

第33回「研究費の助成」研究結果概要

| No. | 所属／役職 | 申請者 | 研究課題 |
|-------|--|--|--|
| 19101 | 旭川工業高等専門学校物質化学工学科 准教授 | 千葉 誠 | Al合金表面に形成したスクラッチシールド皮膜形成条件とその耐食性 |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | Al合金材料防食のため、アノード酸化皮膜など表面処理層形成が必要となるが、長期利用するさいに、表面層に外的要因などにより傷などの欠陥が入ると、欠陥部位で局部腐食が進行することが懸念される。上記の観点から、本研究室ではスクラッチシールド機構を有する表面処理層形成法の開発を行っている。Al合金表面に形成したポーラス皮膜の細孔内部に腐食抑制剤を注入した後、高分子薄層により細孔上部を密閉したものであり、皮膜に欠陥が生じたさいにのみ、細孔内部の腐食抑制剤が欠陥部に流出し、腐食を抑制する。本研究はこのような皮膜の耐食性を電気化学的に評価するとともに作成条件の最適化を行うことを目的とし、行う。 | Al合金材料防食のため、アノード酸化皮膜など表面処理層形成が必要となるが、長期利用するさいに表面層に外的要因などにより傷などの欠陥が入ると、欠陥部位で局部腐食が進行することが懸念される。上記の観点から、本研究ではスクラッチシールド機構を有する新規表面処理層として、Al合金表面に形成したポーラス皮膜の細孔内部に腐食抑制剤を注入した後高分子薄層により細孔上部を密閉したスクラッチシールド皮膜の開発を行った。本年度の研究結果として、形成されるスクラッチシールド皮膜の耐食性は形成するアノード酸化皮膜厚に大きく依存することが明らかとなった。つまり酸化時間が長いほど耐食性の高い皮膜が形成されることが示唆された。 | |
| 19102 | 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 准教授 | 亀尾 肇 | 遷移金属-Z型配位子間の電子移動制御によるシロキサン骨格の変換 |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | ケイ素は酸素に次いで地殻に多く含まれる元素であり、それらの化合物は一般的に低毒性です。そのため、ケイ素は材料として魅力的な元素であり、現在でもケイ素化合物の用途は、太陽光電池、合成樹脂、医薬品など多岐に渡ります。それらのケイ素化合物は、二酸化ケイ素を金属ケイ素に還元したのち合成されています。しかしながら、二酸化ケイ素の還元過程には、強固なSi-O結合を切断するために多大なエネルギーを消費しており、ケイ素材料の多くは高価なものとなっています。本研究では、二酸化ケイ素から高付加価値ケイ素材料の直接合成を実現するため、シロキサン骨格のSi-O結合を効率的に変換する反応の開発に取り組みます。 | 含酸素ケイ素化合物の自在変換を実現するために、触媒的なケイ素-酸素結合の切断反応の開発に取り組んだ。反応開発に際して、まず遷移金属とケイ素-酸素結合との相互作用を誘起しやすいように、リン部位を有するアルコキシシランを用いて、量論的な切断反応を検討した。その結果、パラジウムとLewis酸の協同効果によって、ケイ素-酸素結合の切断が実現できることがわかった。そこで、Lewis酸の存在下で根岸型カップリング型触媒反応を検討したところ、触媒的にケイ素-酸素結合を変換できることを見出した。さらに、同様の手法を用いることで、低収率ながらシロキサン骨格内のケイ素-酸素結合の触媒的変換も実現できることを見出した。 | |
| 19103 | 学習院大学理学部化学科 助教 | 諸藤達也 | 可視光レドックス触媒を用いたラジカルカチオン-ラジカルカップリング反応の開発 |
| | 同学 教授 | 狩野直和 | |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | 本研究では、可視光レドックス触媒で芳香族化合物を酸化して発生させたラジカルカチオンと、還元によって発生させたラジカルを反応させる新しい炭素-炭素結合形成反応を開発する。本研究の独自性は、芳香族化合物のラジカルカチオンのカップリングパートナーを炭素ラジカルへと展開する点である。炭素ラジカルにはアルキルラジカル、アルケニルラジカル、アリールラジカル、アシルラジカルなど多様な種類が存在するため、本研究によって、ヘテロ環に限らない芳香族化合物の多様な変換法を一挙に開発することができると考えられる。 | 本年度は、ヒルクライム型電子移動を利用した光触媒反応を開発することとした。より具体的には芳香族化合物のアミノ化反応を開発した。芳香族化合物として4-tert-ブチルアニソール、ピリジン、酸化剤、フェナントロリン配位子を有するRu光触媒存在下、青色光を照射することで、対応するN-アリールピリジニウムイオンが光触媒的に定量的に合成することができた。N-アリールピリジニウムイオンは光照射後芳香族第一級アミンに変換することができる。本アミノ化で用いた芳香族化合物の酸化電位は、Ru(III)の還元電位よりも大きく(最大+0.9 V)、ヒルクライム型の電子移動が効率よく光触媒反応へ利用できることが明らかになった。 | |
| 19104 | 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 准教授 | 上野和英 | 弱配位性高分子Li塩を用いた高性能電解液の開発 |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | 近年、電気自動車の更なる普及と拡大のため、リチウム系二次電池の高エネルギー密度化と共に、高速充放電性能の向上に対する要求が高まっている。蓄電池の高速充放電は高いイオン伝導性と高いリチウムイオン輸率を両立する高機能性電解質の開発が鍵を握る。本研究では、高分子型Li塩を非水系溶媒に溶解させた極めてシンプルな系で、高いイオン伝導性、高いリチウムイオン輸率、優れた電極/電解質界面形成の全てを実現可能な新規Li伝導性液体電解質を構築する。具体的には弱配位性アニオンを有し、Liイオン電池へ適用可能な溶媒中で優れた溶解性と高いイオン解離度を示す高分子型Li塩を合成し、これを用いた液系電解質を実現する。 | 本研究では、弱配位性アニオンLi塩モノマーと中性モノマーを任意の共重合組成比でランダム共重合させた弱配位性高分子Li塩を合成した。得られた弱配位性高分子Li塩(共重合体)はプロピレンカーボネートに可溶であった。中性モノマーの組成比が増加すると、固定化されているイオン基間の平均距離が大きくなることで、Manningの対イオン凝集が抑制され、弱配位性アニオン基の解離が促進されていることをラマンスペクトルによって確認した。この弱配位性高分子Li塩をプロピレンカーボネートに溶解させた極めてシンプルな有機電解液は、比較的高いイオン伝導性(室温で0.5 mS/cm程度)、高いLi輸率(0.85)を示すことを明らかにした。 | |
| 19105 | 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 教授 | 鈴木亮輔 | 溶融塩電解を用いた希土類硫化物のフッ素レス還元 |
| | 同学大学院工学院 修士課程1年 | 金子拓実 | |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | 本研究提案は、希土類硫化物の硫化、硫化物の溶融塩電解還元、および付着塩分離、からなる電気化学的プロセス提案と実証試験である。希土類硫化物は極めて安定でフッ化物に転換しフッ素系溶融塩に溶解し電解析出させる方法が唯一の製造方法であった。我が国ではフッ素を排出する産業が成立しないので、希土類磁石やLEDランプなど都市鉱山となるスクラップから希土類金属を生産・再生できなかった。本提案はフッ素を全く使わないで製造する方法を提案する。外部から硫化剤CS2と電解還元電力を投入し、CO/CO2とS2ガスが排出される。付着塩分離でCaCl2を乾式回収し再利用する。電解時に排出されるS2ガスはCと反応しCS2を合成するので、一般に金属製錬で利用されるCと電力からの純金属製造と同義である。 | 本研究は、①希土類硫化物の硫化、②硫化物の溶融塩電解還元、③付着塩分離、からなるプロセス提案と実証試験である。希土類硫化物は極めて安定で直接還元が難しく、従来はフッ化物に一転換してフッ素系溶融塩に溶解し、この溶から電解析出させる方法が唯一であった。我が国ではフッ素排出規制が厳しく手法が使えないので、希土類磁石やLEDランプなど都市鉱山となるスクラップからリサイクルできなかった。本提案はフッ素を使わない方法を提案した。CS2ガス硫化と硫化物の溶融塩電解を利用しリサイクルできることを示した。付着塩分離で溶媒CaCl2を乾式回収し再利用する。電解時に排出されるS2ガスはCと反応しCS2を合成する。 | |
| 19106 | 東京理科大学理工学部教養 教授 | 鈴木智順 | 漆材建築文化財等に発生する真菌を光触媒反応で防除する技術の開発 |
| | 同学光触媒研究推進拠点 助教 | 鈴木孝宗 | |
| | 研究目的 | 研究結果 | |
| | 漆材建築文化財の彩色部分が黒く変色することが問題となっており、その原因は真菌の発生によるものだと考えられている。しかし、原因となる真菌の正確な同定はされておらず、真菌発生予防法についての研究も進んでいないため、大規模な修復作業以外に解決策がない。この問題を解決するために、光触媒を彩色部分の真菌防除に適用する検討を行うことにした。これまでの当研究室による光触媒殺菌の研究結果より、真菌の種類によって光触媒殺菌の効果が異なることがわかっていて、そこで本研究では、様々な彩色文化財に発生する真菌叢の網羅的解析と、真菌防除のため彩色部分に光触媒をコーティングし、光触媒殺菌効果の評価を行うことを目的とした。 | 漆材建築文化財等に発生する真菌叢の網羅的解析と、真菌防除のための光触媒殺菌試験を行うことで、文化財保護に貢献することを目的とした。日光社寺文化財における真菌叢の網羅的解析の結果、一般的な建造物に発生する真菌の他に、培養の難しい真菌や植物病原菌など、多様な真菌が存在していることが示された。光触媒殺菌試験では、文化財建造物から分離したPenicillium属、Cladosporium属真菌に対して殺菌効果を示すことができた。加えて、光触媒による真菌防除実用化の事前試験では、彩色木片上に建造物同様、真菌の生育を再現した。さらに、TiO ₂ コーティング彩色木片表面上の光触媒活性を示すことができた。 | |

| | | | | |
|--|--|---|---|----------------------------------|
| | (国研)産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター | 主任研究員 | 五十嵐正安 | 精密に構造制御されたシリカ材料の創出に向けたプロセス開発 |
| 19107 | 研究目的 | | 研究結果 | |
| | シリカの基本単位であるオルトケイ酸のオリゴマーを自己組織化させ、精密に構造制御されたシリカ材料の創出を行う。具体的には、オルトケイ酸の種々のオリゴマーを任意の割合で組み合わせ、様々な条件による結晶化を検討し、多種多様な自己組織化体の合成を検討する。特に、結晶化溶媒や貧溶媒、温度、濃縮速度、蒸気拡散方式等を組み合わせ、自己組織化を検討する。以上の検討から得られる一連の自己組織化体を用い、精密に構造制御された種々のシリカ材料を創出する。 | | オルトケイ酸のかご型8量体(Q8H8)について、様々な条件による結晶化を検討した。その結果、Q8H8が水素結合によって1次元状に自己組織化し、その周りを結晶溶媒が取り囲んだ1次元ナノワイヤー結晶、および、2次元状に自己組織化し、その層間に結晶溶媒が取り込まれた2次元ナノレイヤー結晶を作り分けることに成功した。得られた結晶を加熱し、脱水縮合させることでSiO ₂ 化を検討した。得られた粉体のSEM観察を行い、燃焼物がそれぞれ繊維状物質および層状物質であることを明らかにした。今後、得られた繊維状物質および層状物質の詳細な分析を行い、精密に構造制御されたシリカ材料開発へ展開する予定である。 | |
| 19108 | 横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 准教授 | | 石元孝佳 | 大規模高精度分子シミュレーション技術の開発と実構造モデルへの応用 |
| | 同学 教授 | | 立川仁典 | |
| | 研究目的 | | 研究結果 | |
| ナノ材料研究において、実構造モデルの高精度な取り扱いを可能とする分子シミュレーション技術が必要となっている。電子状態計算は高精度な結果が得られる一方で、大規模モデルの取り扱いが困難であることが課題であった。近年我々は、不均一な構造・反応場を高精度に計算可能な平面波局在基底ハイブリッド電子状態計算手法を開発し、大規模モデルの電子状態計算を高精度に取り扱うことを実現した。本研究では、ポリシランの酸化反応機構を解明するために、平面波局在基底ハイブリッド電子状態計算において、化学反応機構解析を可能とする遷移状態探索手法を実装し、不均一ポリシラン構造の酸化過程における反応機構を解析する。 | | 半導体集積回路製造において、熱処理過程でポリシランが酸化する問題が示唆されているが、どのような機構でポリシランがシリカへと酸化されていくのか、その機構は全く明らかにされていない。本研究では、ポリシランモデル構造の酸化過程における反応機構について量子化学計算を用いて解析した。計算の結果、ポリシランは溶存酸素分子と安定な相互作用状態を経由したのち、フェニル基部分と結合し、Si-C結合を切断することで酸化反応が進行する可能性が示唆された。またデータ解析の結果、反応律速であるSi-C切断過程はSi上の電荷やSi-O結合距離が影響を与えている可能性が高く、酸化反応抑制のための設計指針を理論的に提案することが出来た。 | | |
| 19109 | 北海道大学電子科学研究所 教授 | | 玉置信之 | 新しいがん治療法を目指した細胞分裂の光化学的制御に関する研究 |
| | 同学大学院先端生命科学研究院 准教授 | | 上原亮太 | |
| | 研究目的 | | 研究結果 | |
| フォトリソミック化合物は、光反応によって可逆的に色調を大きく変化する物質である。光反応に伴い分子構造が変化するため、色調のみならず他の分子との相互作用も変化する。フォトリソミック化合物の光による分子間相互作用の変化を利用し、様々な機能物質の分子機能を光でスイッチすることが注目を集めている。我々は、可視光照射時にのみがん細胞中で働いているモータータンパク質の運動機能を阻害し、光を切ると直ちに阻害効果を消失するフォトリソミック化合物の合成を試みている。そのような化合物は、光によって位置選択的かつ時間選択的にモータータンパク質に対する阻害作用を誘起できるため、正常細胞に対する副作用の少ない抗がん剤としての応用が期待できる。 | | 細胞周期を望みのタイミングかつ望みの位置で制御することを目的として、細胞分裂のM期で染色体移動を司っているモータータンパク質CENP-Eに特異的に働く光スイッチ可能な阻害剤を開発した。本阻害剤は、可視光照射時にはCENP-EのATP加水分解活性を阻害し、紫外線照射時にはその阻害活性が消失した。また、がん細胞内で染色体移動を光可逆的にスイッチできることも確認した。さらに、可視光照射時には細胞内のCENP-E阻害のために細胞死へと導くこと、一方で紫外線照射後は細胞には影響がないことを確認した。以上の結果は、光化学反応による細胞周期の動的制御をはじめとしたもので、細胞周期研究における有用なツールを提供するだけでなく、光によって薬理作用をスイッチできる抗がん剤開発への展開も期待される。 | | |
| 19110 | 中央大学理工学部人間総合理工学科 准教授 | | 山村 寛 | 凝集フロック動画の深層学習による最適条件の探索 |
| | 研究目的 | | 研究結果 | |
| | 凝集は、浄水処理プロセスにおいて安全・安心な水道水を確保する上で極めて重要なプロセスである一方で、凝集剤添加量や凝集pHなど、凝集効率を左右するパラメータについては、未だに高度な技術を持った職員が試行錯誤的に決定しているのが現状である。我々は、凝集によって形成されるフロックの形状と処理水質を深層学習により学習することで、短期間に最適な凝集条件を決定する手法を開発するものである。これまで、化学的な知見からのアプローチに加えて、情報学的な側面からのアプローチも加わることで、より高度な浄水処理システムが構築できるものと期待する。 | | 自然水中に含まれる濁質を浄化するプロセスとして、凝集-フロック形成処理が広く用いられている。高い処理水質を得るためには、原水水質の変化に応じた凝集剤注入量や凝集pHなどの最適化が不可欠であり、ラボ試験を重ねることで、日々条件の最適化が実施されている。本研究では、凝集フロックを撮影した画像を畳み込みニューラルネットワーク(CNN)により学習することで、最適な凝集条件を決定するモデルを開発する。年間を通して、浄水場でフロック画像を10万枚以上撮影した。試行錯誤により、撮影した画像をガウサン処理した後にCNN解析することで、80%以上の予測精度が得られることが明らかになった。ここで作成したモデルを他の浄水場で撮影したフロックに適用した結果、同様に100%の精度で予測できた。本モデルの汎用性と有効性が実証できた。 | |