

2019 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

2020 年 4 月

目次

1. 2019 年度における主な活動・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

○セミナー等開催実績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

○研究成果のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4

炭素公募メンバー研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4

炭素プロジェクトメンバー研究・・・・・・・・・・・・ 1 1

フッ素公募メンバー研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 1 8

フッ素プロジェクトメンバー研究・・・・・・・・・・・・ 2 1

ケイ素公募メンバー研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 2 4

ケイ素プロジェクトメンバー研究・・・・・・・・・・・・ 2 7

その他の元素公募メンバー研究・・・・・・・・・・・・ 3 4

その他の元素プロジェクトメンバー研究・・・・・・・・ 3 8

2. 2019 年度研究成果報告書・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4 1

炭素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4 2

フッ素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5 2

ケイ素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5 5

その他の元素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6 1

1. 2019 年度における主な活動

○セミナー等開催実績

- ・ 2019 年度中間成果報告会

日 時 令和 2 年 1 月 8 日 (水)

場 所 1 号館第 1 会議室

口頭発表 15 件

参加人数 27 名



- ・ 2019 年度元素機能科学プロジェクトセミナー

演 目 金属アルミニウムを負極に用いた二次電池の開発

日 時 令和 2 年 1 月 16 日 (木)

場 所 総合研究棟 5 階 506 号室

講 師 知久 昌信 先生

(大阪府立大学工学研究科物質・化学系専攻 准教授)

参加人数 23 名



演 目 世界初の全方位受光型球状太陽電池「スフェラー」特長と応用

日 時 令和2年2月3日（月）

場 所 8号館N棟33教室

講 師 井本 聡一郎 先生

（スフェラーパワー株式会社 代表取締役）

参加人数 31名



演 目 Chemistry, Photophysics and Photochemistry of Double Decker Silsesquioxane Cages and Analogs

日 時 令和2年2月17日（月）

場 所 8号館N棟33教室

講 師 Richard M. Laine 先生

（ミシガン大学材料科学工学科 教授）

参加人数 27名



○研究成果のまとめ

【研究元素 炭素】

○公募研究者；畠山 義清、斎藤 隆泰、神成 尚克、石飛 宏和、船津 賢人、
石井 孝文

論文

1. T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-López, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, Nitrogen-doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability for Electric Double Layer Capacitor, J, Electrochem. Soc., in press.
2. T. Fukagawa, H. Tanaka, K. Morikawa, S. Tanaka, Y. Hatakeyama, and K. Hino, Spatial ordering of the structure of polymer-capped gold nanorods under an external DC electric field, J. Phys. Chem. Lett., 11, 2086–2091(2020).
3. 白石壮志, 川口忍, 島袋出, 畠山義清, 電気二重層キャパシタ用電極主材としての賦活ケッチェンブラックの容量特性, 炭素, 2019, No.289, 139–147 (2019).
4. T.Saitoh, A.Mori, K.Ooashi and K.Nakahata, Development of a new dynamic elastic constant estimation method for FRP and its validation using the FDTD method, Insight-Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, Vol.61(3), pp.162-165, (2019)
5. 前原佑, 斎藤隆泰, 有限要素法を用いた屈曲 CFRP 中の欠陥に対する 3 次元順解析および時間反転解析, 計算数理工学論文集, vol.19, pp.103-108, (2019)
6. K.Nakahata, Y.Amano, K.Ogi, K.Mizukami and T.Saitoh, Three-dimensional ultrasonic wave simulation in laminated CFRP using elastic parameters determined from wavefield data, Composites Part B, Vol.176, 107018, DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107018, (2019)
7. Hirokazu Ishitobi, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, Takumi Hirano, Honoka Doki, Yusuke Handa, Yuma Sato, Shunya Yamamoto, and Nobuyoshi Nakagawa, Highly Active Electrode with Efficiently Added Surface Oxygen Groups for a Vanadium Redox Flow Battery, J. Electrochem. Energy Convers. Stor., 17, 031001-1–9, 2020

8. Hirokazu Ishitobi, Jin Saito, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, Nobuyoshi Nakagawa, Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with interdigitated channel and thin active electrode, *Electrochimica Acta*, 313, 513–522, 2019
9. 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*, 17, 5, 561-567, (2019)
10. T. Ishii, J. Ozaki, “Understanding the chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeled temperature-programmed desorption technique”, *Carbon*, 161, 343-349. (2020)
11. T. Ishii, A. Horiuchi, J. Ozaki, “An Ion-Sensitive Field Effect Transistor Using Metal-Coordinated Zeolite-Templated Carbons as a Three-Dimensional Graphene Nanoribbon Network”, *Front. Mater.*, 6, 129. (2019)
12. R. Kobayashi, T. Ishii, Y. Imashiro, J. Ozaki, “Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 1497-1510. (2019)
13. M. Takigami, R. Kobayashi, T. Ishii, Y. Imashiro, J. Ozaki, “Warped graphitic layers generated by oxidation of fullerene extraction residue and its oxygen reduction catalytic activity”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 1391-1400. (2019)

国際会議

1. I. Shimabukuro, Y. Hatakeyama, and S. Shiraishi, “Electrochemical Properties of Graphite-Oxide Lithium Capacitor”, 2019 International Conference on Advanced Capacitors, Ueda (2019.9).
2. T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-Lopez, E. Morallon, and D. Cazorla-Amoros, “Nitrogen-doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability against High Voltage for EDLC”, 2019 International Conference on Advanced Capacitors, Ueda (2019.9).

3. Y. Hatakeyama, K. Hanazato, S. Shiraishi, and H. Tsukada, "Pore Structure Analysis of Seamless Activated Carbon Electrode Using Small-angle X-ray Scattering", 2019 International Conference on Advanced Capacitors, Ueda (2019.9).
4. Y. Maehara and T. Saitoh, Reconstruction of delamination in L-shaped unidirectional CFRP using 3-D time-reversal method, APCOM2019, Taipei, Taiwan, (2019)
5. (Requested talk) Hirokazu Ishitobi, Porous carbon materials as electrodes for redox flow batteries, International Chemical Engineering Symposia 2020, R213, Kansai University, Suita, Osaka, Japan, (2020)
6. Enhancement of Electrochemical Activity of Vanadium Redox Flow Battery by Electron-beam Irradiation, Hirokazu Ishitobi, Shunya Yamamoto, Takafumi Ishii, Kosuke Oba, Honoka Doki, and Nobuyoshi Nakagawa, The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (IMPRES2019), Kanazawa, Ishikawa, Japan, (2019)
7. Electrochemical device with reaction, separation, compression processes for pressurized hydrogen from 2-propanol, Hirokazu Ishitobi, Takeru Nagashima, Masaki Kakinuma, Ryota Hirai, Nobuyoshi Nakagawa, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Hokkaido, Japan, (2019)
8. Power generation in a MFC with an air cathode fabricated under different preparation condition for a catalytic layer using a nitrogen-doped activated carbon catalyst, Kouhei Narizuka, Hirokazu Ishitobi, Keiichi Kubota, and Tomohide Watanabe, International society for microbial electrochemistry and technology global conference (ISMET7), Onna, Okinawa, Japan, (2019)
9. Activation of carbon electrode for vanadium redox flow battery by electron beam-irradiation, Honoka Doki, Hirokazu Ishitobi, Shunya Yamamoto, Kosuke Oba, Nobuyoshi Nakagawa, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Hokkaido, Japan, (2019)

10. Development of electrochemical pump for hydrogen transport and storage from methylcyclohexane, Masaki Kakinuma, Hirokazu Ishitobi, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Testuya Yamaki, Nobuyoshi Nakagawa, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019), Sapporo, Hokkaido, Japan, (2019)
11. An analysis of chemical structure of carbon edge sites by using deuterium - labeling temperature - programmed desorption technique, Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Carbon 2019, USA, July 14-19, (2019)

国内学会発表

1. 花里謙, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦, “キャパシタ用シームレス活性炭電極に関する小角 X 線散乱を用いた構造解析”, 2020 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会 (2020.12.7, 群馬大学)
2. 筑木雄也, 畠山義清, 白石壮志, “黒鉛正極/活性炭負極からなるハイブリッドキャパシタの電解液依存性”, 2020 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会 (2020.12.7, 群馬大学)
3. 掛川 将, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦, “階層的な細孔構造を有するシームレス活性炭電極を用いたリチウム空気電池の特性評価”, 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)
4. 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, “シームレス活性炭電極への有機化学的 N ドープ”, 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学) 口頭発表賞
5. 島袋 出, 畠山義清, 白石壮志, “酸化黒鉛リチウムキャパシタにおける黒鉛酸化処理条件のキャパシタ特性に及ぼす影響”, 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)
6. 富澤貴広, 畠山義清, 白石壮志, “窒素配位子を用いた新規 Fe 単一原子触媒の開発と触媒特性評価”, 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)
7. 畠山義清, 須賀亮文, 白石壮志, “カーボンナノチューブを正極とする Li 空気電池における酸素分圧の影響”, 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)

8. 畠山義清, 須賀亮文, 白石壮志, “カーボンナノチューブ電極を用いたリチウム空気電池における電極厚さの影響”, 第 13 回分子科学討論会 (2019.9.17-20, 名古屋大学)
9. 須賀亮文, 畠山義清, 白石壮志, “カーボンナノチューブを用いたリチウム空気電池における正極厚みの影響”, 第 57 回炭素材料夏季セミナー (2019.9.12-13, 九州大学)
10. 小泉真也, 畠山義清, 白石壮志, “ミクロ孔性ガラス状炭素電極の電気二重層容量特性”, 第 57 回炭素材料夏季セミナー (2019.9.12-13, 九州大学)
11. 綿貫陽介, 畠山義清, 白石壮志, 白石壮志, “炭素電極内に有機ラジカルを有するキャパシタにおける細孔構造と窒素導入の効果”, 第 57 回炭素材料夏季セミナー (2019.9.12-13, 九州大学)
12. 前原佑, 斎藤隆泰, L 字 CFRP 中の層間剥離に対する 3 次元時間反転解析, 第 24 回計算工学講演会, 大宮ソニックシティ, (2019), D-02-01
13. 前原佑, 斎藤隆泰, 時間反転法を用いた L 字型 CFRP 中の欠陥に対する三次元逆散乱解析, 第 22 回応用力学シンポジウム・第 65 回理論応用力学講演会, 北海道大学札幌キャンパス, (2019), CD-ROM 収録
14. 前原佑・斎藤隆泰:有限要素法を用いた屈曲 CFRP 中の欠陥に対する 3 次元順解析および時間反転解析, 計算数理工学シンポジウム, KKR 熱海, (2019)
15. ○堀本 建, 神成 尚克, 佐藤 和好, “元素組成を制御した BN ドープカーボンの塩基触媒活性”, 第 57 回 炭素材料学会夏季セミナー, 九州大学, 2019 年 9 月 12 日-9 月 13 日、ポスター賞受賞
16. ○栗田 拓海, 神成 尚克, 佐藤 和好, “表面処理した活性炭の塩基触媒とその塩基性発現因子”, 第 57 回 炭素材料学会夏季セミナー, 九州大学, 2019 年 9 月 12 日-9 月 13 日
17. ○堀本 建, 神成 尚克, 佐藤 和好, “BN ドープカーボンの調製とその塩基触媒活性”, 化学工学会 横浜大会, 横浜国立大学, 2019 年 8 月 8 日-8 月 9 日、奨励賞受賞
18. ○栗田 拓海, 神成 尚克, 佐藤 和好, “活性炭への表面処理が塩基触媒に及ぼす影響”, 化学工学会 横浜大会, 横浜国立大学, 2019 年 8 月 8 日-8 月 9 日

19. 高活性なシームレスカーボン材料を電極とするレドックスフロー電池, 石飛宏和, 白石壮志, 塚田豪彦, 冨田夏美, 土岐帆乃佳, 中川紳好, 電気化学会第 87 回大会, 1K05, 愛知県名古屋市, 2020 年 3 月 17 日
20. (招待講演) レドックスフロー電池をはじめとする電気化学デバイスの炭素電極, 石飛宏和, CPC 研究会講演会, 東京都千代田区, 2019 年 12 月 6 日
21. 活性化したシームレスカーボン電極によるレドックスフロー電池の内部抵抗の低減, 石飛宏和, 白石壮志, 塚田豪彦, 冨田夏美, 土岐帆乃佳, 中川紳好, 第 46 回炭素材料学会年会, 2A09, 岡山県岡山市, 2019 年 11 月 29 日
22. 有機ハイドライドから加圧水素を取り出すための電気化学水素ポンプ, 石飛宏和, 柿沼政貴, 長島健, 山本春也, 岡崎宏之, 越川博, 中川紳好, 2019 年 電気化学秋季大会, 1L17, 山梨県甲府市, 2019 年 9 月 5 日
23. 船津 賢人, 橋本 真, 根岸 修平, 半田 圭佑, 高温プラズマジェット中の炭素系およびケイ素系耐熱材料の加熱試験, 日本機械学会 2019 年度年次大会, 秋田大学手形キャンパス (秋田県秋田市), 2019 年 9 月 8 日~11 日
24. 小林 哲也, 半田 圭佑, 矢島 颯大, 船津 賢人, 異なる加熱率条件下における炭素系材料の損耗試験, 日本機械学会関東支部群馬ブロック研究交流会 2019, 群馬大学工学部同窓記念会館 (群馬県桐生市), 2019 年 12 月 6 日
25. 船津賢人, 菅原大聖, 半田圭佑, 橋本真, 高温プラズマジェット中のケイ素系耐熱材料周りの放射計測に関する一考察, 2019 年度衝撃波シンポジウム, 神戸大学深江地区キャンパス (兵庫県神戸市), 2020 年 3 月 4 日~6 日
26. カーボン-金属酸化物コアシェル担体の調製とその触媒担体としての応用, 関川あかね, 石井孝文, 尾崎純一, 第 46 回炭素材料学会年会, 岡山, 2019 年 11 月 28 日~30 日
27. 無機基板上に製膜した炭素薄膜のトランジスタ特性評価, 第 46 回炭素材料学会年会, 奥原大地, 石井孝文, 尾崎純一, 岡山, 2019 年 11 月 28 日~30 日

受賞、総説、紀要、その他

1. 多賀谷ともみ, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦, M. J. Mostazo-Lopez, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, 第 46 回炭素材料学会年会口頭発表賞
受賞内容: シームレス活性炭電極への有機化学的 N ドープ
2. 畠山義清, XAFS と SAXS の併用による金ナノ粒子の構造解析と成長過程追跡”, PF 研究会「XAFS・X 線顕微鏡分光分析分野での IMSS, PF 戦略的利用に関する研究会」, つくば, 令和元年 12 月 18 日 (2019).
3. 斎藤隆泰, 波動問題における様々な逆解析-古典的問題から深層学習の応用まで-モノづくりにおける逆解析適用懇話会-, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 招待講演(2019 年 9 月 11 日)
4. T.Saitoh, Application of various forward and inverse scattering techniques to non-destructive testing, 京都大学数理解析研究所, 共同研究(公開型), 偏微分方程式による逆問題解析とその周辺, 京都大学, 招待講演(2020 年 1 月 10 日)
5. 前原佑, 斎藤隆泰, 様々な CFRP 内部の三次元超音波シミュレーション, 超音波 TECHNO, Vol.31, No4, pp.49-54, 解説記事, (2019)
6. 計算数理工学シンポジウム 2019 講演賞, 前原佑, 指導学生の受賞(2019 年 12 月)
7. 自然エネルギーを貯める技術と人材育成, 石飛宏和, 理窓会群馬支部講演会, 群馬県前橋市, 2019 年 11 月 23 日

○プロジェクトメンバー：尾崎 純一、中川 紳好、白石 壮志、ホサイン

論文

1. Nobuyoshi Nakagawa, Hirokazu Ishitobi, Soma Abe, Masaki Kakinuma, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto and Tetsuya Yamaki, “A novel method to enhance the catalytic activity of PtRu on the support using CeO₂ by high-energy ion-beam irradiation”, *Catalysis Today*, DOI:10.1016/j.cattod.2019.12.017
2. Kenta Dejima, Hirokazu Ishitobi and Nobuyoshi Nakagawa, “Structure, morphology and catalytic activity of PtRu/RGO prepared by different processes”, 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation & 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Accepted (2020).
3. T. Saito, K. Kuwahara, S. Ishikawa, and S. Shiraishi, Thermal pore stability of activated carbon materials to heat treatment above 1000 °C and lithium-ion capacitors using heated silicon-carbide-derived carbon, *Electrochem.*, in press.
4. Y. Watanabe and S. Shiraishi, Capacitance and Electrochemical Stability of Activated Carbon Electrodes in Sulfone Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors, *Tanso*, 2019, No.288, 128–134 (2019). 論文賞
5. Machiko Takigami, Rieko Kobayashi, Takafumi Ishii, Yasuo Imashiro, and Jun-ichi Ozaki, Warped graphitic layers generated by oxidation of fullerene extraction residue and its oxygen reduction catalytic activity, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019, 10,1391-1400 (2019).
6. Rieko Kobayashi, Takafumi Ishii, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019, 1497–1510 (2019).

著書

1. 中川紳好（共著）、直接メタノール形燃料電池（p.93-107）、最近の化学工学講習会 67 「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-」 化学工学会 関東支部編、三恵社 ISBN978-4-86487-996-5

2. 白石壮志, 畠山義清(分担), “電気化学エネルギーデバイス用シームレスカーボン電極”, ポーラスカーボン材料の合成と応用, シーエムシー出版, 第 2 編第 16 章, 152-161 (2019).
3. 尾崎純一、第 2 章 ヘテロ原子-ドーピングカーボンの触媒活性、リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発と応用、シーエムシー出版 167-176 (2019) (分担)
4. J. Ozaki, カーボン表面の組成・構造と酸素還元活性 Chemical composition and structure of carbon surfaces and their influence on the activities of carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, Tanso, 290, 195-203 (2019).

国際会議

1. Nobuyoshi Nakagawa, Hirokazu Ishitobi, MO₂ (M=Ti, Ce) embedded carbon nanofibers as an effective support of PtRu catalyst for different methanol fuel cells, O22, Workshop on Catalytic Reactions with Ion Transfer through Interfaces, Aalto University, Helsinki, Aug. 15-17, 2019.
2. Nobuyoshi Nakagawa, Hirokazu Ishitobi, Soma Abe, Masaki Kakinuma, Hiroshi Koshikawa, Syunya Yamamoto, Testuya Yamaki, Ion-beam irradiation to the CECNF support of the anode catalyst for DMFC, M221, The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 24, 2019.
3. Kenta Dejima, Hirokazu Ishitobi, Nobuyoshi Nakagawa, Effect of RGO particle size on the catalytic activity of PtRu/RGO used for direct methanol fuel cell, PM218, The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 24, 2019.
4. Nobuyoshi Nakagawa, Hirokazu Ishitobi, Soma Abe, Masaki Kakinuma, Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto and Testuya Yamaki, C204, Improved catalytic activity of PtRu/CECNF by the ion-beam irradiation to the CECNF support, The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems, IMPRES2019, 22th Oct., 2019, Kanazawa, Japan.

5. S. Shiraishi (Plenary Lecture), “A Challenge Using Classic Carbon Materials to Progress of Electrochemical Capacitor”, Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2019 Conference (CESEP 2019), Spain, Alicante (2019.11).
6. S. Shiraishi (Invited Talk), Y. Hatakeyama, and H. Tsukada “Electrochemical Advantages of Seamless-activated Carbon Electrode”, 2019 International Conference on Advanced Capacitors, Ueda (2019.9).
7. Safe and fast synthesis of black phosphorus and its purification”, The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR-11), 8p-70, October 6-10, 2019, Matsue, Japan.
8. Covalent binding of metal nanoparticles on graphene through thiol functionalization, RPGR2019 Recent Progress In Graphene & 2D Materials Research, 7p-69, October, 06-10, 2019, Matsue, Japan.
9. Graphene Biosensor for Saliva Protein Adsorption, The 13th International Conference on ASIC (ASICON 2019), Oct. 29 - Nov. 1, 2019, Chongqing, China.
10. Fastest Synthesis of Black Phosphorus and Lingering the Stability at Ambient Condition, The 7th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR) , January 9, 2020, Kiryu, Japan.
11. Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, An analysis of chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeling temperature-programmed desorption technique, Carbon2019, Lexington, KY, USA, July 14–19, 2019.
12. Machiko Takigami, Takeshi Fujikura, Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Effects of metal and nitrogen on the formation of nano-shell containing carbons, Carbon2019, Lexington, KY, USA, July 14–19, 2019.
13. Jun-ichi Ozaki, Rieko Kobayashi, Takafumi Ishii, Yasuo Imashiro, Preparation of PN-doped carbons from phosphoric acid modified folic acid and their catalytic activity for oxygen reduction reaction, Carbon2019, Lexington, KY, USA, July 14–19, 2019.

国内学会発表

1. 出島健太, 石飛宏和, 中川紳好, "PtRu/RGO 触媒の調整法に関する研究", C11, 第 21 回化学工学会学生発表会 東京大会, 2019 年 3 月 2 日 (東京理科大学、東京)
2. 青木拓也, 石飛宏和, 中川紳好, "酸化グラフェン-TiO₂ 複合担体を用いたメタノール酸化触媒の開発", PA182, 化学工学会第 84 年会, 2019 年 3 月 13 日 (芝浦工業大学、東京)
3. 渡辺 裕, 白石壮志, "活性炭素繊維の電気二重層容量に対する電解液の溶媒物性の影響", 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)
4. 石飛宏和, 白石壮志, 塚田豪彦, 富田夏美, 土岐帆乃佳, 中川紳好, "活性化したシームレスカーボン電極によるレドックスフロー電池の内部抵抗の低減", 第 46 回炭素材料学会年会 (2019.11.28-30, 岡山大学)
5. 白石壮志, 青鹿義人, 畠山義清, 塚田豪彦, "飽和過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性", 2019 年電気化学会秋季大会 (2019.9.5-6, 山梨大学)
6. 奥原 大地, 石井 孝文, 尾崎 純一, "金属酸化物基板に生成した炭素薄膜のトランジスタ特性", 第 56 回炭素材料夏季セミナー, 愛知, 2018 年 9 月 10 日~11 日
7. 2) 木村 公則, 石井 孝文, 尾崎 純一, "電気化学的還元によるカーボン表面の化学修飾", 第 57 回炭素材料夏季セミナー, 福岡, 2019 年 9 月 12 日~13 日
8. 3) 鍾 宜修, 尾崎 純一, "Active sites for oxygen reduction reaction of the nanoshell carbons prepared from mixtures of glucose, urea and FeCl₃", 第 57 回炭素材料夏季セミナー, 福岡, 2019 年 9 月 12 日~13 日
9. 斎藤 学, 瀧上 眞知子, 石井 孝文, 尾崎 純一, "クロロベンゼン類の超音波照射炭素化に関する研究", 第 57 回炭素材料夏季セミナー, 福岡, 2019 年 9 月 12 日~13 日
10. 高木 大地, 石井 孝文, 尾崎 純一, "炭素材料の電気化学的酸化に伴う Raman スペクトル変化の解釈", 第 57 回炭素材料夏季セミナー, 福岡, 2019 年 9 月 12 日~13 日

11. 犬飼 英志, 石井 孝文, 尾崎 純一, “BN ドープカーボン触媒の電気化学的還元活性”, 第 57 回炭素材料夏季セミナー, 福岡, 2019 年 9 月 12 日～13 日

特許

1. 特願 2019-213813, レドックスフロー電池用電極及びその製造方法.
2. 特願 2019-213814, 蓄電デバイスの電極及びその製造方法.
3. 尾崎純一、瀧上真知子、川口剛史、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、炭素触媒の製造方法、炭素触媒、特願 2015-551029、特許第 6609862 号、登録日 2019/11/8
4. 尾崎純一、大谷朝男、石井孝文、真家卓也、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、国立大学法人北海道大学、特願 2015-138774、特許第 6572033 号、登録日 2019/8/16
5. 尾崎純一、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、触媒担持用担体、触媒担持体、電極及び電池、出願番号 2782719、登録番号 CA2782719、登録日、2019/8/20
6. 尾崎純一、高橋海樹、高橋卓也、神成尚克、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、金属担持用担体、金属担持触媒、メタネーション反応装置及びこれらに関する方法、出願番号 10-2014-7013819、公開番号 KR20140102192、登録日 2019/10/29
7. 尾崎純一、真家卓也、草刈彩香、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、CARBON CATALYST, ELECTRODE, AND BATTERY（炭素触媒、電極及び電池）、出願番号 15/301775、登録番号 US10468688、登録日 2019/11/5
8. 尾崎純一、大谷朝男、石井孝文、真家卓也、国立大学法人群馬大学、日清紡ホールディングス（株）、国立大学法人北海道大学、出願番号 15/735777、登録番号 US10392249、登録日 2019/8/27

受賞、総説、紀要、その他

1. [優秀賞受賞] 出島健太, 石飛宏和, 中川紳好, “PtRu/RGO 触媒の調整法に関する研究”, C11, 第 21 回化学工学会学生発表会 東京大会, 2019 年 3 月 2 日（東京理科大学、東京）

2. 渡辺 裕, 白石壮志, 2019 年度炭素材料学会論文賞
受賞内容: Capacitance and Electrochemical Stability of Activated Carbon Electrodes in Sulfone Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors
3. 白石壮志, 畠山義清, “電気二重層キャパシタ用炭素電極材料”, 表面と真空, 62, No.12, 703–708, 2019.
4. 白石壮志, 畠山義清, “電気二重層キャパシタ用活性炭電極の耐久性評価法”, 炭素, 2019, No.289, 154–158, 2019.
5. 白石壮志, “シームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用～キャパシタを中心に～”, 電気化学会, 大阪電気通信大学, エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ～二次電池とキャパシタの開発・研究の新展開～, 寝屋川, 令和 2 年 2 月 14 日 (2020).
6. 白石壮志, “電気化学エネルギー貯蔵デバイス用多孔質炭素材料～キャパシタを中心に各種電池用電極材まで～”, 電気化学会, 最先端電池技術-2020, 東京, 令和 2 年 1 月 21 日(2020).
7. 白石壮志, “キャパシタ用ポーラスカーボン電極の調製方法と評価法のノウハウ”, 電気化学会キャパシタ技術委員会, 第 3 回電気化学キャパシタ講習会, 東京, 令和元年 11 月 8 日(2019).
8. 白石壮志, “新規クラシック炭素材料の研究開発 ～キャパシタ・空気電池への応用を例にして～”, 2019 年度溶融塩技術事業化研究会, 第 5 回研究会, 京都, 令和元年 8 月 21 日 (2019).
9. 1) 鍾 宜修, 尾崎 純一, “Active sites for oxygen reduction reaction of the nanoshell carbons prepared from mixtures of glucose, urea and Fe FeCl₃”, 第 57 回炭素材料夏季セミナーポスター賞, 福岡, 2019 年 9 月 12 日
10. 尾崎純一, “炭で低炭素社会を!”, 群馬大学工業会東海連合支部講演会, 名古屋, 2019 年 5 月 19 日
11. 尾崎純一, “貴金属フリー燃料電池触媒材料”SAMPE JAPAN 先端材料技術展 2020 (JST より依頼出展及び講演、横浜、2019 年 9 月 4 日～6 日

12. Jun-ichi Ozaki, "Influences of hetero-atoms and warped layers on ORR catalytic activity of carbons", The 7th German-Japanese Symposium on Carbon (学振第 117 委員会／独炭素学会共催シンポジウム), ヴェルツブルク, ドイツ, 2019 年 9 月 23 日
13. 尾崎純一, "燃料電池用カーボンアロイ触媒の研究開発状況", 炭素材料第 117 委員会令和元年度特別講演会、東京、2019 年 12 月 2 日
14. 尾崎純一, "燃料電池用カーボンアロイ触媒の研究状況について", 2019 年度千葉大学ソフト分子活性化セミナー 「炭素材料と物質開発」、千葉、2020 年 1 月 15 日

【研究元素 フッ素】

○公募研究者：鈴木 宏輔、杉石 露佳

論文

1. K. Suzuki, A.-P. Honkanen, N. Tsuji, K. Jalkanen, J. Koskinen, H. Morimoto, D. Hiramoto, A. Terasaka, H. Hafiz, Y. Sakurai, M. Kanninen, S. Huotari, A. Bansil, H. Sakurai and B. Barbiellini, High-Energy X-Ray Compton Scattering imaging of 18650-type Lithium-ion Battery Cell, *Condens. Matter*, 4, 66 (2019).
2. H. Hafiz, K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, N. Tsuji, K. Yamamoto, A. Terasaka, K. Hoshi, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, H. Sakurai and A. Bansil, Identification of ferrimagnetic orbitals preventing spinel degradation by charge ordering in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, *Phys. Rev. B* 100, 205104 (2019).
3. H. Sakurai, K. Haishi, A. Shibayama, K. Suzuki, K. Hoshi, N. Tsuji and Y. Sakurai, Temperature dependence of spin/orbital magnetization switching behavior at the interface in CoFeB/MgO and CoFeB/Ta multi-layered film, *Mater. Res. Express*, 6, 096114 (2019).
4. Tsuyuka Sugiishi, Chihori Matsumura, Hideki Amii, Synthesis of 3-fluoro-2,5-disubstituted furans through ring expansion of gem-difluorocyclopropyl ketones, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2020, DOI: 10.1039/C9OB02713K

著書

1. 鈴木宏輔、櫻井浩（分担執筆），リチウムイオン電池の分析、解析と評価技術（高エネルギーX線コンプトン散乱法を用いたリチウムイオン二次電池電極内部の非破壊定量分析），技術情報協会，pp.324-334，2019年

国際会議

1. K. Suzuki, Non-destructive Visualizing of Lithiation State in the Real Batteries using Compton Scattering Imaging, Material Research Meeting 2019, Yokohama (Japan), Dec. 10-14, 2019.

2. H. Sakurai, K. Haishi, A. Shibayama, K. Suzuki, K. Hoshi, N. Tsuji and Y. Sakurai, Spin/orbital magnetization switching behavior for CoFeB/MgO and CoFeB/Ta interface, Material Research Meeting 2019, Yokohama (Japan), Dec. 10-14, 2019.
3. (Invited) K. Suzuki, Quantum characterization for Functional Materials using High-Energy X-ray Compton Scattering, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, XI'AN (China), Aug. 18-22, 2019.
4. (Invited) K. Suzuki, H. Sakurai, N. Tsuji, Y. Sakurai, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Hafiz, B. Barbiellini and A. Bansil, High-Energy X-ray Compton Scattering for Non-destructive and Quantum Characterization in Batteries, The 11th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, New York (USA), Jun. 23-28, (2019).

国内学会発表

1. 鈴木 宏輔, 市販の Li イオン電池における Li イオン分布のオペランド測定, SPring-8 サテライト研究会 地球惑星科学研究会・高圧物質科学研究会 合同研究会, 岡山, 2019 年 8 月 29 日
2. 鈴木 宏輔, H. Hafiz, B. Barbiellini, 折笠 有基, K. Stanislas, 辻 成希, 山本 健太郎, 星 和志, 内本 喜晴, 櫻井 吉晴, A. Bansil, 櫻井 浩, 磁気コンプトンプロファイルによる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の磁気構造, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 岐阜, 2019 年 9 月 10 日
3. 櫻井 浩, 拝詞 建人, 柴山 茜, 鈴木 宏輔, 星 和志, 辻 成希, 櫻井 吉晴, CoFeB/MgO および CoFeB/Ta 界面におけるスピン・軌道磁化の磁化反転挙動, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 岐阜, 2019 年 9 月 12 日
4. 原子 秋乃, 櫻井 浩, 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, TbCo アモルファス垂直磁化膜の磁化反転挙動の温度変化, 日本磁気学会第 43 回学術講演会, 京都, 2019 年 9 月 25 日
5. 櫻井 浩, 拝詞 建人, 柴山 茜, 塩田 椋平, 伊藤 遥, 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・軌道磁化の磁化反転挙動と温度変化, 第 33 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 名古屋, 2020 年 1 月 11 日

6. 平本 大輔, 鈴木 宏輔, Ari-Pekka Honkanen, 辻 成希, Kirsi Jailanen, Jari Koskinen, 森本 英行, Hasnain Hafiz, 櫻井 吉晴, Mika Kanninen, Simo Huotari, Arun Bansil, Bernardo Barbiellini, 櫻井 浩, コンプトン散乱イメージングによる円筒型 Li イオン電池の非破壊測定, 第 33 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 名古屋, 2020 年 1 月 12 日
7. 鈴木 宏輔, 鈴木 駿太, 武藤 祐介, 星 和志, 大野 由美子, 取越 正己, 櫻井 浩, フォトンカウンティング CT による元素定量法の開発とリチウム実電池への応用, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2020 年 3 月 12 日
8. 原澤 陽介, 星 和志, 小野 大輝, 小林 結貴, 長尾 明恵, 森本 一成, 鈴木 宏輔, 砂口 尚輝, 大野 由美子, 取越 正己, 櫻井 浩, フォトンカウンティング CT を用いた線源弱係数スペクトルの測定, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2020 年 3 月 15 日
9. 森本 一成, 星 和志, 鈴木 宏輔, 大野 由美子, 取越 正己, 櫻井 浩, X 線減弱係数スペクトルを用いた水・エタノール系の濃度測定, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2020 年 3 月 15 日
10. トリフルオロメチルアルキンを用いた含フッ素ピロールの合成 (群馬大院理工) ○海老沼明希, 杉石露佳, 網井秀樹, 第 42 回フッ素化学討論会, 神戸, 2019 年 11 月
11. 銅触媒を用いたハロアルケンのトリフルオロメチル化反応の開発(群馬大院理工)○岳思辰, 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹, 第 42 回フッ素化学討論会, 神戸, 2019 年 11 月
12. 求核的モノフルオロメチル合成ブロックの合成と反応 (群馬大院理工) ○芳賀 悠人, 田上 裕太, 杉石 露佳, 網井 秀樹, A4081, 第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 (中止)
13. ペルフルオロアルキルリチウムの選択的発生と反応 (群馬大院理工) ○木檜 達哉, 渡部 鯨波, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 1G3-08, 第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 (中止)
14. Difluorocyclopropanation of dehydroamino acid derivatives, (Grad. Sc Sci. Tech., Gunma Univ.) ○SUGIOMI, Ayari; SUGIISHI, Tsuyuka; KIRIHARA, Masayuki; AMII, Hideki, 3PC-030, 第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 (中止)

○プロジェクトメンバー：網井 秀樹

論文

1. Tsuyuka Sugiishi, Chihori Matsumura, Hideki Amii, Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans through Ring Expansion of gem-Difluorocyclopropyl Ketones, *Org. Biomol. Chem.*, 2020, in press
2. Morita Kohei, Horikoshi Miki, Yanagi Tamami, Takagi Toshiyuki, Takahashi Hiroshi, Amii Hideki, Hasegawa Takeshi, Sonoyama Masashi, Thermotropic Transition Behaviors of Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholines with Different Perfluoroalkyl Chain Lengths, *Chem. Lett.*, 48, 1105-1108, 2019
3. Takafumi Shimoaka, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa, Raman Optical Activity on Solid Sample, Identification of Atropisomers of Perfluoroalkyl Chains Having a Helical Conformation and No Chiral Center, *J. Phys. Chem. A*, 123, 3985 - 3991, 2019

国際会議

1. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Haloalkenes, Sichen Yue, Kazuki Komoda, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii, 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding, Nara, Dec 3-5, (2019)
2. Solvent-Promoted Catalyst-Free Fluoroalkylation of Carbonyl Compounds, Hideki Amii, 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding, Nara, Dec 3-5, (2019)
3. Fluoroalkylation and Cyclization Reactions for the Synthesis of Phthalimidines, Yuya Imai, Tatsuya Sakai, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii, International Joint Symposium on Synthetic Organic Chemistry [ICSFC, ICAMS-2, ISONIS-12 & ISMMS-5], Awaji, Nov 21-23, (2019)
4. Recent Progress in Aromatic Difluoromethylation, Hideki Amii, France-Japan Joint Forum on Organofluorine Chemistry for Future Pharmaceutical/Agricultural and Material Sciences, Strasbourg, France, Nov 12-14, (2019), invited

5. Solvent-Promoted Catalyst-Free Nucleophilic Fluoroalkylation of Aldehydes, Kazuki Komoda, Ai Shimokawa, Hideki Amii, France-Japan Joint Forum on Organofluorine Chemistry for Future Pharmaceutical/Agricultural and Material Sciences, Strasbourg, France, Nov 12-14, (2019)
6. Synthetic Organofluorine Chemistry toward Materials, Hideki Amii, S-Membrane International Conference, Kiryu, Sep 6, (2019), invited
7. Selective Transformations of Perfluoro Compounds by Flow-Microreactors, Hideki Amii, International Symposium on Fluorous Technologies 2019 (ISoFT19), Shanghai, China, Aug 8-11, (2019), invited
8. Generation and Applications of Fluorobenzyl Anions, Hideki Amii, International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon 2019), Yangon, Myanmar, Aug 6-9, (2019), invited

国内学会発表

1. 有機フッ素化合物:基礎から最近の合成技術まで(群馬大院理工) ○網井 秀樹, 日本化学会化学技術基礎講座 2019 製品開発に必要な有機合成化学の基礎, 東京, 2019 年 9 月 30 日~10 月 1 日, 招待講演
2. 急進展する有機フッ素化合物の触媒的合成(群馬大院理工) ○網井 秀樹, 第 34 回農薬デザイン研究会, 東京, 2019 年 11 月 8 日, 招待講演
3. 銅触媒を用いたハロアルケンのトリフルオロメチル化反応の開発(群馬大院理工) ○岳思辰, 小茂田 和希, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 第 42 回フッ素化学討論会, 神戸, 2019 年 11 月 21 日~22 日
4. トリフルオロメチルアルキンを用いた含フッ素ピロールの合成(群馬大院理工) ○海老沼 明希, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 第 42 回フッ素化学討論会, 神戸, 2019 年 11 月 21 日~22 日
5. α -フルオロカルバニオンの発生と反応(群馬大院理工) ○網井 秀樹, 日本学術振興会フッ素化学第 155 委員会第 119 回研究会, 京都, 2020 年 1 月 30 日~31 日

6. ペルフルオロアルキルリチウムの選択的発生と反応（群馬大院理工）○木檜 達哉、渡部 鯨波, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 日本化学会 第 100 春季年会 (2020), 野田, 2019 年 3 月 22 日～25 日
7. 求核的モノフルオロメチル合成ブロックの合成と反応（群馬大院理工）○芳賀 悠人, 田上 裕太, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 日本化学会 第 100 春季年会 (2020), 野田, 2019 年 3 月 22 日～25 日
8. ジフルオロベンゾシクロブテノン誘導体を用いるジフルオロメチレン化合物の合成（群馬大院理工）○竹内 基晟, 小茂田 和希, 杉石 露佳, 網井 秀樹, 日本化学会 第 100 春季年会 (2020), 野田, 2019 年 3 月 22 日～25 日
9. Difluorocyclopropanation of dehydroamino acid derivatives（群馬大院理工, 静岡理工科大）○Ayari Sugiyomi, Tsuyuka Sugiishi, Masayuki Kirihara, Hideki Amii, 日本化学会 第 100 春季年会 (2020), 野田, 2019 年 3 月 22 日～25 日

受賞、総説、紀要、その他

1. Symposium Lecture Award, Hideki Amii, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC), Yangon, Myanmar, 2019 年 8 月 6 日
2. 触媒的芳香族トリフルオロメチル化とその関連技術, 網井 秀樹, 化学工業, 70, 586-591, (2019)
3. 芳香族ジフルオロメチル化の進展, 網井 秀樹, 月刊ファインケミカル, 49, 39-48, (2020)

【研究元素 ケイ素】

○公募研究者：村岡 貴子、張 慧、Yujia Liu

論文

1. Takako Muraoka, Masato Tsuchimoto, Keiji Ueno, Synthesis, Structure, and Reactivity of a Pyridine-Stabilized Silanonetungsten Complex, Dalton Trans., 49, 2020, in press.
2. Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis, Characterization, and Functionalization of Tetrafunctional Double-Decker Siloxanes, Inorganic Chemistry, 58, 4093-4098, 2019
3. Yujia Liu, Kazuki Onodera, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis and Characterization of Functionalizable Silsesquioxanes with Ladder-type Structures, Organometallics, 38, 4373-4376, 2019
4. Rungthip Kunthom, Takuto Adachi, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Ryoji Tanaka, Synthesis of a “Butterfly Cage” Based on a Double-Decker Silsesquioxane, Chem. Asian J. 14, 4179-4182, 2019

著書

1. 浅野素子, 村岡貴子, 錯体化合物事典, 錯体化学会編, 2019 年, 朝倉書店 (分担)

国際会議

1. Hui Zhang, Kei Okabe, Naoki Kikuchi, Noriyasu Ohshima, Taira Kajisa, Toshiya Sakata, Takashi Izumi, and Hayato Sone, “Fabrication of Ultrahigh-Sensitivity Silicon Nanowire Biosensor by CMOS-Compatible Process for Detecting Biomolecules at Low Concentrations”, 3rd International Conference on Mechanical, Electrical and Medical Intelligent System (ICMEMIS2019), Kiryu, Japan, Dec. 4-6, (2019).
2. Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Design and preparation of innovative functionalizable silsesquioxanes as building blocks for new nano-sized supported catalysts, 50th Annual North American Silicon Symposium, Columbia SC (USA), May 13-15, (2019)

3. Kyoka Koizumi, Kazuki Onodera, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Synthesis of Laddersiloxane by Novel Synthetic Method, 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers, Kiryu (Japan), July 21-25, (2019)
4. Mana Kigure, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Synthesis of Functional Janus Cube and Double-Decker Siloxanes, 3rd International Symposium on Silsesquioxanes-Based Materials, Kiryu (Japan), July 25-26, (2019)
5. Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Functionalization of Tetraalkenyl-Substituted Double-Decker Siloxanes, 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, July 28-Aug.1, (2019)
6. Mana Kigure, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Approach to ViPh-Janus Cube and Synthesis of Tetrafunctional Double-Decker Siloxanes, 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, July 28-Aug.1, (2019)

国内学会発表

1. 「ピリジンの配位したシラノンモリブデンおよびタングステン錯体の合成とアセトンとの反応」, 鈴木悠月, 土本将登, 村岡貴子, 上野圭司, 第 66 回有機金属化学討論会, P2-24, 2019 年 9 月 14-16 日, 首都大学東京南大沢キャンパス.
2. 「陽イオン性シランチオンタングステン錯体の合成、構造およびメタノールとの反応」, 村岡貴子, 田辺 駿, 工藤圭太, 上野圭司, 第 69 回錯体化学討論会, 3PD-13, 2019 年 9 月 21-23 日, 名古屋大学東山キャンパス.
3. 「ピリジンの配位したシラノンモリブデンおよびタングステン錯体の合成とアセトンとの反応」, 鈴木悠月, 土本将登, 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, P34, 2019 年 12 月 7 日, 群馬大学桐生キャンパス.
4. 「陽イオン性シランチオンタングステン錯体の合成、構造およびメタノールとの反応」, 村岡貴子, 田辺 駿, 工藤圭太, 上野圭司, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, P81, 2019 年 12 月 7 日, 群馬大学桐生キャンパス.
5. 「フルオレニル(メチル)シリレンタングステン錯体の合成研究」, 河内航介, 村岡貴子, 上野圭司, 日本化学会第 100 春季年会, 2020 年 3 月 22-25 日, 東京理科大学野田キ

キャンパス.

6. 張 慧, 岡部 圭, 菊池 直樹, 大嶋 紀安, 加治佐 平, 坂田 利弥, 和泉 孝志, 曾根 逸人, “シリコンナノワイヤ細線化によるバイオセンサ検出感度の評価”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス、2019 年 9 月 18 日.
7. 菊池 直樹, 吉川 朝哉, 斎藤 暁子, 佐々木 直哉, 外山 吉治, 張 慧, 保坂 純男, 坂田 利弥, 曾根 逸人, “2 方向観察沈降測定法を用いたマウス受精卵の成長に伴う質量変化測定”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス、2019 年 9 月 19 日.
8. 反応性置換基を有する新規ラダーシロキサンの合成 (群馬大院理工・群馬大学未来先端研究機構海外ラボラトリー・Institut Charles Gerhardt Montpellier (France)) ○リュウ ユジア, 小野寺 一貴, 武田 亘弘, ウアリ アルメル, 海野 雅史, 第 23 回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, (2019)

受賞、総説、紀要、その他

1. ポスター賞: 「ピリジンの配位したシラノンモリブデンおよびタングステン錯体の合成とアセトンとの反応」, 鈴木悠月, 土本将登, 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, P34, 2019 年 12 月 7 日, 群馬大学桐生キャンパス.
2. 依頼講演: 「ガラン(ピリジル)鉄錯体を用いた不飽和エステル類の選択的炭素-炭素および炭素-酸素結合切断反応」, 村岡貴子, 群馬大学重点支援「S メンブレン」プロジェクト 技術開発と人材育成に関する交流会, 2020 年 1 月 8 日, 桐生市市民文化会館.

○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. Akihiro Tsurusaki, Soichiro Kyushin, Effects of Perpendicular Aryl Groups on Electronic Properties and Complexation of 4,4-Dihydrodithienosilole, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 1039–1046, 2019
2. Shintaro Ishida, Takuroh Hatakeyama, Takuya Nomura, Maiko Matsumoto, Kimio Yoshimura, Soichiro Kyushin, Takeaki Iwamoto, A Six-Coordinate Silicon Dihydride Embedded in a Porphyrin: Enhanced Hydride-Donor Properties for the Catalyst-Free Hydrosilylation of CO₂, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press
3. Miho Ako, Takeshi Kogure, Yumie Kobayashi, Tôru Kyômen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, Formation of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ solid solutions beyond the solubility limit by ‘sputter-anneal’ method, *Thermochimica Acta*, 679, 178339, 2019
4. Masaki Nomoto, Minoru Hanaya, Observation of dipolar-glass transition by adiabatic calorimetry in C₅NH₆(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x solid-solution system, *Thermochimica Acta*, 683, 178441, 2020
5. Miho Ako, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, Formation of solid solutions in wide miscibility-gap perovskite-type oxide system of Ba_{1-x}Ca_xZrO₃ over the entire Ca composition range, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 128, 80-83, 2020
6. Y. Du, M. Unno, H. Liu, Hybrid Nanoporous Materials Derived from Ladder- and Cage-Type Silsesquioxanes for Water Treatment, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 1535–1541 (2020)
7. R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Double-decker Siloxane (Basket Cage), *Molecules*, 24, 4252–4259 (2019)
8. T. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawamori, R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Double-Decker Silsesquioxanes from Substituted Difluorosilane, *Organometallics*, 38, 743-747 (2019)

9. S. Kondo, Y. Nakadai, M. Unno, Recognition of dicarboxylates in aqueous acetonitrile by a dinuclear zinc(II) complex of 2,2'-binaphthalene-based receptor, *Supramolecular Chem.*, 31, 9–18 (2019)
10. 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)
11. H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Single-step synthesis of disiloxanetetraols, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 89, 37–44 (2019)

著書

1. 海野雅史 (分担), 添加剤の最適使用法 (第8節 シランカップリング剤の種類, 反応, 使用方法), R&D リサーチセンター, pp.129–135 (2020)

国際会議

1. Electronic Effects of Perpendicular Aryl Groups, Akihiro Tsurusaki, Atsushi Kobayashi, Soichiro Kyushin, 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Sapporo, Japan, Jul 21–26, (2019)
2. Silicon Bond: Interaction to Form Micelles in a LC Phase, Soichiro Kyushin, Kenji Nanba, Kimio Yoshimura, Y. Zhao, Y. Maekawa, the 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, Jul 28–31, (2019) (invited lecture)
3. Formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Solid Solutions without Miscibility Gap and Their Dielectric Property, Miho Ako, Toru Kyomen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, S-Membrane International Conference 2019, Kiryu, Sep 6, (2019)
4. Dielectric Properties of $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ Solid-solution Films Formed by Sputter-anneal Method, Miho Ako, Toru Kyomen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Gwangju, Oct 27–31, (2019)
5. Formation of $(\text{Ba,Ca})\text{ZrO}_3$ Solid Solutions beyond the Solubility Limit by rf Magnetron Sputtering and Successive Annealing at a Moderate Temperature Condition, Miho Ako, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic

Societies (PACRIM13), Ginowan, Oct 27-31, (2019)

6. R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, "Novel Double-decker Cage Silsesquioxane: Synthesis, Characterization, Properties, and Application", 50th Silicon Symposium, Columbia, USA, May13-15 (2019)
7. M. Laird, J. R. Bartlett, A. Ouali, A. Carcel, M. Unno, M. Wong Chi Man, "Styryl-based cage silsesquioxanes as building blocks for functional hybrid materials", 20th International Sol-Gel Conference, St. Petersburg, Russia, Aug. 25-30 (2019)
8. M. Unno, N. Oguri, K. Koizumi, C. Kobuna, Y. Egawa, Y. Liu, N. Takeda, Fluorosilanes: versatile precursors of well-defined silsesquioxanes, The 13th International Conference on Heteroatom Chemistry, Prague, Czech, June 30-July 5 (2019)
9. K. Koizumi, K. Onodera, Y. Liu, A. Ouali, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of laddersiloxane from hydrosilanes, The 13th International Conference on Heteroatom Chemistry, Prague, Czech, June 30-July 5 (2019)
10. T. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawamori, R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Difunctional Double-Decker Silsesquioxanes and Their Polymerization, 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers, Kiryu, Japan, July 21-25 (2019)
11. (Poster Awards) R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterization of Various Double-Decker Silsesquioxane Structures, 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers, Kiryu, Japan, July 21-25 (2019)
12. (Poster Awards) K. Koizumi, Y. Liu, N. Takeda, A. Ouali, M. Unno, Synthesis of laddersiloxane by novel synthetic method, 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers, Kiryu, Japan, July 21-25 (2019)
13. T. Chaiprasert, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Laddersiloxanes by Novel intramolecular Cyclization, 3rd International Symposium on Silsesquioxane-based Materials, Kiryu, Japan, July 25-26 (2019)
14. T. Hosoya, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Janus Cube and cleavage reaction of cubic octasilsesquioxane, 3rd International Symposium on Silsesquioxane-based Materials, Kiryu, Japan, July 25-26 (2019)

15. (Invited) M. Unno, Y. Liu, N. Oguri, C. Kobuna, M. Kigure, T. Uchida, R. Tanaka, K. Asami, T. Chaiprasert, Y. Egawa, N. Takeda, The 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, July 28-Aug. 1 (2019)
16. T. Chaiprasert, Y. Liu, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis and characterization of a well-defined sized ladder-structure silsesquioxanes using intramolecular cyclization reaction mediated by $B(C_6F_5)_3$, The 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, July 28-Aug. 1 (2019)
17. Kunthom, Y. Liu, N. Takeda, M. Unno, Design and Synthesis of Novel Double-decker Cage Siloxanes, Pure and Applied Chemistry Innovation Conference 2020, Bangkok, Feb. 13–14 (2020)

国内学会発表

1. 一連のビス(2-アリールエテニル)オリゴシランの合成, 構造, および性質 (群馬大院理工) ○菅野研一郎, 浜野銀河, 本間龍也, 久新莊一郎, 第 66 回有機金属化学討論会, 八王子, 2019 年 9 月 14 日～16 日
2. ポルフィリンジヒドリドケイ素錯体を用いた二酸化炭素からギ酸への変換反応 (東北大院理, 群馬大院理工) ○畠山琢朗, 陳村拓也, 松本麻衣子, 吉村公男, 石田真太郎, 久新莊一郎, 岩本武明, 第 66 回有機金属化学討論会, 八王子, 2019 年 9 月 14 日～16 日
3. ラダーオリゴシランの動的挙動の解析 (相模中研, 群馬大院理工) 田中陵二, 松田明莉, 阿久津拓也, 菅野研一郎, ○久新莊一郎, 第 30 回基礎有機化学討論会, 大阪, 2019 年 9 月 25 日～27 日
4. ルテニウム触媒を用いた多環芳香族置換基をもつ新規テトラシラン誘導体の合成, 構造, 性質 (群馬大院理工) ○浜野銀河, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019, 東京, 2019 年 10 月 15 日～17 日
5. 種々のビス(アルケニル)テトラシランの合成, 構造, 光物性 (群馬大院理工) ○本間龍也, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019, 東京, 2019 年 10 月 15 日～17 日
6. 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成 (群馬大院理工) ○高橋雅英, 久新莊一郎,

第9回 CSJ 化学フェスタ 2019, 東京, 2019 年 10 月 15 日～17 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, 高橋雅英, 久新荘一郎, 第9回 CSJ 化学フェスタ 2019, 東京, 2019 年 10 月 15 日～17 日
8. 種々のビス(アルケニル)テトラシランの合成, 構造, 光物性 (群馬大院理工) ○本間龍也, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日～2 日
9. 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, 高橋雅英, 久新荘一郎, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日～2 日
10. ルテニウム触媒を用いた多環芳香族置換基をもつ新規テトラシラン誘導体の合成, 構造, 性質 (群馬大院理工) ○浜野銀河, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日～2 日
11. 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成 (群馬大院理工) ○高橋雅英, 久新荘一郎, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日～2 日
12. ポルフィリンジヒドリドケイ素錯体の合成と性質 (東北大院理, 群馬大院理工) ○石田真太郎, 畠山琢朗, 陳村拓也, 松本麻衣子, 吉村公男, 久新荘一郎, 岩本武明, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日～2 日
13. 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, 高橋雅英, 久新荘一郎, 第46回有機典型元素化学討論会, 松山, 2019 年 12 月 5 日～7 日
14. 種々のビス(アルケニル)テトラシランの合成, 構造, 光物性 (群馬大院理工) ○本間龍也, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
15. テトラテキシルシクロテトラシランの合成 (群馬大院理工) ○大川莉穂, 久新荘一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
16. 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成 (群馬大院理工) ○高橋雅英, 笠原一紘, 久新荘一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日

17. ルテニウム触媒を用いた 1,1,2,2-テトラエチルジシランとアルキンのヒドロシリル化反応（群馬大院理工）○川和田優香里, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
18. ルテニウム触媒を用いた多環芳香族置換基をもつ新規テトラシラン誘導体の合成, 構造, 性質（群馬大院理工）○浜野銀河, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
19. 末端にフェニル基をもつラダーオリゴシランの合成（群馬大院理工）○岩田和哉, 久新莊一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
20. 1,4-位にハロゲンをもつシクロヘキサシランの合成（群馬大院理工）○大井田意純, 久新莊一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 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, 高橋雅英, 久新莊一郎, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019 年 12 月 7 日
22. リン原子を含むケイ素クラスターの合成, 性質（群馬大院理工）○円谷朋広, 高橋雅英, 久新莊一郎, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 22 日～25 日
23. 種々の対称および非対称ビス(アルケニル)テトラシランの合成と光物性（群馬大院理工）○本間龍也, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 22 日～25 日
24. 多環芳香族置換基をもつ新規アルケニルオリゴシラン誘導体の合成と光物性（群馬大院理工）○浜野銀河, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 22 日～25 日
25. 末端にフェニル基をもつラダーオリゴシランの合成（群馬大院理工）○岩田和哉, 久新莊一郎, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 22 日～25 日
26. 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成（群馬大院理工）○高橋雅英, 笠原一紘, 久新莊一郎, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 2020 年 3 月 22 日～25 日

27. R. Kunthom, Y. Liu, N. Takeda, M. Unno, Design and Modification of Double-Decker Silsesquioxane into Novel Closed- and Open-Cage Structures, 第 23 回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, (2019)

【研究元素 その他元素】

○公募研究者：覚知 亮平、山本 浩司、三浦 健太、尹 友

論文

1. Omichi, M.; Yamashita, S.; Okura, Y.; Ikutomo, R.; Ueki, Y.; Seko, N.; Kakuchi, R., Surface Engineering of Fluoropolymer Films via the Attachment of Crown Ether Derivatives Based on the Combination of Radiation-Induced Graft Polymerization and the Kabachnik–Fields Reaction. *Polymers* 2019, 11 (8), 1337. (Selected as Cover Picture)
2. Kakuchi, R., The dawn of polymer chemistry based on multicomponent reactions. *Polym. J.* 2019, 51 (10), 945-953. (Invited Focus Review)
3. 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*, 450, 157-162, 2019.
4. W. Kada, T. Satoh, S. Yamada, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, and O. Hanaizumi, Micro-ion beam-induced luminescence spectroscopy for evaluating SiAlON scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, in press.
5. W. Kada, S. Nakatsu, T. Imayoshi, K. Kumagai, H. Tago, T. Satoh, M. Koka, K. Miura, O. Hanaizumi, and T. Kamiya, In-air micro-particle-induced X-ray emission imaging and spectroscopy of air-borne particles collected hourly from an automated sampling unit of the atmospheric environmental regional observation system, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, in press.
6. J. Yang, D. P. Song, Y. Yin, L. Z. Chen, L. Y. Chen, Y. Wang, J. Y. Wang, Ferroelectric polarization and fatigue characterization in bismuth-based Aurivillius thin films at lower voltage, *Materials Science and Engineering: B*, 248, 114408 1-8, 2019.
7. J. J. Wang, Q. Yu, S. G. Hu, Y. Liu, R. Guo, T. P. Chen, Y. Yin, and Y. Liu, Winner-takes-all mechanism realized by memristive neural network, *Appl. Phys. Lett.*, 115, 243701 1-4, 2019.

国際会議

1. Ryohei Kakuchi, Multicomponent Reactions in Polymer Chemistry: From Synthetic Chemistry to Material Applications, International Symposium on Polymer Synthesis and Materials, Shinshu University (Ueda), Sep 3-4, (2019) (Young invited lecture)
2. Ryohei Kakuchi, Multiple Reactivity in Polymer Synthesis ~ From Fundamental Chemistry to Material Applications, S-Membrane International Conference 2019, Kiryu City Performing Arts Center (Kiryu), Sep 6, (2019) (Young invited lecture)
3. Kota Fukasawa, Shuhei Yamashita, Hideki Amii, Ryohei Kakuchi, Synthesis and reactivity of difluoroacetate containing polymers, S-Membrane International Conference 2019, Kiryu City Performing Arts Center (Kiryu), Sep 6, (2019)
4. Yamato Okura and Ryohei Kakuchi, Synthesis of Polymers End Functionalized with α - Amino Phosphonate units via Combination of RAFT Polymerization and Kabachnik-Fields Reaction, S-Membrane International Conference 2019, Kiryu City Performing Arts Center (Kiryu), Sep 6, (2019)
5. Shuhei Yamashita, Takashi Hamada, Masaaki Omichi, Kimio Yoshimura, Yuji Ueki, Noriaki Seko and Ryohei Kakuchi, Synthesis of Highly Reactive Fabrics From Biomass Resources, S-Membrane International Conference 2019, Kiryu City Performing Arts Center (Kiryu), Sep 6, (2019)
6. Ryohei Kakuchi, Multi-Component Reactions in Synthetic Polymer Chemistry; From Fundamental Chemistry to Material Applications, FAPS 2019 Polymer Congress, Howard Civil International House (Taipei), Oct 27-30, (2019)
7. W. Kada, T. Satoh, S. Yamada, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, and O. Hanaizumi, Ion beam induced luminescence spectroscopy and imaging for microscopic characterization of radiation-tolerant scintillator of SiAlON, 24th International Conference on Ion Beam Analysis, Antibes, France, Oct. 14, (2019).
8. A. Yokoyama, W. Kada, M. Sakai, K. Miura, and O. Hanaizumi, Measurement of a therapeutic carbon beam with a G2000 glass scintillator, 24th International Conference on Ion Beam Analysis, Antibes, France, Oct. 15, (2019).

9. Block-copolymer-based Nanostructure Fabrication and Its Application to Low-power Phase-change Memory, Y. Yin, T. Akahane and D. Nishijo, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan, Oct 28-31, (2019).
10. C-N-Codoped Sb₂Te₃ Chalcogenides for Reducing Power Consumption of Phase-Change Devices, Y. Yin, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan, Oct 28-31, (2019).
11. Control of self-assembled nanodot array orientation using electron beam drawing, T. Akahane, and Y. Yin, 4th International Conference on Advanced Engineering and Its Education in 2019 (4th ICAEE 2019), Gunma, Japan, Sep 27 (2019).

国内学会発表

1. 1. Ryohei Kakuchi, Shuhei Yamashita, Yamato Okura, Takashi Hamada, Masaaki Omichi, Yuji Ueki, and Noriaki Seko, Multicomponent post-polymerization modification reactions on biomass-sourced organic hybrids、第 68 回高分子年次大会、大阪府立国際会議場、2019 年 5 月 29-31 日（一般講演）
2. 深澤宏太、山下修平、網井秀樹、覚知亮平、 α, α -ジフルオロ酢酸エステル基含有ポリマーの合成及び反応性、第 68 回高分子年次大会、大阪府立国際会議場、2019 年 5 月 29-31 日（一般ポスター）
3. 覚知亮平、深澤宏太、山下修平、網井秀樹、Friedel-Crafts 重合による高分子への活性化エステル基の精密導入、第 68 回高分子年次大会、福井大学、2019 年 9 月 25-27 日（一般講演）
4. 山下 修平, 大道 正明, 植木 悠二, 瀬古 典明, 覚知 亮平、バイオマス由来材料のみを出発原料とした放射線グラフト重合及び多成分連結反応による機能性ハイブリッド材料の合成、第 68 回高分子年次大会、福井大学、2019 年 9 月 25-27 日（一般講演）
5. 山下修平、大道正明、大倉大和、生友隆太、植木悠二、網井秀樹、瀬古典明、覚知亮平、ETFE 膜表面へのクラウンエーテルの導入と色素吸着能の評価、第 9 回フッ素化学若手の会、あわら温泉 清風荘、2019 年 9 月 12-13 日（一般ポスター）

6. 深澤宏太、山下修平、網井秀樹、覚知亮平、 α, α -ジフルオロ酢酸エステル基含有ポリマーの合成ならびに反応性の評価、第9回フッ素化学若手の会、あわら温泉 清風荘、2019年9月12-13日（一般ポスター）
7. 1. ホール Friedel-Crafts 反応を利用したカルハールゾールを含む 1,2-アサホルン誘導体の合成とその物性（群馬大院理工・群馬大理工）○山本 浩司，山田 樹，亀山大，中村 洋介，日本化学会第 100 春季年会，千葉，2020 年 3 月 22 日～25 日
8. 小見航介，吉田祥人，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 Al 添加 Ta₂O₅ 薄膜の作製とその近赤外発光特性の評価，第 35 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会，つくば，2019 年 9 月 3 日．
9. 橋本祐也，伊藤開，三浦健太，野口克也，加田渉，花泉修，スパッタリング法により成膜した Ta₂O₅ 系薄膜の光触媒特性の評価，第 35 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会，つくば，2019 年 9 月 3 日．

受賞、総説、紀要、その他

1. 化学工業日報（総合欄）、完全バイオマス由来～群馬大が有機材料 リグニン誘導体活用～、2019 年 6 月 10 日発行
2. 群馬経済新聞（製造・ソフト欄）、廃棄物の体積減容を図る～機能性材料としての応用へ～、2019 年 6 月 13 日発行
3. 上毛新聞（社会欄）、植物由来で多機能繊維～石油代替、環境に低負荷～、2019 年 7 月 1 日発行
4. Yahoo!!News への転載、上毛新聞（社会欄）、植物由来で多機能繊維～石油代替、環境に低負荷～、2019 年 7 月 2 日転載
5. 研究室の所属学生が優秀ポスター賞を受賞：山下修平、ETFE 膜表面へのクラウンエーテルの導入と色素吸着能の評価、第9回フッ素化学若手の会、あわら温泉 清風荘、2019 年 9 月 12-13 日（優秀ポスター賞）
6. 覚知 亮平，放射線を駆使したバイオマス由来機能材料の開発－放射線グラフト重合と多成分連結反応の融合による新潮流、解説記事、日本原子力学会誌、2020 年 4 月、in press

○プロジェクトメンバー：飛田 成史

論文

1. Mami Yasukagawa, Keiichi Yamada, Seiji Tobita, Toshitada Yoshihara, Ratiometric Oxygen Probes with a Cell-Penetrating Peptide for Imaging Oxygen Levels in Living Cells, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 383, 111983, 2019
2. Naoya Ieda, Yumina Oka, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Takahiro Sasamori, Mitsuyasu Kawaguchi, Hidehiko Nakagawa, Structure-Efficiency Relationship of Photoinduced Electron Transfer-Triggered Nitric Oxide Releasers, *Sci. Rep.*, 9:1430, 2019
3. Ryosuke Hoshi, Kengo Suzuki, Naoya Hasebe, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Absolute Quantum Yield Measurements of Near-Infrared Emission with Correction for Solvent Absorption, *Anal. Chem.*, 92, 607-611, 2020
4. Shin-ichiro Kato, Takanori Matsuoka, Shuichi Suzuki, Motoko S. Asano, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Taisuke Matsumoto and Chitoshi Kitamura, Synthesis, Structures, and Properties of Neutral and Radical Cationic S,C,C-Bridged Triphenylamines, *Org. Lett.*, 22, 734-738, 2020

国際会議

1. Development of Ratiometric Oxygen Probes Based on Green Fluorophore and Red Phosphor for Visualization of Intracellular Oxygen Level, Mami Yasukagawa, Seiji Tobita, Toshitada Yoshihara, The 6th International Symposium on Bioimaging, Tokyo, Sep 21-23 (2019).

国内学会発表

1. 藤井芳樹, 塩崎秀一, 田村拓人, 吉原利忠, 飛田成史, 水溶性イリジウム錯体とりん光寿命イメージング顕微鏡を用いた眼底血管の酸素濃度計測, 令和元年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2019年12月7日
2. 水上輝市, 片野彩花, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, イリジウム錯体を用いた生体組織内微小環境の酸素イメージング, 第17回がんハイポキシア研究会, 大阪, 2019年11月17日

3. Purevsuren Khulan, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, Ir(III)錯体および共焦点りん光寿命イメージング法を用いた脂肪肝の酸素イメージング, 第 17 回がんとハイポキシア研究会, 大阪, 2019 年 11 月 17 日
4. 広瀬達也, 吉原利忠, 水上輝市, 片野彩花, 塩崎秀一, 飛田成史, クマリン誘導体を配位子に有する Ir(III)錯体の開発と生体内酸素プローブへの応用, 2019 年光化学討論会, 名古屋, 2019 年 9 月 12 日
5. 吉川卓視, 斎藤正貴, 吉原利忠, 飛田成史, 白金錯体の光物理特性および生体内酸素プローブへの応用, 2019 年光化学討論会, 名古屋, 2019 年 9 月 12 日
6. 高橋祐紀, 吉原利忠, 塩崎秀一, 松村菜生, 飛田成史, クマリン類を配位子に有するイリジウム錯体を用いた高輝度水溶性酸素プローブの開発, 2019 年光化学討論会, 名古屋, 2019 年 9 月 12 日
7. 鈴木唯花, 丸山凌, 片野彩花, 飛田成史, 吉原利忠, 蛍光性分子ローターおよび蛍光寿命イメージング顕微鏡を用いた細胞・組織内のマイクロ粘度測定, 2019 年光化学討論会, 名古屋, 2019 年 9 月 12 日
8. 水上輝市, 片野彩花, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, りん光寿命計測に基づく生体組織の高分解能酸素イメージング, 第 7 回低酸素研究会学術集会, 東京, 2019 年 7 月 27 日
9. 片野彩花, 水上輝市, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, 共焦点りん光イメージング顕微鏡を用いた肝臓組織の高分解能酸素イメージング, 第 7 回低酸素研究会学術集会, 東京, 2019 年 7 月 27 日
10. 吉原利忠, 綿貫千優, 水上輝市, 飛田成史, 水溶性イリジウム錯体の開発および血中酸素イメージング, 第 41 回日本光医学・光生物学会, 富山, 2019 年 7 月 20 日
11. 吉原利忠, 松村菜生, 湯浅志保, 塩崎秀一, 飛田成史, 細胞および血中酸素プローブを用いた組織内酸素分圧イメージング, 第 14 回日本分子イメージング学会学術集会, 札幌, 2018 年 5 月 23 日

12. 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, PLIM 法を用いたがん組織の高分解能酸素イメージング, 第 14 回日本分子イメージング学会学術集会, 札幌, 2018 年 5 月 23 日
13. 丸山凌, 塩崎秀一, 吉原利忠, 飛田成史, クマリン誘導体を用いた蛍光性脂質滴イメージングプローブの開発, 第 14 回日本分子イメージング学会学術集会, 札幌, 2018 年 5 月 24 日

受賞、総説、紀要、その他

1. 令和元年度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, 藤井芳樹, 水溶性イリジウム錯体とりん光寿命イメージング顕微鏡を用いた眼底血管の酸素濃度計測
2. 第 7 回低酸素研究会学術集会 YIA 受賞, 水上輝市, りん光寿命計測に基づく生体組織の高分解能酸素イメージング

2. 2019 年度研究成果報告書

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）・電気化学デバイス用炭素材料

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）
リチウム空気電池における炭素正極厚みの影響

2. 研究目的
リチウム空気電池 (LAB) は、現在広く用いられているリチウムイオン電池の 3 倍以上の電池容量を示す次世代電池である。多くの LAB 研究が展開されているが、実用化には至っていない。我々は、これまで一体成型炭素材料であるシームレス活性炭を、LAB の正極へ応用してきた。今回カーボンナノチューブ (CNT) を用いて、電極の厚みがどのように LAB の特性に影響を与えるか、その効果を明らかにする。CNT は不織布状の自立膜とすることが可能であり、容易に厚みを制御することができる。電極の厚みをパラメータとする研究は LAB において未報告であり、その影響が明らかになれば学術的な意味は大きい。電極のかさ密度を一定に保ち、厚みのみの影響を精査する。

3. 研究の実施状況
実験にはゼオンナノテクノロジー株式会社製の CNT、SG101 を用いた。CNT は LAB 正極としては高い性能を示すことが知られている。CNT の厚みと酸素導入圧を変化させ、初回放電容量を比較した結果を図 1 に示した。縦軸は電極重量で規格化された容量である。厚みが最大、最小の場合で比較すると、その容量は 3 倍程度の違いがあり、影響が明らかである。薄い電極を用いることで、電極を構成する CNT の表面を有効に利用できる。また、電解液中の酸素濃度を高めるために導入圧を上げた場合には異なった挙動が確認された。さらに電極上への Li 酸化物析出を透過型 XRD 測定により追った結果を図 2 に示した。Li₂O₂ の析出と電極自体の構造変化を捉えることができています。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

- 2020-2021 年度近藤記念財団研究助成採択
『リチウム空気電池用炭素電極におけるリチウム酸化物析出・分解過程の追跡』
- 2020 年 電気化学会第 87 回大会(名古屋工業大学) 畠山義清・須賀亮文・白石壮志（群馬大・院理工）
『カーボンナノチューブ電極の構造によるリチウム空気電池の容量変化』
- 第 46 回炭素材料学会年会(岡山大学) 畠山義清・須賀亮文・白石壮志（群馬大・院理工）
『カーボンナノチューブを正極とする Li 空気電池における酸素分圧の影響』
- 第 13 回分子科学討論会(名古屋大学) 畠山義清・須賀亮文・白石壮志（群馬大院理工）
『カーボンナノチューブ電極を用いたリチウム空気電池における電極厚さの影響』
- Pore Structure Analysis of Seamless Activated Carbon Electrode Using Small-angle X-ray Scattering
Yoshiaki Hatakeyama, Ken Hanazato, Soshi Shiraishi, and Hidehiko Tsukada (Gunma Univ. and AION)

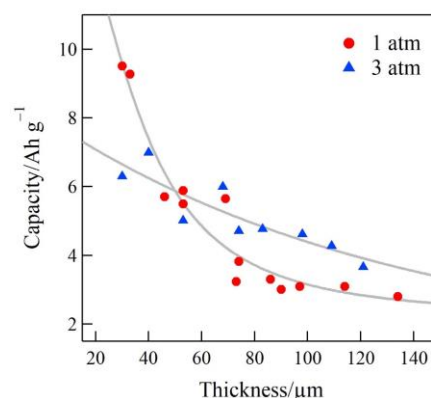


図 1 CNT 正極の厚み酸素導入圧による LAB 初回放電容量変化

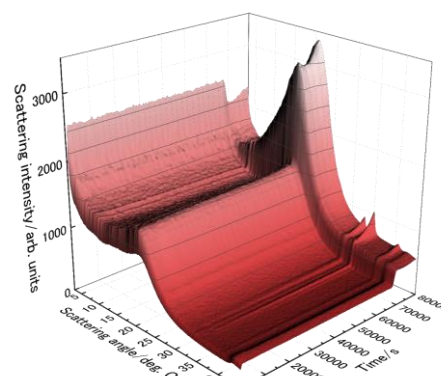


図 2 放電状態における CNT 正極の時間分解 XRD 測定の結果

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）・応用力学，計算力学，非破壊評価，維持管理工学
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） 複雑な炭素繊維強化プラスチックに対する非接触動的弾性定数推定法の開発 2. 研究目的 近年，新材料として炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic)が注目を集めている．CFRP はプリプレグと呼ばれる薄い炭素繊維シートを積層し成形される．現在では，屈曲させた CFRP の開発も進んでいる．一般的に，炭素繊維の配向方向に独自性を持たせることで，様々な力学特性を CFRP に付与できるが，その分，複雑な音響異方性を示すこととなる．それら複雑な音響異方性の程度を特定するためには，CFRP の動的弾性定数を決定する必要がある．このような背景から，H29 年度から CFRP に対する非接触動的異方性弾性定数の推定法に関する研究を行い，一定の成果を残して来た．しかしながら，それらの適用範囲は一方向 CFRP に限定されている．そこで R 元年度は，これまでの成果を拡張し，L 字型 CFRP のような屈曲 CFRP に対する動的弾性定数推定法の開発を目指す．群馬大学は，これまで炭素繊維の開発に大きく貢献してきたが，その産業応用先として最も関係ある CFRP の力学挙動の解明や，維持管理手法の開発に資する本研究は，学術面のみならず，社会還元も期待できる重要な研究である． 3. 研究の実施状況 図 1 のような L 字型 CFRP を対象に研究を実施した．まず，L 字箇所ではない一方向部分に対する弾性定数 $C_{\alpha\beta}^{uni}$ を H30 年度に開発したようにレーザー超音波可視化試験を用いた方法で推定する．次に，求めた $C_{\alpha\beta}^{uni}$ に対して異方性弾性論に基づいて異方性主軸を回転させることで回転角 θ に依存した屈曲部分の弾性定数 $C_{\alpha\beta}^L(\theta)$ を導出した．その後，求めた $C_{\alpha\beta}^L(\theta)$ を入力とする 3 次元有限要素解析を行った．3 次元有限要素解析の結果の一例を図 2 に示す．図 2 は L 字部分の外側にリニアアレイ探触子を配置し，その中央の素子から超音波を送信した場合のある時刻における L 字部分の弾性波動場の様子を示している．鋼材やアルミニウム等の通常の金属材料等は，等方性の性質を示すため，超音波は等方に伝搬する．しかしながら，L 字型 CFRP の場合は，図 2 で示すように，超音波は等方に拡がらず，繊維方向に沿って伝搬している様子を確認できる．そのため，L 字型 CFRP のような屈曲 CFRP に対して超音波非破壊検査を実施する際には，超音波の伝搬経路を正しく理解しておかなければ欠陥からの散乱波を受信することができず，欠陥の有無の誤判定を引き起こす可能性があることがわかる．最終的に，本研究では，時間反転法と呼ばれる方法を用いて推定した L 字部分の弾性定数を用いた超音波非破壊検査をシミュレーションで再現し，その有効性を確認している． 4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など） - 前原佑，<u>斎藤隆泰</u>，有限要素法を用いた屈曲 CFRP 中の欠陥に対する 3 次元順解析および時間反転解析，計算数理工学論文集, vol.19, pp.103-108, (2019)（査読有） - 前原佑，<u>斎藤隆泰</u>，様々な CFRP 内部の三次元超音波シミュレーション，超音波 TECHNO, Vol.31, No4, pp.49-54, 解説記事, (2019) - 前原佑：計算数理工学シンポジウム 2019 にて講演賞を受賞．	

図 1:L 字型 CFRP のモデル.黒線は炭素繊維を示す.炭素繊維を L 字に変形させた領域の弾性定数を推定.

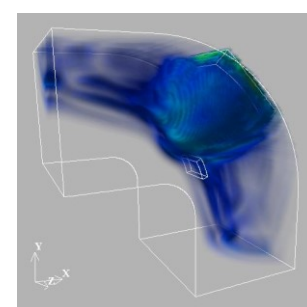
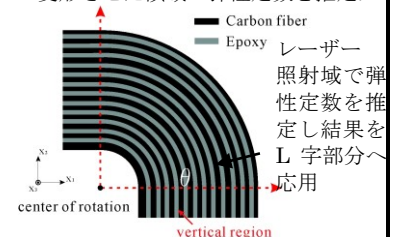


図 2:L 字型 CFRP 中を伝搬する超音波伝搬の様子.

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	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)
BN ドープカーボンの調製とその塩基触媒活性

2. 研究目的

本研究では、異種元素として窒素・ホウ素 (BN) を同時にドープしたカーボン材料 (BNC) 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した。これにより、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し、均一系触媒に代わる、グリーンプロセスを実現可能な新規固体塩基触媒を開発することを目的とした。

昨年度は、カーボン材料への BN ドープによりその塩基触媒活性が著しく向上し、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ことを明らかにした。本年度は、BNC の調製条件 (炭素化温度、B 源ガス濃度) をコントロールすることで、BN ドープ量および BN の化学状態が制御された試料を調製し、得られた試料の表面状態および触媒活性を詳細に検討することで、表面元素組成および表面化学状態と塩基触媒活性の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の実施状況

昨年度と同様に、窒素含有ポリマーであるポリアクリロニトリル (PAN) を炭素前駆体とし用い、 BCl_3 ガス流通下で炭素化することにより BNC を調製した。この際、異なる BCl_3 ガス濃度 (0.1, 0.5, 1.0 %)、および異なる炭素化温度 (600, 800, 1000°C) で試料を調製することにより、BN ドープ量および化学状態を制御した。塩基触媒活性の評価には、ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルを原料とした Knoevenagel 反応を用いた。

BNC の塩基触媒活性は、BN 導入量に大きく依存し、特に BNC 型の化学状態が塩基触媒活性発現に寄与していることを明らかにした。Fig. 1 に X 線光電子分光測定 (XPS) より算出した炭素原子に対する窒素・ホウ素原子濃度の割合 $(\text{B+N})/\text{C}$ と Knoevenagel 反応における生成物収率の関係を示す。BN 導入量の増加に伴い、塩基触媒活性が増加していることがわかる。Fig. 2 に、N 1s XPS スペクトルのピーク分離により算出した $\text{N}_{\text{h-BN, Pyridine}}/\text{C}$ および $\text{N}_{\text{BNC}}/\text{C}$ と生成物収率の関係を示す ($\text{N}_{\text{h-BN, Pyridine}}$: h-BN 型、ピリジン型窒素割合、 N_{BNC} : BNC 型窒素割合)。 $\text{N}_{\text{h-BN, Pyridine}}/\text{C}$ と比較して、 $\text{N}_{\text{BNC}}/\text{C}$ は生成物収率と高い相関を示しており、塩基触媒活性発現には BNC 型窒素の導入が重要であることを明らかにした。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

学会発表 4 件 (うち、2 件 発表賞受賞)

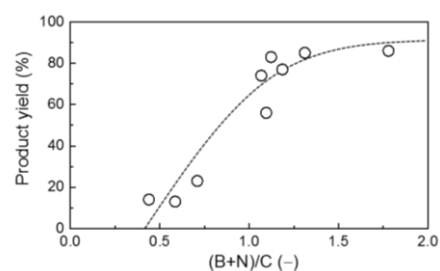


Fig. 1 (B+N)/C と生成物収率の関係

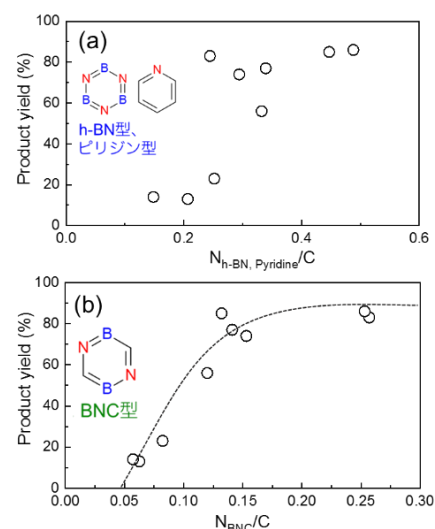


Fig. 2 表面窒素種濃度と生成物収率の関係
(a) $\text{N}_{\text{h-BN, Pyridine}}/\text{C}$, (b) $\text{N}_{\text{BNC}}/\text{C}$

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，カーボン電極

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)
シームレス多孔カーボン材料を実装したレドックスフロー電池の高効率化

2. 研究目的

レドックスフロー電池 (RFB) は、自然エネルギーの貯蔵・出力平準化に適した二次電池であり、電池の大電流化および電解液流動の促進が求められている。本研究では、深さ方向・面内方向ともに均一なサイズの連通マクロ孔・連通電子伝導パスを有したカーボンモノリスであるシームレスカーボン(SC)材料に着目し、電極材料として用いた。SC材料は電池の大電流化と液体透過性を両立できる潜在性がある。本研究では高温熱処理・空気酸化による活性化を行ったSC材料を電池に組み込み、電流-電圧特性を明らかにし、水透過試験により既存材料（カーボンペーパー）と水透過係数を比較した。

3. 研究の実施状況

SC材料については1500℃の高温熱処理、420℃での空気酸化を行い、材料の連通マクロ孔径は13 μmであった。電極として厚さ0.4 mmのSC材料を正極・負極に特記しない限り各一枚組み込んだ。隔膜はNafion 117とし、電解液である1 M Vイオン（正極：V(V)，負極：V(II)）in 3 M H₂SO₄を20 mL min⁻¹の流量下で電流-電圧曲線を取得した。

図1に各材料の電流-電圧曲線を示す。800℃の炭素化の後、1500℃で高温熱処理を行うことにより1.2 V時の電流密度が向上した。材料の炭素化度が高くなることにより、導電性が向上して出力が向上する点を示唆された。1500℃の熱処理後に空気酸化処理を行うことにより、さらに電流密度が向上した。これは活性点となる表面酸素官能基がカーボン表面に導入された点、および空気酸化による賦活効果により比表面積が増加した点によると考えられる。

上記に加え、SC材料の電解液の流動特性を評価するために、圧力損失測定（シート深さ方向・面内の両方の連通マクロ孔構造を反映）とシート深さ方向の水透過測定を行った。厚さ0.82 mmのSC材料と厚さ0.52 mmのカーボンペーパー（TGP-H-60）は同様の圧力損失（11 kPa）を示した。一方で、シート深さ方向の水透過係数はSC材料の方が低い結果となった。この結果より、SC材料は均一な連通マクロ孔構造により、面内方向の液流動を促進している可能性が示唆された。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

論文：H. Ishitobi et al., *J. Electrochem. Energy Convers. Stor.*, 17, 031001-1-9, 2020, 他1編

国際会議：(Requested talk) H. Ishitobi, International Chemical Engineering Symposia 2020, R213, Kansai University, Suita, Osaka, Japan, (2020), 他5件

国内学会：(招待講演) 石飛宏和，レドックスフロー電池をはじめとする電気化学デバイスの炭素電極，CPC研究会講演会，東京（2019），他3件

特許出願：1件

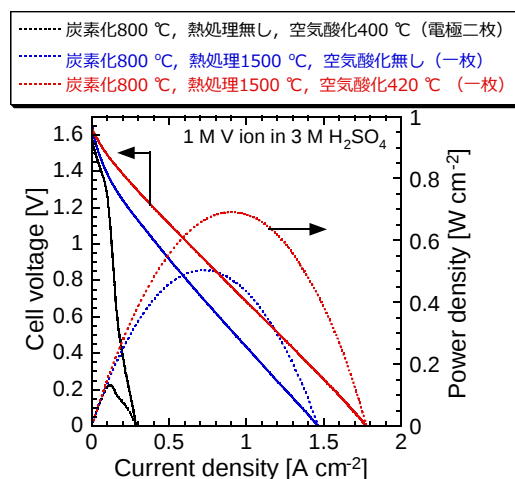


図1 各電極材料の電流-電圧曲線

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30年度は、加熱時間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。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とれる。30mm位置からノズル出口に向かって加熱実験を行ったが、経過時間によらず11mm位置 (3.78MW/m²) までは試料の損耗は確認されなかった。しかし10mm位置 (4.12MW/m²) では数秒間の加熱ののち損耗した。これよりSiCの非溶融 (Non-ablative) 限界を確認することができた。2019年度は、試料を所望の位置に維持する自動位置制御システムを試験的に導入し、その損耗挙動を調査した。さらにSiC以外の新規材料 (例えば、PFC (Plastic Formed Carbon) など) の加熱試験も行った。

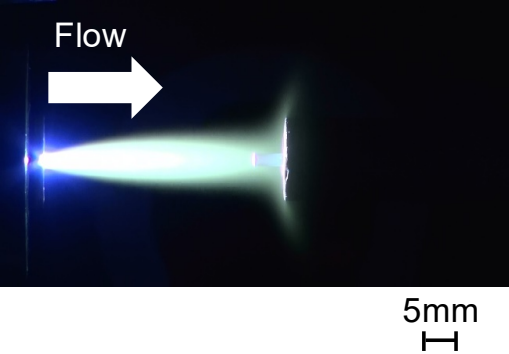


図1 加熱試験の様子 (35mm 位置)

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*, **17**, 5, 561-567, (2019).
- 2) 【学会発表】 ○舩津 賢人, 橋本 真, 根岸 修平, 半田 圭佑, 「高温プラズマジェット中の炭素系およびケイ素系耐熱材料の加熱試験」, 日本機械学会2019年度年次大会, 秋田大学手形キャンパス (秋田県秋田市), 2019年9月8日~11日.
- 3) 【学会発表】 ○小林 哲也, 半田 圭佑, 矢島 颯大, 舩津 賢人, 「異なる加熱率条件下における炭素系材料の損耗試験」, 日本機械学会関東支部群馬ブロック研究交流会2019, 群馬大学工学部同窓記念会館 (群馬県桐生市), 2019年12月6日.

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)・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)
金属酸化物との結合によるカーボン薄膜の電子状態制御とその触媒担体としての応用

2. 研究目的
本研究室では、化学気相蒸着(CVD)法を用いて、無機担体表面に厚さ数 nm のカーボン薄膜を析出させる技術を開発した。このカーボン薄膜は無機担体と部分的に化学結合していることが分かっており、この化学結合の存在によって、カーボン薄膜の電子状態は無機担体の組成に応じ変化、制御できると期待される。この概念は、これまでのカーボン電子状態制御手法と比較し、多種多様な無機担体を利用できるという点において自由度が極めて高く、カーボンの新原理電子状態制御手法の構築に繋がると考えられる。以上の仮説を検証するために、本研究では、アルミナナノ粒子にカーボン薄膜を析出させ、金属酸化物との化学結合によるカーボン薄膜の電子状態修飾を試みる。さらに、カーボン薄膜に Ni を担持し、その電子状態修飾が Ni の触媒活性に及ぼす影響を検討する。

3. 研究の実施状況
金属酸化物としてアルミナナノ粒子 (平均粒子径 14 nm, θ - Al_2O_3 , Taimei Chemicals Co., Ltd.) を使用し、CVD 法を用いてカーボン-金属酸化物コアシェル担体を調製した。CVD 温度 800 °C, C_3H_6 を炭素源ガスとして使用し、縦型電気炉にてアルミナナノ粒子上にカーボン薄膜を析出させた。得られた担体を $\text{C}[\text{x}]\text{-Al}_2\text{O}_3$ で表し、 $[\text{x}]$ は析出したカーボンの層数である。この担体に Ni を担持した触媒試料を $\text{Ni/C}[\text{x}]\text{-Al}_2\text{O}_3$ とした。対照試料として、アルミナナノ粒子及びカーボンブラックを担体とした Ni 担持触媒を調製し、それぞれを $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/CB とした。調製した触媒試料の活性はベンゼン水素 Fig. 1 に、触媒活性の温度依存性を示す。コアシェル担体上の Ni は、アルミナ担体もしくはカーボンブラック担体上の Ni に比べ高い反応速度を示し、カーボン膜厚が薄いほど高活性であった。XPS 測定の結果、Ni の化学状態がカーボンの膜厚に依存して変化することが分かった。コアシェル担体のカーボン膜厚に応じた触媒活性の変化は、膜厚に依存したカーボンの電子状態の変化と、それによる Ni の電子状態の変化に起因すると考えられる。

Fig. 1 Dependence of catalyst activity on temperature.

4. 成果発表事例 (論文, 学会発表, 特許申請など)
口頭発表

- カーボン-金属酸化物コアシェル担体の調製とその触媒担体としての応用, 関川あかね, 石井孝文, 尾崎純一, 第 46 回炭素材料学会年会, 岡山, 2019 年 11 月 28 日~30 日
- 無機基板上に製膜した炭素薄膜のトランジスタ特性評価, 第 46 回炭素材料学会年会, 奥原大地, 石井孝文, 尾崎純一, 岡山, 2019 年 11 月 28 日~30 日
- An analysis of chemical structure of carbon edge sites by using deuterium - labeling temperature - programmed desorption technique, Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Carbon 2019, USA, July 14-19, (2019)

所属・職名	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)
葉酸のリン酸処理による酸素還元用 PN ドープカーボンの調製

2. 研究目的

酸素還元反応 (ORR) は、クリーンなエネルギー源として期待される固体高分子形燃料電池 (PEFC) の正極反応である。その反応速度は負極反応に比べて非常に遅いため、多量の白金触媒を用いて加速する必要がある。しかし、このことは資源的に希少で高価な白金を多量に用いるために高コストとなり、燃料電池実用化に対しての足かせになっている。そこで、非白金系触媒の開発が世界中で活発に行われている。我々は、ありふれた元素である炭素を主体とする炭素材料に注目し、そこに異種元素を添加するなどの手段により ORR 触媒活性を付与したカーボンアロイ触媒を開発した。その一つとして 2 種類の元素をドープした炭素材料がある。これまで我々はホウ素と窒素を同時にドープした BN ドープカーボンを調製し、その ORR 活性について研究を行ってきた。また、ホウ素に代わりリンを用いた PN ドープカーボンも ORR 活性を示すことが報告されている。従来の PN ドープカーボンは、イオン液体など特殊な原料を用い調製されてきた。本研究では、豊富に存在する含窒素化合物である葉酸をリン酸で処理することで P と N を含む炭素原料を調製し、それを炭素化することで PN ドープカーボンを得、その構造と ORR 活性の関係を調べることを目的とした。

3. 研究の実施状況

葉酸 (FA) をリン酸中、400-1000℃で熱処理することで炭素原料を得る方法を採用した。この方法を Controlled Phosphoric Acid Treatment (CPAT) とする。CPAT により得た原料を 1000℃で熱処理することで PN ドープカーボンを調製した。700℃でリン酸処理した前駆体より最大のリン導入量を持つカーボンが得られた。そして、より高温でリン酸処理した前駆体には細孔が導入された。つまり、FA 処理温度 700℃を境にリン酸の作用は、リンの導入から賦活剤としての作用へと変化した。

1000℃で調製したカーボン中の P/C 元素比は、前駆体中の P/C 元素比に相関しており、葉酸をリン酸中、異なる温度で処理するこの CPAT は、PN ドープカーボンを調製する良い方法であることが示された。

調製した PN ドープカーボンの活性は、CPAT 温度 700℃で最大となった。この時リンは —C—PO_2 と —C—PO_3 として、窒素はピリジン型として多く存在していること、さらに N-P 結合は存在していないことが XPS 測定より示された。振動容量法により求めた Fermi 準位は、 —C—PO_2 と —C—PO_3 の形成により、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の標準電位に相当する電子エネルギーよりも高い位置にシフトしていることが明らかになり、これが観測された ORR 活性発現をもたらすものと考えられた。ここで開発した CPAT は、FA 以外の窒素含有物質にも適用できる PN ドープカーボン調製法となりうる。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

論文 著者名, 題目, 雑誌名, 巻号, 記載ページ, (西暦)

1) Rieko Kobayashi, Takafumi Ishii, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid, Beilstein J. Nanotechnol. 2019, 1497–1510 (2019).

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	反応工学、化学工学

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)
燃料電池用カーボン含有複合触媒の構造および調整法に関する研究

2. 研究目的
還元酸化グラフェン(RGO)は高い比表面積を有し、導電性にも優れていることから電極触媒の担体として有望である。一方、 π - π 結合によるスタッキングを起こしやすく、触媒利用率を高くできないという問題がある。本研究では、メタノール燃料電池用の PtRu/RGO 触媒の調整法に関し、RGO のスタッキングを起こすプロセスおよび形成される触媒構造の関係を明らかにすることを目的に、触媒調整の際の RGO 乾燥操作の導入の有無とポリドーパミンによる RGO 表面処理が触媒構造および触媒活性におよぼす影響を調べた。ポリドーパミン処理は RGO 表面に PtRu を均一に微分散するのに有効であることが知られている。

3. 研究の実施状況
調整途中で RGO の乾燥操作を経た触媒を (A)、乾燥操作を経ずに調整された触媒を (B)、乾燥操作を経ずにポリドーパミン処理されて調整された触媒を (P)とした。各触媒のキャラクタリゼーションおよび電気化学的活性評価の結果を Table 1 に示した。SEM, TEM 観察の結果から、(A)は乾燥操作により RGO がスタック化し、形成した凝集体 (数ミクロン径) の外表面に PtRu 微粒子が担持されていることが分かった。PtRu の触媒利用率は 100%程度と高いものの、担体の表面積が小さいことから PtRu 粒子径が比較的大きくなった。(B)および(P)では、2.5nm 径のミクロ孔が発達し、その結果非常に高い比表面積が得られた。溶液に分散した RGO シートに PtRu が担持されたが、触媒層形成の際にそれがスタック化したものと考えられる。一部の PtRu はスタック化した凝集体内部に埋もれたことにより、触媒利用率が (A)にくらべ著しく減少した。しかし、(B)の比活性は(A)の2倍を超え、RGO シートがもたらす正の担体効果が確認された。TEM 観察の結果から、(P)では比較的小さな径の PtRu 粒子が RGO シートに均一に分散担持していることが分かった。(P)の比活性が小さくなった原因として、RGO 表面をポリドーパミンが覆ったことにより RGO との接触が阻害され、RGO の担体効果が発揮されなかったためと考えられる。

Table 1 Properties of the prepared catalysts.

Catalyst	PtRu size [nm]	ECSA [m ² g-PtRu ⁻¹]	PtRu utili. [%]	Mass activity (0.7V vs RHE) [mA mg-PtRu ⁻¹]	Specific activity [A m ²]	Specific surface area [m ² g ⁻¹]
(A) : PtRu/RGO	5.4	88.4	105	100.4	1.14	23.7
(B) : PtRu/RGO	2.6	31.7	23.0	80.4	2.54	199
(P) : PtRu/RGO	2.5	59.9	41.9	43.0	0.72	189
PtRu/C	2.9	55.5	76.7	63.0	1.14	-

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) K. Dejima, H. Ishitobi, N. Nakagawa, PM218, The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 24, 2019.

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）

酸化黒鉛リチウムキャパシタにおける酸化黒鉛正極のナノ構造の影響

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）、特開 2019-102666）を開発した。本年度では、申請者はこれまでに利用してきた Brodie 法（酸化剤：塩素酸カリウム）に加えて改良 Hummers 法（酸化剤：過マンガン酸カリウム）でも GO を調製し、GO のナノ構造がキャパシタ特性に与える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

改良 Hummers 法を用いて GO（HGO）を調製したところ、高いかさ密度（ 1.2 g cm^{-3} ）を有する HGO 自立膜電極が作製できた。HGO を用いると GO/Li キャパシタの体積エネルギー密度を 89 Wh L^{-1} まで高めることができた。しかしながら、HGO 自立膜電極を用いた場合には高出力密度時のエネルギー密度の低下が特に大きく、エネルギー密度と出力密度の両立が課題であることが分かった。

次の展開として HGO と単層カーボンナノチューブ（SWCNT）との複合化により、出力密度を低下させることなく

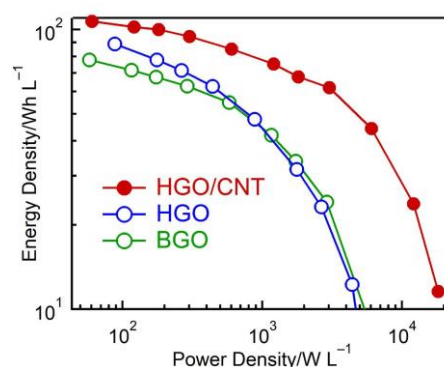


図 1 各 GO/Li キャパシタラゴンプロット

GO/Li キャパシタの高エネルギー密度化を狙うことにした。HGO と SWCNT を重量比 9:1 で混合し、エタノール中に分散させた後に減圧ろ過を行うことで HGO/CNT 複合自立膜を調製した。図 1 に HGO/CNT 複合電極、HGO 電極および従来の Brodie 法によって調製した GO（BGO）電極を用いた各 GO/Li キャパシタのラゴンプロットを示した。HGO と CNT の複合化によって体積エネルギー密度は 107 Wh L^{-1} まで向上し、課題であった出力特性も大きく改善されることが明らかになった。これは SWCNT との複合化によって電子伝導性が向上したことに加え、SWCNT が複合電極内においてスペーサーとして機能することで電解液拡散を有利にしたためであると思われる。なお、本年度は、HGO/CNT 複合電極の調製条件については十分に検討することができなかった。例えば、体積エネルギー密度に大きく影響する電極かさ密度についてはまだ改善の余地があった。

今後は、本研究では HGO と SWCNT の複合化条件とキャパシタ特性との相関を明らかにすることで、HGO/CNT 複合電極の構造最適化を行い、GO/Li キャパシタのさらなる高性能化を目指す。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

I. Shimabukuro, Y. Hatakeyama, and S. Shiraishi, 2019 International Conference on Advanced Capacitors, Ueda (2019.9)

他 2 件発表

所属・職名	群馬大学理工学研究院・教授
ふりがな	群馬大学理工学研究院・教授
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)
Fast synthesis of black phosphorus and its purification

2. 研究目的
Following the mechanical exfoliation of graphene from graphite, investigation into other two-dimensional materials has sharply risen.¹ To date, existence of hundreds of other 2D materials such as hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides (TMDs) has been reported. Among those 2D materials, the thin layer of black phosphorus, also known as phosphorene, is one of the most promising materials for utilization in various types of devices because of its tunable direct band gap depending on the number of layer, high carrier mobility, and strong in-plane anisotropy. Indeed, one of the key challenges in materialization of the enormous opportunity in various applications is the quick and cost effective bulk synthesis of pure black phosphorus.

3. 研究の実施状況
Here we report a safe synthesis of black phosphorus (BP) by chemical transport reaction (CTR) method in the shortest period of time and the purification procedures of the as-prepared BP. Frequent explosion of the glass ampoule containing the reactants (red P, Sn and SnI₄) during the high temperature annealing in CTR method is inevitable. We found that any danger of explosion can be avoided by enclosing the glass ampoule in a flange fitted stainless tube without compromising the yield and quality of the BP. In contrast to the prolonged heating at high temperature (~823 K), the BP crystal can be synthesized by immediately cooling (100 K/h) down to 400 K after heating the glass ampoule to the desired highest temperature (~823 - 873 K) in 2 h (figure 1). The shortest period of the time required for the BP synthesis is estimated ~5 h. As prepared BP always contains Sn and I impurities on the upper layer of the BP flakes, which can be removed by exfoliating the upper layer of the flake or by combination of vacuum annealing at ~600 K and HCl treatment.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

i) 論文発表 0 件 ii) 国際学会発表 4 件

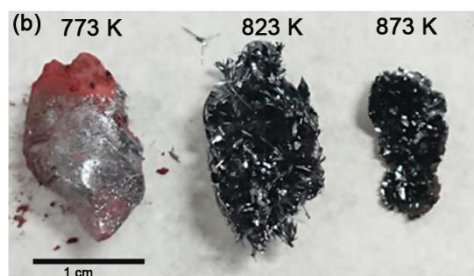
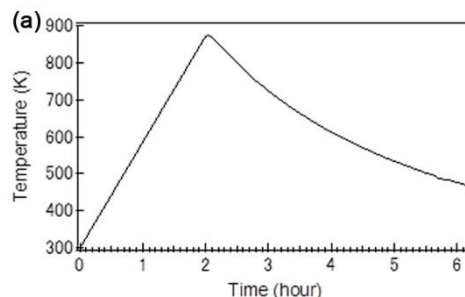


Figure 1. (a) Heating and cooling profile of the glass ampoule containing a fixed ratio of red P, Sn and SnI₄. (b) Digital photographs of the crystals grown after heating the ampoule to the indicated temperature in 2 h followed by slow cooling down to room

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線分析

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など軽元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。2 年度目にあたる本年度は、昨年度実証した定量分析法を市販のリチウム電池に適用するべく、CT 像の取得を試みた。

3. 研究の実施状況

フォトンカウンティング CT 測定は、医理工共用研究棟にて行った。試料は、市販のコイン型リチウム電池（Panasonic 製 VL2020）を用いた。VL2020 の外形は、直径 20mm、厚さ 2mm であり、内部構造は、 V_2O_5 正極、セパレータ、LiAl 負極、ジメトキシエタン電解液から成る。図 1 にフォトン

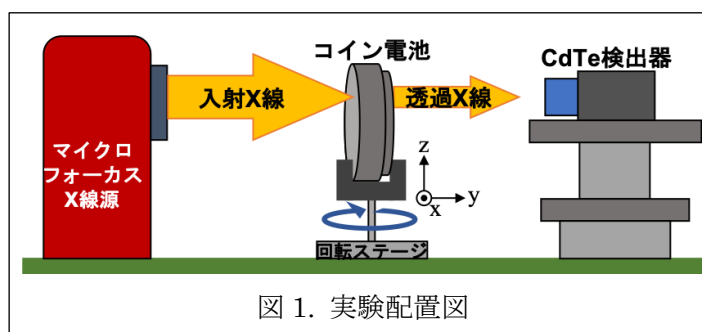


図 1. 実験配置図

ンカウンティング CT の実験配置図を示す。マイクロフォーカス X 線源（浜松フォトニクス L12161-07）から出射される X 線をコイン電池に照射し、透過 X 線のエネルギースペクトルを CdTe 検出器（Amptek XR-100T CdTe）で測定した。CT 像は、入射 X 線に対しコイン電池を x 方向に 0.2mm ステップで±6.3mm 移動させながら、各位置で 1.8° ごと 180° 試料を回転させることで取得した。1

ヶ所での測定時間は 10 秒とした。得られた CT 像を図 2(a)に示す。図 2(a)より、明確にコイン電池の外形を観測することができた。図 2(b)に CT 像の中央付近(図 2(a)で黄色四角で示す領域) から得られたコイン電池の厚さ方向に対する X 線減弱係数 ρ を示す。図 2(b)において、1mm および 2.5mm 付近の ρ の大きな部分はコイン電池の外缶に相当する。1.1mm~1.9mm の領域は正極、2mm 付近はセパレータ、

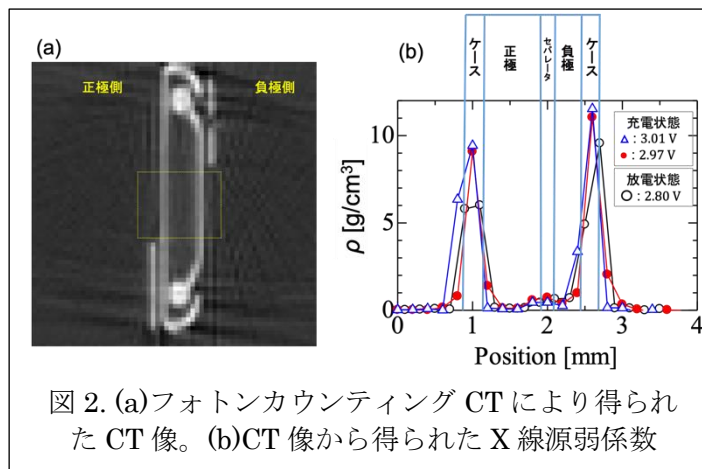


図 2. (a)フォトンカウンティング CT により得られた CT 像。(b)CT 像から得られた X 線減弱係数

2.1mm~2.4mm 付近は負極に対応する。以上より、フォトンカウンティング CT により初めてコイン型リチウム電池の CT 像の測定に成功した。今後は、得られた X 線減弱係数から実効原子番号や電子密度を決定し、充放電に伴うリチウム量の変化を定量する予定である。

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、著書 1 報、国際学会発表 4 件、国内学会 9 件

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

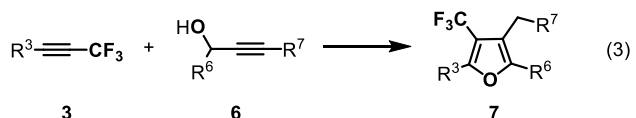
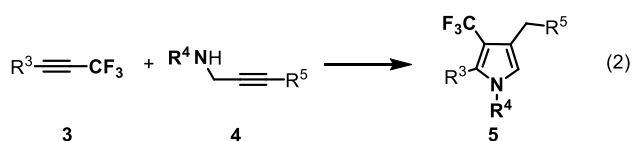
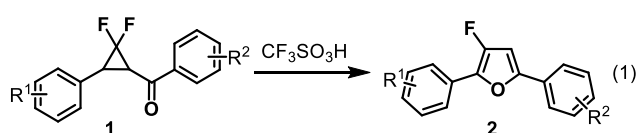
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、**フッ素**、その他の元素)
含フッ素複素環化合物の合成

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。当研究室では、以前からハロゲン化芳香族化合物のフルオロアルキル化の開発を盛んに行っている。これに対し、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、新しい合成法の開発に取り組んできた。具体的には、一つ目にジフルオロシクロプロピルケトンからの環拡大反応による 3-フルオロピロール合成、二つ目にトリフルオロメチルアルキンとプロパルギルアミンを出発物質とした 3-トリフルオロメチルピロール合成、そして三つ目にトリフルオロメチルアルキンとプロパルギルアルコールを出発物質とした 3-トリフルオロメチルフランの合成に取り組んだ。

3. 研究の実施状況

ジフルオロシクロプロピルケトン **1** からの環拡大反応による 3-フルオロピロール (**2**) 合成については、様々な芳香族置換基を導入することで基質適用拡大に成功した (式(1))。トリフルオロメチルアルキン **3** とプロパルギルアミン **4** を出発物質とした 3-トリフルオロメチルピロール (**5**) 合成 (式(2)) では、基質検討にてトリフルオロメチルアルキン **3** のアルキン末端の置換基 R^3 およびプロパ



ルギルアミン **4** のアミノ基上の置換基 R^4 やアルキン末端の置換基 R^5 を導入して反応を試行し、適用範囲を調査することができた。また、トリフルオロメチルアルキン **3** とプロパルギルアルコール **6** を出発物質とした 3-トリフルオロメチルフラン (**7**) の合成 (式(3)) においては、プロパルギルアミン **4** を用いてピロールを合成 (式(2)) する際の最適条件にては反応が全く進行せず、改めて反応条件を検討することとなった。この問題は、プロパルギルアルコールの求核性を上げることにより解消され则认为、添加剤の検討に注目した結果、系中を塩基性条件にすることによりフラン **7** の生成を確認することができた。トリフルオロメチル基を有するピロール **5** およびフラン **7** の合成については、今後も検討を続けることで収率が向上すると考えている。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

「トリフルオロメチルアルキンを用いた含フッ素ピロールの合成」(群馬大院理工) ○海老沼明希・杉石露佳・網井秀樹、第 42 回フッ素化学討論会、神戸、2019 年 11 月

“Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans through Ring Expansion of *gem*-Difluorocyclopropyl Ketones” Tsuyuka Sugiishi, Chihori Matsumura, and Hideki Amii *Org. Biomol. Chem.* 2020, DOI: 10.1039/C9OB02713K

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

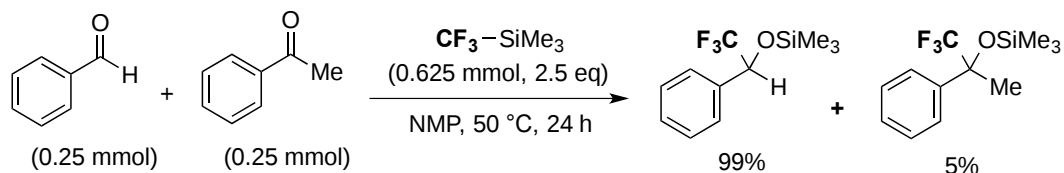
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)
トリフルオロメチル化イソベンゾフランのワンポット発現法の開発

2. 研究目的

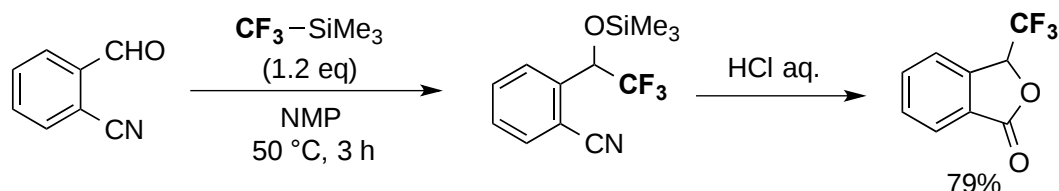
有機フッ素化合物は、フッ素原子が醸し出す特異な性質により、医薬・農薬、並びに液晶等の機能性材料として注目を浴びている。例えば、生理活性有機化合物に対しトリフルオロメチル基 (CF₃) を導入すると、1) 脂溶性の向上 (体内への取り込みが容易)、2) 静電的効果 (非常に強い電子求引効果)、3) 立体的効果、4) 代謝阻害 (炭素—フッ素結合の強さに由来) などの特性を賦与することが期待される。「トリフルオロメチル基導入を簡便に行う手法」の開発を目的にして、研究に取り組んできた。その結果、Ruppert-Prakash 試薬 (CF₃SiMe₃) とカルボニル化合物を用いる炭素-炭素結合形成において、無触媒条件で進行する系を見出した。今回、当該無触媒反応のトリフルオロメチル化カスケード環化反応への応用を目指した。

3. 研究の実施状況

本年度はまず、無触媒求核的トリフルオロメチル化反応の基質適用範囲の調査を実施した。アルデヒドとケトンの共存下で無触媒求核的トリフルオロメチル化反応を行なったところ、本反応はアルデヒド選択的に進行した。このことより、ケトン、エステル、シアノ基を有する基質を用いた場合に、ホルミル基のみに対してトリフルオロメチル化を施すことができることがわかった。



さらに、*o*-シアノベンズアルデヒドを基質としてトリフルオロメチル化／カスケード環化反応を行なうと、無触媒条件ではホルミル基選択的に求核的トリフルオロメチル化が進行して、シリルエーテルが得られた。このシリルエーテルに対し、酸を作用させると環化反応が進行し、トリフルオロメチル化イソベンゾフランが良好な収率で得られた。当初はワンポット・無触媒操作でカスケード環化反応まで一気に進むことを期待していたが、シリルエーテルを加水分解しない限りはイソベンゾフラン誘導体を得る事ができないことがわかったので、今後は脱シリル化を容易にする条件を検討する



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- 1) 網井秀樹, 触媒的芳香族トリフルオロメチル化とその関連技術, *化学工業*, **70**, 586, (2019).
- 2) H. Amii, Recent Progress in Aromatic Difluoromethylation, France-Japan Joint Forum on Organofluorine Chemistry for Future Pharmaceutical/Agricultural and Material Sciences, Strasbourg, France, invited, (2019)

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)

高反応性シラノン錯体の合成、構造、および反応性

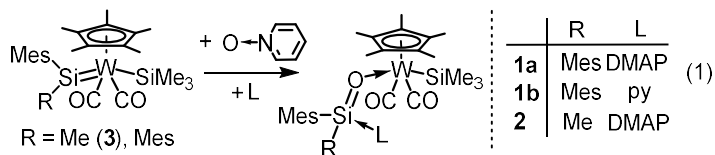
2. 研究目的

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。シラノン錯体は、様々な触媒的ケイ素化合物の合成における鍵化合物として提案されており、その反応性を開拓できれば、構造が規定されたポリシロキサン合成など新しいケイ素化学開拓への可能性が開ける。

3. 研究の実施状況

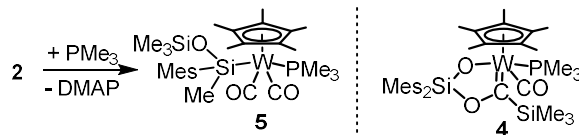
1. 反応性の高いシラノン錯体の合成

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(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。



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

論文: T. Muraoka, M. Tsuchimoto, K. Ueno, Synthesis, Structure and Reactivity of a Pyridine-Stabilized Silanonetungsten Complex, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, in press. 学会発表: 鈴木悠月, 土本将登, 村岡貴子, 上野圭司, 「ピリジンの配位したシラノンモリブデンおよびタングステン錯体の合成とアセトンとの反応」, 第66回有機金属化学討論会, P2-24, 2019年9月14-16日, 首都大学東京南大沢キャンパス.

所属・職名	電子情報部門・助教
ふりがな	ちょう え
氏名	張 慧
学位・現在の専門	博士（工学）・ナノ微細加工技術、ナノ電子デバイス、バイオセンサ

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)
シリコンナノワイヤ中へのリン (P) ドープがバイオセンサの検出感度に及ぼす影響の解明

2. 研究目的

新しい感染症の出現に対して、感染初期段階での診断によって重篤化や流行を抑えることが求められている。これまで申請者は SiNW の細線化及び SiNW 中に V 族の元素不純物としてリン(P)を微量にドーピングすることでサブ 20 nm 幅の n 型 SiNW バイオセンサを作製し、抗原抗体特異的結合による濃度 6 aM の免疫グロブリン G(IgG)の検出に成功した。しかし、感染初期の体液中のウイルスを濃縮なしに検出するには感度が不足する。更なる高感度化には SiNW 内部の不純物濃度の最適化が必要なことから、本研究では細線化した SiNW 中への P ドープがセンサの検出感度に及ぼす影響を解明し、サブ aM 濃度の生体分子の検出を目的とした。

3. 研究の実施状況

本研究は下記説明の通りに理論計算と実験検証の両面で研究を進めた。

1) 有限要素解析法による SiNW 不純物濃度が検出感度に及ぼす影響の分析

有限要素解析ソフト (COMSOL Multiphysics) を用いて、異なる不純物濃度を持つ SiNW における生体分子が付着前後の抵抗変化率を予測した。実験で作製した SiNW の形状に合わせるため、シミュレーションでは SiNW を幅 20 nm、高さ 30 nm、長さ 14 μm に設定した。また、不純物濃度を $3 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} [1/\text{cm}^3]$ の区間内で変化させて、表面電荷密度 $-1 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ における SiNW の抵抗変化率を計算した。計算した抵抗変化率の不純物濃度依存性の結果を図 1 に示す。この結果から SiNW 内部の不純物濃度の低下と共に、負電荷生体分子を付着した時に抵抗変化率が增大する傾向が分かった。

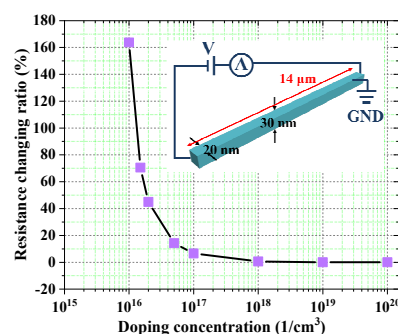


図 1 理論計算による抵抗変化率の不純物濃度依存性

2) 熱拡散温度の変更による不純物濃度の制御及び SiNW バイオセンサを用いた生体分子の検出

SOI 基板の表面 Si 層へ P 添加するため、濃度 10 % のドーパント剤 (OCD T-1 P-59230, 東京応化) 及び熱拡散法を採用した。異なる不純物濃度に制御するため、熱拡散温度を 800 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ の区間に変化させて、Ar ガス (流量 0.1 L/min) を導入しながら不純物熱拡散を行った。その後、四端子測定を用い、SOI 基板の表面 Si 層の抵抗率を測定して、その値から不純物濃度を推測した。不純物濃度は $3 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{17} [1/\text{cm}^3]$ が得られ、熱拡散温度を抑えることで Si 層の抵抗率が大きくなり、不純物濃度が低くなることが確認できた。また、P 添加した SOI 基板への電極形成、SiNW 形成及び絶縁処理を行い、SiNW バイオセンサを作製した。今年度は不純物濃度 $8 \times 10^{17} [1/\text{cm}^3]$ の SiNW バイオセンサを用い、卵白アルブミンの検出実験を行ったところ濃度 22 aM の低濃度で約 10 % の抵抗変化率が得られた (図 2)。今後の研究ではほかの不純物濃度を持つセンサを用い、生体分子の検出感度を評価することでサブ aM 濃度の生体分子を検出するための最適な不純物濃度を解明する予定である。

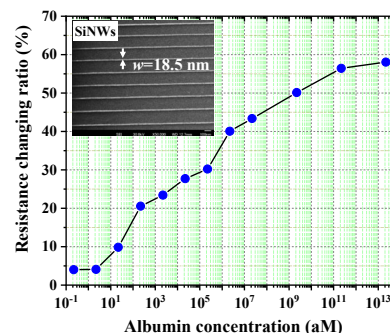


図 2 SiNW バイオセンサの抵抗変化率のアルブミン濃度依存性

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1. Hui Zhang, Kei Okabe, Naoki Kikuchi, Noriyasu Ohshima, Taira Kajisa, Toshiya Sakata, Takashi Izumi, and Hayato Sone, ICMEMIS 2019, Kiryu, Japan, Dec. 4-6, (2019).
2. 張 慧, 岡部 圭, 菊池 直樹, 大嶋 紀安, 加治佐 平, 坂田 利弥, 和泉 孝志, 曾根 逸人, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス、2019 年 9 月 18 日。
3. 菊池 直樹, 吉川 朝哉, 斎藤 暁子, 佐々木 直哉, 外山 吉治, 張 慧, 保坂 純男, 坂田 利弥, 曾根 逸人, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス、2019 年 9 月 19 日。

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 Applications in Supported Catalysis

2. 研究目的

The aim of this project is to synthesize double-decker and ladder-type siloxanes with reactive substituents in order to introduce interesting functional groups. The resulting products could have potential applications in catalysis, materials.

3. 研究の実施状況

Based on the previously developed double-decker siloxanes with reactive substituents in our lab, various functionalization reactions such as hydrosilylation, nucleophilic substitution and reduction were carried out. The resulting compounds constitute promising building blocks for supported catalysts and organic-inorganic hybrid materials. In addition, new symmetrical and dissymmetrical 6-8-6 tricyclic laddersiloxanes were successfully synthesized and hydrosilylation and thiol-ene reaction on the previous ones were performed (Figure 1).

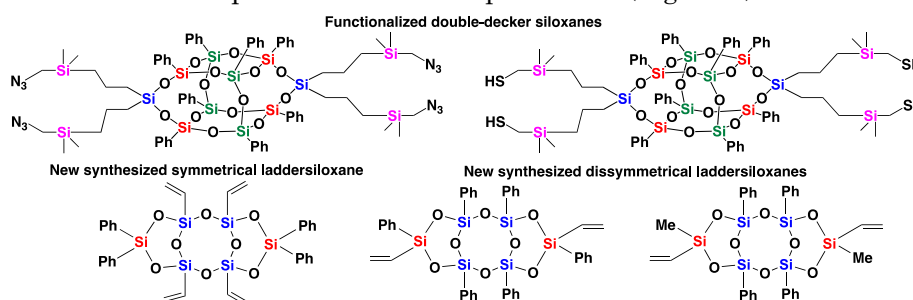


Figure 1: new synthesized double-decker and ladder-type siloxanes.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1. Yujia Liu, Kazuki Onodera, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, Synthesis and Characterization of Functionalizable Silsesquioxanes with Ladder-type Structures, *Organometallics*, 38, 4373-4376, 2019

2. Rungthip Kunthom, Takuto Adachi, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, Ryoji Tanaka, Synthesis of a "Butterfly Cage" Based on a Double-Decker Silsesquioxane, *Chem. Asian J.* 14, 4179-4182, 2019

3. Design and preparation of innovative functionalizable silsesquioxanes as building blocks for new nano-sized supported catalysts, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, 50th Annual North American Silicon Symposium, Columbia SC (USA), May 13-15, (2019)

4. Functionalization of Tetraalkenyl-Substituted Double-Decker Siloxanes, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno, 7th Asian Silicon Symposium, Singapore, July 28-Aug.1, (2019)

5. 反応性置換基を有する新規ラダーシロキサンの合成 (群馬大院理工・未来先端研究機構・Institut Charles Gerhardt Montpellier (France)) ○リュウ ユジア, 小野寺 一貴, 武田 亘弘, ウアリ アルメル, 海野 雅史, 第 23 回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎, 2019 年 11 月 1 日~2 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、かんの 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

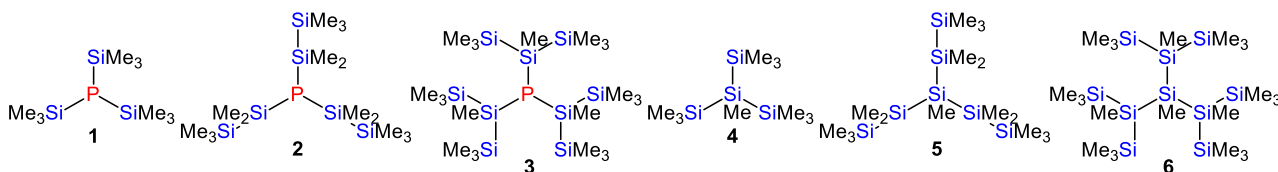
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)
有機ケイ素クラスターの合成、構造、性質

2. 研究目的

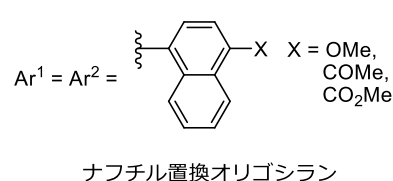
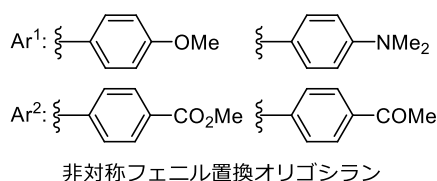
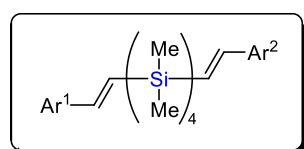
ケイ素原子を数 10～数 100 個含んだ有機ケイ素クラスターはどのような化合物であろうか。1～数個のケイ素原子を含んだ有機ケイ素化合物や多数のケイ素原子から成るシリコン半導体とは異なる第三の物質群を形成する可能性があり、その性質には興味もたれるが、合成的な難しさのためにほとんど研究が行われてこなかった。本研究ではこの未開拓な分野を対象とし、合成法の開発、構造解析、性質の解明を行う。このような研究分野はまだ黎明期なので、十分に確立しているとは言い難いが、有機ケイ素化学の新しい研究領域の開拓に寄与できるのではないかと考えている。

3. 研究の実施状況

ケイ素クラスターにリン原子を 1 個導入すると、n 型半導体のモデル化合物になると考えられる。そこでリン原子に 3 個のシリル基が置換した化合物 **1**～**3** の紫外吸収スペクトルを測定したところ、吸収端の波長は **1** ≈ **4**、**2** > **5**、**3** >> **6** であった。理論計算を用いて電子状態を解析したところ、リン原子を導入すると、HOMO のエネルギー準位はリン原子の孤立電子対とケイ素-ケイ素 (またはケイ素-炭素) 結合の相互作用のため上昇し、LUMO のエネルギー準位はリン-ケイ素結合の σ^* 軌道が擬 π^* 軌道を形成するため低下することがわかった。その結果、紫外吸収スペクトルの吸収端はケイ素類縁体に比べて上のように長波長シフトすると考えられる。



ルテニウム触媒を用いたヒドロシリル化反応により種々の非対称フェニル置換テトラシランおよびナフチル置換テトラシランを合成し、それらの溶液中での光物性を考察した。蛍光スペクトルでは、ほぼ全てのテトラシランで LE と CT の 2 種類の蛍光が観測され、ケイ素鎖の σ 共役系と炭素 π 共役系との強い相互作用が確認できた。CT 蛍光は芳香環上に電子求引基がある場合の方が強く観測され、また溶媒の極性が高くなるにつれ長波長シフトする。



4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) A. Tsurusaki, S. Kyushin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 1039. 2) S. Ishida, T. Hatakeyama, T. Nomura, M. Matsumoto, K. Yoshimura, S. Kyushin, T. Iwamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 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た。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。研究代表者らはこれまでの検討により、シリルアンカー基で TiO_2 電極に吸着するアルコキシシリルクマリン色素 (SFD-5; Fig. 1) を増感色素として用いたセルにおいて、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)) を適用した固体型セルにおいて光発電を観測し、PEDOT:PSS が電解液の代替として利用可能であることを明らかにしている。そこで本年度は、エチレングリコール (EG) のアルコール溶液を用いて色素吸着 TiO_2 電極と PEDOT:PSS コロイド溶液との親和性を改善し、固体型セルの光発電特性の向上を試みた。

Fig. 2 に、色素吸着 TiO_2 電極に PEDOT:PSS 溶液を滴下し真空含浸を行ったセルと、EG のアルコール溶液をスピコート後に PEDOT:PSS 溶液の真空含浸を行ったセルにおいて観測された、擬似太陽光照射に対する短絡電流、開放電圧の応答を示す。EG 溶液のスピコートと PEDOT:PSS 溶液の真空含浸により、光電流は大幅に増加し、光起電圧も大きく上昇した。これは、EG 溶液の存在が、色素吸着 TiO_2 電極と PEDOT:PSS コロイドとの接合性を向上させ、さらに、真空含浸による PEDOT:PSS 溶液の色素吸着 TiO_2 電極の細孔中への浸透を可能にしたためと理解される。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

論文発表 : M. Ako, T. Kogure, Y. Kobayashi, T. Kyômen, J. Fujisawa, M. Hanaya, Formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions beyond the solubility limit by 'sputter-anneal' method, *Thermochimica Acta*, 679, 178339 (2019)

他 2 件

国際学会発表 : 3 件

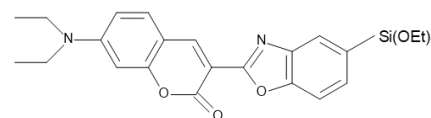


Fig. 1 SFD-5 の分子構造.

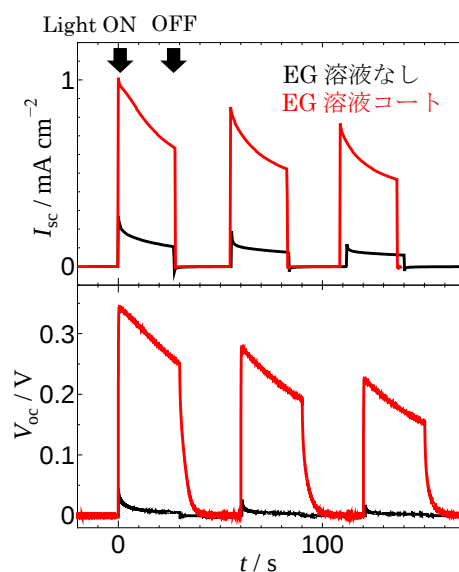


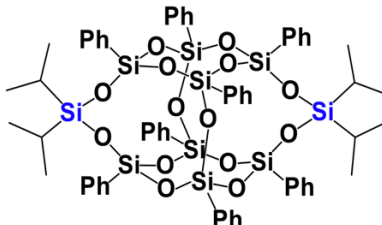
Fig. 3 擬似太陽光照射に対する光電流・電圧応答.

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

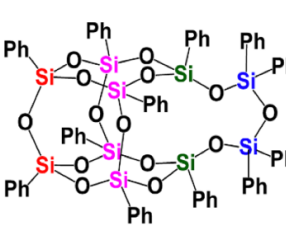
1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む 炭素、ケイ素、フッ素、その他の元素)
次世代材料の根幹となる新規ケイ素化合物の合成と実用化

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、高性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。

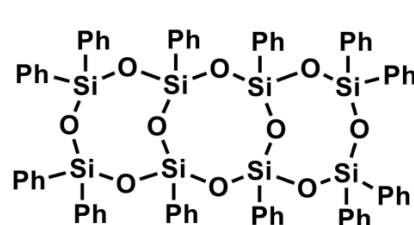
3. 研究の実施状況
本年度は下図に示した新たな骨格構築 (バタフライケイジ¹、バスケットケイジ²) に加え、これまで合成してきた新規骨格シロキサンに反応性の置換基を導入することに注力した。特に、Ph 置換のラダーシロキサンについては、フェニル基を有するシルセスキオキサシランに様々な反応を用いて官能基を導入する研究を行っている山東大学の Liu 教授との共同研究により、新規色素・重金属吸着能を有する材料の合成を報告した³。さらに、広く応用研究を広げることを目的に、ラダーシロキサンの大量合成、種々の置換基を有するダブルデッカーシロキサンの合成を並行して行った。



バタフライケイジ



バスケットケイジ



ラダーシロキサン

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

(1) R. Kunthom, T. Adachi, Y. Liu, N. Takeda, M. Unno, and R. Tanaka, Synthesis of a "Butterfly Cage" Based on a Double-Decker Silsesquioxane, *Chem. Asian J.*, **14**, 4179–4182 (2019).

(2) R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Double-decker Siloxane (Basket Cage), *Molecules*, **24**, 4252–4259 (2019).

(3) Y. Du, M. Unno, H. Liu, Hybrid Nanoporous Materials Derived from Ladder- and Cage-Type Silsesquioxanes for Water Treatment, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 1535–1541 (2020).

(4) T. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawamori, R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Double-Decker Silsesquioxanes from Substituted Difluorosilane, *Organometallics*, **38**, 743–747 (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バイオベース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

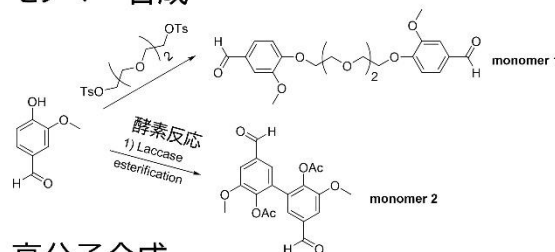
2. 研究目的

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。

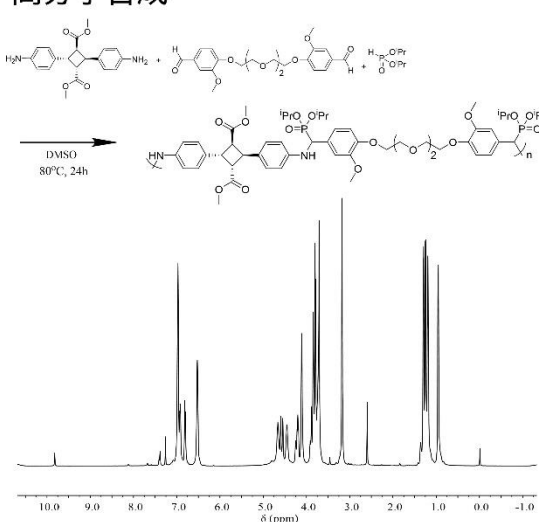
3. 研究の実施状況

以上を考慮し、本年度はリグニンから誘導可能なバニリンを基軸物質とした高分子合成を展開した。そこで、はじめにバニリンの二量化反応による新規モノマーの合成を行った(Scheme 1)。今年度は、バニリンを出発原料とし、化学的に性質の異なる二種類のモノマーを合成した。具体的には、ガラス転移点を下げる目的でオリゴエチレン鎖を有する **monomer 1** ならびに剛直モノマーとしてバニリンの直接的二量体である **monomer 2** の二種類を合成した。続いて、リン元素含有のバイオ由来ポリマーの合成を Kabachnik-Fields 重合により行った。本研究では、極力生物由来成分を活用するため、ジアミンモノマーに関しても遺伝子改変大腸菌により産出可能なアミノ桂皮酸の二量体を用いた。具体的には、**monomer 1**、アミノ桂皮酸二量体、ならびにジイソプロピルフォスファイト間の Kabachnik-Fields 重合を行い、数平均分子量が 31000 g mol^{-1} の高分子量のポリマーの合成に成功した。以上より、本年度はリグニン分解物をモノマーとしたリン含有バイオ由来ポリマーの合成に成功した。

モノマー合成



高分子合成



Scheme 1. バニリンを出発原料としたモノマー合成並びに重合結果

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1. Omichi, M.; Yamashita, S.; Okura, Y.; Ikutomo, R.; Ueki, Y.; Seko, N.; Kakuchi, R., Surface Engineering of Fluoropolymer Films via the Attachment of Crown Ether Derivatives Based on the Combination of Radiation-Induced Graft Polymerization and the Kabachnik-Fields Reaction. *Polymers* **2019**, *11* (8), 1337. (*Selected as Cover Picture*)

所属・職名	大学院理工学府 分子科学部門・助教
ふりがな	やまもと こうじ
氏名	山本 浩司
学位・現在の専門	博士（薬学）・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)
「キャパシタ耐熱性向上における活性炭へのホウ素ドーピングの効果解明」

2. 研究目的

省エネルギーに対する社会的要請の高まりから、エネルギーロスが少なく、かつ、耐久性の高い蓄電装置が求められている。この蓄電装置の候補として、活性炭を用いる電気二重層キャパシタ (EDLC) が関心を集めている。その耐久性のさらなる向上は、実用上の観点から重要な研究課題である。研究代表者は、「ホウ素原子」を活性炭に導入したホウ素ドーピング活性炭を合成した。このホウ素ドーピング活性炭を用いた EDLC の耐熱性が、従来の活性炭に比べて著しく向上した。すなわち、EDLC の耐久性が、活性炭へのホウ素ドーピングにより向上したことになる。本申請では、活性炭へのホウ素ドーピング条件を最適化し、EDLC 耐熱性におけるホウ素原子の導入量の効果を明らかにする。以上により、EDLC 耐熱性のさらなる向上を目指す。

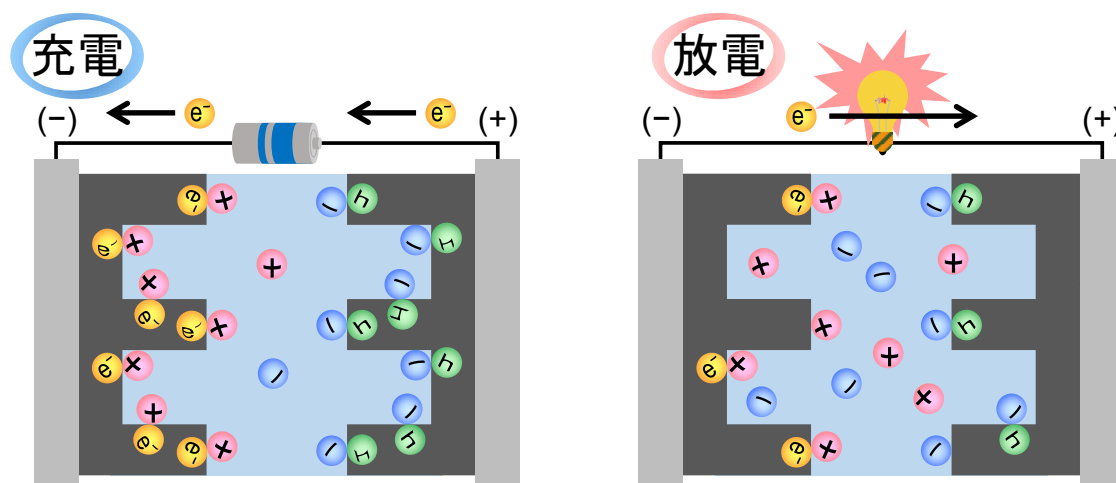


図1 キャパシタにおける充放電の模式図

3. 研究の実施状況

本研究では、導入する原子としてホウ素原子に着目し、活性炭に含まれる窒素原子を足がかりとして、窒素-ホウ素 (N-B) 結合の形成を行った。鍵となる N-B 結合形成の反応条件は既に見出ししており、粉末活性炭に適用可能であることがわかっていた。今年度は、本反応を、本学理工学府の白石教授らが開発したシームレス活性炭に適用した。シームレス活性炭は優れた耐久性を示す電極材であるが、ホウ素ドーピングにより、その耐久性がさらに向上することを見出した。これは既存炭素材料の改質の観点から、特筆すべき成果であるといえる。今後は、ホウ素導入によるキャパシタ耐久性向上の理由を解明する予定である。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

本研究課題で得られた成果の一部を、日本化学会第 100 春季年会にて、口頭発表予定である。また、現在、論文を執筆中である。

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。更に最近では、紫外 LED の研究開発が活発化しており、可視域だけでなく紫外域まで高い透過率を示す透明導電膜の実現が求められている。

我々は、これまでに、金属酸化物として酸化亜鉛(ZnO)を選択し、スパッタリング法により成膜された ZnO/Ag/ZnO 三層膜が、透明導電膜として機能することを確認しているが、ZnO 自体のバンドギャップエネルギー(E_g)が 3.3 eV (波長 380 nm) 程度であるため、この ZnO/Ag/ZnO 三層膜は、紫外域(波長 400 nm 以下)での使用には適していなかった。

そこで本研究では、ZnO に酸化マグネシウム (MgO, $E_g = 7.8$ eV) を添加した $Mg_xZn_{1-x}O$ (MZO) 薄膜を、特徴的かつ簡便な「共スパッタ法」により作製し、 E_g の拡大を試みた。

3. 研究の実施状況
MZO 薄膜の成膜は、ZnO 焼結体ターゲット(純度 99.99%) 上に MgO 焼結体ペレット(純度 99.99%) をいくつか置き、共スパッタすることで行った。我々はこれまでに、ZnO と Zn との共スパッタにより Zn 過剰 ZnO 薄膜の成膜も行っており[1]、この手法での薄膜形成に実績がある。MZO 薄膜の成膜時に使用する MgO ペレットの数を変えれば、MZO 膜への MgO 添加量を制御することができることから、MZO 薄膜(膜厚 500 nm 程度)の MgO 添加量と E_g との相関性の調査を行った。

図 1 に、作製した試料の透過スペクトルの測定結果を示す。使用した MgO ペレットの数が 2 個および 4 個の試料に比べ、8 個および 20 個の試料の方が、吸収端波長が短波長側へシフトすることを確認できた。更に、各試料の透過スペクトルに基づく T_{auc} プロットにより、各試料の E_g の推定を行ったところ、使用した MgO ペレットの数が 2 個、4 個、8 個、20 個の試料に対し、それぞれ 3.25 eV, 3.27 eV, 3.34 eV, 3.51 eV と推定された。今後は、 E_g の更なる拡大を目指し、MZO 薄膜の成膜条件や添加物の最適化を進めていく予定である。

【参考文献】[1] 山本 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。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

【論文】W. Kada et al., Nucl. Instrum. Meth. Sect. B, 450 (2019) 157-162. 他 2 編 (印刷中)

【国際会議】A. Yokoyama et al., IBA2019, Antibes, France, Oct. 15 (2019). 他 1 件

【国内学会】小見 他, 第 35 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, つくば, 2019 年 9 月 3 日。

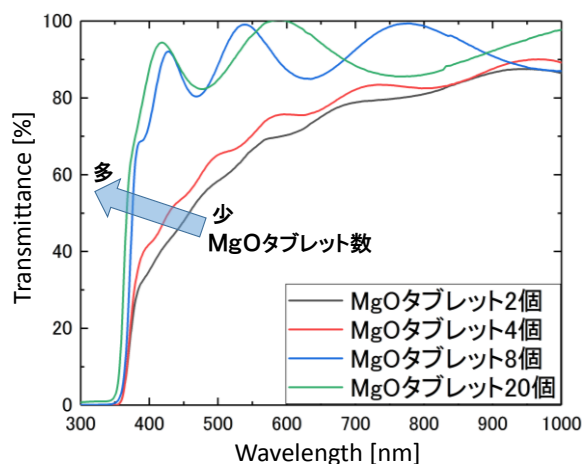


図 1. MZO 薄膜の透過スペクトルの測定結果

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。しかし、相変化メモリには上述した相間の高速転移に伴う体積変化（従来の材料において体積変化率が約 5～10%）による内部応力に起因する信頼性低下の問題がある。今までに相変化メモリの信頼性を向上させるための情報記録素子構造改善が研究されている。本研究では、相変化メモリの信頼性を大きく向上させる無相転移誘起体積変化情報記録媒体（体積変化率が約 0%）の開発を目的とする。

3. 研究の実施状況

今年度では、ns 動作可能な超高速材料 GeTe に窒素を添加し、以下の研究内容を実施した。

①結晶化による薄膜形態変化の評価

図 1 に示すように、従来の材料 GeTe において、結晶化による亀裂が観測された。これに対して、窒素を添加することにより、結晶化に伴う薄膜の亀裂を解消した。

②結晶化による膜厚変化の評価

従来材料の結晶化による膜厚変化は約 7.5% に対して、窒素添加材料 GeTeN2.0 において、膜厚変化は 0.5% 以下となった。

③結晶構造と結晶サイズの評価

X 線回折実験結果により、従来材料と同様に、窒素添加材料の結晶構造は面心立方であることがわかった。また、窒素添加による結晶サイズの減少傾向が示された。

④抵抗率変化の評価

膜厚変化が非常に少ない材料 GeTeN2.0 においても、結晶化による 6～7 桁の抵抗率変化が観測された（図 2）。この材料は、情報記録媒体として使用可能である。

よって、相転移（結晶化）誘起体積変化のほばない情報記録媒体の開発に成功した。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）

- Block-copolymer-based Nanostructure Fabrication and Its Application to Low-power Phase-change Memory, Y. Yin, T. Akahane and D. Nishijo, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan, Oct 28-31, (2019).
- C-N-Codoped Sb₂Te₃ Chalcogenides for Reducing Power Consumption of Phase-Change Devices, Y. Yin, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan, Oct 28-31, (2019).
- Control of self-assembled nanodot array orientation using electron beam drawing, T. Akahane, and Y. Yin, 4th International Conference on Advanced Engineering and Its Education in 2019 (4th ICAEE 2019), Gunma, Japan, Sep 27 (2019).

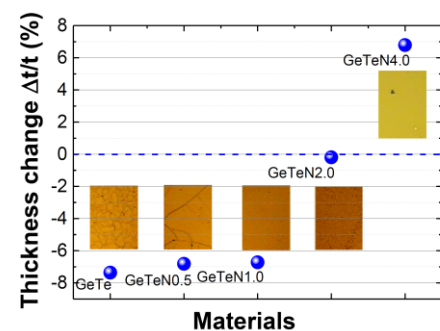


図 1 結晶化による薄膜変化と形態変化

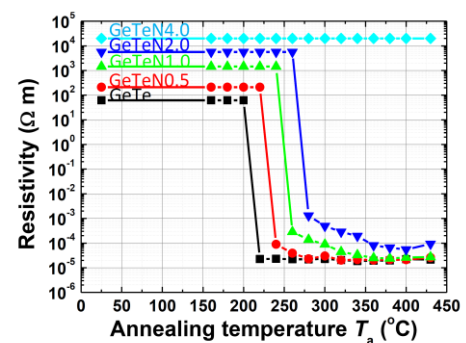


図 2 アニール温度に対する抵抗率変化

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

これまで脂溶性の Ir(III)錯体 BTPDM1 と共焦点りん光寿命イメージング顕微鏡法 (PLIM 法) を用いて、マウスの腎臓の尿細管細胞付近の酸素化状態のイメージング、肝小葉内の酸素濃度勾配のイメージング、脾臓組織のマルチカラー酸素イメージングを行ってきた。これまでの研究から、本手法は臓器組織表面の酸素化状態を細胞レベルの高分解能でイメージングできることが示されている。

今年度は、この方法を担がんマウスに適用して、腫瘍組織内の酸素化状態のイメージングを試みた。一般に、腫瘍組織はがん細胞の急速な増殖により血管新生が追い付かず、低酸素状態に陥っていることが、ピモニダゾール等の低酸素マーカーを組織切片に使用した実験で明らかにされている。また、キャピラリー酸素電極を腫瘍組織に挿入した実験からも、腫瘍が正常組織に比べて低酸素であることが報告されている。しかし、血流が通っている *in vivo* の状態で腫瘍組織の酸素化状態を高分解能イメージングした報告はほとんど知られていない。そこで、HCT-116 細胞 (5×10^6 cells) をヌードマウスの皮下に移植して 2 週間飼育することによって担がんマウスを作成した。このマウスに BTPDM1 を静脈投与してから腫瘍部を露出し、励起光を照射して PLIM 画像を測定した (Fig 1)。その結果、血管からの距離が増すにつれ、腫瘍細胞内に取り込まれた BTPDM1 のりん光寿命が増加していることが分かった (Fig. 1b)。これは、腫瘍組織では血管構造が脆弱になり、血管から離れた細胞への酸素供給が滞っていることを示している。血流が通っている状態で腫瘍組織の酸素化状態を高分解能でイメージングできた初めての研究である。

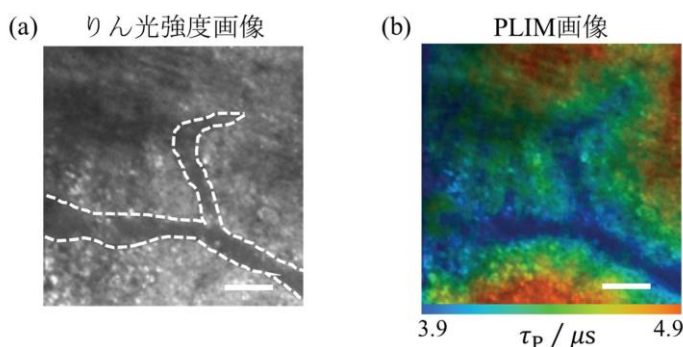


Fig. 1 マウスの腫瘍血管付近の細胞の酸素化状態

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- 1) M. Yasukagawa, K. Yamada, S. Tobita, T. Yoshihara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2019**, *383*, 111983.
- 2) R. Hoshi, K. Suzuki, N. Hasebe, T. Yoshihara, S. Tobita, *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 607-611.