 18 日)
- 6) 青木拓也、石飛宏和、中川紳好、「還元酸化グラフェン担体を用いたメタノール酸化電極触媒」、化

学工学会第 50 回秋季大会, PB111, 鹿児島大学 (鹿児島市) (2018 年 9 月 18 日)

- 7) 須藤遼、石飛宏和、中川紳好、「燃料電池触媒における担体効果の研究」, 化学工学会第 50 回秋季大会, PB113, 鹿児島大学 (鹿児島市) (2018 年 9 月 18 日)
- 8) ○戸澤 恵介, 尾崎 純一, 石井 孝文 (群馬大・院理工) フェロセン-ポリ塩化ビニリ デンより調製した低温炭素化物の高 電気伝導性発現メカニズムの解明, 第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 9) ○羽鳥 涼太, 石井 孝文, 尾崎 純一 (群馬大・院理工) メソ孔空間を使って調製した 炭素の化学構造評価, 第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 10) ○藤倉 孟司 1, 瀧上 眞知子 1, 石井 孝文 1, 今城 靖雄 1, 2, 尾崎 純一 1 (群馬大・院理工 1, 日清紡 HD2) ナノシェルの構造に及ぼす鉄 触媒の粒子径の影響, 第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 11) ○堀内 明洋, 石井 孝文, 尾崎 純一 (群馬大・院理工) 遷移金属配位ゼオライトテン プレートカーボンの電子状態解析と イオンセンシング特性, 第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 12) ○加瀬田 颯 1, 小林 里江子 1, 今城 靖雄 1, 2, 尾崎 純一 1 (群馬大・院理工) ポリカルボジイミドから調製した窒素ドーブミクロ孔炭素の CO₂/H₂ 分離特性の評価, 第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 13) ○石井 孝文, 尾崎 純一 (群馬大・院理工) 重水素標識昇温脱離分析によるエッジ面の化学構造解析第 45 回炭素材料学会年会, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日
- 14) ○石井 孝文, 鈴木 淳司, 小林 里江子, 尾崎 純一 (群馬大・院理工) 炭素酸化反応におけるエッジ面の化学構造変化, 愛知, 2018 年 12 月 5 日~7 日

特許

- 1) 特許出願 3 件

受賞、総説、紀要、その他

【解説】

- 1) 尾崎純一, 石井孝文, 岸本武亮, 小林里江子, 瀧上眞知子, 今城靖雄, 触媒 60 (6) 319-325 (2018)

【第 56 回炭素材料夏季セミナーポスター賞】

- 1) 種々のカーボン材料における酸化特性の比較, (群馬大・院理工) 鈴木 淳司, 小林 里江子, 石井 孝文, 尾崎 純一, 第 56 回炭素材料夏季セミナー, 愛知, 2018 年 9 月 10 日～11 日
- 2) Ni 触媒のベンゼン水素活性に及ぼすカーボン薄膜修飾担体の影響, (群馬大・院理工) 関川 あかね, 石井 孝文, 尾崎 純一, 第 56 回炭素材料夏季セミナー, 愛知, 2018 年 9 月 10 日～11 日

【研究元素 フッ素】

○公募研究者；鈴木 宏輔、堀内 宏明、茂木 俊憲、杉石 露佳

論文

- 1) A. Nagao, T. Yamazaki, M. Torikoshi, N. Sunaguchi, T. Kanai, T. Hayashi, K. Suzuki, K. Hoshi and H. Sakurai, Electron Density Measurement Using Multi-Energy X-Rays from a Conventional Laboratory X-Ray Source, *Applied Mechanics and Materials*, 888, 83-88 (2018).
- 2) K. Suzuki, A. Terasaka, T. Abe and H. Sakurai, Modification of Electronic Structures with Lithium Intercalation in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0$ and 1) Studied by CRYSTAL14 Calculation Code, *Key Engineering Materials*, 790, 15-19 (2018).
- 3) K. Suzuki, R. Kanai, N. Tsuji, H. Yamashige, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Y. Sakurai and H. Sakurai, Dependency of the Charge-Discharge Rate on Lithium Reaction Distributions for a Commercial Lithium Coin Cell Visualized by Compton Scattering Imaging, *Condensed Matter*, 3, 27 (2018).
- 4) H. Horiuchi, M. Isogai, K. Hirakawa, T. Okutsu, Improvement of the ON/OFF Switching Performance of a pH-Activatable Porphyrin Derivative by the Introduction of Phosphorus (V), *ChemPhotoChem*, 2019, in press. (論文の Cover Feature に採択)
- 5) T. Nishiwaki, K. Sato, K. Tsunoda, H. Horiuchi, T. Fujiwara, Adsorption Behavior of Curcumin onto Cetyltrimethylammonium Chloride Reverse Micelles Immobilized on a Glass Surface as Studied by Polarized Visible Attenuated Total Reflection Spectrometry with a Glass Slab Optical Waveguide, *Analytical Sciences*, 2018, in press.
- 6) H. Horiuchi, A. Hirabara, T. Okutsu, Importance of the Orthogonal Structure Between Porphyrin and Aniline Moieties on the pH-Activatable Porphyrin Derivative for Photodynamic Therapy, *J. Photochem. Photobiol. A*, 365, 60-66, 2018.
- 7) D. Taguchi, T. Nakamura, H. Horiuchi, M. Saikawa, T. Nabeshima, Synthesis and Unique Optical Properties of Selenophene-BODIPYs and Their Linear Oligomers, *J. Org. Chem.*, 83, 5331-5337, 2018.
- 8) T. Motegi, H. Hoshino, K. Sakamoto, F. Hayashi, M. Sonoyama "Construction of tethered bilayer lipid membrane with oriented membrane proteins on surface modified mica substrate" *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press, (2019).

著書

- 1) 櫻井浩、安居院あかね、鈴木宏輔（分担），放射光利用の手引き-農水産・医療，エネルギー，環境，材料開発分野などへの応用，第 4 部 30 磁性薄膜スピン・軌道選択磁化曲線測定法の開発：磁気コンプトンの応用，東北放射光施設推進会議推進室 編集，アグネ技術センター，pp. 229-235, (2019)

- 2) 茂木 俊憲, 星野 弘行, 坂本 広太, 林 史夫, 園山 正史 “面修飾基板上の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”, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌, Vol. 29, No. 2, p.53-56 (2018)
- 3) 茂木 俊憲 “基板が誘起する人工脂質二重膜構造と分子ダイナミクス”, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌, Vol. 29, No. 4, p.3-6 (2018)

国際会議

- 1) H. Sakurai, K. Hoshi, D. Ono, Y. Kobayashi, A. Nagao, N. Sunaguchi, Y. Harasawa, K. Suzuki and M. Torikoshi, Electron Density and Effective Atomic Number Quantification by Using Spectral CT System, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 2) K. Suzuki, H. Hafiz, B. Bernardo, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, N. Tsuji, K. Yamamoto, A. Terasaka, K. Hoshi, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, A. Bansil and H. Sakurai, Ferrimagnetic Anomaly in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Positive Electrode Material Observed by Magnetic Compton Scattering, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 3) Y. Kobayashi, D. Ono, Y. Harasawa, A. Nagao, N. Sunaguchi, K. Suzuki, K. Hoshi, M. Torikoshi and H. Sakurai, Development of Spectral CT System Using Single CdTe Detector, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 4) K. Haishi, A. Shibayama, M. Adachi, K. Suzuki, M. Yamazoe, K. Hoshi, M. Itou, N. Tsuji, Y. Sakurai and H. Sakurai, Magnetization Switching Behavior for CoFeB/MgO and CoFeB/Ta Multilayer Films, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 5) A. Harako, H. Sakurai, K. Haishi, K. Suzuki, K. Hoshi, X. Liu, C. Ma, N. Tsuji, Y. Sakurai and A. Agui, Temperature Dependence of the Magnetization Switching Behavior of a Tb₁₂Co₈₈ Amorphous Perpendicular Magnetic Anisotropy Film, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).

- 6) T. Fukasawa, K. Akutsu, M. Takashima, K. Kato, K. Suzuki, H. Sakurai, M. Ito and K. Hirano, X-ray Magnetic Diffraction Experiment of Fe/MgO Multilayer and Its Simulation, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 7) A. Terasaka, K. Suzuki, D. Hiramoto, N. Tsuji, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Y. Sakurai and H. Sakurai, Operando Measurement of Reaction Distribution in Degraded Battery by Using Compton Scattering Imaging, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 8) D. Ono, A. Nagao, N. Sunaguchi, M. Torikoshi, K. Suzuki and H. Sakurai, Electron Density Estimation by Using Newly Developed Photon Counting CT System, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Gunma, (2018).
- 9) (Invited) K. Suzuki, A. Suzuki, R. Kanai, N. Tsuji, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Y. Sakurai and H. Sakurai, In-operando Quantitation Method of Lithium Concentration in the Batteries based on Momentum Density Distribution, 18th International Conference on Positron Annihilation (ICPA18), Orland, (2018).
- 10) Triple pH-Activatable Photosensitizer for Photodynamic Therapy, H. Horiuchi, K. Tajima, S. Torii, T. Okutsu, GUMI 2018, Kiryu, December 6 (2018).
- 11) Protein crystallization induced by gap mode surface plasmon resonance with linear polarized light, T. Okutsu, T. Yasue, R. Ohtsuka, H. Horiuchi, 10th Asian Photochemistry Conference (APC), Taipei (Taiwan), December 19 (2018).
- 12) T. Motegi, H. Asakawa, S. Matsui, K. Shimizu, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, M. Sonoyama "Interaction of Protein and Lipid Molecules in the Supported Lipid Bilayer Membrane" 4th International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018), Leuven (Belgium), August 20–24, (2018)
- 13) T. Motegi, H. Hoshino, K. Sakamoto, F. Hayashi, M. Sonoyama "Artificial Lipid Bilayer on Surface Modified Substrate and Application to Membrane Protein Reconstructed System", ACSIN-14 & ICSPM26, Sendai, October 21–25, (2018)

- 14) Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans from *gem*-Difluorocyclopropanes, Sugiishi, Tsuyuka, Matsumura, Chihori and Amii, Hideki, 22nd International symposium on Fluorine Chemistry, Oxford, July 22-27, (2018)

国内学会発表

- 1) 櫻井浩, 拝詞健人, 鈴木宏輔, 星和志, 辻成希, 櫻井吉晴, CoFeB/MgO および CoFeB/Ta 多層膜におけるスピン・軌道選択磁化曲線の温度変化, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム, 福岡(日本), 1 月 9 日-11 日, (2019).
- 2) 鈴木宏輔, H. Hafiz, B. Barbiellini, 折笠有基, S. Kaprzyk, 辻成希, 山本健太郎, 寺阪歩, 星和志, 内本喜晴, 櫻井吉晴, A. Bansil, 磁気コンプトンプロファイルによる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の電子構造, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム, 福岡(日本), 1 月 9 日-11 日, (2019).
- 3) 寺阪歩, 鈴木宏輔, 平本大輔, 辻成希, 折笠有基, 内本喜晴, 櫻井吉晴, 櫻井浩, コンプトン散乱イメージングによる劣化リチウムイオン実電池の非破壊反応分布解析, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム, 福岡(日本), 1 月 9 日-11 日, (2019).
- 4) 鈴木宏輔, 金井峻, 寺阪歩, 平本大輔, 辻成希, 折笠有基, 内本喜晴, 櫻井吉晴, 櫻井浩, コンプトン散乱イメージングによる実用リチウムイオン電池の反応分布解析, 第 59 回電池討論会, 大阪(日本), 11 月 27 日-29 日, (2018).
- 5) 原子秋乃, 櫻井浩, 拝詞健人, 劉小晰, 馬闖, 鈴木宏輔, 星和志, 辻成希, 櫻井吉晴, 安居院あかね, $\text{Tb}_{12}\text{Co}_{88}$ アモルファス垂直磁化膜の磁化反転挙動の温度変化, 第 42 回日本磁気学会学術講演会, 東京(日本), 9 月 11 日-14 日, (2018).
- 6) 光線力学療法への応用を志向した pH 応答性リン(V)ポルフィリンの開発, 堀内 宏明・磯貝 将孝・平川 和貴・奥津 哲夫, 第 40 回日本光医学・光生物学会, 宮城, 2018 年 7 月 20 日
- 7) 銀ナノ粒子および金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を用いたタンパク質の結晶化, 伊藤明日香・安江琢・堀内宏明・奥津哲夫, 第 18 回日本蛋白質科学会年会, 新潟, 2018 年 6 月 28 日
- 8) pH 応答性ポルフィリン誘導体の ON/OFF スイッチング特性の改良, 堀内 宏明・磯貝 将孝・田島 和哉・平川 和貴・奥津 哲夫, 2018 年光化学討論, 兵庫, 2018 年 9 月 7 日
- 9) アミノインドールを消光剤として用いた pH 応答性光増感剤の開発, 田島 和哉・堀内 宏明・奥津哲夫, 2018 年光化学討論, 兵庫, 2018 年 9 月 7 日
- 10) 腫瘍に高発現する還元型グルタチオンにより活性制御可能なシリルポルフィリンの研究, 武藤 慎吾・堀内 宏明・久保田 諒・奥津 哲夫, 2018 年光化学討論, 兵庫, 2018 年 9 月 7 日
- 11) 金薄膜を用いた有機化合物の結晶化誘起の機構解明, 山越美季・横川拓哉・堀内宏明・天野一幸・奥津哲夫, 第 27 回有機結晶シンポジウム, 大阪, 2018 年 10 月 28 日

- 12) 金薄膜により誘起される有機化合物の結晶化機構の解明, 山越美季・横川拓哉・堀内宏明・天野一幸・奥津哲夫, 第 47 回結晶成長国内会議, 宮城, 2018 年 11 月 1 日
- 13) 銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を用いたタンパク質の結晶化, 伊藤明日香・堀内宏明・奥津哲夫, 第 47 回結晶成長国内会議, 宮城, 2018 年 11 月 1 日
- 14) 金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴により誘起される結晶化機構の解明, 村上未来・安江琢・山越美季・堀内宏明・奥津哲夫, 第 47 回結晶成長国内会議, 宮城, 2018 年 11 月 1 日
- 15) 金薄膜により有機化合物の結晶化誘起の機構解明, 山越美季・横川拓哉・堀内宏明・天野一幸・奥津哲夫, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 群馬 2018 年 11 月 1 日
- 16) 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, 星野涼・堀内宏明・奥津哲夫, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 群馬 2018 年 11 月 1 日
- 17) 金ナノ粒子表面におけるタンパク質分子の光濃縮, 村上未来・山越美季・堀内宏明・奥津哲夫, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 群馬 2018 年 11 月 1 日
- 18) pH 応答性光増感剤に及ぼすアミノ置換数の効果, 浜野美咲・堀内宏明・平原阿槻・奥津哲夫, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 群馬 2018 年 11 月 1 日
- 19) ポルフィリン誘導体による一重項酸素生成のトリプル pH 応答特性, 堀内宏明・田島和哉・奥津哲夫, 第 99 春季年会, 兵庫, 2019 年 3 月 16 日
- 20) 表面修飾基板上的の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・群馬大機器分析センター) ○茂木 俊憲, 星野 弘行, 坂本 広太, 林 史夫, 園山 正史, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会, 仙台, 2018 年 6 月 5 日
- 21) 一分子計測による基板支持人工脂質二重膜の膜物性評価と膜タンパク質系への応用, (群馬大院理工, 北大院工, 横国大院工, 豊橋技術科学大) ○茂木 俊憲, 山崎 憲慈, 荻野 俊郎, 手老 龍吾, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 2018 年 9 月 19 日
- 22) 人工脂質膜内負電荷脂質ドメインによる膜タンパク質活性および分布への寄与解明, (群馬大院理工・群馬大機器分析センター) ○清水 万葉, 茂木 俊憲, 林 史夫, 園山 正史, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 2018 年 9 月 20 日
- 23) シルクフィブロイン単分子膜の形成と結晶・非晶構造の評価, (群馬大院理工・群馬大機器分析センター) ○川原 るい, 茂木 俊憲, 林 史夫, 園山 正史, 平成 30 年度 日本化学会関東支部 群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 24) 負電荷脂質ドメインによるモデル膜タンパク質の機能と分布への影響, (群馬大院理工・群馬大機器分析センター) ○清水 万葉, 茂木 俊憲, 林 史夫, 園山 正史, 平成 30 年度 日本化学会関東支部 群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日

- 25) 表面修飾基板上での脂質二分子膜形成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ンター）○茂木 俊憲，星野 弘行，坂本 広太，林 史夫，園山 正史，第 66 回応用物理学会 春季学術講演会，大岡山，2019 年 3 月 11 日
- 26) 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，第 76 回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム，長岡，p 7，2018 年 12 月
- 27) 二種のアルキンを用いたトリフルオロメチルピロールの合成（群馬大院理工）○海老沼明希・杉石露佳・網井秀樹，第 99 日本化学会春季年会，神戸，p 112，2019 年 3 月
- 28) 銅触媒を用いたハロアルケンのトリフルオロメチル化：基質適用範囲の調査（群馬大院理工）○岳思辰・小茂田和希・杉石露佳・網井秀樹，神戸，p 55，2019 年 3 月
- 29) フタルイミジン誘導体合成を目指したトリフルオロメチル化反応（群馬大院理工）○今井佑哉・坂井達也・杉石露佳・網井秀樹，神戸，p 117，2019 年 3 月

受賞、総説、紀要、その他

- 1) 鈴木宏輔，櫻井浩，「高エネルギーX 線コンプトン散乱法による実用デバイス内部における量子状態の反応下 3 次元計測」，表面と真空(特集「ナノスケール 3 次元分析の最前線」)，Vol. 61，No. 12，pp. 790-796 (2018)．
- 2) 櫻井浩，河原伸幸，富田栄二，鈴木宏輔，伊藤真義，櫻井吉晴，「後方散乱 X 線を用いた層流予混合火炎の温度分布と化学状態の計測」，日本エネルギー学会機関紙えねるみくす，Vol. 97，No. 4，pp. 376-381 (2018)．
- 3) I. Motegi，“Interactions of Protein and Lipid in the Supported Lipid Bilayer Membrane” 群馬大学分子科学部門ミニシンポジウム -Bio-membranes- (Organizer: Prof. Kin-ichi Tsunoda)，2018 年 4 月 18 日，講演
- 4) 茂木 俊憲，“基板が誘起する脂質二重膜構造と分子ダイナミクス”，群馬大学 S メンブレン・プロジェクト第 3 回ミーティング，2018 年 8 月 29 日，講演
- 5) 応用物理学会 M&BE 分科会 奨励賞、茂木 俊憲、2018 年 9 月 19 日
- 6) ○茂木 俊憲，“一分子計測による基板支持人工細胞膜の膜物性評価と膜タンパク質系への応用”，群馬大学 S メンブレン・プロジェクト「産学連携に向けた研究シーズ発表会」，2019 年 3 月 13 日，講演

○プロジェクトメンバー；網井 秀樹

論文

- 1) K. Komoda, R. Iwamoto, M. Kasumi, and H. Amii, Copper-Promoted Cross-Coupling Reactions for the Synthesis of Aryl(difluoromethyl) phosphonates Using Trimethylsilyl (difluoromethyl)phosphonate, *Molecules*, **23**, 3292, (2018).
- 2) K. Komoda, A. Shimokawa, and H. Amii, Solvent-Promoted Catalyst-Free Nucleophilic Fluoroalkylation of Aldehydes, *ChemistrySelect*, **4**, 2374-2378, (2019).
- 3) H. Takahashi, M. Yoshino, K. Morita, T. Takagi, Y. Yokoyama, T. Kikukawa, H. Amii, T. Kanamori, and M. Sonoyama, Stability of the two-dimensional lattice of bacteriorhodopsin reconstituted in partially fluorinated phosphatidylcholine bilayers, *BBA - Biomembranes*, **1861**, 631-642, (2019).

著書

- 1) 今野 勉（監修）、網井秀樹（分担執筆）ら、有機フッ素化合物の最新動向（シーエムシー出版）、第2章 最近のフルオロアルキル化剤の動向, p. 15-28, (2018)

国際会議

- 1) H. Amii, Synthesis and Reactions of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives, The 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (ISFC-22), Oxford, UK, invited, (2018)
- 2) T. Sugiishi, C. Matsumura, H. Amii, Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans from *gem*-Difluorocyclopropanes, 22nd International symposium on Fluorine Chemistry (ISFC-22), Oxford, UK, (2018)
- 3) T. Watanabe, R. Arai, M. Sonoyama, and H. Amii, Reaction control of radical perfluoroalkylation by flow microreactors, International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (MACOS), Kyoto, Japan, (2018).
- 4) Y. Matsumoto, Y. Hikobe, S. Shinada, M. Inaba, Y. Nishina, and H. Amii, Reactions of Trifluoromethyl Isobenzofurans with Quinones, International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis, Kyoto, Japan, (2018).
- 5) N. Ogaki, K. Komoda, T. Sugiisi, H. Amii, Development of Nucleophilic α -(Pheylthio) difluoromethylation, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur

(ISOGS-28), Tokyo, Japan. (2018)

- 6) Y. Tagami, T. Kitahara, M. Ono, T. Sugiishi, S. Matsubara, and H. Amii, Reactions of α -Fluorobenzyl Dianion Equivalents, The 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4), Yokohama, Japan, (2018)
- 7) H. Amii, Recent Progress of Aromatic Difluoromethylation and the Related Reactions, 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (SMARC), Chiba, Japan, invited, (2018)
- 8) H. Amii, Synthesis and Reactions of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives, International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018 (ICPAC Langkawi 2018), Langkawi, Malaysia, invited, (2018)
- 9) K. Komoda, I. Tanaka, T. Sugiishi, H. Amii, [4+2] Cycloaddition of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives with Carbonyl Compounds, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14), Kyoto, Japan, (2018)
- 10) T. Oshima, K. Komoda, T. Sugiishi, H. Amii, New Synthesis of *o*-(Difluoromethyl)benzoates, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC), Kyoto, Japan, (2018)
- 11) T. Kitahara, Y. Tagami, M. Ono, T. Sugiishi, S. Matsubara, S. Fustero, and H. Amii, Generation and Applications of Monofluorobenzyl Anions, The 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13), Hsinchu, Taiwan, invited, (2018)
- 12) T. Watanabe, R. Arai, M. Sonoyama, and H. Amii, Controlled Radical Addition of Perfluoroalkyl Iodides to Alkenes Using Flow Microreactors, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Japan, (2018)
- 13) Y. Matsumoto, Y. Hikobe, S. Shinada, M. Inaba, Y. Nishina, and H. Amii, Reactions of CF₃-Isobenzofurans with Quinones, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research, Kiryu, Japan, (2018)
- 14) N. Ogaki, K. Komoda, T. Sugiishi, H. Amii, Studies of Development of Nucleophilic α -(Phenylthio)difluoromethylation, The 6th International Symposium of Gunma University

Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Japan, (2018)

- 15) Y. Tagami, T. Kitahara, M. Ono, T. Sugiishi, S. Matsubara, S. Fustero, and H. Amii, Applications of α -Fluorobenzyl Dianion Equivalents, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Japan, (2018).
- 16) K. Komoda, I. Tanaka, T. Sugiishi, H. Amii, Synthesis of Fluorinated Lactones Using for Fluorinated Benzocyclobutenone *O*-Silyl Acetals, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Japan, (2018)
- 17) T. Oshima, K. Komoda, T. Sugiishi, H. Amii, Selective Synthesis of *o*-(Difluoromethyl)benzoates from (*o*-Bromoaryl)difluoroacetates, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), , Kiryu, Japan, (2018),
- 18) H. Amii, Recent Progress in Aromatic Fluoroalkylation, International Conference on Chemical Sciences and Nanomaterials (ICCSN2019), Vellore, India, invited, (2019)
- 19) H. Amii, Generation and Applications of Fluorobenzyl Anions, 257th ACS National Meeting & Exposition, Orlando, USA, invited, (2019)

国内学会発表

- 1) 網井秀樹, ジフルオロメチレン化合物合成の新展開, フッ素化学の最前線とフッ素化学工業セミナー2018, 大阪, 2018年5月17日~18日. 招待講演
- 2) 網井秀樹, 有機フッ素化合物の触媒的合成: 技術開発と展開, 有機合成化学協会中国四国支部第77回パネル討論会, 岡山, 2018年5月19日. 招待講演
- 3) Hanan Alaghawani, 藤川憲一, 杉石露佳, 網井秀樹, エトキシカルボニルジフルオロメチル基の芳香環への触媒的導入反応, 第7回 JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2018年6月14日~6月15日.
- 4) 網井秀樹, 急進展する有機フッ素化合物の触媒的合成, 第53回有機反応若手の会, 熊谷, 2018年7月4日~7月6日. 招待講演
- 5) 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, 第 53 有機反応若手の会, 熊谷, 2018 年 7 月 4 日～6 日.

- 6) 小茂田和希, 田中惟吹, 大嶋拓也, 杉石露佳, 網井秀樹, ジフルオロベンゾシクロブテノン誘導体を用いた環化付加反応の開発, 第 8 回フッ素化学若手の会, 袋田, 2018 年 8 月 20 日～21 日.
- 7) 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, 第 8 回フッ素若手の会, 袋田, 2018 年 8 月 20 日～21 日.
- 8) 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, 第 41 回フッ素化学討論会, 弘前, 2018 年 10 月 25 日～26 日.
- 9) 下川あい, 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹, カルボニル化合物の無触媒求核的フルオロアルキル化反応, 第 41 回フッ素化学討論会, 弘前, 2018 年 10 月 25 日～26 日.
- 10) 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, 第 76 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム-新潟 (長岡), 新潟, 2018 年 12 月 1～2 日
- 11) 今井佑哉, 坂井達也, 杉石露佳, 網井秀樹, フタルイミジン誘導体合成を目指したトリフルオロメチル化反応, 日本化学会第 99 春季年会 2019, 神戸, 3 月 16 日～19 日
- 12) 海老沼明希, 杉石露佳, 網井秀樹, 二種のアルキンを用いたトリフルオロメチルピロールの合成, 日本化学会第 99 春季年会 2019, 神戸, 3 月 16 日～19 日
- 13) 岳 思辰, 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹, 銅触媒を用いたハロアルケンのトリフルオロメチル化: 基質適用範囲の調査, 日本化学会第 99 春季年会 2019, 神戸, 3 月 16 日～19 日

受賞、総説、紀要、その他

- 1) 第 51 回 市村学術賞 (平成 30 年度 貢献賞), 網井秀樹, 分子活性化法による有機フッ素化合物の実用的合成

【研究元素 ケイ素】

○公募研究者；Yujia Liu、村岡 貴子、船津 賢人

論文

- 1) Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis, Characterization and Functionalization of Tetrafunctional Double-Decker Silsesquioxanes, *Inorg. Chem., Submitted* (2019).
- 2) Takako Muraoka, Shun Tanabe, and Keiji Ueno, ‘Synthesis and Structures of Base-Stabilized Cationic Silanethiontungsten Complexes and Reaction with MeOH.’ *Organometallics* 38, 735–738 (2019).
- 3) N. Malisa, G. Morioka, and M. Ozawa, Temperature Estimations of SiC Ablations with Several Kinds of Narrow Band-pass Filters, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, (2019), in press.

国際会議

- 1) Mana Kigure, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Approach to ViPh–Janus Cube, 2018 International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials, Jinan, China, Aug 11–14, (2018).
- 2) Kyoka Koizumi, Kazuki Onodera, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, New Synthetic Method of Laddersiloxane, 2018 International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials, Jinan, China, Aug 11–14, (2018).
- 3) Kazuki Onodera, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Michel Wong Chi Man, Masafumi Unno, Synthesis and Structure of Laddersiloxane with Reactive Substituents, 9th European Silicon Days, Saarbrücken, Germany, Sep 9–12, (2018).
- 4) Thanawat Chaiprasert, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Synthesis of Janus type cyclotetrasiloxanes as a potential monomer for well-defined cage silsesquioxanes, 9th European Silicon Days, Saarbrücken, Germany, Sep 9–12, (2018).
- 5) Yujia Liu, Michel Wong Chi Man, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Design and Preparation of Innovative Functionalizable Silsesquioxanes as Building Blocks for New Nano-sized Supported Catalysts, 5th

International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Maebashi, Oct 23, (2018).

- 6) Yujia Liu, Kazuki Onodera, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis of new ladder- and double-decker siloxanes with reactive functional groups for applications in supported catalysis, 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Dec 18-19, (2018).
- 7) Kazuki Onodera, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis and Reactions of Laddersiloxane with Reactive Substituents, 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Dec 18-19, (2018).
- 8) Takako Muraoka, Keiji Ueno, Masayuki Nakagaki, and Shigeyoshi Sakaki, "Reactions of Silanone(silyl)molybdenum and -tungsten Complexes with Water: Experimental and Theoretical Studies", XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry, Congress & Exhibition Centre, Florence, Italy, July 15-20 (2018).
- 9) Takako Muraoka, Keiji Ueno, Masayuki Nakagaki, and Shigeyoshi Sakaki, "Reactions of Silanone(silyl)molybdenum and -tungsten Complexes with Water: Experimental and Theoretical Studies", 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai International Center, Sendai, Japan, July 30-August 4 (2018).
- 10) Takako Muraoka, Keiji Ueno, Masayuki Nakagaki, and Shigeyoshi Sakaki, "Reactions of Silanone(silyl)molybdenum and -tungsten Complexes with Water: Experimental and Theoretical Studies", The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research, Gunma University, Kiryu, Japan, December 18-19 (2018).

国内学会発表

- 1) Yujia Liu, Kazuki Onodera, Peiyao Zhang, Nobuhiro Takeda, Michel Wong Chi Man, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis of New Laddersiloxanes with Reactive Substituents, 第 22 回 ケイ素化学協会シンポジウム, 栃木, 2018 年 10 月 26 日~27 日
- 2) Kazuki Onodera, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Michel Wong Chi Man, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis and Reaction of Laddersiloxanes with Reactive Substituents, 第 45 回有機典型元素化学討論会, 新潟, 2018 年 12 月 13 日~15 日
- 3) 「ガラシクロペンタジエニルタングステン錯体の合成, 構造および熱異性化反応」, 高野智史, 村岡貴子, 上野圭司, 第 68 回錯体化学討論会, 2D-03, 2018 年 7 月 28-30 日, 仙台国際センター.

- 4) 「クロロガラシクロペンタジエンとルイス塩基との反応—ルイス塩基の付加と環拡大反応—」, 村岡貴子, 古川日向, 高野智史, 藤原健太, 工藤貴子, 上野圭司, 第 65 回有機金属化学討論会, 03-05, 2018 年 9 月 19-21 日, 同志社大学寒梅館.
- 5) 「メシチル(メチル)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」, 石田太一, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2018 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門学校.
- 6) 「シラノンタングステン錯体とアセトンとの反応」, 鈴木悠月, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2018 年 12 月 8 日, 群馬工業高等専門.
- 7) 「メシチル(メチル)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」, 石田太一, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 16-19 日, 甲南大学岡本キャンパス.
- 8) 先端技術フォーラム はやぶさのその後を担う再突入技術: 高温プラズマ流, ○船津賢人, 日本機械学会 2018 年度年次大会, 関西大学千里山キャンパス (大阪府吹田市), 2018 年 9 月 9 日~12 日
- 9) 高温プラズマ流中のケイ素系耐熱材料周りの放射測定, ○橋本 真, 船津賢人, 半田圭佑, 根岸修平, 矢島颯大, 平成 30 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), 2018 年 12 月 10 日~11 日
- 10) 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(継続), ○船津賢人, 半田圭佑, 橋本 真, 根岸修平, 矢島颯大, 群馬大学大学院理工学府附属元素科学国際教育研究センター 元素機能科学プロジェクト 平成 30 年度中間報告会, 群馬大学理工学部 (群馬県桐生市), 2018 年 12 月 17 日
- 11) 高温プラズマ流中のケイ素系耐熱材料周りの放射計測, ○橋本 真, 船津賢人, 半田圭佑, 根岸修平, 平成 30 年度衝撃波シンポジウム, 横浜国立大学 (神奈川県横浜市保土ヶ谷区), 2019 年 3 月 5 日~7 日

受賞、総説、紀要、その他

- 1) 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, ポスター賞, 石田太一, 村岡貴子, 上野圭司, 発表タイトル「メシチル(メチル)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」

○プロジェクトメンバー; 久新 莊一郎、花屋 実、海野 雅史

論文

- 1) Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, Yuka Niwayama, Misaki Ino, Kento Kawamura, Soichiro Kyushin, Stepwise Introduction of Different Substituents to α -Chloro- ω -hydrooligosilanes: Convenient Synthesis of Unsymmetrically Substituted Oligosilanes, Inorganics (Special Issue: Coordination Chemistry of Silicon), 6, 99/1-14, 2018
- 2) Ken-ichiro Kanno, Satoshi Hirose, Soichiro Kyushin, Synthesis, Structures, and Reactivity

of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes, *Heteroatom Chem.* (Special Issue: A Tribute to Professor Naomichi Furukawa on the Occasion of His 82nd Birthday), **29**, 21478/1-8, 2018

- 3) Akihiro Tsurusaki, Soichiro Kyushin, Effects of Perpendicular Aryl Groups on Electronic Properties and Complexation of 4,4-Dihydrodithienosilole, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 4) J. Fujisawa, M. Hanaya, Light Harvesting and Direct Electron Injection by Interfacial Charge-Transfer Transitions between TiO₂ and Carboxy-Anchor Dye LEG4 in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8-10 (2018).
- 5) J. Fujisawa, N. Kaneko, T. Eda, M. Hanaya, Visible-light circular dichroism of colourless chiral organic compounds enabled by interfacial charge-transfer transitions, *Chem. Commun.* **54**, 8490-8493 (2018).
- 6) M. Mashimo, T. Kyomen, J. Fujisawa, M. Hanaya, Effect of Surface Modification to Photoanodes in Alkoxysilyl Dye-Sensitized Solar Cells on the Photovoltaic Performance, *Key Eng. Mater.* **790**, 65-68 (2018).
- 7) T. Tanaka[†], Y. Hasegawa[†], T. Kawamori[†], R. Kunthom[‡], N. Takeda[‡], M. Unno, Synthesis of Double-Decker Silsesquioxanes from Substituted Difluorosilane, *Organometallics*, in press (2019).
- 8) T. Uchida, Y. Egawa, T. Adachi, N. Oguri, M. Kobayashi, T. Kudo, N. Takeda, M. Unno R. Tanaka, Synthesis, Structures, and Thermal Properties of Symmetric and Janus “Lantern Cage” Siloxanes, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1683 -1686 (2019). <https://doi.org/10.1002/chem.201805200>
- 9) H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Single-step synthesis of disiloxanetetraols, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 37-44 (2019).
- 10) Y. Egawa, C. Fukumoto, K. Mikami, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterizations of The Germathioacid chloride Coordinated by an *N*-Heterocyclic carbene *Inorganics*, **6**, 76 (2018).

著書

- 1) M. Unno and H. Endo, “Silanols as Building Blocks for Nanomaterials” in *Novel Nanoscale Hybrid Materials*, Ed. Bhanu P. S. Chauhan, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1-31 (2018).

国際会議

- 1) Silicon Clusters: Synthesis, Structures, and Properties, Soichiro Kyushin, 15th

International Symposium on Inorganic Ring Systems, Uji, Japan, Jun 24-29, (2018) (plenary lecture)

- 2) Effects of a Phosphorus Atom on Electronic States of Silicon Clusters, Tomohiro Tsumuraya, Soichiro Kyushin, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, Dec 6, (2018)
- 3) Synthesis of a Series of Alkenyloligosilanes via Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes without Si-Si Bond Cleavage, Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, Seiya Noguchi, Keisuke Kajima, Yukie Ono, Soichiro Kyushin, Kiryu, Japan, Dec 18-19, (2018)
- 4) M. Unno, S. Murakami, Y. Egawa, C. Kuramochi, H. Endo, and N. Takeda, Cyclic Silanols with Long Alkyl Chains, 49th Silicon Symposium, May 29-31, Edmonton, Canada (2018).
- 5) R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterization of New Polyhedral Structures Based on Double-decker Silsesquioxane, 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems, June 24-29, Kyoto, Japan (2018).
- 6) (Invited) M. Unno, R. Kunthom, C. Kobuna, T. Uchida, Y. Egawa, N. Oguri, N. Takeda, Synthesis of new cage silsesquioxanes, July 4-7, Pattaya, Thailand (2018).
- 7) M. Unno, Y. Nagai, H. Yoshida, K. Asami, Y. Egawa, N. Takeda, Synthesis, Structure, and Reactions of Janus Silsesquioxanes, 28th International Conference on Organometallic Chemistry, July 15-20, Florence, Italy (2018).
- 8) M. Laird, M. Unno, M. Wong Chi Man, A. Ouali, Styryl Decorated Oligomeric Silsesquioxanes as Building Blocks for New Functional Silica-based Materials, 3rd International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment, July 22-27, 2018, Sunshine Coast, Australia.
- 9) (Plenary) M. Unno, R. Kunthom, K. Asami, Y. Nagai, Y. Egawa, N. Takeda, Butterfly Cages and Janus Prism Disilane, 2018 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, August 11-14, Jinan, China (2018).
- 10) T. Hosoya, M. Unno, N. Oguri, C. Kobuna, Y. Egawa, N. Takeda, Cleavage Reaction of Janus Cube, 2018 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, August 11-14, Jinan, China (2018).
- 11) M. Unno, R. Kunthom, N. Takeda, Synthesis of Butterfly Cages, 9th European Silicon Days, Sept. 8-12, Saarbrücken, Germany (2018).

- 12) C. Kobuna, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Janus Cube with Reactive Substituents, 9th European Silicone Days, September 8-12, Saarbrücken, Germany (2018).
- 13) R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterization of New Polyhedral Structures Based on Double-decker Silsesquioxane, 9th European Silicon Days, September 9-12, Saarbrücken, Germany (2018).

国内学会発表

- 1) 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）○関澤拓也，久新莊一郎，吉村公男，前川康成，第 29 回基礎有機化学討論会，東京，2018 年 9 月 6 日～8 日
- 2) ケイ素－ケイ素結合を切断しないルテニウム触媒によるアルキンのヒドロシリル化反応を用いた一連のアルケニルオリゴシラン類の合成（群馬大院理工）○菅野研一郎，相川友美，野口聖矢，梶間啓佑，小野幸恵，久新莊一郎，第 65 回有機金属化学討論会，京都，2018 年 9 月 19 日～21 日
- 3) ラダーオリゴシランのアニオン種の生成（群馬大院理工）○野村龍之介，久新莊一郎，第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018，東京，2018 年 10 月 23 日～25 日
- 4) ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果（群馬大院理工）○円谷朋広，久新莊一郎，第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018，東京，2018 年 10 月 23 日～25 日
- 5) 末端に極性基を導入したオリゴシランの分子配列の解析と制御（群馬大院理工，量研高崎）○関澤拓也，久新莊一郎，吉村公男，前川康成，第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018，東京，2018 年 10 月 23 日～25 日
- 6) ルテニウム触媒を用いた種々の 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応（群馬大院理工）○野口聖矢，菅野研一郎，久新莊一郎，第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム，日光，2018 年 10 月 26 日～27 日
- 7) ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果（群馬大院理工）○円谷朋広，久新莊一郎，第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム，日光，2018 年 10 月 26 日～27 日
- 8) ケイ素－ケイ素結合を切断しないルテニウム触媒によるアルキンのヒドロシリル化反応を用いた一連のアルケニルオリゴシラン類の合成（群馬大院理工）○菅野研一郎，相川友美，野口聖矢，梶間啓佑，小野幸恵，久新莊一郎，第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム，日光，2018 年 10 月 26 日～27 日
- 9) 末端に極性基を導入したオリゴシランの分子配列の解析と制御（群馬大院理工，量研高崎）○関澤拓也，久新莊一郎，吉村公男，前川康成，第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム，日光，2018 年 10 月 26 日～27 日
- 10) ラダーオリゴシランおよび関連化合物のポリアニオンの生成（群馬大院理工）○野村龍之介，久新莊一郎，第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム，日光，2018 年 10 月 26 日～27 日

- 11) ルテニウム触媒を用いた種々の 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応 (群馬大院理工) ○野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第 76 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム-新潟 (長岡) シンポジウム-, 長岡, 2018 年 12 月 1 日~2 日
- 12) 末端に極性基を導入したオリゴシランの分子配列の解析と制御 (群馬大院理工, 量研高崎) ○関澤拓也, 久新荘一郎, 吉村公男, 前川康成, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 13) ルテニウム触媒を用いた種々の 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応 (群馬大院理工) ○野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 14) ジヒドロトリシランを用いたアルキンのヒドロシリル化による種々のアルケニルトリシランの合成 (群馬大院理工) ○鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 15) ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果 (群馬大院理工) ○円谷朋広, 久新荘一郎, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 16) ラダーオリゴシランおよび関連化合物のポリアニオンの生成 (群馬大院理工) ○野村龍之介, 久新荘一郎, 平成 30 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2018 年 12 月 8 日
- 17) ラダーオリゴシランおよび関連化合物のポリアニオンの生成 (群馬大院理工) ○野村龍之介, 久新荘一郎, 第 45 回有機典型元素化学討論会, 新潟, 2018 年 12 月 13 日~15 日
- 18) 還元的シリル化反応を用いたアントラセンの新規ポリシリル化物の合成と反応 (群馬大院理工) ○菅野研一郎, 小荷田詩歩, 篠原彩乃, 久新荘一郎, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 16 日~19 日
- 19) ラダーオリゴシランおよび関連化合物のポリアニオンの生成 (群馬大院理工) ○野村龍之介, 久新荘一郎, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 16 日~19 日
- 20) ルテニウム触媒による様々なヒドロシランを用いた 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応 (群馬大院理工) ○野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 16 日~19 日
- 21) ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果 (群馬大院理工) ○円谷朋広, 久新荘一郎, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 16 日~19 日
- 22) ホール輸送性ポリマーを用いた固体型色素増感太陽電池の高光発電特性化の検討, (群馬大理工) 長谷川結女, 三浦志穂, 藤沢潤一, 花屋 実, 第 34 回日本セラミックス協会関東支部発表会, 桐生, 2018 年 9 月 26 日~27 日
- 23) 海野雅史, 環状シルセスキオキサンの合成と物性評価の新展開, 第 8 回化学フェスタ, 千葉 (2018).

- 24) 小川皓汰, 武田亘弘, 海野雅史, Q_8 かご型シロキサンへのスチリル基の導入, 第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム, 栃木 (2018).
- 25) ヤヌスプリズムジシランの合成と反応、永井由夏, 浅見和典, 武田亘弘, 海野雅史, 第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム, 栃木 (2018).

【研究元素 その他の元素】

○公募研究者； 覚知 亮平、三浦 健太、畠山 義清

論文

- 1) Hirose, D.; Wardhana Kusuma, S. B.; Nomura, S.; Yamaguchi, M.; Yasaka, Y.; Kakuchi, R.; Takahashi, K., Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose. *RSC Adv.* **2019**, *9* (7), 4048–4053, 10.1039/C8RA10042J.
- 2) Hamada, T.; Yamashita, S.; Omichi, M.; Yoshimura, K.; Ueki, Y.; Seko, N.; Kakuchi, R., Multicomponent-Reaction-Ready Biomass-Sourced Organic Hybrids Fabricated via the Surface Immobilization of Polymers with Lignin-Based Compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, 10.1021/acssuschemeng.8b06812.
- 3) Yan, F.; Kakuchi, R.; Takahashi, K.; Kim, H. J., CS₂ capture in the ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate: reaction mechanism and free energetics. *Phys Chem Chem Phys* **2018**, *20* (29), 19339–19349, 10.1039/c8cp01724g.
- 4) Suzuki, S.; Shibata, Y.; Hirose, D.; Endo, T.; Ninomiya, K.; Kakuchi, R.; Takahashi, K., Cellulose triacetate synthesis via one-pot organocatalytic transesterification and delignification of pretreated bagasse. *RSC Adv.* **2018**, *8* (39), 21768–21776, 10.1039/C8RA03859G.
- 5) M. Kanakubo, K. Miura, K. Shimada, R. Fujii, K. Noguchi, W. Kada and O. Hanaizumi, Photoluminescence properties of Yb and Ag co-doped Ta₂O₅ thin films, *Key Engineering Materials*, **790**, 43–47, 2018.
- 6) M. Haruyama, Y. Suda, W. Kada, S. Onoda, T. Ohshima, K. Miura and O. Hanaizumi, Fabrication of two-dimensional arrays of fluorescent centers in single-crystalline diamond using particle beam writing, *Key Engineering Materials*, **790**, 48–54, 2018.
- 7) W. Kada, I. Sudić, N. Skukan, S. Kawabata, T. Satoh, J. Susaki, S. Yamada, T. Sekine, R.K. Parajuli, M. Sakai, K. Miura, M. Koka, N. Yamada, T. Kamiya, M. Jakšić and O. Hanaizumi, Evaluation of scintillation properties of α - and β -SiAlON phosphors under focused microbeam irradiation using ion-beam-induced luminescence analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, in press.

国際会議

- 1) Synthetic Polymer Chemistry with Multi-Component Reactions, Ryohei Kakuchi, 1st G' L'owing Polymer Symposium in KANTO, Waseda University (Tokyo), Dec 15, (2018) (*Young invited lecture*)
- 2) Precision Polymerization and Multi-Component Post-Polymerization Modification Reactions of Lignin-Derived Vinyl Monomers, Shuhei Yamashita and Ryohei Kakuchi, ISMS III, Osaka University (Osaka), Dec 3-4, (2018) (*Young invited lecture*)
- 3) Synthesis of well-defined polymeric α -amino phosphate esters, Yamato Okura and Ryohei Kakuchi, ISMS III, Osaka University (Osaka), Dec 3-4, (2018) (*Young invited lecture*)
- 4) O. Matsumoto, M. Saito, D. Yamazaki, K. Noguchi, and K. Miura, Periodic microstructures for Improving light-extraction efficiencies of light-emitting ZnO/Si devices, 23rd Microoptics Conference, Taipei, Oct. 16, (2018).
- 5) S. Kotsuji, T. Uchibori, S. Yamamoto, K. Miura, K. Noguchi, W. Kada, and O. Hanaizumi, Fabrication and evaluation of transparent-conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer thin films, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 6) S. Nakatsu, W. Kada, T. Imayoshi, K. Kumagai, H. Tago, M. Koka, N. Yamada, R. Yamagata, Y. Ishii, T. Satoh, K. Miura, T. Kamiya, and O. Hanaizumi, Elemental composition characterization of air-borne particulate matters hourly collected from atmosphere by in-air micro-PIXE analysis, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 7) K. Iiduka, Y. Akagami, D. Hasegawa, W. Kada, M. Sakai, P.R. Kumar, M. Koka, A. Yokoyama, N. Yamada, R. Yamagata, Y. Ishii, T. Satoh, K. Miura, and O. Hanaizumi, Radio-photoluminescence and scintillation properties of phosphate glass dosimeter with activator complex of silver and europium, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 8) A. Yokoyama, W. Kada, M. Sakai, K. Miura, and O. Hanaizumi, Therapeutic carbon beam measurement using the G2000 glass scintillator, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 9) K. Ito, Y. Hashimoto, K. Miura, K. Noguchi, W. Kada, and O. Hanaizumi, Development of visible-light responsive photocatalyst using transparent Ta2O5 thin film, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).

- 10) A. Yoshida, K. Omi, K. Miura, K. Noguchi, W. Kada, and O. Hanaizumi, Preparation of MgO thin films using RF sputtering for applications to radiation detectors, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 11) S. Yokosawa, K. Kasuya, Y. Wang, R. Kuribara, R. Takahashi, S. Miura, T. Higuchi, W. Kada, K. Miura, Y. Ishii, T. Sato, and O. Hanaizumi, Fabrication and evaluation of Mach-Zehnder optical waveguides in polyimide thin film utilizing proton beam writing technique, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).
- 12) T. Higuchi, W. Kada, Y. Suda, M. Haruyama, S. Yokosawa, S. Onoda, K. Miura, Y. Ishii, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, Development of long-term data storage utilizing two dimensional fluorescent defect distributions created in diamond by focused particle beam writing technique, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec. 6, (2018).

国内学会発表

- 1) 加田 渉, 関根卓洋, 酒井真理, Raj Kumar Parajuli, 江夏昌志, 山田尚人, 山縣諒平, 石井保行, 佐藤隆博, 三浦健太, 花泉修, イオンマイクロビームをプローブとした荷電粒子誘起発光分析, 第 31 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京, P-6, 2018 年 7 月 13 日.
- 2) 樋口泰成, 須田義規, 春山盛善, 小野田忍, 加田 渉, 三浦健太, 大島武, 花泉修, 集束イオンビーム照射によるダイヤモンド中の蛍光中心の形成, 第 31 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京, P-7, 2018 年 7 月 13 日.
- 3) 横澤茂行, 粕谷建太, 王酉申, 栗原諒, 高橋龍平, 三浦聡, 加田 渉, 三浦健太, 石井保行, 佐藤隆博, 花泉修, Proton Beam Writing 技術を用いたマッハツェンダー型光導波路の作製と評価, 第 31 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京, P-8, 2018 年 7 月 13 日.
- 4) 内堀智樹, 山本峻也, 小辻澄人, 三浦健太, 野口克也, 加田 渉, 花泉修, スパッタリング法を用いて作製した ZnO/Ag/ZnO 透明導電膜の評価, 電子情報通信学会 2018 年ソサイエティ大会, 金沢, C-6-2, 2018 年 9 月 11 日.
- 5) 山本峻也, 内堀智樹, 原祥大, 三浦健太, 野口克也, 加田 渉, 花泉修, スパッタリング法による Zn 過剰 ZnO 薄膜の作製と発光特性の評価, 電子情報通信学会 2018 年ソサイエティ大会, 金沢, C-6-3, 2018 年 9 月 11 日.

- 6) Wataru Kada, Takahiro Satoh, Ivan Sudić, Natko Skukan, Kenta Miura, Masashi Koka, Naoto Yamada, Yasuyuki Ishii, Milko Jakšić, and Osamu Hanaizumi, Ion beam induced luminescence analysis and imaging system utilizing focused ion microbeam for in-situ diagnostics of radiation induced changes during irradiation, 第 19 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 京都, 2018 年 12 月 7 日. (招待講演)

受賞、総説、紀要、その他

- 1) 社団法人高分子学会表彰 高分子研究奨励賞、覚知 亮平、2018 年 5 月 23-25 日

○プロジェクトメンバー；飛田 成史、白石 荘志

論文

- 1) 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 accurately measures renal hypoxia, *Kidney Int.* 93, 1483-1489, 2018
- 2) Hideo Akiyama, Ippei Takahashi, Yukitoshi Shimoda, Ryo Mukai, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Ir(III) complex-based oxygen imaging of living cells and ocular fundus with a gated ICCD camera, *Photochem. Photobiol. Sci.* 17, 846-853, 2018
- 3) Yuu Watanabe and Soshi Shiraishi, Capacitance and Electrochemical Stability of Activated Carbon Electrodes in Sulfone Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors, *Tanso*, in press. (2019).

著書

- 1) Toshitada Yoshihara, Yosuke Hirakawa, Masaomi Nangaku, Seiji Tobita, *RSC Detection Science: Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Sciences*, ed. D. B. Papkovsky and R. I. Dmitriev, 2018, Chap. 4, p. 71-90, 2018 年, Royal Society of Chemistry (分担)
- 2) 白石壯志 (分担), “広がるキャパシタの用途”, 大容量キャパシタ-電気を無駄なくためて賢く使う- (直井勝彦, 堀洋一 編), コロナ社, 第 5 章, 114-128 (2019).
- 3) 白石壯志, 多賀谷ともみ, 島袋出, 畠山義清 (分担), “炭素材料の電気化学特性の測定概要”, 電気化学インピーダンス測定のノウハウとデータ解析手法, 技術情報協会, 第 6 章第 5 節, 372-383 (2018).

- 4) 白石壮志, 畠山義清 (分担), “電気二重層キャパシタの高電圧化を目指した新規炭素電極材料”, 炭素材料科学の進展, 日本学術振興会第 117 委員会, 91-96 (2018).
- 5) 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, CPC 研究会, 第 3 編第 4 章, 111-121 (2018).

国際会議

- 1) High-Resolution Oxygen Imaging of Cell Spheroid and Living Tissues Using Phosphorescence Lifetime Imaging Microscopy, K. Mizukami, T. Yoshihara and S. Tobita, The 27th IUPAC Symposium on Photochemistry, Dublin, July 8-13 (2018).
- 2) Development of Ratiometric Oxygen Probes with Cell-Penetrating Peptide for Intracellular Oxygen Imaging, M. Yasukagawa, T. Yoshihara and S. Tobita, The 27th IUPAC Symposium on Photochemistry, Dublin, July 8-13 (2018).
- 3) High-Resolution imaging of Oxygen Status of Mouse Kidney by Phosphorescence Lifetime Imaging Microscopy, K. Muzukami, N. Matsumura, S. Yuasa, T. Yoshihara and S. Tobita, The 27th IUPAC Symposium on Photochemistry, Dublin, July 8-13 (2018).
- 4) Green-Emitting Iridium(III) Complexes with Phenylpyridine Ligands for Oxygen Sensing in Living Cells, T. Yoshihara, S. Sato, N. Matsumura, S. Shiozaki and S. Tobita, The 27th IUPAC Symposium on Photochemistry, Dublin, July 8-13 (2018).
- 5) Emission Lifetime Images of Living Tissues Using a Phosphorescence Iridium(III) Complex and Confocal Lifetime Imaging Microscopy, T. Yoshihara, H. Akiyama, S. Rokudai, M. Nishiyama and S. Tobita, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Dec 6 (2018).
- 6) S. Shiraishi (Keynote), T. Tagaya, R. Oyama, Y. Hatakeyama, and H. Tsukada, “High Voltage-Durability and Degradation Mechanism of Seamless Activated-Carbon Electrode for Electrochemical Capacitors”, Carbon 2018, Spain, Madrid (2018. 7).
- 7) S. Shiraishi (Invited Oral), Y. Hatakeyama, and H. Tsukada, “Highly Durable Electrochemical Capacitors Using Seamless Activated-Carbon Electrode”, 22nd Topical ISE Meeting, Tokyo (2018. 4).
- 8) Y. Hatakeyama, T. Kamikura, S. Kakegawa, S. Shiraishi, and H. Tsukada (AION), “Elucidating the Effect of Pore Structure of Seamless Carbon Electrodes for Li-O₂ Batteries” Carbon 2018, Spain, Madrid (2018. 7).

国内学会発表

- 1) 水溶性イリジウム錯体(III)を用いた腎臓の血中酸素イメージング, 吉原利忠, 水上輝市, 平川陽亮, 南学正臣, 飛田成史, 日本化学会第 99 回春季年会 (2019), 神戸, 2019 年 3 月 16 日
- 2) 細胞内酸素レベル計測を目指した緑色蛍光・赤色りん光レシオ酸素プローブの開発, 安ヶ川真美, 吉原利忠, 山田圭一, 飛田成史, 日本化学会第 99 回春季年会 (2019), 神戸, 2019 年 3 月 18 日
- 3) りん光寿命イメージング法による *in vivo* 酸素分圧計測, 吉原利忠, 飛田成史, 第 41 回日本分子生物学会年会, 横浜, 2018 年 11 月 29 日
- 4) りん光寿命計測に基づく細胞スフェロイドと肝臓の高分解能酸素イメージング, 水上輝市, 片野彩花, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, 第 16 回がんとハイポキシア研究会, 千葉, 2018 年 11 月 9 日
- 5) 共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡 (PLIM) を用いた腫瘍組織の *in vivo* 酸素イメージング, 田村拓人, 吉原利忠, 水上輝市, 塩崎秀一, 六代範, 西山正彦, 飛田成史, 第 16 回がんとハイポキシア研究会, 千葉, 2018 年 11 月 9 日
- 6) Development of Ratiometric Oxygen Probes with Cell Penetrating Peptide and Measurement of Intracellular Oxygen Levels, Mami Yasukagawa, Toshitada Yoshihara and Seiji Tobita, 2018 年光化学討論会, 西宮, 2018 年 9 月 5 日
- 7) 積分球を用いた近赤外絶対発光量子収率測定, 2018 年光化学討論会, 星亮輔, 鈴木健吾, 吉原利忠, 水上輝市, 飛田成史, 2018 年光化学討論会, 西宮, 2018 年 9 月 6 日
- 8) マルチカラー酸素イメージングを目指したカチオン性イリジウム錯体の開発, 中野晃貴, 吉原利忠, 水上輝市, 飛田成史, 2018 年光化学討論会, 西宮, 2018 年 9 月 6 日
- 9) 環状シロキサン中における UVB/UVA 広帯域サンスクリーンの光化学特性, 吉原利忠, 梁島歩美, 飛田成史, 第 40 回日本光医学・光生物学会, 仙台, 2018 年 7 月 20 日
- 10) 共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた組織内酸素分圧計測, 吉原利忠, 塩崎秀一, 平川陽亮, 南学正臣, 飛田成史, 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会, 東京, 2018 年 5 月 31 日
- 11) PLIM 法による細胞スフェロイドの酸素化状態のリアルタイムイメージング, 水上輝市, 吉原利忠, 飛田成史, 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会, 東京, 2018 年 5 月 31 日
- 12) 共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた肝臓内酸素化状態の高分解能イメージング, 片野彩花, 水上輝市, 塩崎秀一, 松村菜生, 吉原利忠, 飛田成史, 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会, 東京, 2018 年 5 月 31 日
- 13) ポリエチレングリコールを配位子に有する水溶性 Ir 錯体を用いた脾臓の血中酸素濃度測定, 松村菜生, 塩崎秀一, 水上輝市, 齋藤正貴, 片野彩花, 吉原利忠, 飛田成史, 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会, 東京, 2018 年 5 月 31 日

- 14) 共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた腫瘍の酸素化状態の高分解能イメージング, 田村拓人, 吉原利忠, 水上輝市, 塩崎秀一, 片野彩花, 松村菜生, 六代 範, 西山正彦, 飛田成史, 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会, 東京, 2018 年 5 月 31 日
- 15) 島袋 出・畠山義清・白石壮志, “酸化黒鉛リチウムキャパシタの充放電反応に関する電気化学的水晶振動子マイクロバランス法を用いた解析”, 2019 年度電気化学第 86 回大会 (2019. 3. 27-29, 京都大学)
- 16) 白石壮志・神山雄磨・畠山義清, “含窒素有機物の熱分解を用いた電気二重層キャパシタ用活性炭電極への窒素ドーピング”, 2019 年度電気化学第 86 回大会 (2019. 3. 27-29, 京都大学)
- 17) 多賀谷ともみ・白石壮志・神倉貴洋・畠山義清・塚田豪彦, “マクロ孔性フェノール樹脂を用いたシームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用”, 高分子学会関東支部北関東地区第 1 回講演会 (2019. 3. 11, 群馬大学)
- 18) 多賀谷ともみ・白石壮志・畠山義清・塚田豪彦, “N ドーピングによるシームレス活性炭電極の耐電圧改善機構”, 2019 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会 (2018. 12. 8, 群馬高専)
- 19) 大山遼平・白石壮志・畠山義清, “電気二重層キャパシタにおけるガス発生による内圧上昇の抑制方法の探索”, 2019 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会 (2018. 12. 8, 群馬高専)
- 20) 畠山義清・神倉貴洋・掛川将・白石壮志・塚田豪彦, “リチウム空気電池におけるシームレス活性炭の利用と触媒効果の比較”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 21) 白石壮志・島袋出・畠山義清, “単層カーボンナノチューブキャパシタの高電圧充電耐性”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 22) 斎藤崇広・白石壮志・石川真二, “酸化物賦活 GDC のキャパシタ電極材としての特性”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 23) 島袋出・畠山義清・白石壮志, “酸化黒鉛リチウムキャパシタの基礎特性”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 24) 神山雄磨・畠山義清・白石壮志簡易窒素ドーピング法を用いた電気二重層キャパシタ用活性炭電極の高電圧充電耐性の改善効果”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 25) 渡辺裕・白石壮志, “3-トリアルキルシリルチオフェン添加剤を用いた電気二重層キャパシタの耐久性”, 第 45 回炭素材料学会年会 (2018. 12. 5-7, 名古屋工業大学)
- 26) 白石壮志・畠山義清・塚田豪彦, “シームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用”, 日本セラミックス協会 第 34 回関東支部研究発表会 (2018. 9. 26-27, 桐生市市民文化会館)
- 27) 人見有恒・白石壮志・畠山義清・塚田豪彦, “シームレス活性炭を用いたキャパシタの脱塩特性”, 日本セラミックス協会 第 34 回関東支部研究発表会 (2018. 9. 26-27, 桐生市市民文化会館)

- 28) 島袋 出・大山遼平・畠山義清・白石壮志, “単層カーボンナノチューブ電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性”, 2018 年電気化学会秋季大会 (2018. 9. 25-26, 金沢大学)
- 29) 白石壮志・武田侃大・多賀谷ともみ・筑木雄也・畠山義清, “電解液不純物の電気二重層キャパシタ特性に及ぼす影響”, 2018 年電気化学会秋季大会 (2018. 9. 25-26, 金沢大学)
- 30) 畠山義清・神倉貴洋・掛川 将・白石壮志・塚田豪彦, “シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池における触媒の効果”, 2018 年電気化学会秋季大会 (2018. 9. 25-26, 金沢大学)
- 31) 筑木雄也・畠山義清・白石壮志・塚田豪彦 “シームレスカーボン電極を用いたハイブリッドキャパシタの特性評価”, 第 56 回炭素材料夏季セミナー (2018. 9. 10-11, 愛知県蒲郡市)
- 32) 多賀谷ともみ・畠山義清・白石壮志・塚田豪彦・Maria Jose Mostazo-Lopez・Emilia Morallon・Diego Cazorla-Amoros, “窒素ドーピングシームレス活性炭電極の高電圧充電耐性”, 第 56 回炭素材料夏季セミナー (2018. 9. 10-11, 愛知県蒲郡市) 優秀ポスター賞
- 33) 掛川将・畠山義清・白石壮志, “カーボンエアロゲルを正極とするリチウム空気電池の特性評価”, 第 56 回炭素材料夏季セミナー (2018. 9. 10-11, 愛知県蒲郡市)
- 34) 富澤貴広・畠山義清・白石壮志 “金属・窒素ドーピングカーボン触媒の調製とオレフィンの水素化への応用”, 第 56 回炭素材料夏季セミナー (2018. 9. 10-11, 愛知県蒲郡市)
- 35) 畠山義清・白石壮志, “低蒸気圧液体中への金属ナノ粒子調製と炭素材料との複合化による電気化学デバイスへの応用” JIEP 最先端実装技術シンポジウム, エレクトロニクス実装学会, 平成 30 年 6 月 7 日.
- 36) 畠山義清・神倉貴洋・掛川将・白石壮志・塚田豪彦, “シームレス活性炭を正極とするリチウム空気電池の放電特性評価”, 第 20 回 化学電池材料研究会ミーティング (2018. 6. 13-14, 日本化学会館)
- 37) 島袋出・川島毅・片桐規晟・畠山義清・白石壮志, “酸化黒鉛リチウムキャパシタの開発”, 第 20 回 化学電池材料研究会ミーティング (2018. 6. 13-14, 日本化学会館)

特許

- 1) 特許出願 1 件
- 2) 特願 2018-219224, 電気二重層キャパシタ用炭素材料の製造方法.
- 3) US Patent 10,083,800, Activated carbon for use in electrode of power-storage device, and method for producing same: AION Co., Ltd., and Gunma University, Inventors: Hidehiko Tsukada, Kimiyasu Onda, Hiroshi Miyaji, Soshi Shiraishi, and Yukiko Endo.
- 4) US Patent 10,049,824, Activated carbon for electrode of power storage device and method for manufacturing activated carbon for electrode of power storage device, Applicant: AION Co.,

Ltd., and Gunma University, Inventors: Hidehiko Tsukada, Kimiyasu Onda, Hiroshi Miyaji, Soshi Shiraishi, and Yukiko Endo.

受賞、総説、紀要、その他

- 1) 2018 年光化学討論会優秀学生発表賞, 安カ川真美, Development of Ratiometric Oxygen Probes with Cell Penetrating Peptide and Measurement of Intracellular Oxygen Levels
- 2) 第 13 回日本分子イメージング学会学術集会優秀発表賞, 田村拓人, 共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡を用いた腫瘍の酸素化状態の高分解能イメージング
- 3) 畠山義清, 第 29 回山下太郎学術研究奨励賞
受賞理由: 低蒸気圧液体中への金属ナノ粒子調製における粒径制御因子の研究とこれを利用した電気化学デバイス、有機ハイドライドへの研究展開計画
- 4) 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, 第 63 巻, 251-258, 2018.
- 5) 白石壮志, “キャパシタ用高耐久炭素ナノ細孔体電極の開発と実用化”, 第 29 回平塚シンポジウム-元素の多様性と物質科学, 神奈川大学, 平成 31 年 3 月 9 日 (2019).
- 6) 畠山義清, “リチウム空気電池の特性に正極炭素材料の構造が与える影響”, 機能性材料セミナー CREST2019, 大阪工業大学, 平成 31 年 3 月 5 日.
- 7) 白石壮志, “炭で電気をためる ~キャパシタ用新規カーボン電極の実用化~”, 第 9 回ぐんテク自由参加交流会, 高崎市総合福祉センター, 平成 30 年 12 月 1 日.
- 8) 白石壮志, “キャパシタ用多孔質炭素電極の調製方法ならびに評価における注意点”, 第 2 回電気化学キャパシタ講習会, 電気化学会キャパシタ技術委員会, 平成 30 年 11 月 1 日.
- 9) 白石壮志, “キャパシタ用多孔質炭素電極材料の調製と評価方法”, 基礎講習会「炭素材料の調製, 特性, 分析法 —入門から応用まで—», 炭素材料学会, 平成 30 年 10 月 19 日.
- 10) 畠山義清, “金属ナノ粒子の調製と炭素材料との複合化による電気化学的利用”, 2018 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会, 電気化学会東海支部・北陸支部合同シンポジウム, 平成 30 年 8 月 28 日.

2. 平成 30 年度研究成果報告書

所属・職名	理工学府電子情報部門・准教授
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 時代に向けた高性能炭素/相変化材料多層膜情報記録媒体の開発とその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情報を記録する相変化メモリが次世代不揮発性情報記録素子として大いに期待されている。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、世界中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（動作電流）が大きいという深刻な問題がある。今までに相変化メモリの消費電力（動作電流）を低減させるための素子構造改善が多く研究されている。しかし、加工プロセスは複雑化となってしまう。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（動作電流）を大幅に低減させる情報記録媒体の開発を目的とする。

3. 研究の実施状況

本研究では、従来素子と違って、熱伝導率や導電率制御可能な炭素/相変化材料多層膜を持つ新規素子を提案する。有限要素法により情報記録素子の温度分布を解析し、素子動作特性を検討した。

素子のモデルは図 1 に示す。多層膜は 2 nm のカーボン層と 10 nm の相変化材料 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GST) 層を交互に積層したものである。従来素子に 60, 80, 更に 100 μA の電流を印加しても相変化材料の融点に達していないため、素子は動作できないが、約 140 μA の電流を印加したら相変化材料の融点に達し、素子が動作できるようになる。これに対して、多層膜素子にわずか約 5 μA の電流を印加しても相変化材料の融点の近くに昇温できる。多層膜素子に約 7 μA の電流を印加すると、相変化材料の融点に達することができるようになり、動作が可能となる。新規素子の温度プロファイルを図 2 に示す。多層膜素子の場合、動作電流が 7 μA で約従来素子の 1/20 となる。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- High-performance phase-change memory devices, Y. Yin, 3rd International Conference on Engineering and Its Education (3rd ICAEE 2018), Chongqing, China, Oct. (2018). <Invited>
- Chalcogenide-based Artificial Intelligence Synaptic Device, Y. Yin, R. Satoh and K. Sawao, 2018 IEEE 14th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT-2018), Qingdao, China, Oct. (2018). <Invited>
- Nanostructure-incorporated Phase-change Memory, Y. Yin, D. Nishijo and H. Sone, GUMI & AMDE2018, Kiryu, Japan, Dec. (2018).
- C-doped and C-N-codoped Sb_2Te_3 Chalcogenides for Reducing Power Consumption of Phase-change Memory, Y. Yin, GUMI & AMDE2018, Kiryu, Japan, Dec. (2018).

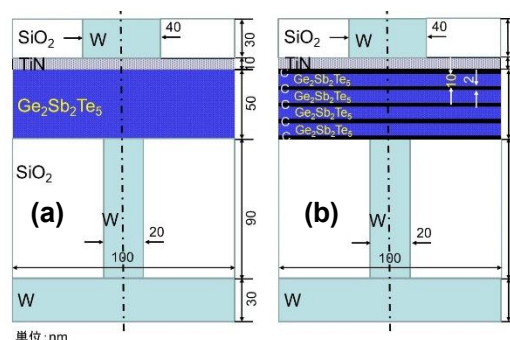


図 1 (a) 従来素子 (b) 本提案素子

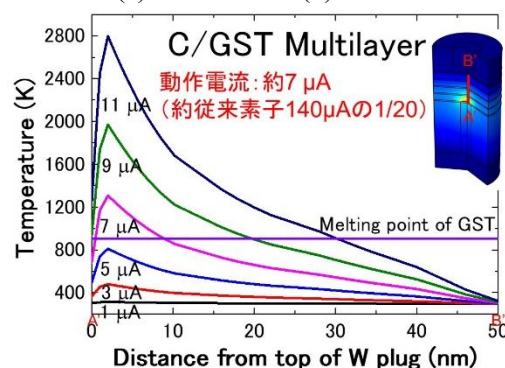


図 2 本提案素子における温度プロファイル

所属・職名	環境創生部門・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，応用力学

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）

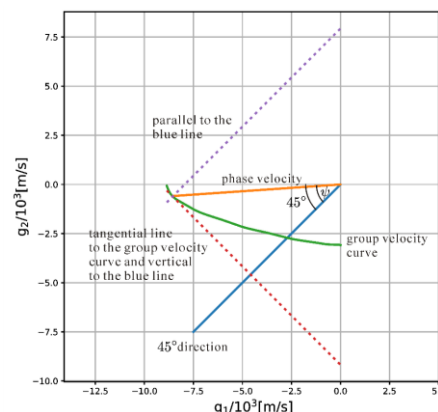
炭素繊維強化プラスチックに対する非接触動的弾性定数推定法の開発

2. 研究目的

近年，様々な分野で炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の利用が検討されている．CFRP は炭素繊維から成るため，繊維の配向方向に応じて力学的特性が変化する．一般的に，CFRP は成形段階で任意に炭素繊維を積層するため，結果として積層パターンによって様々な弾性定数を持つ CFRP が存在することとなる．そのため，そのような様々な CFRP の力学特性を明らかにするためには，CFRP に対する弾性定数推定法を開発する必要がある．そこで，本研究では，CFRP の弾性定数を推定するための新たな方法を開発する．特に，H29 年度の改良点として，45 度方向の群速度を精度良く算出する方法を検討すること，探触子を適切に配置し，横波成分を精度良く測定すること，擬似等方積層 CFRP 等の弾性定数の推定も行うことに焦点を当て，研究を行った．また，H29 年度使用した動弾性有限積分法は，材料形状が複雑な場合に解析精度が落ちるため，本年度は有限要素法の利用も検討した．

3. 研究の実施状況

従来方法では，AE センサーを用いて超音波を受信していたが，縦波・横波を明確に分離できるよう，縦波，横波の計測には，それぞれ対応する縦波・横波探触子を用いるように変更した．これにより画像解析により波動を明瞭に分離でき，群速度の計算精度を向上させることができた．また，昨年度までは，45 度方向に伝搬する超音波の位相速度を計測する方法に問題があった．そこで，本研究では，異方性弾性波動論を駆使し，45 度方向の群速度を数学的に導く方策を取った．具体的には，45 度方向の垂線が接線となる縦波の波面上の位置を図のように画像解析をすることで求める．ただし群速度の波面（図中の緑線）は画素として認識されているため，波面の方程式を求め，微分することで接線（図中の赤点線）を求めた．結果的に，原点とこの時の接点までの距離が 45 度方向の位相速度として求まることとなる．結果として，これまでに比べて，必要な弾性定数を高精度に求めることに成功した．例として，一方向 CFRP 薄板や，擬似等方積層 CFRP，参考としてガラス繊維強化プラスチックを対象に，提案手法を用いて弾性定数を求めた．また，求めた弾性定数を用いて，有限要素法や動弾性有限積分法の入力に使い，試験体中の超音波伝搬シミュレーションを行った．シミュレーション結果を，実際のレーザー超音波可視化試験結果により得られた超音波伝搬波形と比較・検討することで，提案手法の妥当性を確認した．今後は，分散性の性質を利用して，フーリエ変換等を用いて位相速度を求める方法についても検討する．



図：45 度方向の群速度と位相速度の関係

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

- ・ 斎藤隆泰：音響異方性材料中の超音波伝搬シミュレーション，非破壊検査, vol.66(2), pp.78-83, (2019)
- ・ T. Saitoh, A. Mori, K. Ooashi and K. Nakahata: Development of new dynamic elastic constant estimation method for FRP and its validation using FDTD method, *Insight*, vol.61(3), (2019) (in Press)

所属・職名	群馬大学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)・材料化学

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)
三次元グラフェンナノリボンを用いた新原理イオンセンサの創成

2. 研究目的

イオンに感応する FET (イオンゲート電界トランジスタ:IFET) は医療現場や環境モニタリングの分野で求められる高性能イオンセンサとしての可能性を有する。しかし、シリコンやヒ化ガリウムなどの半導体物質は溶液中では酸化されやすいため、新規チャネル材料の創出が課題となっている。カーボン材料は電位窓が広く酸化されにくい。このためグラフェンナノリボン(GNR)をゲート物質とする IFET の開発が研究されている。しかし、GNR は電子リソグラフィーを利用して合成される極めて高価な材料であり、工業利用は難しい。本研究では、このようなグラフェンナノリボン(GNR)の欠点を克服する高度機能材料として、“3 次元ネットワーク構造を持つグラフェンナノリボン”(3D-GNR)を提唱する。3D-GNR はゼオライトを鋳型として合成されるカーボンであり、GNR が連続的に繋がった構造を有し、高い比表面積をもつ。さらに、3D-GNR には、典型元素のドーピングが可能であり、ドーピングによってその電子構造を変化させ、IFET 特性を任意に制御できると期待される。この研究により得られた知見は、グラフェンを基軸材料とする高選択性 FET 型イオンセンサや高速応答イオン液体ゲートトランジスタへと展開する際の材料設計指針を与えるものとなる。

3. 研究の実施状況

本年度では、異種元素ドーブ 3D-GNR を調製し、その ISFET への応用を試み、3D-GNR への異種元素ドーブがその電子特性に与える影響について精査した。酸素、窒素の典型元素をドーブした 3D-GNR の調製方法を開拓した。調製した試料について ISFET 特性を評価した結果、未ドーブの 3D-GNR の ISFET 特性は両極性であるのに対して、酸素ドーブ 3D-GNR は p 型半導体特性を、窒素ドーブ 3D-GNR は n 型半導体特性を示すことが分かった。典型元素ドーブによって、3D-GNR の ISFET 特性を変化可能であることが示された。

本研究では、典型元素ドーブだけでなく遷移金属元素のドーブも試みた。Cu や Fe をドーブした試料の調製に成功した。Cu と N の共ドーブ 3D-GNR は、カーボン系 ISFET としては極めて高い応答感度を示した。詳細な分析評価の結果、Cu と N の共ドーブ試料には Cu-窒素錯体が形成されており、その Cu-N 間の電子的相互作用が電気化学的に変化することが分かった。この Cu-窒素錯体の存在によって、Cu と N の共ドーブ 3D-GNR は特異的な ISFET 特性を示したことが推察された。以上の研究結果について、論文投稿を行い、現在、査読の段階である。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

【学会発表】

堀内明洋, 石井孝文, 尾崎純一, 第 45 回炭素材料学会年会, 名古屋(2018/12/5)

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)

レドックスフロー電池に用いるカーボン材料の構造解析

2. 研究目的

レドックスフロー電池(RFB)は，自然エネルギーを貯蔵可能な二次電池であり，多孔質カーボン材料を電極として用いる．材料の構造と反応活性・流動特性の関係について学術的な理解を深めることを目的として，以下の検討を行った．

RFB における電極反応の活性点は，カーボン上の表面酸素官能基だと考えられてきた(総説として K.J. Kim et al., *J. Mater. Chem. A.*, 3 (2015) 16913 など)．しかし，既往研究では酸化条件と官能基付与量の関係を定量的に評価していない課題があった．本研究では新たに昇温脱離法による官能基の定量的評価を行った．また，充放電システム効率を向上するために，電極内の電解液流動性を高めてポンプ動力を低減する必要がある．本研究では，多孔電極の細孔構造を X 線 CT により可視化した．

3. 研究の実施状況

TPD 測定

図に 500 °C において 2 h–6 h の空気酸化(熱処理)を行った際の CO-TPD の結果を示す．昇温脱離測定により 500 °C, 3 h で酸化した電極材料にはフェノール水酸基などの表面酸素官能基(活性点)の高密度付与を確認した．空気酸化時間を長くすると，表面カルボニルの量が増加した．フェノール水酸基は表面カルボニルへ逐次的に酸化されたと考えられる．

X 線 CT

カーボン多孔質電極の細孔構造・ファイバー配向性に関する知見を得るため，X 線 CT 測定を行った．貫通細孔径が大きく，ファイバー配向性が高い電極材料ほど圧力損失(流体抵抗)が低下しする点を確認した．なお，静電紡糸法により，カーボン多孔質電極に成りうるファイバー積層シートを作製した．今後はファイバー積層構造と物質輸送特性・流動特性に関する理解を深める予定である．

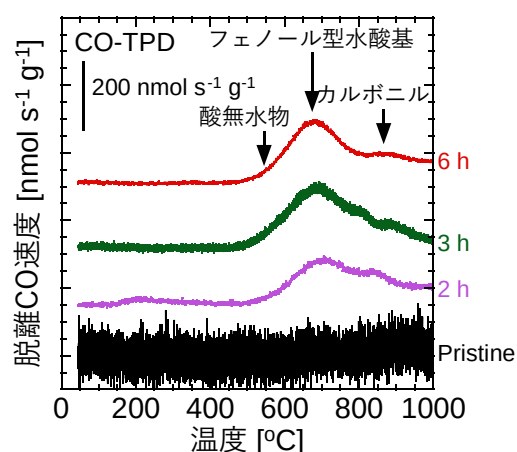


図 酸化した材料の CO-TPD スペクトル

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

招待講演

1. Hirokazu Ishitobi, Jin Saito, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa, “Kinetic Phenomena in Vanadium Redox Flow Battery”, 69th annual meeting of the international society of electrochemistry, Bologna Congressi (Bologna, Emilia-Romagna, Italy) (September 7, 2018)
2. 石飛宏和, 「材料・電極構造に着目したバナジウムレドックスフロー電池の大電流化」, スマートエンジニアリング TOKYO2018, 東京ビッグサイト (東京都江東区) (2018 年 7 月 19 日)

招待講演は他 2 件．

これ以外に国際会議発表 1 件，国内学会発表 6 件，著書(分担執筆) 1 件の発表を行った．本研究に関連する成果について論文投稿中である．

所属・職名	環境創生部門・助教
ふりがな	かなり 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

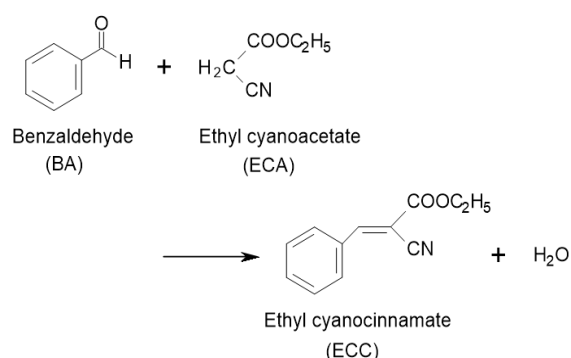
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む (炭素) ケイ素、フッ素、その他の元素)
カーボン材料への BN ドープが塩基触媒活性に及ぼす影響

2. 研究目的

窒素ドープしたカーボン材料が塩基触媒活性を示すことが報告されており、新規固体塩基触媒としての利用が期待されている（例えば、N. Kannari et al., *Adv. Synth. Catal.*, 352, (2010) 1476-1484）。一方、窒素に加え、ホウ素を同時にドープした BN ドープカーボン材料が、燃料電池電極反応に対して触媒活性を示すことが多数報告されている（例えば、J. Ozaki et al., *Carbon* 45 (2007) 1847-1853）。しかしながら、BN ドープカーボン材料を塩基反応の触媒として利用した研究は数例しか報告されておらず、その表面状態と塩基触媒活性の関係は明らかにされていない。本研究では、BN ドープカーボン材料を調製し、その表面状態（表面元素組成、表面化学状態）および塩基触媒活性を評価することで、カーボン材料への BN ドープが塩基触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の実施状況

含窒素ポリマーであるポリアクリロニトリル (PAN) を 1% BCl_3 流通下、600、800、1000℃で炭素化することにより、BN ドープカーボン (BNC600, 800 1000) を調製した。対照試料として、 N_2 流通下で PAN を炭素化することで N ドープカーボン (NC600, 800, 1000) を調製した。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。



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

Fig. 1 に各 BNC、NC 試料の炭素化温度に対する反応生成物 (ECC) 収率のプロットを示す。比較のため、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) とカーボンブラックの結果も併せて示した。BNC 試料はいずれの炭素化温度においても、80 %以上の高い ECC 収率を示す。この BNC 試料の ECC 収率は、NC、h-BN およびカーボンブラックの ECC 収率と比較して著しく高い。また、X 線光電子分光測定の結果より、BNC 試料には B と N がそれぞれ 20-25 at%導入されており、化学結合状態として B-N および B-C-N が存在していることが明らかになった。以上の結果より、カーボン材料への BN ドープは塩基触媒活性を著しく向上させ、この高い塩基触媒活性は、B、N、C の 3 元素が共存することにより発現すると考えられる。

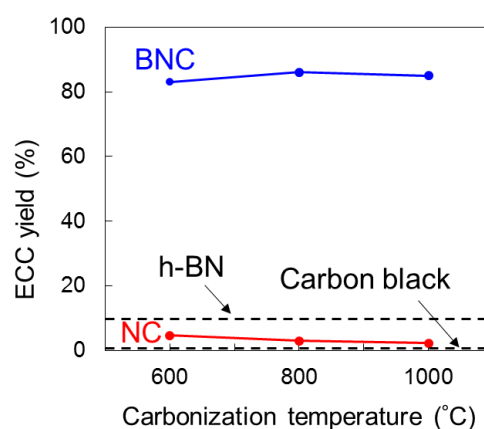


Fig. 1 BNC、NC 試料の炭素化温度に対する反応生成物 (ECC) 収率のプロット

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・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)

M0 含有カーボンナノファイバー触媒へのイオンビーム照射の影響

2. 研究目的

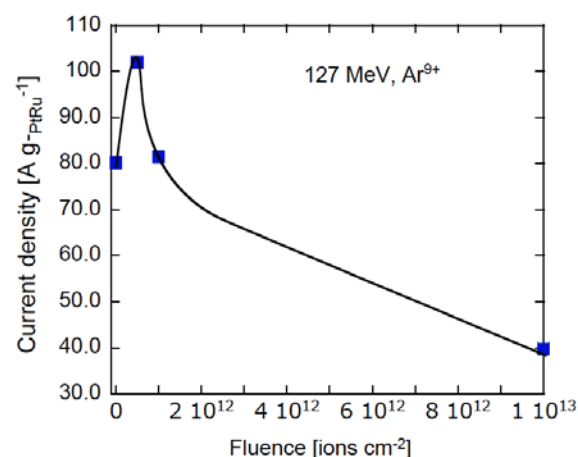
我々はこれまで、 CeO_2 などの遷移金属酸化物微粒子 (M0) を埋め込んだカーボンナノファイバーを担体とする PtRu 触媒 (PtRu/CECNF) が高いメタノール酸化反応活性を示すことが報告している。そこでは CeO_2 表面の酸素原子空孔を介した酸素種供給が、反応中間体として Pt 表面に吸着している CO の酸化を促進していると考えられる。 CeO_2 表面での酸素原子空孔を増やすことによって、触媒活性をさらに向上できる可能性がある。

本研究では、 CeO_2 や TiO_2 を埋め込んだカーボンナノファイバー (CECNF や TECNF) にイオンビーム照射を種々の条件で施し、 CeO_2 や TiO_2 およびカーボンの結晶構造におよぼす影響を調査すると共に、それらを担体とした PtRu/CECNF, PtRu/TECNF のメタノール酸化反応 (MOR) 活性を評価して、イオンビーム照射がメタノール酸化反応活性におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の実施状況

著者らの既往の方法で CECNF シートおよび TECNF シートを調整した。2.5 cm×5.0 cm に切り出した各シートに対し、異なるイオン種および照射条件でイオンビームを照射した。シートを解砕し、長さ数ミクロンの CNF 粉体とした後、既往の方法で PtRu を担持し、PtRu/CECNF および PtRu/TECNF を調整した。

図 1 に PtRu/CECNF に Ar^{9+} を照射したときの、照射量 (ions cm^{-2}) と MOR 活性の関係を示す。比較的低い照射量で MOR 活性が増加し、イオン照射により触媒活性を増大できることが分かった。一方、大きすぎる照射量は触媒活性を低下させる事も分かった。XRD 解析から、照射によって CeO_2 結晶子が減少し、また、 CeO_2 の面格子間隔が変化することが明らかとなった。更に、EDX による組成分析では照射によって PtRu/CECNF の C および O の元素割合の減少が示された。これらは高エネルギーのイオンビーム照射によって、 CeO_2 の酸素原子空孔の生成および炭素結晶構造の部分的な破壊を示唆した。



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

特許出願 3 件

学会発表

- 1) 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 PtRu-セリア-C 複合触媒の特性", E10, 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)
- 2) 柿沼政貴、阿部壮真、石飛宏和、越川博、山本春也、八巻徹也、中川紳好, 「セリア系担体へのイオンビーム照射による高活性電極触媒の開発」, 化学工学会第 50 回秋季大会, PB110, 2018 年 9 月 18 日、(鹿児島大学、鹿児島)

図 1 PtRu/CECNF の MOR 活性 (電流密度) と Ar イオンの照射量の関係

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)

Covalent immobilization of Au and Ag nanoparticles on graphene

2. 研究目的

Recently, we have reported the functionalization of epitaxial graphene (EG) on SiC with $-SH$ (thiol) group through in-situ diazotization reaction. Since the $-SH$ group can bind with different metal nanoparticles (MNPs) such as Au and Ag through covalent bonding, the $-SH$ functionalized graphene is expected to be utilized as the platform for capturing different metal particles. Indeed metal nanoparticles such as gold nanoparticles AuNPs possess distinct physical, chemical and optoelectric properties that make it an excellent material for fabrication of novel chemical and biological sensors. In addition, MNPs can offer a suitable platform for multi-functionalization with variety of organic or biological ligands for the selective binding of target molecules.

3. 研究の実施状況

We investigated the covalent immobilization of AuNPs and AgNPs on graphene under different experimental conditions. The AuNPs immobilized surface has been investigated for further reaction with two typical molecules. The pristine and modified graphene have been characterized by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM) and Raman

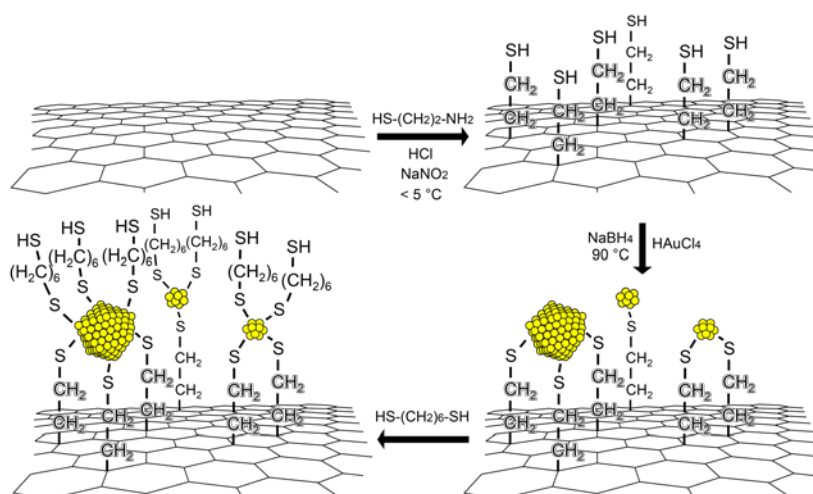


Figure 1. Schematic of reaction routes for covalent immobilization of AuNPs on graphene followed by further reaction with di-thiol molecules.

spectroscopy. We observed that AuNPs can be covalently immobilized on graphene by immersing the $-SH$ functionalized graphene into $HAuCl_4$ solution while synthesizing AuNPs through $NaBH_4$ reduction at $80\text{ }^{\circ}C$. By dipping the graphene into pre-synthesized AuNPs solution, graphene can be decorated by AuNPs but no chemical bonding between AuNPs and $-SH$ group is formed. The immobilized AuNPs can undergo further reaction with thiol molecules, which indicates its potential for utilization in sensor devices. Similarly the AgNPs can also be immobilized on thiol functionalized graphene at higher temperature. Depending on the temperature of deposition, AgNPs shows different structure on the surface.

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) 国際学会発表 1 件

所属・職名	群馬大学理工学府附属元素科学国際教育研究センター・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

固体高分子形燃料電池は移動体、定置用などの電源として期待されている電源デバイスである。この燃料電池の実用化にあたっては、カソード触媒に用いられている白金触媒の低減が大きな課題である。我々の研究グループでは、カーボン材料を用いた非白金カソード触媒の調製を行ってきた。そして、日清紡ホールディングス(株)との共同研究成果をもとに開発した触媒を用い、2017 年 9 月にカナダ燃料電池メーカーである Ballard Power Systems Inc.より世界初の非白金カソード触媒を搭載したポータブル燃料電池の商品化に成功した。今後、この触媒を上記の分野で用いるためには、その活性並びに耐久性の向上が必要であり、活性点の特定並びにその劣化メカニズムを解明することが必須である。

これまでの検討より、活性なカーボン触媒には湾曲したグラファイト網面が含まれており、これが活性発現の重要な因子であるとの仮説を持っている。これを検証するためには、カーボンに触媒活性を与えたと考えられている遷移金属元素、窒素、ホウ素、リン、硫黄などの非金属元素を含まない、純粋にカーボンからなる湾曲網面を作り出し、その構造と触媒活性、さらには劣化挙動との関係を明らかにしていくことが必要である。昨年度は、フラーレン抽出残渣を酸化的熱処理することで湾曲網面が形成することを報告した。本年度は、酸化的熱処理時間を変化させた試料を調製し、その触媒活性の変化を追跡するとともに、詳細なキャラクタリゼーションを行うことで、湾曲網面が触媒活性発現において重要な役割を果たすことを示すことを目的とした。

3. 研究の実施状況

フラーレン抽出残渣を、酸素／窒素気流下 600℃で加熱することで湾曲網面が得られる。その生成割合は X 線回折図形得た f_W により評価される。原料の f_W が 0 ではないことから、湾曲網面はもともと原料中に含まれており、酸化によりアモルファスカーボンが除去されることで湾曲網面構造が形成されることを明らかにした。酸化処理は、湾曲網面の形成を促すだけでなく、長時間することで形成された湾曲網面に酸素官能基を導入する。湾曲網面の形成に伴い酸素吸着量は増加し、同時に酸素吸着熱は低下し、湾曲網面形成がより活性化された酸素分子を作り出す効果を持つことが示された。

燃料電池のカソード反応である酸素還元反応に対する触媒活性を検討した。比表面積あたりの電流密度で表される比活性は、熱処理時間 1 h で最大値を示した。比活性は熱処理時間 1 h までは上述の f_W と良好な相関を示しており、酸素還元反応に対する触媒活性は湾曲網面によりもたらされることが示された。一方、長時間酸化処理によるこの相関関係からの逸脱は、表面官能基の形成に基づくものと推定された。

以上のように湾曲網面が酸素還元反応に対する触媒活性を支配する因子であることが明らかになった。今後は、このカーボンの高活性化を図り、湾曲網面の高活性化並びに高耐久性化の方策を探ることにする。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

別紙の通り。

所属・職名	理工学府・助教
ふりがな	すずき こうすけ
氏名	鈴木 宏輔
学位・現在の専門	博士（工学）・X 線計測、分析化学

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)
 フォトンカウンティング CT を用いた Li イオン 2 次電池の軽元素イメージング

2. 研究目的
 本研究の最終目標は、フォトンカウンティング CT により車載用大型リチウムイオン二次電池中のリチウムおよびフッ素等の軽減素の局所分布をオペランドで計測する手法の開発である。今年度は、まず透過 X 線強度から得られる X 線減弱係数を用いて特定元素を定量する手法の確立を目的とし、LiCl 水溶液により以下を行なった。

(1) LiCl 水溶液中の LiCl 濃度の定量性をシミュレーションにより検討
 (2) 濃度の異なる LiCl 水溶液において透過 X 線強度を測定し、得られた線減弱係数から LiCl 濃度を定量

3. 研究の実施状況

(1) National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベースから求めた $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LiCl 濃度 17 wt%, 24 wt%, 30 wt%) の線減弱係数を用いて、多重回帰分析により LiCl 濃度の定量分析の可能性を検討した。その結果を図 1 に示す。図 1 から仮定した LiCl 濃度と多重回帰分析による LiCl 濃度との間に線形関係が成り立ち、線減弱係数から特定元素の定量が可能であることが示された。

(2) 透過 X 線強度の測定は、医理工共用研究棟 1F の X 線装置を用いて行った。マイクロフォーカス X 線源 (W ターゲット、管電圧 150 kV, 管電流 25 μA) からの連続 X 線を試料に照射し、透過 X 線強度を CdTe 検出器で計測した。試料は、LiCl 濃度の異なる LiCl 水溶液(0 wt%, 17.27 wt%, 23.85 wt%, 29.45 wt%)である。作製した水溶液を 10mm の石英セルに入れ、測定を行った。測定したエネルギースペクトルに対し補正を行った後、得られた質量減弱係数を図 2(a)に示す。次に、実験より得られた質量減弱係数から多重回帰分析により、LiCl 濃度を決定した結果を図 2(b)に示す。その結果、線減弱係数から LiCl 濃度が平均 0.01 wt%の精度で定量できることがわかった。

図 1. NIST のデータベースを用いたシミュレーション結果

図 2. (a)実験から得られた X 線エネルギーに対する質量減弱係数。(b)LiCl の仕込み値と多重回帰分析によって得られた LiCl 濃度。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)
 原著論文 3 報、国際学会発表 9 件、国内学会発表 5 件、特許申請 0 件

所属・職名	大学院理工学府 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、ガン組織に集積した光増感剤を光励起し、生体中の酸素分子を一重項酸素($^1\text{O}_2$)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。この治療法の課題の一つに、ガン組織中の酸素濃度は低いことが挙げられ、酸素濃度の向上により光治療効果が改善できると言われている。液体のパーフルオロカーボン(PFC)の酸素溶解度は水の約 26 倍に達することが知られており、PFC をナノ粒子化した PFC ナノドロップは酸素と光増感剤の両方を搭載できるキャリアとして注目を集めている。

本年度は、PFC ナノドロップ中における $^1\text{O}_2$ の発生メカニズムを明らかにし、PFC ナノドロップを利用する利点を定量的に解明することを目的とした。

3. 研究の実施状況

Fig. 1 に示す構造を持つ PFC ナノドロップに光酸化のターゲット分子であるアントラセン誘導体を導入し、その光酸化の量子収率 Φ_{ox} を決定した。この Φ_{ox} を様々な酸素分圧 p_{O_2} で評価した。比較対象としては PFC を含まないナノ粒子である liposome を用いた。ナノドロップ、liposome 共に酸素分圧が高い領域において

では Φ_{ox} は酸素分圧に依存しないが、腫瘍などと同様な低酸素分圧の状態では Φ_{ox} が低下した。すべての酸素分圧条件において、ナノドロップを用いた時の方が liposome を用いた場合よりも Φ_{ox} が高いことが明らかになった。ナノドロップを用いた時の方が Φ_{ox} が高い原因を明らかにするために、過渡吸収法によって酸素による光増感剤の励起三重項状態の消光効率を調べた結果、ナノドロップと liposome に差がないことがわかり、高い Φ_{ox} の原因は PFC 中に拡散した $^1\text{O}_2$ が長寿命化し、ターゲット分子を酸化する機会が増えるためであることを明らかにした。また、ナノドロップ中に高濃度に重点された酸素が、周囲の低酸素状況を改善することも Φ_{ox} を高める要因となることも明らかにした。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1. H. Horiuchi, M. Isogai, K. Hirakawa, T. Okutsu, Improvement of the ON/OFF Switching Performance of a pH-Activatable Porphyrin Derivative by the Introduction of Phosphorus(V), ChemPhotoChem, 2019, in press. (論文の Cover Feature に採択)
2. H. Horiuchi, A. Hirabara, T. Okutsu, Importance of the Orthogonal Structure Between Porphyrin and Aniline Moieties on the pH-Activatable Porphyrin Derivative for Photodynamic Therapy, J. Photochem. Photobiol. A, 365, 60-66, 2018.

他 2 報、国際学会 2 件、国内学会 14 件

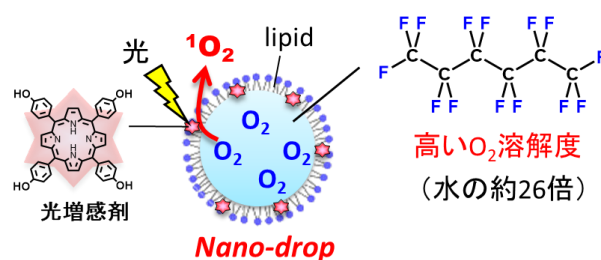


Fig. 1 PFCナノドロップの構造 .

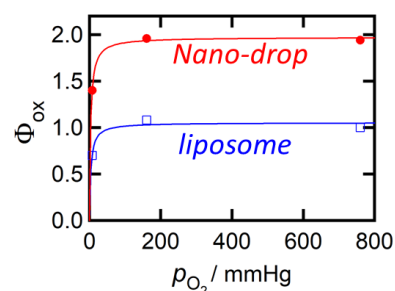


Fig. 2 PFCナノドロップの光増感剤による光酸化効率.

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、固体基板上的部分フッ素化リン脂質(以下、F-脂質)からなる人工細胞膜内に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、F-脂質が形成促進する bR 二次元結晶の直接観察とその形成過程における分子ダイナミクス計測を目的とした。本研究により、生体内と同様の構造を持つ人工細胞膜内にて、周囲脂質との相互作用を反映した分子ダイナミクスと膜タンパク質の結晶形成との関連を明確化できれば、生体膜内において膜タンパク質が一時的に示す動的な会合構造および機能の発見につながる。

3. 研究の実施状況
まず固体基板であるマイカ上に bR を再構成した部分フッ素化リン脂質からなる人工膜を形成し、膜内 bR 結晶の有無を確認するために液中高分解 AFM 観察を行った。その結果、室温 20℃付近において、リン脂質である DMPC および短いフルオロアルキル鎖を持つ部分フッ素化リン脂質中では bR 結晶が観察されなかったのに対して、長いフルオロアルキル鎖を持つ部分フッ素化リン脂質中では直径数マイクロメートルの bR 結晶が形成することがわかった。一方で、これまでの研究から脂質膜が流動相から、かたいゲル相へと転移する脂質相転移温度(T_m)が、bR の結晶化の要因であることが示唆されている。本研究で用いたリン脂質 DMPC、および部分フッ素化リン脂質は T_m が幅広く変調するために、広い温度領域での流動相およびゲル相における分子ダイナミクスを評価する必要があるため、従来の一分子計測手法に替わる測定手法が必要であった。そこで、水溶液中に分散した球状人工脂質膜である脂質ベシクル内に導入した蛍光脂質分子に対して、蛍光異方測定および蛍光寿命測定に基づき Perrin 方程式を用いて、膜内分子の回転拡散ダイナミクスを評価した。その結果、室温 20℃付近においては、フルオロアルキル鎖が短くなる順に回転拡散係数が大きくなり、また微小粘度が小さくなること分かった。これまで脂質分子同士の分子間相互作用が強く、微小粘度が高いゲル相と bR の親和性が低いため、bR 結晶が発現することが示唆されていた。本結果から、膜流動性に加え、bR 結晶化因子として特定長さのフルオロアルキル鎖と bR 間での非親和性(ミスマッチ)の重要性が明らかになった。そこで、シミュレーションに基づく膜タンパク質会合体形成メカニズムの再現および局所的分子間力の推定を行うことを次の目標とした。近年の計算技術発展に伴い、多数の脂質分子および膜タンパク質から構築した脂質膜に対して分子動力学計算を行うことが可能である。これまでに、低計算コストにて会合体形成の描像を得ることができる、粗視化シミュレーションを行っている。今後、脂質膜内の複数の膜タンパク質について粗視化 MD を行うことで、結晶化に寄与する膜物性パラメータ推定が可能になると期待される。

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, H. Asakawa, et al., "Interaction of Protein and Lipid Molecules in the Supported Lipid Bilayer Membrane " 4th International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018), Leuven (Belgium), Aug. 20-24, (2018)
[その他] T. Motegi, "Interactions of Protein and Lipid in the Supported Lipid Bilayer Membrane" 群馬大学理工学府分子科学部門ミニシンポジウム –Bio-membranes– (Organizer: Prof. Kin-ichi Tsunoda), Kiryu, Apr. 18 (2018)

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

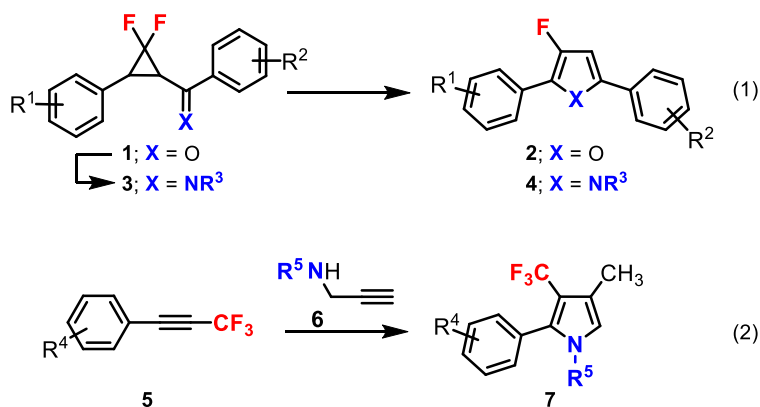
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、**フッ素**、その他の元素)
含フッ素複素環化合物の合成

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。また、フッ素化合物は、優れた耐熱性や耐水性、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。一方で、当研究室では、ハロゲン化芳香族化合物のフルオロアルキル化を報告している。本プロジェクトでは、含フッ素複素芳香環骨格の構築自体を行う、新規合成法の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の実施状況

一つ目に、ジフルオロシクロプロパン **1** を合成中間体とした 3-フルオロフラン化合物 (**2**) 合成、およびこれを応用したイミン中間体 **3** からの 3-フルオロピロール化合物 (**4**) 合成を計画した (式(1))。フルオロフラン **2** の合成に関しては、非対称なフルオロフラン骨格の 2 位と 5 位の芳香族置換基上にメチル基、ブロモ基、クロロ基、メトキシ基などの様々な置換基 R^1 , R^2 を有する分子を自在に設計し、良好な収率で合成することができた。また、本プロジェクトにおける検討により、イミン化合物 **3** を単離することなく、シクロプロパン **1** から 3-フルオロピロール **4** を一挙に合成する方法を見出した。酸素原子を窒素原子に置き換えた骨格の場合、窒素原子上の置換基 R^3 の効果も期待され、多様な 3-フルオロピロール化合物 **4** を合成することができるため、今後収率向上と基質適用拡大を目指して研究を続ける予定である。



二つ目に、ピロール環上にトリフルオロメチル基を有する化合物 **7** の合成を検討した (式(2))。トリフルオロメチルアルキン **5** とプロパルギルアミン **6** を用い、3-トリフルオロメチルピロール **7** の合成に成功した。未だ最適条件を模索中であり、全体的に低収率であるものの、種々の置換基 R^4 , R^5 を導入した基質を **5** や **6** として用いた場合も、問題なく反応が進行した。

以上のようにフッ素化およびトリフルオロメチル化を複素環骨格形成の前に行うことにより、原子効率が高く位置選択的な含フッ素複素環化合物の合成を提唱することができた。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

◆ ”Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans from *gem*-Difluorocyclopropanes”, Gunma University, Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Sugiishi, Tsuyuka, Matsumura, Chihori and Amii, Hideki, オックスフォード, 2018 年 7 月

◆ 「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, 第 76 回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 長岡, 2018 年 12 月

◆ 「二種のアルキンを用いたトリフルオロメチルピロールの合成」(群馬大院理工) ○海老沼明希・杉石露佳・網井秀樹, 第 99 日本化学会春季年会, 神戸, 2019 年 3 月

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)
ケイ素化合物を用いる無触媒トリフルオロメチル化反応の開発

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。例えば、生理活性有機化合物に対しトリフルオロメチル基 (CF₃) を導入すると、1) 脂溶性の向上 (体内への取り込みが容易)、2) 静電的効果 (非常に強い電子求引効果)、3) 立体的効果、4) 代謝阻害 (炭素—フッ素結合の強さに由来) などの特性を賦与することが期待される。今回、カルボニル化合物の求核的トリフルオロメチル化の簡便法の開発を目指した。

3. 研究の実施状況

昨年度に求核的ジフルオロ酢酸エステル部位導入反応で得られた知見を参考に、今年度は Ruppert-Prakash 試薬 (CF₃SiMe₃) を用いるケトン、またはアルデヒドのトリフルオロメチル化反応において、無触媒条件の適用の可能性を調査した。Ruppert-Prakash 試薬を用いる反応では通常、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。様々な反応溶媒を検討した結果、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 (Table 1)。反応溶媒として DMF、NMP などのアミドの使用が鍵となる。本反応は、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 Ruppert-Prakash 試薬をそのまま利用して、温和な条件で反応が進行する点で、学術的にも実用的に有用性が高いと言える。

Table 1

Reaction scheme showing the conversion of a carbonyl compound (1a) to a trimethylsilyl trifluoromethyl ether (3) using trimethylsilyl trifluoromethane (2) in NMP at 50-100 °C.

Chemical structures of products 3a through 3g, all in 99% or 97% yield.

Each yield was calculated by ¹⁹F NMR analysis of the crude product using C₆F₆ as an internal standard.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- 1) K. Komoda, R. Iwamoto, M. Kasumi, and H. Amii, Copper-Promoted Cross-Coupling Reactions for the Synthesis of Aryl(difluoromethyl)phosphonates Using Trimethylsilyl(difluoromethyl)phosphonate, *Molecules*, **23**, 3292, (2018).
- 2) H. Amii, Synthesis and Reactions of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives, The 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (ISFC-22), Oxford, UK, invited, (2018)
- 3) K. Komoda, A. Shimokawa, and H. Amii, Solvent-Promoted Catalyst-Free Nucleophilic Fluoroalkylation of Aldehydes, *ChemistrySelect*, **4**, 2374–2378, (2019).

所属・職名	未来先端研究機構・助教
ふりがな	ユージア リュー
氏名	Yujia Liu
学位・現在の専門	博士・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)

Synthesis of ladder-type and double-decker siloxanes with reactive substituents for application in supported catalysis

2. 研究目的

The aim is to design and synthesize the novel nano-sized silsesquioxane-supported transition metal catalysts via introduction of the potential ligands on functionalizable ladder-type and double-decker siloxanes. Further, the application investigations of these new catalysts will be performed.

3. 研究の実施状況

Four new tetravinyl- and tetraallyl-substituted ladder-type and double-decker siloxanes have been successfully synthesized and characterized by different analysis methods (Figure 1). They can be isolated in good yields and high purities. Their terminal alkenyl groups were shown to have a high reactivity for hydrosilylation reaction using dimethylphenylsilane as a model substrate. So they constitute promising building blocks for hybrid materials. Various ligand grafting trials were carried out to introduce ligands for transition metals.

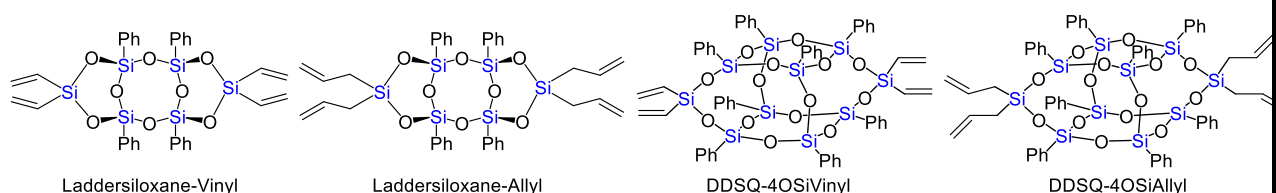


Figure 1: Synthesized new ladder-type and double-decker siloxanes.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis, Characterization and Functionalization of Tetrafunctional Double-Decker Silsesquioxanes, *Inorg. Chem.*, *Submitted* (2019).

2) Kyoka Koizumi, Kazuki Onodera, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, New Synthetic Method of Laddersiloxane, 2018 International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials, Jinan, China, Aug 11-14, (2018).

3) Kazuki Onodera, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Michel Wong Chi Man, Masafumi Unno, Synthesis and Structure of Laddersiloxane with Reactive Substituents, 9th European Silicon Days, Saarbrücken, Germany, Sep 9-12, (2018).

4) Yujia Liu, Kazuki Onodera, Peiyao Zhang, Nobuhiro Takeda, Michel Wong Chi Man, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis of New Laddersiloxanes with Reactive Substituents, 第 22 回 ケイ素化学協会シンポジウム, 鬼怒川, Oct 26-27, (2018).

5) Yujia Liu, Kazuki Onodera, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis of new ladder- and double-decker siloxanes with reactive functional groups for applications in supported catalysis, 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Dec 18-19, (2018).

所属・職名	理工学府分子科学部門・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)

反応性の高い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 $Cp^*(OC)_2M\{O=SiMes_2(L)\}(SiMe_3)$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$, $Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$, $L = 4$ -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)が配位した錯体や Mes 基よりも小さい Me 基の置換した錯体を合成し、その反応性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の実施状況

1. 反応性の高いシラノン錯体の合成

昨年度の研究で、シラノンケイ素にピリジンが配位したシラノン錯体 **1b** の合成に成功した。本研究では、錯体 **1a** のシラノンケイ素上の置換基の 1 つを立体的に小さい Me 基に置換した錯体 **2** の合成を検討した(式 1)。錯体 **2** は、錯体 **1a** の合成と同様の方法、すなわち対応するシリル(シリレン)錯体 **3** の $Si=W$ 結合への酸素原子付加反応によって合成できた。錯体 **2** の IR スペクトルにおいて、カルボニル伸縮振動に帰属される吸収が、1855 および 1764 cm^{-1} に観測された。この波数は、錯体 **1a** の対応する吸収(1857 および 1763 cm^{-1}) とほぼ等しいことが分かった。この結果は、シラノンケイ素上の置換基の 1 つを Mes 基から Me 基に変えても、タングステンの電子密度はほとんど変化しないことを示唆している。

2. シラノン錯体 **1** および **2** と PMe_3 との反応

昨年度、錯体 **1b** と PMe_3 を反応させると、環状カルベン錯体 **4** が生成することを見出した。本研究では、錯体 **2** と PMe_3 との反応を検討したところ、ジシロキシル(ホスフィン)錯体 **5** が生成することを見出した(スキーム 1)。錯体 **5** は、シラノンケイ素から DMAP が脱離した後、シラノンケイ素がタングステンと結合し、 $SiMe_3$ 基がシラノン酸素へ移動して生成したと考えられる。

スキーム 1

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

学会発表：石田太一、村岡貴子、上野圭司、「メシチル(メチル)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、2018 年 12 月 8 日、群馬工業高等専門学校(ポスター発表、ポスター賞受賞)。石田太一、村岡貴子、上野圭司、「メシチル(メチル)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」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年 3 月 16-19 日、甲南大学岡本キャンパス(口頭発表)。

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 <2017年度より継続の研究課題>

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、実際の地球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

平成29年度は、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を試みた。また、一つの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。平成30年度は、加熱時間 (120秒まで) を考慮した非溶融限界について調査した。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。

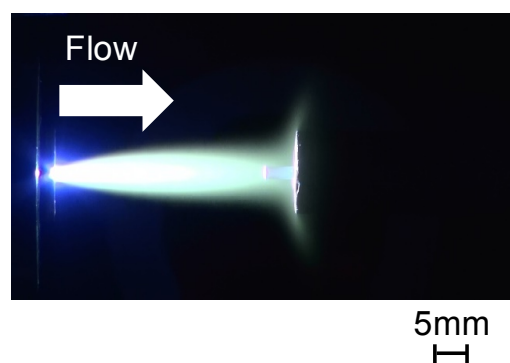


図1 加熱試験の様子 (35mm 位置)

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。30mm位置からノズル出口に向かって5mm間隔で (15mm位置からは1mm間隔で)、加熱実験を行ったが (加熱時間10秒、30秒、120秒)、試験時間によらず11mm位置 (3.78MW/m^2 [概算]) まで試料の損耗は確認されなかった。しかし10mm位置 (4.12MW/m^2 [概算]) では数秒間の加熱ののち損耗した。これより、SiCのおおよその非溶融 (Non-ablative) 限界を確認することができた。

今後、平成29年度までに開発した試料を一定の位置に維持する自動位置制御システムを適用し、加熱率と損耗量の関係を求めるとともに、加熱時間 (および試料周辺の断熱性) を考慮した非溶融限界について、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) 【論文】 M. Hashimoto, M. Funatsu, N. Malisa, G. Morioka, and M. Ozawa, "Temperature Estimations of SiC Ablations with Several Kinds of Narrow Band-pass Filters," *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, (2019), in press.
- 2) 【学会発表】 ○橋本 真, 舩津賢人, 半田圭佑, 根岸修平, 矢島颯大, 「高温プラズマ流中のケイ素系耐熱材料周りの放射測定」, 平成30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), 2018年12月10日~11日.

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、かの けんいちろう
氏名	久新 莊一郎、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

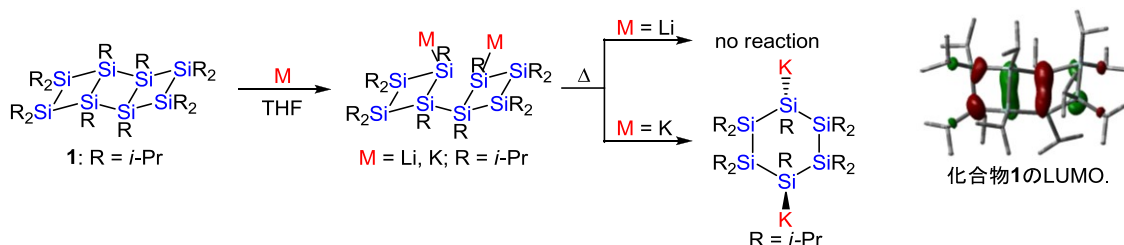
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)
有機ケイ素クラスターの合成、構造、性質

2. 研究目的

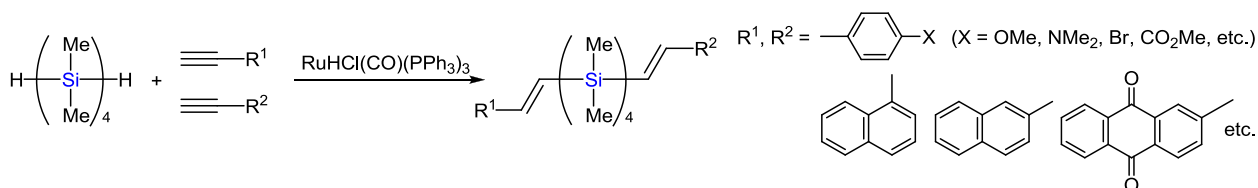
ケイ素原子を数 10～数 100 個含んだ有機ケイ素クラスターはどのような化合物であろうか。1～数個のケイ素原子を含んだ有機ケイ素化合物や多数のケイ素原子から成るシリコン半導体とは異なる第三の物質群を形成する可能性があり、その性質には興味もたれるが、合成的な難しさのためにほとんど研究が行われてこなかった。本研究ではこの未開拓な分野を対象とし、合成法の開発、構造解析、性質の解明を行う。このような研究分野はまだ黎明期なので、十分に確立しているとは言い難いが、有機ケイ素化学の新しい研究領域の開拓に寄与できるのではないかと考えている。

3. 研究の実施状況

有機ケイ素クラスターのケイ素-ケイ素結合が反応するとき、どの結合が選択的に反応するのかは興味あるテーマである。二～四環式ラダーオリゴシランをアルカリ金属で二電子還元してジアニオンを生成したときの位置選択性について検討した。いずれの場合も中央の側結合が選択的に開裂し、ジアニオンが生成したが、これは LUMO が側結合の間で反結合性軌道になっているためである。また、用いるアルカリ金属がリチウムかカリウムかによって、ジアニオンの溶液中の挙動やケイ素骨格転位の反応性が異なることがわかった。



ルテニウム触媒を用いたヒドロシリル化反応により、様々なπ共役系置換基をもった新規ビス(アルケニル)テトラシランを合成した。X 線結晶構造解析の結果、分子が対称な場合はテトラシラン鎖はアンチ配座だが、非対称な場合やナフチル基をもつ場合にはゴーシュ配座となることがわかった。また、末端の置換基の違いは結晶中での分子の配列様式にも影響を及ぼしていた。さらに溶液中での吸収、発光スペクトルを測定し、これらの化合物の光物理的性質についても調べた。



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) K. Kanno, Y. Aikawa, Y. Niwayama, M. Ino, K. Kawamura, S. Kyushin, *Inorganics* **2018**, 6, 99/1–14. 2) K. Kanno, S. Hirose, S. Kyushin, *Heteroatom Chem.* **2018**, 29, 21478/1–8. 3) A. Tsurusaki, S. Kyushin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

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 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)

「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

従来の色素増感太陽電池は、増感色素が吸着した多孔質 TiO_2 からなる光アノードと対極との間に電解液を挟みこんだ湿式セルであり、シリコン太陽電池に比べて耐久性が大きく劣った状況にある。そこで本研究では、研究代表者らが開発したアルコキシシリル増感色素 (SFD-5; Fig. 1) が吸着した TiO_2 電極の高い化学的安定性を生かして、電解液に代えて代表的なホール輸送性ポリマーである PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):poly(styrenesulfonate)) の層を色素吸着 TiO_2 電極上に形成し、色素増感太陽電池の固体化を検討した。

Fig. 2 に作製したセルの構造を示す。SFD-5 を吸着させた多孔質 TiO_2 電極の上に、PEDOT:PSS のコロイド溶液 (Clevios P VP A14083) を滴下し、これを風乾することで PEDOT:PSS 層 (面抵抗 $\sim 30 \text{ M}\Omega \text{ sq}^{-1}$) を形成した。また、比較のために色素を吸着させていない TiO_2 電極についても PEDOT:PSS 層を形成し、これらセルについて擬似太陽光照射下における光電流を測定した。Fig. 3 に、30 秒毎にセルに光照射を行った際の測定結果を示す。色素を吸着させていない TiO_2 電極を用いたセルにおいて光電流が観測され (Fig. 3a)、PEDOT:PSS 層が電荷輸送層として機能することが確認された。色素吸着 TiO_2 電極を用いたセルにおいては光電流の増大が観測され (Fig. 3b)、SFD-5 による増感、ならびに TiO_2 に電子注入した SFD-5 から PEDOT:PSS への連続的なホールの移動が確認された。さらに、より伝導性の高い PEDOT:PSS 層 (面抵抗 $\sim 150 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$) の形成が可能なコロイド溶液 (Clevios PH500) を用いてセルを作製した結果、光電流は大きく増大した (Fig. 3c)。この結果は、スピコート法等による PEDOT:PSS 層の薄膜化により、この固体型色素増感太陽電池の光発電特性の向上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: J. Fujisawa, M. Hanaya, Light Harvesting and Direct Electron Injection by Interfacial Charge-Transfer Transitions between TiO_2 and Carboxy-Anchor Dye LEG4 in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 122, 8–10 (2018) 他 2 件

国内学会発表: 1 件

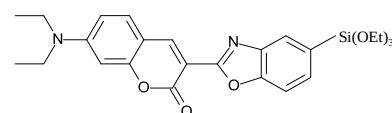


Fig. 1 SFD-5 の分子構造.

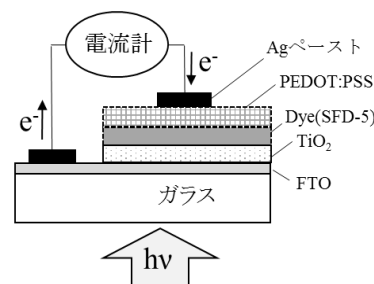


Fig. 2 作製したセルの断面模式図.

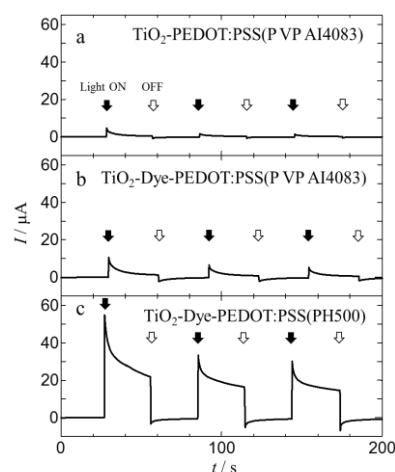


Fig. 3 擬似太陽光照射による光電流の応答.

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	理学博士・有機元素化学

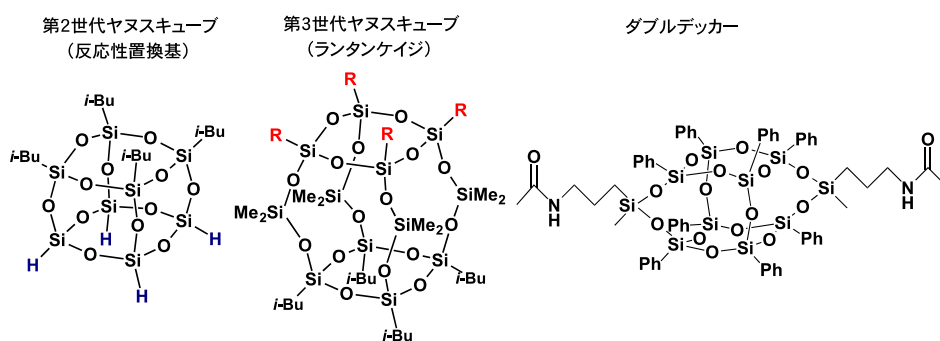
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)
次世代材料の根幹となる新規ケイ素化合物の合成と実用化

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

本年度の研究では、最近注力しているヤヌスキューブ、ヤヌスプリズム、ダブルデッカー型化合物の合成を行い、多くの新規結果を得ることができた。ヤヌスキューブでは第2世代となる、Si-H 部位を有するものを合成し、反応を行った。特にイソブチル基と水素を有するヤヌスキューブは融点が 80℃であるなど、かご型シルセスキオキサンとしては異常に低融点・低沸点であり、この物性を利用した薄膜形成や大量合成などが期待される。また、分子内に大きな空孔を有するランタンケージについては、工藤教授のグループによる軌道計算などを行って結果を *Chemistry, a European Journal* に掲載した。審査の過程で高い評価を受け、カバーピクチャーも掲載した。また、ダブルデッカー型のシルセスキオキサンについては、フッ化シランを使用する新しい合成法を企業と共同で開発し、*Organometallics* に掲載した。



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- (1) T. Tanaka[†], Y. Hasegawa[†], T. Kawamori[†], R. Kunthom[‡], N. Takeda[‡], M. Unno, Synthesis of Double-Decker Silsesquioxanes from Substituted Difluorosilane, *Organometallics*, in press (2019).
- (2) T. Uchida, Y. Egawa, T. Adachi, N. Oguri, M. Kobayashi, T. Kudo, N. Takeda, M. Unno R. Tanaka, Synthesis, Structures, and Thermal Properties of Symmetric and Janus “Lantern Cage” Siloxanes, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1683–1686 (2019).
- (3) H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Single-step synthesis of disiloxanetetraols, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 37–44 (2019).

所属・職名	分子科学部門・助教
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	博士（工学）・高分子合成

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渴望されている。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する。

3. 研究の実施状況

前年度までに、リグニンから誘導可能なバニリンなどを有するポリマーが、多成分連結反応(MCR)に対し高い受容性を示すことを見いだしている。ここで、木質系バイオマスのもうひとつの主要成分であるセルロースはリグニンと異なり基板材料として用いられている。ここで、リグニン誘導ポリマーとセルロースを化学的に融合することが可能であれば、完全バイオマス由来の有機ハイブリッド材料が可能となる。ここ

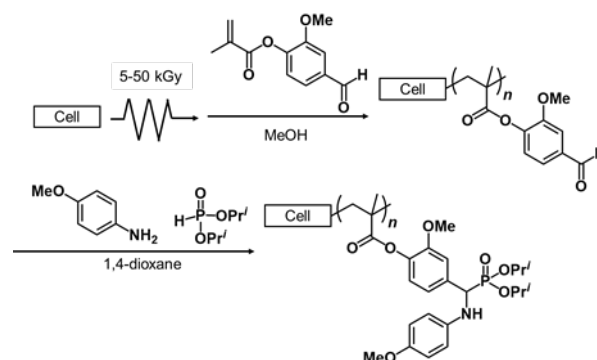


図1 セルロース基材上のMVの放射線グラフト重合とKF-3CRの実験概要

で、セルロースはビニルモノマーに対し容易に放射線グラフト重合が可能である点に着目した。以上を考慮し、セルロース基材からのリグニン誘導ビニルモノマーの放射線グラフト重合が可能であれば、上述のバイオマス由来の新しいハイブリッド材料が合成可能になる。本年度は、1) リグニン誘導ビニルモノマーのセルロース基材からの放射線グラフト重合、続いて 2) Kabachnik-Fields 3 成分連結反応 (KF-3CR) によるバイオマス由来ハイブリッド材料の MCR 受容性を評価し、それぞれ設計通りに反応が進行することを見いだした(図 1)。また、KF-3CR 修飾前後でのセルロース基材の親水性を比較した。その結果、KF-3CR 修飾により、セルロース基材の親水性は大きく低下し、表面親水性が調整可能であることが示唆された。以上、バイオマス由来であるセルロースとバニリンからの MCR 受容性材料の合成に成功した。これは、木質系バイオマスから機能性材料を創成するための先駆けとなる成果である。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

Hamada, T.; Yamashita, S.; Omichi, M.; Yoshimura, K.; Ueki, Y.; Seko, N.; Kakuchi, R.^{*}, Multicomponent-Reaction-Ready Biomass-Sourced Organic Hybrids Fabricated via the Surface Immobilization of Polymers with Lignin-Based Compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, 10.1021/acssuschemeng.8b06812. (selected as Supplementary Cover)

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

銀(Ag)等の金属薄膜(厚さ 20 nm 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、金属酸化物として酸化亜鉛(ZnO)を選択し、ZnO/Ag/ZnO 三層膜の作製および評価を行う。当該三層膜の透明導電膜としての性能を確認した後、導電性と透明性を両立するメカニズムの解明を目指すとともに、それによって更なる性能の向上を図る。

3. 研究の実施状況

ZnO/Ag/ZnO 三層膜を、高周波(RF)スパッタリング法を用いて熔融石英基板上に成膜した。今回は、ZnO 成膜時に H₂を導入した試料①と、H₂を導入しない試料②を試作し、比較を行った。ZnO 成膜時の RF 電力は 75 W で固定し、ガス流量は、試料①においては H₂を 4 sccm, Ar を 26 sccm, 試料②においては Ar を 28 sccm に設定した。ZnO 層の設定膜厚はそれぞれ 40 nm とした。Ag の設定膜厚は、試料①, ②ともに 20 nm とした。Ag 成膜時の RF 電力は 30 W とし、ガスは Ar のみ(設定流量 13 sccm)を使用した。

作製した試料に対して、分光光度計を用いて透過スペクトルの測定を行い、更に四端子法による抵抗率の測定を行った。図 1 に試料の外観を、図 2 に試料の透過スペクトルの測定結果を示す。波長 700 nm 付近で透過率の大小関係が逆転しているが、試料①, ②ともに可視光域において高い透過特性を示した。更に、試料①, ②のシート抵抗および線抵抗率は、それぞれ 4.56 Ω/sq および 0.63 Ω・cm, 11.20 Ω/sq および 1.55 Ω・cm であった。以上の結果から、スパッタリング法で形成される ZnO/Ag/ZnO 三層膜においては、ZnO 成膜時の H₂ 導入によって、その導電性を改善できることが確認された。スパッタリング中に H₂を導入することで、ZnO 膜中の酸素が還元されて酸素欠陥が形成され、自由電子が増加したためと考えられるが、詳細は検証中である。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

【学会発表】

[1] 内堀智樹 他, 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 金沢, 2018 年 9 月 11 日.

[2] S. Kotsuji et al., GUMI & AMDE 2018, Kiryu, Dec. 6, 2018.



図 1. 試料の外観

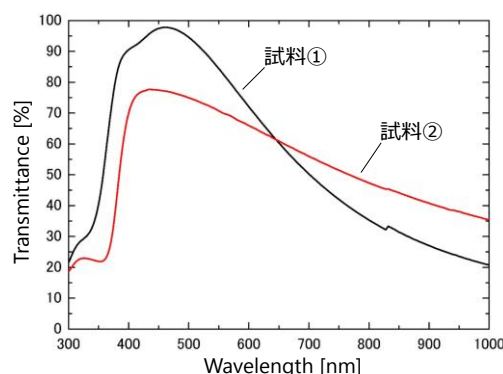


図 2. 透過スペクトルの測定結果

所属・職名	分子科学部門・助教
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）・金属ナノ粒子と炭素材料の複合化、電気化学デバイスへの応用

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)
シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池におけるナノ粒子触媒の研究

2. 研究目的

我々の研究グループでは、新規に開発した一体成型炭素材料であるシームレス活性炭を、リチウム空気電池の正極へ応用してきた。これまでに試験セルの改良を行い、用いる炭素材料の種類や比表面積の影響について研究を進めている。また昨年度はアニオンレセプターの添加により、電池特性が改善するか検討を行った。

本研究では、シームレス活性炭を用いて触媒となるナノ粒子の評価と、その結果を受けてシームレス活性炭の改良を行った。シームレス活性炭は内部抵抗が極めて低い電極であるため、電極自体の劣化が起こりにくく、触媒の機能や劣化の分析に最適であると考えられる。このように標準電極として扱えるような活性炭は他になく、触媒の機能を明らかにすることができれば学術的な意味は大きい。特に我々の担持法では担持量を容易に制御できるため、最適な触媒量を決定することができれば、空気電池分野への貢献も大きいと考える。

3. 研究の実施状況

実験には賦活により比表面積を制御したシームレス活性炭 (MLAC) を用いた。また、触媒にはサイクル特性を向上させるとの報告がある貴金属や MnO_2 のナノ粒子を用いた。実際に触媒を担持させることで放電容量や充電容量に効果が見られたが、既報とはその傾向に一致が見られなかった。これは担体となるシームレス活性炭が細孔径 2 nm 以下のミクロ孔を主体とした細孔構造を有していることに起因すると考えた。そこで新たに細孔径 2–50 nm のメソ孔を有するシームレス活性炭、mMLAC を調製し、これを担体として用いることとした。右図にその細孔径分布を示した。細

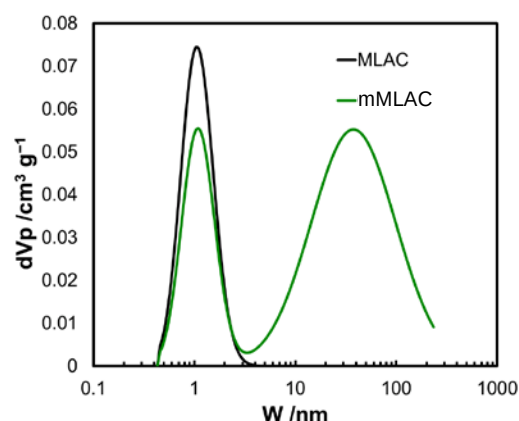


図 メソ孔の有無による細孔径分布の変化

孔径 40 nm 程度のメソ孔を有することがわかる。どのような細孔構造を有する mMLAC がリチウム空気電池に適しているかはいまだ不明である。また放充電測定下での X 線吸収分光法測定を目指し、測定用セルの開発を行った。すでに設計は終了し、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験課題が採択されている。次年度より X 線吸収分光法による触媒分析、特に放充電条件下における分析を行う。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

リチウム空気電池におけるシームレス活性炭の利用と触媒効果の比較 (郡大院理工, アイオン) 畠山義清, 神倉貴洋, 掛川将, 白石壮志, 塚田豪彦, 第 45 回炭素材料学会年会, 名古屋, 2018 年 12 月 6 日

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確立することを目的とする。

3. 研究の実施状況

脂溶性の Ir(III)錯体 BTPDM1 を酸素プローブとして麻酔下のマウスに投与して、PLIM 装置を用いて腎臓、肝臓、脾臓などの臓器表面の顕微りん光寿命画像を測定することにより、臓器組織の細胞内の酸素イメージング実験を行った(Fig. 1)。その結果、血中投与した BTPDM1 は、速やかに臓器組織の細胞内に移行し、組織内の酸素レベルを細胞レベルの高分解能で *in vivo* イメージングできることがわかった。例えば、肝小葉の門脈と中心静脈の間の酸素濃度勾配を明瞭に描出することができた。一方、細胞内と同時に血中の酸素イメージングを行うため、BTP の配位子に水溶性の polyethylene glycol (PEG)鎖を結合させた BTP-PEG(赤色発光性)と PPY-PEG(緑色発光性)を合成した(Fig. 1)。緑色発光性の PPY-DM と赤色発光性の BTP-PEG を同時にマウスに投与し、脾臓の顕微りん光寿命画像を測定したところ、脂溶性の PPY-DM で脾臓の細胞内の酸素を、水溶性の BTP-PEG で脾臓の血中の酸素化状態を同時に多色イメージングすることができた。PPY-DM については Miapaca-2 細胞中で、BTP-PEG については血漿中で寿命の calibration を行うことにより、酸素分圧を絶対値を見積もることができた。

さらに、同様の手法を担癌マウスの腫瘍に適用することにより、腫瘍内の乱れた血管網を描出するとともに、腫瘍組織内の酸素化状態を高分解能でイメージングすることができた。すなわち、血管からの距離が増加するとともに細胞内の酸素レベルが低下していることを明確な画像として示すことができた。

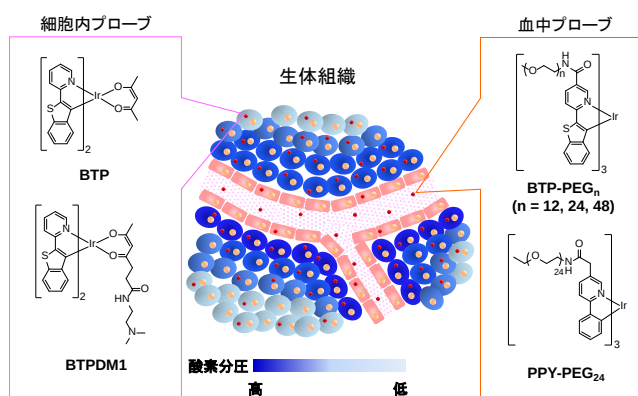


Fig. 1 Ir(III)錯体に基づく細胞内酸素プローブと血中酸素プローブ

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- 1) Y. Hirakawa, K. Mizukami, T. Yoshihara, I. Takahashi, P. Khulan, T. Honda, I. Mimura, T. Tanaka, S. Tobita, M. Nangaku, *Kidney Int*, **2018**, *93*, 1483-1489.
- 2) H. Akiyama, I. Takahashi, Y. Shimoda, R. Mukai, T. Yoshihara, S. Tobita, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 846-853.

所属・職名	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）、デバイス関連科学・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(酸素)
酸化黒鉛リチウムキャパシタの高性能化

2. 研究目的

電気化学キャパシタは自動車の回生エネルギー貯蔵電源や再生可能エネルギーの電圧平滑化システムへの応用が期待される電気エネルギー貯蔵デバイスである。同様の電気エネルギー貯蔵デバイスである二次電池と比較して、電気化学キャパシタは出力特性や充放電サイクル寿命、充放電効率に優れるために、近年注目を集めている。一般的に電気化学キャパシタはエネルギー貯蔵量（エネルギー密度）が低いことが課題である。我々のグループでは、平成 29 年度に正極に酸化黒鉛（GO）電極、負極に Li 金属を用いた酸化黒鉛 Li 電池から新規なハイブリッドキャパシタ（酸化黒鉛リチウムキャパシタ（GO/Li キャパシタ）、特願 2017-232758）を開発した。今年度は GO の出発物質黒鉛などの検討によって、GO/Li キャパシタ特性の改善を目的とした。

3. 研究の実施状況

・正負極の検討・改善 今年度はフレーク状人造黒鉛粉末（KS44、Timcal 製、粒径：1-45 μm ）の他に球晶人造黒鉛粉末（KMFC、川崎製鉄（現 JFE）、粒径：3-20 μm ）も GO の出発物質黒鉛として用いた。各黒鉛を発煙硝酸と塩素酸カリウムを用いる Brodie 法によって酸化し、GO（GO(KS44)-2、GO(KMFC)-2）とした。また、昨年度から課題となっている GO/Li キャパシタのサイクル特性の改善のために、負極に黒鉛/Li 金属二層負極を採用した。黒鉛/Li 金属二層負極は、フッ化黒鉛リチウムキャパシタのサイクル特性の改善に関して実績がある。

図 1 に各 GO/Li キャパシタの充放電サイクル試験の結果を示した。縦軸は、実用化にあたって重要な体積比容量（電極体積当たりの静電容量）で表している。負極の二層化によって、GO/Li キャパシタのサイクル特性が大幅に改善できた。特に、GO(KMFC)-2 を正極活物質に用いた場合には 10000 サイクル程度であれば、安定して動作することが分かった。図 2 に GO/Li キャパシタのラゴンプロットを示した。正極活物質に GO(KMFC)-2 を用いることで高出力密度での作動時のエネルギー密度がやや改善された。このことから出発物質黒鉛の形状が GO/Li キャパシタの特性に重要であることが示唆された。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

・島袋出・畠山義清・白石壮志、第 45 回炭素材料学会年会、名古屋、2018 年 12 月 5-7 日
他 3 件発表

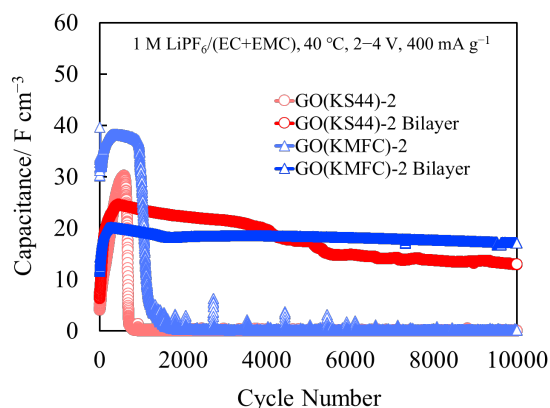


図 1 各 GO/Li キャパシタの充放電サイクル特性

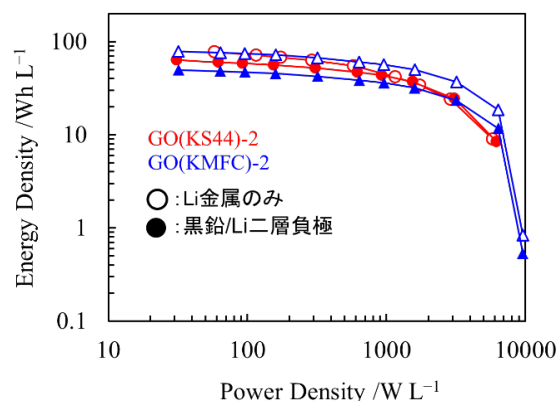


図 2 各 GO/Li キャパシタのラゴンプロット