CODEN:KDCHEW
ISSN 0916-0892

九州大学中央分析センター報告

― 第 32 号 ―

REPORT
OF
THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS
KYUSHU UNIVERSITY

NUMBER 32

2014

九州大学中央分析センター

目　　次

研　究　報　告

１．アセトニトリル結晶の相転移がクマリンの励起状態の安定化に及ぼす効果
藤本　有紀，古川　一輝，山本　典史，関谷　博…… 1

２．Volatile Flavor Compound Extraction from Butter Oil by Low-Density Polyethylene Membrane Pouch Method
井倉　則之，チョンチャルンヤノン ブサリン，山下　奈美，
盆子原　香，野間　誠司，下田　満哉…… 9

３．Photoelectrochemical water splitting using iron-based semiconducting materials
伊田　進太郎，山田　啓介，萩原　英久，石原　達己…… 17

４．微量アミノ酸光学異性体の二次元 HPLC-MS/MS 分析を目指した各
種パークル型キラル固定相の分離特性解析
鬼ヶ原　弘久・三次　百合香・三田　真史・浜瀬　健司…… 24

平成２６年度機器利用状況 …… 37

大型装置を利用した研究成果 …… 62

関係委員 …… 69

分析センター業務記録…… 71

－研　究　報　告－

アセトニトリル結晶の相転移がクマリンの励起状態の安定化に及ぼす効果

藤本 有紀 [1]，古川 一輝 [1]，山本 典史 [3]，関谷 博 [1,2]

[1] 九州大学大学院理学府
[2] 九州大学大学院理学研究院
[3] 千葉工業大学工学部

Effects of phase transition of acetonitrile crystals on the stabilization of excited-state of coumarin molecules

Yuki Fujimoto[1], Kazuki Furukawa[1], Norifumi Yamamoto[3], Hiroshi Sekiya[1,2]

[1] Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Kyushu University
[2] Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University
[3] Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

Abstract

The effects of intermolecular interaction on the stabilization of the lowest excited electronic state (S1) have been investigated for Coumarin 153 (C153) and Coumarin 151 (C151) in low-temperature acetonitrile matrices by measuring the temperature dependence of fluorescence excitation and fluorescence spectra. Remarkable red-shifts of the fluorescence spectra were observed for both C153 and C151 at high temperatures (>217 K) due to increase in the intermolecular interaction which stabilizes the S1 state. We discussed the origin of prominent stabilization of the S1 state after photo-excitation.

1．はじめに

極性溶媒中で励起状態の電気双極子モーメントの大きな溶質分子（発色団）を光励起すると溶媒の極性の大きさに応じて発光波長がシフトする．このような現象はソルバトクロミズムとよばれている．ソルバトクロミズムを示す分子ににについて，電子・幾何構造と分子間相互作用について研究が行われているだけでなく，発光素子の開発や環境プローブなどの応用まで広範な研究が行われている [1-4]．しかしながら，固相中においてソルバトクロミズムを示す分子をドープして光励起したときの発光特性と分子間相互作用についての研究は限られている．一般に，固相においては励起された分子の周囲に存在する分子が配向変化できないので，溶液中とは著しく異なる発光スペクトルが観測され可能性がある．したがって，固相にドープされた極性の大きな分子の蛍光分光を行うことにより，溶質分子と溶媒分子間の分子間相互作用について詳細な情報が得られることが期待される．

アセトニトリル結晶の融点の温度（T）は 229K である，アセトニトリルの結晶構造は X 線構造解析により決定されているおり、217K において固相―固相相転移が生じることが知られている [5-8]．Fig.1 に示すよ

うにアセトニトリル結晶は，T<217K では低温相（β 相），217K<T<229K では高温相（α 相）が存在し，どちらの相においても CH…N 分子間水素結合によるネットワークが形成されている [5-8]．したがって，アセトニトリル結晶中に発色団となる溶質分子をドープし，温度変化させると，相転移前後において溶質分子の周囲の環境が明らかに異なる．そのため，溶質・溶媒分子間相互作用の違いが電子スペクトルの変化として顕著に現れることが期待される．分子間相互作用の違いによる電子スペクトルの変化は，発色団の電気双極子モーメントが大きいほど顕著となると予測される．

Coumarin153 (C153) と Coumarin151 (C151) の分子構造と基底状態（S_0）と励起状態 (S_1) の電気双極子モーメント μ_g と μ_e を Fig. 2 に示した [15]．二つの分子は励起状態で大きな電気双極子モーメントをもち，極性溶媒中でこれらの分子を光励起すると顕著なレッドシフトが観測されるので，ソルバトクロミズムについて多くの報告がなされている [9-14]．本研究では C153 または C151 のアセトニトリル溶液を調整し，これを結晶化し，蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化の測定を行うことにより，固相相転移に伴う環境変化が溶質分子の分子間相互作用と光励起後の S_1 状態の安定化にどのような影響を及ぼすかについて調査した．本研究は，アセトニトリル結晶の固相相転移による環境変化が溶質分子の励起状態の安定化にどのような影響を及ぼすかについて調査した初めての例である．

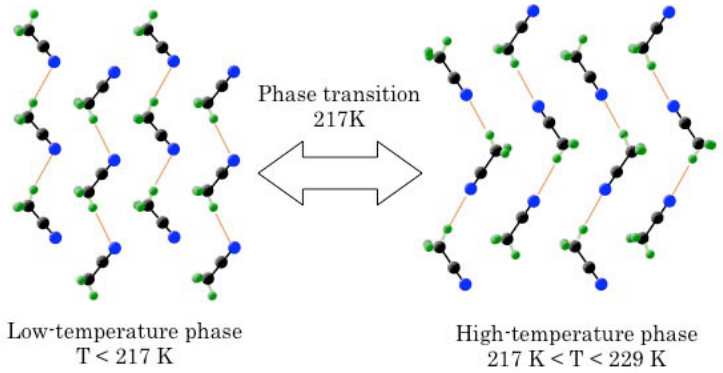

Fig. 1 Hydrogen-bonded networks of acetonitrile crystals in low-temperature and high-temperature phases formed by CH…N intermolecular hydrogen bonds [5-8].

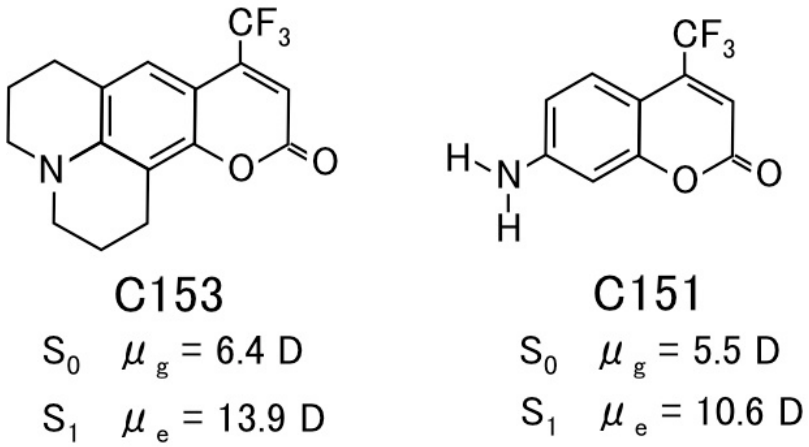

Fig. 2 Molecular structures and the electronic dipole moments of C153 and C151 in the S_0 state μ_g and that of the S_1 state μ_e[15].

2. 実験方法

Coumarin153 (MP Biomedicals) と Coumarin151 (≥99% , Sigma- Aldrich) をエタノール溶液から再結晶して用いた．アセトニトリル (99.8%) を和光純薬工業（株)）から購入し, C153 のアセトニトリル溶液 (5.0×10^{-7} M) と C151 のアセトニトリル溶液 (1.0×10^{-6} M) を調整した.

蛍光分光は自作の蛍光分光装置を用いて行った [16]．アセトニトリル溶液を石英セルに入れ，クライオスタット (Oxford, DN1704) に設置した．蛍光スペクトルの測定には，Xe ランプ (USHIO XS500D-0) を光源として用い，回折格子分光器 (Nikon G250) で分光した光を励起光とした．励起光と直角方向に発せられた蛍光を回折格子分光器 (Spex1704) で分光し，光電子増倍管 (Hamamatsu 1P28A) で検出した．得られた電気信号をデジタルオシロスコープ (日本テクトロニクス TD2012) で処理して PC に送り，蛍光スペクトルを得た．蛍光励起スペクトルは，検出側の回折格子分光器 (Spex1704) を用いて特定の波長の蛍光を検出しながら，Xe ランプ光源からの光を回折格子分光器 (Nikon G250) で分光し，波長を掃引することによって測定を行った.

クライオスタットを用いてＴ = 77 K − 230 K の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを測定した．結晶の作成はクライオスタット中で行なった．溶液の入った石英セルをクライオスタットに設置した後，室温からアセトニトリルの溶液の温度を融点である 230 K まで下げ，１時間置いた．その後，アセトニトリルの融点以下の温度である 210 K に設定し，溶液が結晶化するのを待った．結晶が生成したことを透明の溶液が白濁することにより確認した．アセトニトリルが結晶化した後，温度を 220 K に上げて 1 時間放置した．再び，試料の温度をゆっくり下げて 77 K にした．相転移温度 (217 K) 付近では特にゆっくり温度を変化させた．蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの測定は 77 K から徐々に温度を上げて行った.

３．結果

3. 1　C153の蛍光分光

Fig. 3 (a) にＴ = 77-222 K のアセトニトリルマトリックス中の C153 の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを示した．蛍光励起スペクトルは，520 nm の蛍光を検出しながら測定し，蛍光スペクトルは 425 nm で励起して観測した．マトリックス中の C153 のスペクトルとの比較のために，Fig. 3(b) にアセトニトリル溶液中の C153 の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを示した.

アセトニトリル溶液中の C153 のスペクトルは，既に報告されているスペクトル [14] と一致しているので，$S_1 - S_0(\pi\pi^*)$ 遷移に帰属される．低温マトリックス中の C153 の電子スペクトルは．溶液中の電子スペクトルと形状が異なるが，溶液中と同じ波長領域に観測されているので $S_1 - S_0(\pi\pi^*)$ 遷移に帰属した.

結晶中の C153 の蛍光励起スペクトルのピークの温度変化に注目すると，77 K では 421 nm にピークが観測されている．温度を上昇させると 215 K までピークの波長は殆ど変化しない．218 K と 222 K ではピーク波長が 416 nm に観測されており, 215 K 以下の温度の蛍光励起スペクトルのピーク波長と比べて 5 nm ブルーシフトしている．218 K と 222 K のピーク波長（416 nm）は溶液中の蛍光励起スペクトルの吸収ピーク波長（415 nm）に近い.

蛍光スペクトルの温度変化は，蛍光励起スペクトルの温度変化と比べて顕著である．77　K においては，482 nm にピークが観測されており，その長波長側（515 ～ 520 nm）にショルダーが現れている．温度が上昇するにつれて 482 nm のピークは次第にレッドシフトし，ショルダーの相対強度が増加している．215 K では 482 nm と 520 nm のピーク強度はほぼ同じである．218 K と 222 K では二つの蛍光ピークが一つとなり，532 nm にレッドシフトしている．アセトニトリル溶液中の C153 の蛍光スペクトルのピークは，515 nm に観測されており，77 K と 170 K のアセトニトリルマトリックス中の蛍光スペクトルのショルダーの波長（515

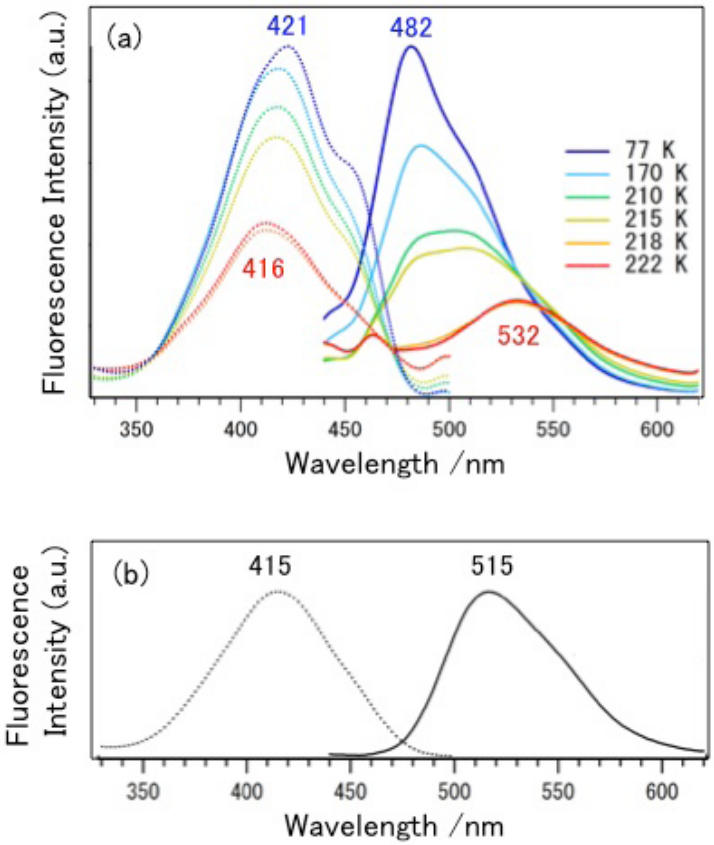

Fig. 3 Temperature dependence of fluorescence excitation spectra (broken line) and fluorescence spectra (solid line) of C153 in acetonitrile matrix (5.0×10^{-7} M) (a) and fluorescence and excitation spectra of C153 in acetonitrile solution at 230 K (b). Fluorescence spectra were measured by exciting in 425 nm, while fluorescence excitation spectrum was recorded by detecting fluorescence at 520 nm. Wavelengths of intensity peaks are indicated in figures.

～ 520 nm）に近い．

蛍光励起スペクトルのピークからの蛍光スペクトルのピークのレッドシフト値は 77 K では 61 nm である．温度が上昇するにつれて 218 K まで蛍光ピークのレッドシフト値はわずかに増加する．ところが，222 K では蛍光ピークのレッドシフト値が急に増加し，116 nm となる．溶液中では 230 K における蛍光励起スペクトルのピークは 415 nm に観測され，蛍光スペクトルのピークは 515 nm に観測されている．230 K における蛍光スペクトルのピークは蛍光励起スペクトルのピークから 100 nm レッドシフトしている．

77 K における蛍光励起スペクトルの 421 nm のピーク強度は温度の上昇に伴い弱くなっており，温度の上昇とともに S1 状態からの無放射過程が速くなっていることを示している．

3. 2　C151のアセトニトリルマトリックス中の蛍光分光

アセトニトリルマトリックス中の C151 の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを Fig. 4(a) に示した．蛍光励起スペクトルは 480 nm の蛍光を検出しながら測定した．また，蛍光スペクトルは 370 nm で励起して観測した．比較のために，230 K における溶液中の C151 の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを Fig. 4(b) に示した．

マトリックス中の C151 の蛍光励起スペクトルのピークの温度変化に注目すると，77 K では 400 nm にピークが観測され，温度を上昇させるとピーク位置が次第に短波長側にシフトしている．218 K と 220 K ではピー

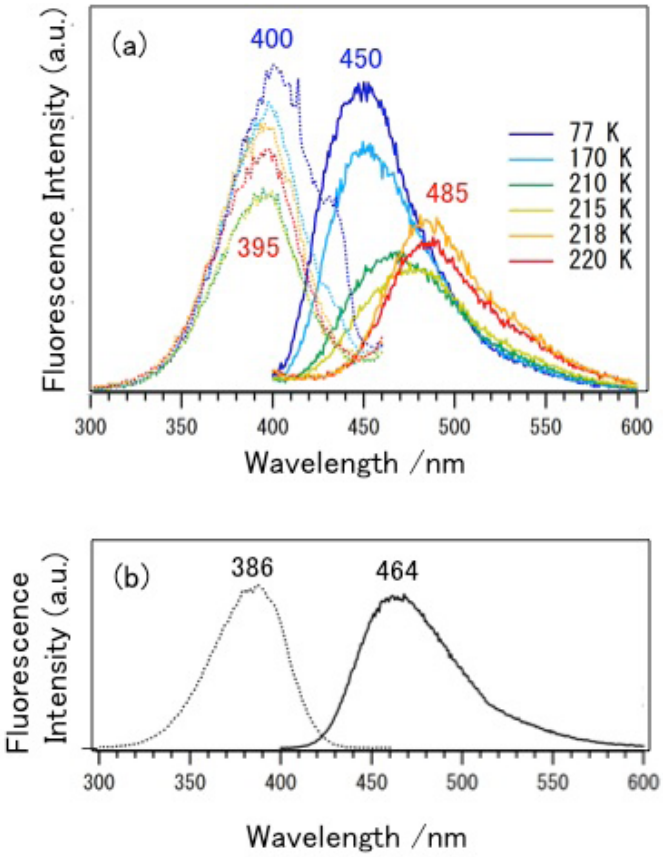

Fig. 4 Temperature dependence of fluorescence excitation spectra (broken line) and fluorescence spectra (solid line) of C151 in acetonitrile matrix (1.0×10^{-6} M) (a) and fluorescence and excitation spectra of C151 in acetonitrile solution at 230 K (b). Fluorescence spectra were measured by exciting in 370 nm, while fluorescence excitation spectrum was recorded by detecting fluorescence at 480 nm. Wavelengths of intensity peaks are indicated in figures.

ク波長は 395 nm に観測されており，77 K 以下の温度のピーク波長と比べて 5 nm ブルーシフトしている．

蛍光スペクトルの温度変化は蛍光励起スペクトルの温度変化よりも顕著である．77 K においては，450 nm にピークが観測されている．温度が上昇するにつれて 450 nm のピークは次第にレッドシフトを示し，210 K と 215 K では 470 nm 付近にピークが現れている． 218 K と 220 K ではさらにレッドシフトを示し，485 nm にピークが観測され，450 nm のスペクトルの強度が減少している．アセトニトリル溶液中の C151 の蛍光スペクトルのピークは 464 nm に観測されている．

蛍光励起スペクトルのピークと蛍光スペクトルのピークのレッドシフト値は，77 K では 50 nm である．温度が上昇するにつれて 218 K までレッドシフト値はわずかに増加する．しかし，220 K ではレッドシフト値は急に大きくなり，レッドシフト値は 90 nm となる．溶液中では 230 K における蛍光励起スペクトルのピークは 386 nm に観測され，蛍光スペクトルのピークは 464 nm に観測されている．蛍光スペクトルのピークは蛍光励起スペクトルのピークから 78 nm レッドシフトしている．

4. 考　察

77 K のアセトニトリル中の C153 と C151 の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの形状やピーク波長は殆ど一定であった．これらの分子の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの形状とピーク波長は 77 K 以上

の温度で測定ごとにばらつきが観測された．特に，蛍光スペクトルのショルダーの強度と波長が，測定ごとに変化することは，アセトニトリルマトリックス中において溶質分子が不均一な環境に存在することを示している．しかしながら，アセトニトリル結晶の相転移温度（217 K）の前後で蛍光スペクトルの形状とピーク波長のレッドシフトア値がドラステイックに変わる結果は良く再現された．したがって，217 K 以下において，溶質分子から遠方に存在するアセトニトリル分子は，純粋なアセトニトリルと同様な結晶状態にあり，218 K で β 相から α 相に固相相転移したことを示している．アセトニトリル結晶中においては，多数のアセトニトリル分子が抜けたキャビティに溶質分子である C153 または C151 が入る．そのため，溶質分子の周囲のアセトニトリル分子の規則的な分子間水素結合配列が乱れ，分子間水素結合が切断されている分子も存在すると推測される．このようにアセトニトリルマトリックスは，アモルファス状態の結晶集団が溶質分子を取り囲んでいる描像に近いと考えられる。そこで，アセトニトリルマトリックス中の C153 と C151 の電子スペクトルの温度変化について考察する際に，アセトニトリル結晶が相転移する 217 K 以下のマトリックスを「低温領域」, 218 K 以上を「高温領域」と呼んで区別する．

マトリックス中の C153 と C151 の蛍光励起スペクトルが温度上昇に伴いピークのブルーシフトが増加している．77 K から 220 K の蛍光スペクトルでは 5 nm のブルーシフト値が観測された．この結果は，S_1 の Franck-Condon 状態と S_0 状態の安定化を比べたときに，温度が上昇するにつれて S_0 状態の安定化が S_1 状態より大きくなったことを示している．蛍光励起スペクトルの 5 nm のブルーシフト値は，低温領域から高温領域への相転移に伴う C153 の蛍光スペクトルのレッドシフト値（116 nm）と C151 のレッドシフト値（90 nm）と比べてかなり小さい値である．したがって，光励起後の S_1 状態の安定化について蛍光励起スペクト

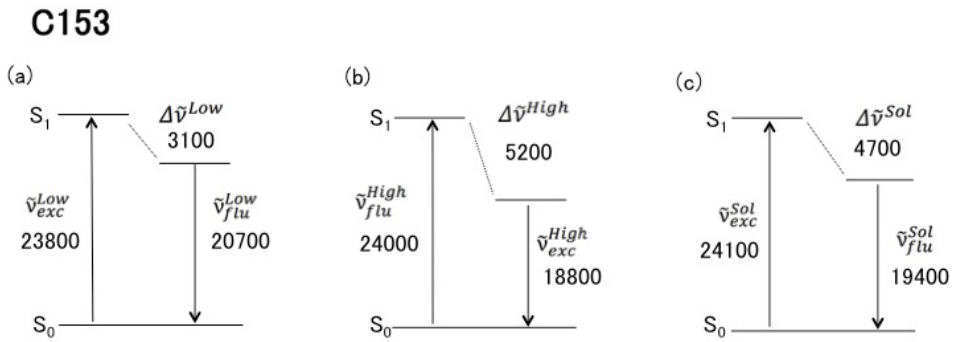

Fig. 5 Schematic energy diagrams for C153 in acetonitrile matrix at 77 K (a) and at 218 K (b), and in acetonitrile solution at 230 K (c).

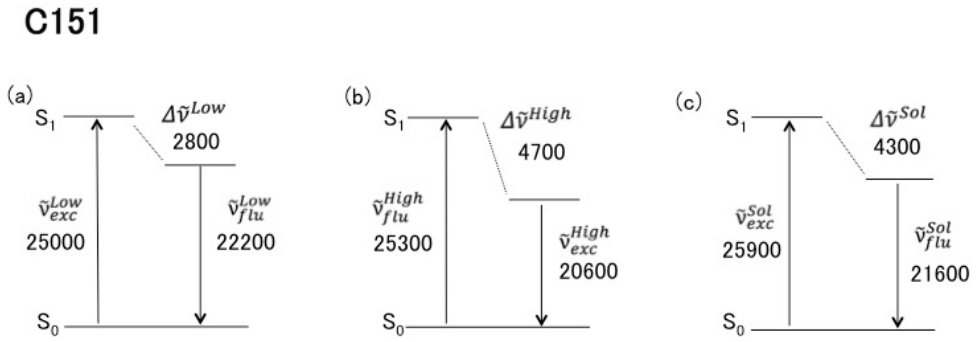

Fig.6 Schematic energy diagrams for C151 in acetonitrile matrix at 77 K (a) and at 218 K (b), and in solution at 230 K (c).

ルと蛍光スペクトルのピークのレッドシフト値から考察できる．

低温領域と高温領域のアセトニトリルマトリックス中における分子間相互作用の違いについて調べるために，Fig. 3 と Fig. 4 の C153 および C151 のスペクトルから得られた蛍光励起スペクトルのピーク波数 $\tilde{\nu}_{exc}$，蛍光スペクトルのピーク波数 $\tilde{\nu}_{flu}$、蛍光励起スペクトルのピークと蛍光スペクトルのピーク波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ をそれぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に波数単位で示した．

$\tilde{\nu}$ の上付き文字で溶液 (Sol)，低温領域 (Low)，高温領域 (High) を区別した．$\Delta\tilde{\nu}$ は光励起後の S_1 状態の安定化エネルギーに相当する．

アセトニトリルマトリックスの高温領域における C153 の $\Delta\tilde{\nu}^{High}$ 値（5200 cm^{-1}）は溶液中の値 $\Delta\tilde{\nu}^{Sol}$ (4700 cm^{-1}) より大きい．C151 においても同様な傾向が見られるが，$\Delta\tilde{\nu}^{High}$, $\Delta\tilde{\nu}^{Low}$, $\Delta\tilde{\nu}^{Sol}$ の値は，いずれも励起状態の電気双極子モーメントの大きい C153 の方が大きい．この結果は，C153 と C151 の S_1 状態の安定化エネルギーの相異が主に S_1 状態の電気双極子モーメント（μ_e）の違いによることを示している．

低温領域において，C153 と C151 の蛍光スペクトルのピークは，温度上昇に伴い徐々にレッドシフトしている．低温領域のマトリックスにおいて，溶質の周囲のアセトニトリルの分子間水素結合ネットワークの配列が乱れていると考えられるが，その乱れの度合いは溶質からの距離が遠いほど，温度が低い程小さいと推察される．温度上昇に伴って溶質分子の周囲のアセトニトリルの水素結合構造の不均一性が増加し，溶質分子の構造緩和が促進される．そのため，溶質・溶媒の分子間相互作用が強くなり，S_1 状態の安定化が起こると推察される．

アセトニトリルマトリックスが低温領域から高温領域に変化したときの $\Delta\tilde{\nu}$ が顕著に増大する結果は注目に値する．アセトニトリル結晶の高温相の分子間水素結合が低温相の分子間水素結合と比べて弱いことがX線結晶解析から示されている [5]．また，NMR を用いたアセトニトリル結晶の研究により，高温相においてアセトニトリル分子が安定サイト間で約 75° の配向運動していることが報告されている [6]．この結果は，高温領域で溶質の周囲のアセトニトリル分子の配向変化が可能であることを示唆している．低温領域から高温領域への相転移によるアセトニトリル分子の配向変化は，分子間水素結合ネットワークの規則的な配列を乱す．これに伴い溶質分子も配向変化すると考えられる．そのため，溶質・溶媒分子間の双極子－双極子相互作用が大きくなるように溶質分子と溶媒分子が配向する．さらに，高温領域では低温領域より励起された分子の構造緩和が促進される．主にこれらの効果によって高温領域では低温領域と比べて S1 状態の著しい安定化が生じると考えられる．

上記の結果から，アセトニトリルマトリックスに溶質分子をドープすると低温領域で電子スペクトルが著しく変化することが分かった，本研究から，固相環境の変化が励起分子のダイナミクスにどのような影響を及ぼすか，溶液状態の研究と異なる視点から調査することが可能であることを示した．

5. まとめ

アセトニトリルに C153，C151 を溶質分子としてドープした低温アセトニトリルマトリックスの蛍光分光を 77 K － 220 K で行なった．溶質分子を光励起したところ，マトリックス温度の上昇につれて蛍光スペクトルのピークが蛍光励起スペクトルのピークから次第にレッツドシフトした．したがって，マトリックスの温度が上がるにつれて，光励起された溶質分子の S_1 状態のエネルギーの安定化が増加する．溶質がドープされていないアセトニトリル結晶の低温相と高温相の相転移温度 (217 K) 前後において極めて顕著な蛍光スペクトルの変化が観測された．C153 または C151 がドープされたアセトニトリルマトリックスはアモルファス状態で存在し，アセトニトリル結晶の相転移温度と殆ど同じ温度で相転移が起こることが分かった．光励

起後の S_1 状態の安定化は溶質・溶媒間の双極子―双極子相互作用の寄与が最も大きいと考えられる．低温相の温度領域（T <217K）では溶質分子の配向変化が妨げられるが．高温相の温度領域では溶質分子の配向変化が起こり，双極子―双極子相互作用を増大させることにより，S_1 状態が著しく安定化することが示唆された．

参考文献

[1] H. Bai, J. Qian, H. Tian, W. Pan, L. Zhang, W. Zhang, *Dyes Pigm,* **103**, 1 (2014).

[2] S. Patil, M. Wari, C. Panicker, S. Inamdar, *Spectrochim. Acta A; Mol. Biomol. Spectrosc.,* **123**, 117 (2014).

[3] L. Chen, Y. Jiang, H. Nie, R. Hu, H. S. Kwok, F. Huang, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Appl. Mater. Interfaces,* **6**, 17215 (2014).

[4] M. Dasog, G. B. D. Reyes, L. V. Titova, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS Nano,* **8**, 9636 (2014).

[5] R. Enjalbert, *J. Galy; Acta Cryst.,* **B58**, 1005 (2002).

[6] Y. Suzuki, M. Sato, K. Takanohashi, T. Ida, M. Mizuno, *J. Phys. Chem. A,* **112**, 13481 (2008).

[7] O. K. Anston, K. J. Tilli, *Acta Cryst.,* **B43**, 296 (1987).

[8] M. Barrow, *Acta Cryst.,* **B37**, 2239 (1981).

[9] K. Nishiyama, Y. Watanabe, N. Yoshida, F. Hirata, *J. Chem. Phys.,* **139**, 94503 (2013).

[10] A. Chowdhury, S. Locknar, L. Premvardhan, L. Peteanu, *J. Phys. Chem.,* **103**, 9614 (1999).

[11] K. Fisher, S. Prause, S. Spange, F. Cichos, C. V. Borczyskowski, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.,* **41**, 1210 (2003).

[12] Y. Kimura, N. Hirota, *J. Chem. Phys.,* **111**, 5474, (2014).

[13] S. Nad, H. Pal; *J. Phys. Chem. A,***105**, 1097 (2001).

[14] S. A. Kovalenko, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.,* **271**, 40 (1997).

[15] R. Moog, D. Kim, J. Oberle, S. Ostrowski, *J. Phys. Chem.,* **108**, 9294 (2004).

[16] H. Konoshima, S. Nagao, I. Kiyota, K. Amimoto, N. Yamamoto, M. Sekine, M. Nakata, K. Furukawa, H. Sekiya, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **14**, 16448 (2012).

Volatile Flavor Compound Extraction from Butter Oil by Low-Density Polyethylene Membrane Pouch Method

井倉　則之，チョンチャルンヤノン　ブサリン，山下　奈美，
盆子原　香，野間　誠司，下田　満哉

九州大学大学院農学研究院
九州大学大学院生命機能科学専攻

Abstract

A low-density polyethylene membrane pouch method was developed to extract volatile flavour compounds from butter oil prior to gas chromatography-mass spectrometry analysis. The butter oil represented oil-based sample with complex flavour compounds. It was placed in the pouch and heat-sealed for extraction in diethyl ether at 40°C for 1h. The extraction mechanism can be explained by the molecular sieve effect. The extracted volatile flavour compounds are essential for butter oil aroma, e.g. fatty acids and lactones. The percent recoveries of fatty acids and lactones by this method were 1.00-1.74% and 10.1-11.2%, respectively. Sensory evaluation of the aroma recombinate and butter oil indicated the promise of this extraction technique.

1．はじめに

バターオイルは豊かなバター様の風味を有しており、食品産業において広く用いられている。このような風味を呈する化合物は主にミルク中のオイル画分に含まれており、デカンテーションや濃縮操作によって取り出される。[1, 2] このバターオイルは主に、調整ミルクやバターへの、あるいはアイスクリーム、菓子類、マーガリン等へのバター様あるいはミルク様香気の付与に利用されており、バターオイルの風味は最終製品の品質にも直接的に影響を与えている。そのため、バターオイル中の香気成分を抽出、分析し、どのような香気成分が風味に影響を与えているのかを明らかにすることは、その製品の高品質化においても非常に重要となる。

これまで、バターオイルのような油系サンプルからの香気成分の抽出法に関しては多くの試みがなされてきた。香気成分分析に使用されるガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）において、試料調製における不揮発性化合物の混入は GC カラム破損の可能性があり香気成分の抽出には注意が必要である。しかし、有機溶媒を用いた直接抽出は脂質を溶解するために不揮発性化合物の混入が起こり、オイル様サンプルの抽出には不向きである。[3] そこで短行程蒸留法 [1]、連続蒸留抽出法 [4]、コールドフィンガー分子蒸留法や減圧水蒸気蒸留法 [5] などの蒸留技術を用いた多くの香気成分分離技術が開発されてきた。しかしながら、これらの蒸留法では低揮発性化合物の回収ができないという欠点があった。最近ではパージアンドトラップ法や固相マイクロ抽出法などヘッドスペースを利用したチーズ [4]、ミルク [6] やバター [7-9] 等の食品からの香気成分分析に関した報告がなされている。しかし、香気成分は親油性が高いため、油系食品では水系食品と比較してヘッドスペースへの揮発性成分の移行が少なく、回収が悪くなるという欠点がある。

膜抽出は高分子膜を介した液―液抽出であり、その膜はサンプル溶液と有機溶媒との界面に用いられる。水系サンプル中の分析対象物質は膜に溶解し、有機溶媒中に飽和となるまで膜を透過する。このように有機溶媒を蒸発濃縮せずに GC-MS の試料調製に膜抽出を利用した報告が幾つかなされている。[10, 11]Rodil らは幾

つかのプラスチックパウチ（7 × 20 mm および 7 × 40 mm）中に溶剤（100 および 200μl）を封入し、河川、湖や海水中からサンスクリーンローション中に含まれる UV 遮蔽物質の抽出を行っている。[12] 彼らは抽出溶剤をオートサンプラーによる大容量（25μl）注入によって GC-MS 分析し、低密度および高密度ポリエチレンフィルムが抽出に最も適していることを見いだしている。また、パーフルオロスルホン酸膜もまたコーンオイル中に混合した 11 種のフレーバー化合物の分離に用いられている。[13] この報告では透析ユニットを利用して、溶剤とサンプルを隔てており、膜を介したオイルの分散が非常に少ない状態でのフレーバー化合物の分離が可能であった。また他のタイプの高分子膜が血清や尿からの薬物の抽出および地下水からの汚染物質の抽出に用いられている。[14] このように、膜抽出技術は水系サンプルからの抽出に優れており、少量の溶媒しか必要とせず、オートサンプラーとの併用も容易である。

低密度ポリエチレン（LDPE）膜は引張り強度が高く、パウチ成形時の加工性の良さで知られている。また、LDPE は二つの領域、アモルファス領域および結晶領域、あるいは三つ目の領域である結晶周囲の結合領域とからなっており、そのため LDPE 膜は半結晶膜とも呼ばれている。[15] 揮発性のフレーバー化合物のような低分子物質は LDPE 膜中のアモルファス領域を通り、溶媒へと進むが、結晶領域は不透過領域として働く。[16] すなわち、LDPE 膜は半透過性の分子ふるいとして働くと考えられる。本研究では、LDPE パウチを用いたバターオイルからのフレーバー化合物の抽出技術の開発を行い、その抽出効果について検討を行った。

2. 材料及び方法

2.1　LDPEパウチの作製

Fig.1 に示したようにバターオイル中の揮発性フレーバー化合物は LDPE のアモルファス領域を通り抜け有機溶媒中に抽出されるが、高分子量のトリグリセリドはサンプル側に残ると考えられる。サンプル封入用に LDPE 膜（比重 0.92 g/cm^3、膜厚 0.04 mm、Tamapoly Co.Ltd, Tokyo, Japan）を用いて、６×５ cm のパウチを作製した。このとき、熱分解を避けるため、140℃でヒートシールを行った（Poly sealer PC-300, Fuji impulse Co. Ltd, Osaka, Japan）。作製したパウチは使用前にジエチルエーテル中に 40℃、2 時間浸漬し、膜中の夾雑物を取り除いた。

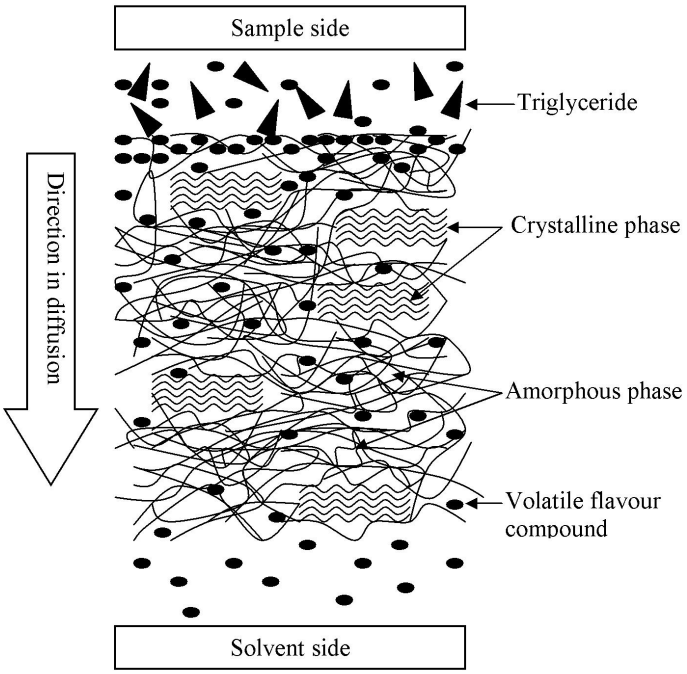

Fig.1 Molecular sieve effect of the semi-crystalline structure in the low-density polyethylene membrane

2.2　バターオイル

無塩バター（Snow Brand Milk Products Co. Ltd, Tokyo, Japan）を 40℃の温浴中で融解後、800 × g で 3 分間遠心分離した。上清をバターオイルとして取り出し、使用まで 4℃で保存した。

2.3　LDPEパウチ抽出法による揮発性フレーバー化合物の抽出

20 g の熔融バターオイルを LDPE パウチに入れ、ヒートシールにより密封した。30 ml ジエチルエーテルを入れたガラス容器にそのパウチを入れ、40℃、1 時間温浴中で振盪することにより揮発性フレーバー化合物を抽出した（Fig.2）。抽出後パウチを取り除き、ガラス容器中の抽出溶剤に 5μl の 1.0％ cinnamic acid amide エタノール溶液を内標準として添加した。抽出溶剤に無水硫酸ナトリウムを加えて少量の水を取り除き、44℃の温浴中で容量が約 0.1 ml となるまで濃縮し、GC-MS 分析に用いた。

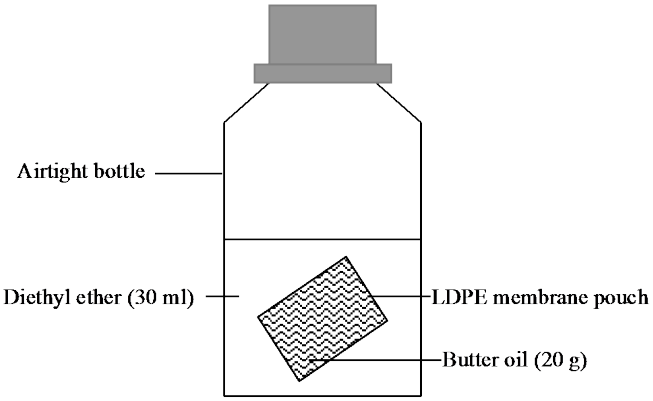

Fig.2 Butter oil contained in the heat-sealed low-density polyethylene membrane pouch was extracted by diethyl ether in an airtight bottle at 40 °C for 1 h

2.4　GC-MS分析

GC-MS 分析には GCMS-QP2010 Plus（Shimadzu Corp., Kyoto, Japan）を用いた。試料注入量は 1μl とし、スプリット比 20：1 のスプリット注入法を用いた。分離カラムには DB-5MS [30 mm × 0.25 mmϕ, 0.25μm]（Agilent technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA）を用い、キャリアーガスにはヘリウム（線速度 35 cm/s）を用いた。カラム温度は 50℃から 260℃まで 3℃ /min で昇温した。イオン化電圧は 70 eV（EI）で、イオン源温度は 260℃とした。揮発性フレーバー化合物の同定は、NIST Library, 2008 edition (NIST 08) を用いた質量スペクトルの検索ならびに、保持指標（RI、C_6–C_{23}）との比較により行った。

2.5　バターオイル香の確認

Table 4 に示した 12 種類のバターオイル香気成分からなる香り混合物（hexanoic acid と γ-decalactone は除く）を前述の GC-MS 分析により算出したバターオイル中の濃度となるように 34.4 g tricaprylil および 5.6 g NaCl 水溶液（11.5%）と混合し、モデルバターオイル（Aroma recombinate）とした。10 名のパネリスト（学部学生および大学院生、女性 6 名、男性 4 名）により、モデルバターオイルの香りについて官能試験を行った。パネリストはバターの香り特性（creamy、sweet、buttery、cheesy、および rancid）を見極め、認識できるように 2 週間にわたって 6 種類のトレーニングを行った。官能試験は、パネリストが試験中プライベートな空

間を持てるように設定した実験室で行った。10 ml のバターオイルおよびモデルバターオイルを 100ml 容の褐色ビンに各々入れ、テフロンパッキン付きのプラスチックキャップで封をした。すべてのサンプルはランダムに 3 桁の数字を付け、38℃、20 分間加熱して試験に供した。パネリストはバターオイルおよびモデルバターオイルの香りを嗅ぎ、５種類の香り特性に関して０点（認識できない）から 3 点（はっきりと認識できる）までの 7 点スケールにより評価を行った。官能試験はランダムに提供される各サンプルについて 3 回ずつ行った。

官能試験の統計解析は Student の t 検定により行い、バターオイルとモデルバターオイルとの間の有意差（有意水準 5%）を調べた。

3. 結果と考察

本研究ではまず、バターオイルからのフレーバー化合物抽出のために、選択性の高い膜抽出を利用した LDPE パウチ抽出法の開発を行った。Table 1 に LDPE パウチ法によって抽出されたフレーバー化合物を記した。分子ふるい効果によって、フレーバー化合物のような低～中程度の分子量を有する化合物は LDPE 膜のアモルファス領域を通り抜けて拡散抽出されたのに対し、トリグリセリドのような高分子量の化合物はそのアモルファス領域を拡散することが出来ていないことがわかる。また分子ふるい効果に加えて、アモルファス領域におけるセグメント運動によって抽出効率が向上すると考えられる。このセグメント運動はガラス転移点以上の温度で起こり、LDPE のガラス転移点は −125℃である。[17] さらに、抽出に使用している溶媒（ジエチルエーテル）が LDPE 膜に吸収されると、その溶媒もまたセグメント運動の活性化に寄与する。そして、セグメント運動によって生じる自由体積の移動により揮発性フレーバー化合物は LDPE 膜内を効果的に移動したと考えられる。本法によって抽出されたフレーバー濃縮液は creamy かつ sweet な香りを有していた。

Table 1 Amount of volatile flavor compounds extracted from butter oil (20 g) by LDPE membrane pouch method

Peak no.	Retention index[a]	Compound	Extracted amount[b] (μg)
1	721	Toluene	0.66
2	831	Butanoic acid	3.10
3	838	Pentanoic acid	2.24
4	1063	δ-Hexalactone	1.59
5	1180	Octanoic acid	3.97
6	1255	δ-Octalactone	1.53
7	1327	Decanoic acid	43.10
8	1461	δ-Decalactone	18.97
9	1492	Antioxidant in ether	89.66
10	1500	Dodecanoic acid	67.24
11	—	(E)-Cinnamic acid amide (IS)	50.00
12	1663	γ-Dodecalactone	3.79
13	1691	δ-Dodecalactone	32.76
14	1757	(Z)-9-Tetradecanoic acid	14.31
15	1770	Tetradecanoic acid	141.38
16	1800	Octadecane	11.38
17	1867	Pentadecanoic acid	11.90
18	1894	δ-Tetradecalactone	43.10
19	1961	(Z)-9-Hexadecanoic acid	25.86
20	1972	Hexadecanoic acid	414.79
21	2061	δ-Hexadecalactone	29.31
22	2163	(E)-Hexadecenoic acid	534.48
23	2174	Octadecanoic acid	150.00

[a] Retention indices were calculated for a DB-5MS column on the GC system.
[b] The amounts were obtained by comparison with the area of the internal standard on the chromatogram.

Table 2 Spike compounds for determination of the low-density polyethylene membrane pouch extraction efficiency

Compound	Supplier
Fatty acids	
Butanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Pentanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Hexanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Octanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Decanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Dodecanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Tetradecanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Hexadecanoic acid	Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan
Lactones	
γ-Decalactone	Wako Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan
δ-Decalactone	Wako Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan
γ-Dodecalactone	Wako Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan
δ-Dodecalactone	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan
δ-Tetradecalactone	Wako Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan
δ-Hexadecalactone	AAA Chemicals Inc., Texas, USA

抽出される脂肪酸類とラクトン類の抽出効率を求めるために、20 g のバターオイルにそれぞれ 10,000μg の脂肪酸類と 1,000μg のラクトン類を添加した。添加した化合物（Table 2）はバターオイル中のキーフレーバー化合物として選択した。LDPE パウチ抽出法による添加化合物の抽出、分析を 3 回繰り返し、以下の式を用いて各化合物の回収率を算出した。

$$\text{回収率（\%）} = \frac{E_{\mathrm{ss}} - E_{\mathrm{us}}}{S_{\mathrm{a}}} \times 100$$

Table 3 Recoveries (%) from butter oil extracted by low-density polyethylene membrane pouch method

Compound	Recovery[a] (%)
Fatty acids	
Butanoic acid	1.54 ± 0.07
Pentanoic acid	1.67 ± 0.08
Hexanoic acid	1.74 ± 0.06
Octanoic acid	1.63 ± 0.05
Decanoic acid	1.10 ± 0.06
Dodecanoic acid	1.00 ± 0.04
Tetradecanoic acid	1.44 ± 0.07
Hexadecanoic acid	1.36 ± 0.04
Lactones	
γ-Decalactone	11.2 ± 0.63
δ-Decalactone	10.6 ± 0.59
γ-Dodecalactone	10.8 ± 0.42
δ-Dodecalactone	10.1 ± 0.40
δ-Tetradecalactone	10.4 ± 0.57
δ-Hexadecalactone	10.5 ± 0.48

[a] The recoveries were obtained from triplicate extraction.

ここで、E_{ss} はフレーバー添加サンプルからの抽出量（μg）、E_{us} はフレーバー無添加サンプルからの抽出量（μg）、そして S_a は添加に使用した量（μg）である。8 種の脂肪酸ならびに 6 種のラクトンの抽出効率を Table 3 に回収率（%）として示した。それぞれ、再現性は良く、ラクトン類の回収率は脂肪酸類の回収率のおよそ１０倍の値を示した。

Table 4 Concentration of fatty acids and lactones in butter oil

Compound	Concentration[a] (μg/g)
Fatty acids	
Butanoic acid	19.1 ± 0.46
Pentanoic acid	12.6 ± 0.32
Hexanoic acid	ND
Octanoic acid	21.5 ± 0.37
Decanoic acid	217.7 ± 7.12
Dodecanoic acid	406.0 ± 20.17
Tetradecanoic acid	2332.8 ± 83.81
Hexadecanoic acid	2420.0 ± 44.85
Lactones	
γ-Decalactone	ND
δ-Decalactone	15.1 ± 0.47
γ-Dodecalactone	2.7 ± 0.07
δ-Dodecalactone	24.4 ± 0.67
δ-Tetradecalactone	32.6 ± 0.80
δ-Hexadecalactone	21.2 ± 0.64

[a] The concentrations based on the extracted amount (Table 1) and the response ratio of MS detector.
ND: Not Detected; concentration < 0.5 μg/g

バターオイル中の揮発性フレーバー化合物は大きく分けて３つに分類される。ラクトン類、脂肪酸類、およびその他の化合物である。ここでラクトン類はバターオイルにおいて重要な fruity、creamy、および buttery な香りを与えることが知られている。Table 4 には Table 1 の抽出量ならびに Table 3 の回収率を基に算出した各フレーバー化合物の実際の濃度を表している。その結果、δ-tetradecalactone が最も量が多く、次いで δ-dodecalactone、δ-hexadecalactone、δ-decalactone の順であった。過去の報告では、ラクトン類中、δ-decalactone および δ-dodecalactone がミルクフレーバーの甘く、ミルクらしい香り特性を示すという報告がある。[18] 一方、全脂クリームの呈味には δ-tetradecalactone および δ-hexadecalactone のような、より高分子量のラクトン類が寄与していると報告されている。また、主要な脂肪酸類は中長鎖の脂肪酸、decanoic acid、dodecanoic acid、(Z)-9-tetradecenoic acid、tetradecanoic acid、(Z)-9-hexadecenoic acid、hexadecanoic acid (E)-11-octadecenoic acid、および octadecanoic acid であり、バターオイルの buttery、oily、および waxy なフレーバーに寄与しているという報告がある。[18] 一方、短鎖脂肪酸である butanoic acid や pentanoic acid は少量において強い cheesy なフレーバーを呈する。脂肪分解バターオイルと比較してバターオイルはこのような短鎖脂肪酸が非常に少なく、そのためマイルドなフレーバーを呈する。

Table 5 Sensory scores of butter oil and aroma recombinate

Odour attribute	Sensory score	
	Butter oil	Aroma recombinate
Creamy[a]	2.7 ± 0.17	2.8 ± 0.11
Sweet[a]	1.4 ± 0.25	1.5 ± 0.16
Buttery[a]	2.9 ± 0.11	2.8 ± 0.10
Cheesy[a]	0.3 ± 0.13	0.2 ± 0.08
Rancid[a]	0.4 ± 0.08	0.3 ± 0.09

[a] There was no significant difference between butter oil and aroma recombinate (p = 0.05)

最後に、バターオイル中に含まれていた濃度と同じ濃度（Table 4、hexanoic acid と γ-decalactone は除く）で 12 種類のフレーバー化合物を含む香り混合物を調製後、これを加えたモデルバターオイルを作製し、バターオイルとの比較を官能試験により行った。10 人のパネリストによる官能検査の平均スコアと標準偏差を Table 5 に示した。creamy および buttery の香りがいずれのサンプルにおいても高いスコアを示した。これらの香りがバターオイルの主要な香りを特徴付けていたが、一方で sweet な香りはこれらより少し低いスコアを示していた。このようにモデルバターオイルの香りは官能試験においてバターオイルの香りと比較して有意差は認められず、LDPE パウチ抽出法により算出した香り成分はバターオイルの香りの特徴と一致していたことが明らかとなった。

以上の結果、LDPE パウチ抽出法は油系サンプルの抽出に適しており、ヘッドスペース抽出法よりもこれらラクトン類をより効率的に抽出できることが明らかとなった。ヘッドスペース抽出法ではサンプル中の脂質が気相への揮発性フレーバー化合物の揮散を妨害するため、油系サンプル中の揮発性フレーバー化合物の分離が困難であることが知られている。また、液液抽出は油系サンプルに対しては溶媒がサンプル自体を溶解してしまうため適用できない。油系サンプルの抽出で現在最も適した方法は短行程蒸留だと言われているが、この方法には高真空装置と液体窒素トラップといった特殊な装置が必要である。さらに、短行程蒸留では今回行った LDPE パウチ抽出法よりも高沸点揮発性フレーバー化合物の抽出量が少ないという問題点もある。以上のことより、今回開発した LDPE パウチ抽出法は油系サンプルの抽出に適しており、GC-MS 分析のためのバター香り濃縮物を得るのに適した方法であることが明らかとなった。

4. まとめ

LDPE パウチ抽出法はバターオイル中の揮発性フレーバー化合物の選択的抽出において優れた分離技術であった。バターオイルサンプルを入れたパウチをジエチルエーテルにさらすことにより、揮発性フレーバー化合物は LDPE 膜を通り、溶媒中に抽出されていた。本法によって、比較的高分子量を有するラクトン類、δ-tetradecalactone および δ-hexadecalactone は短行程蒸留よりも高濃度での抽出が可能であった。本法は、簡便であり、抽出時間も短いことから、油系サンプルからのフレーバー化合物の抽出に効果的な方法であることが明らかとなった。

なお、本研究報告は Flavour and Fragrance Journal 27 号に掲載されている内容を再掲載したものです。（Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd., Licence number for reuse 3511250778550）

参考文献

1. Sarrazin. E., Frerot. E., Bagnoud. A., Aeberhardt. K. and Rubin. M. (2011). Discovery of new lactones in sweet cream butter oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **59**, 6657-6666.
2. Mallia. S., Escher. F. and Schlichtherle-Cerny. H. (2008). Aroma-active compounds of butter: a review. *European Food Research and Technology,* **226**, 315-325.
3. Lee. S., Macku. C. and Shibamoto. T. (1991). Isolation and Identification of Headspace Volatiles Formed in Heated Butter. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **39** (11), 1972-1975.
4. Larráyoz. P., Addis. M., Gauch. R. and Bosset. J. O. (2001). Comparison of dynamic headspace and simultaneous distillation extraction techniques used for the analysis of the volatile components in three European PDO ewes' milk cheeses. *International Dairy Journal,* **11**, 911-926.

5. Forss. D. A. and Holloway. G. L. (1967). Recovery of Volatile Compounds from Butter Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society,* **44**, 572-575.
6. Contarini. G. and Povolo. M. (2002). Volatile Fraction of Milk: Comparison between Purge and Trap and Solid Phase Microextraction Techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **50**, 7350-7355.
7. Yang. X. and Peppard. T. (1994). Solid-Phase Microextraction for Flavor Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **42**, 1925-1930.
8. Peterson. D. G. and Reineccius. G. A. (2003). Determination of the aroma impact compounds in heated sweet cream butter. *Flavour and Fragrance Journal,* **18**, 320-324.
9. Adahchour. M., Wiewel. J., Verdel. R., Vreuls. R. J. J. and Brinkman. U. A. T. (2005). Improved determination of flavour compounds in butter by solid-phase (micro)extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A,* **1086**, 99-106.
10. Hauser. B. and Popp. P. (2001). Membrane-assisted solvent extraction of organochlorine compounds in combination with large-volume injection/gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Separation Science,* **24**, 551-560.
11. Schellin. M. and Popp. P. (2003). Membrane-assisted solvent extraction of polychlorinated biphenyls in river water and other matrices combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A,* **1020**, 153-160.
12. Rodil. R., Schrader. S. and Moeder. M. (2009). Non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction of UV filter compounds from water samples. *Journal of Chromatography A,* **1216**, 4887-4894.
13. Benkler. K. F. and Reineccius. G. A. (1979). Separation of flavor compounds from lipids in a model system by means of membrane dialysis. *Journal of Food Science,* **44**, 1525-1529.
14. Jönsson. J. Å. and Mathiasson. L. (2000). Membrane-based techniques for sample enrichment. *Journal of Chromatography A,* **902**, 205-225
15. Kim. M. and Glinka. C. J. (2009). Correlation between Structure and Vapor Sorption in Semicrystalline Linear Polyethylene: One Dimensional Nano-Swelling Measured Using in Situ Vapor Sorption Small Angle Neutron Scattering (iVSANS). *Macromolecules,* **42**, 2618-2625
16. Vittoria. V. (1995). Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene. *Jounal of Materials Science,* **30** (15), 3954-3958.
17. Widder. S., Sen. A. and Grosch. W. (1991). Changes in the flavour of butter oil during storage Identification of potent odorants. *Zeitschrift für Lebensmittel-untersuchung und -Forschung,* **193**, 32-35.
18. Shiratsuchi. H., Shimoda. M., Imayoshi. K., Noda. K. and Osajima. Y. (1994). Volatile Flavor Compounds in Spray-Dried Skim Milk Powder. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **42** (4), 984-988.

Photoelectrochemical water splitting using iron-based semiconducting materials

伊田　進太郎，山田　啓介，萩原　英久，石原　達己

九州大学大学院工学研究院　応用化学部門

Abstract

Hydrogen production from water using solar energy has been attracted attention since it promises clean, environmentally friendly energy generation. With regard to approach to get hydrogen from water using semiconducting materials, two types of approaches have been studied. One is water splitting using photocatalyst powders, the other one is photoelectrochemical (PEC) hydrogen production using semiconductor electrodes. The advantage of the PEC process is that the photo-oxidation and photo-reduction sites are apart from each other, which allows separate collection of hydrogen and oxygen gases. The first report of photoelectrochemical decomposition of water into oxygen and hydrogen used an n-type semiconductor TiO_2-Pt system and required UV illumination and application of an external voltage of about 0.5 V. The PEC system to generate hydrogen gas from water without applying an external voltage requires p- and n-type semiconductor electrodes that can respectively decompose water into hydrogen and oxygen under illumination. However, there are few reports on the PEC hydrogen production system using p- and n-type semiconductor electrodes. One reason is that there have many studies of high-efficiency n-type semiconductor photoanodes, whereas there have been comparatively few reports on high-efficiency photocathodes for generating hydrogen. Recently, it was reported that $CaFe_2O_4$ electrode annealed at 1200 °C shows a relatively high efficiency for photo-reduction of water. The $CaFe_2O_4$ is a p-type semiconductor with a band gap of 1.9 eV and conduction and valence band edges of 0.6 and +1.3 V vs. SHE, respectively, which are suitable for reducing water. In addition, it can be prepared from low-cost materials such as iron and calcium. In this study, we report PEC hydrogen production without an external applied voltage using p-$CaFe_2O_4$ and n-type TiO_2 electrodes. Hydrogen gas was produced from the photo cell constructed by the p-$CaFe_2O_4$ electrode and n-type TiO_2 electrode without external applied voltage under illumination. The present system will be a promising method for the production of hydrogen from solar energy.

はじめに

水素は優れたエネルギーキャリアであり，太陽エネルギーを利用して水から水素を得ようとする試みは，究極の再生可能エネルギー製造技術の一つであると考えている．水が水素と酸素に分解する反応は以下のように記述できる．

$H2O \rightarrow H2 + 1/2\ O_2 \quad \Delta G = 238$ kJ/mol　　①

この反応は up-hill 反応であり，そのエネルギー差は 238 kJ/mol である．このエネルギー差は約 1.23V に対応するため，二枚の電極を電解質水溶液中に浸し，1.23 V以上の電圧を 2 極間に印可すると，陰極側で水が還元されて水素が生成し，陽極側で水が酸化して酸素が生成する．一方，半導体電極にバンドギャップ以上の光を照射しながら，水分解を行うと 1.23 V以下の電圧で，水を分解することができる場合がある．例えば，酸化チタン電極を陽極，白金を陰極として，酸化チタン電極に紫外線を照射しながら，水分解を行うと 1.23 Vよりも低い電圧で水を分解することができる[1]．この反応メカニズムは Fig. 1 a に示されるようなモ

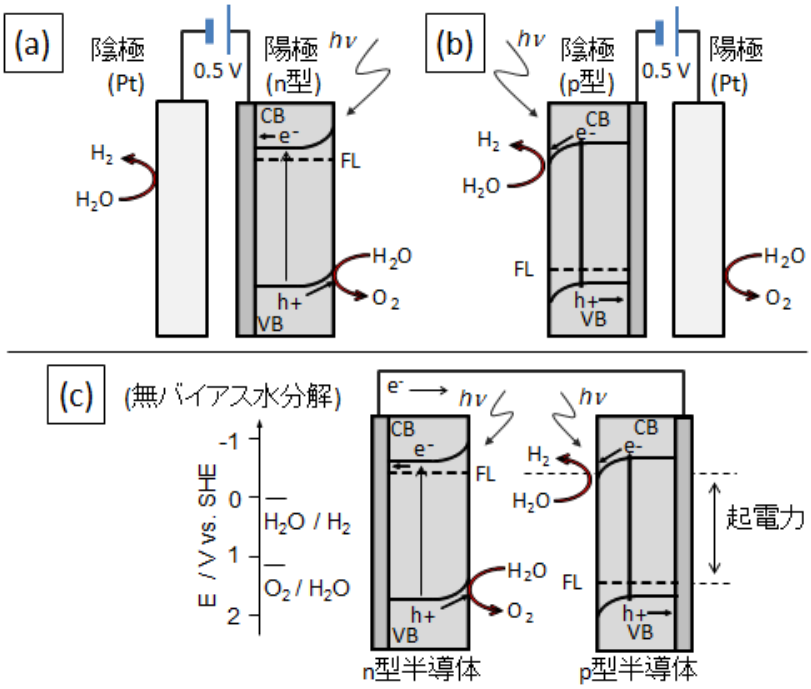

Fig.1 Photoelectrochemical water splitting using (a) n-type semiconductor-metal connection, (b) p-type semiconductor-metal connection, (c) n-type semiconductor p-type semiconductor connection.

デルで説明できる．n 型半導体である酸化チタンを電解質中に浸漬すると，半導体表面付近のバンド構造は上方に曲がった状態をとっていると考えられている．これは，酸化チタンと電解質界面のフェルミ準位を一致させようとしてキャリアが動くためである．半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起され，エネルギーを持った電子とホールが生成する．n 型半導体の場合、バンドが上方に曲がっているため，生成したホールが溶液中の水と反応しやすくなる．酸化チタンの場合 (n 型半導体)，生成したホールのエネルギーが 3.2V 程度と水の酸化電位 1.23V より貴であるため，容易に水を酸化できる．伝導帯に励起した電子は回路を回って白金電極側へ移動し水を還元して水素を生成する．一方，p 型半導体の場合，バンドは下方向に曲がっており，電子が溶液中の水と反応し易くなる (Fig. 1 b)．光励起した電子のエネルギーが水の還元電位 (0V) よりも卑な場合は水を水素に還元することができる．このとき，酸素は対極側から生成する．このように，半導体電極に光を照射することで水の理論分解電圧よりも小さい電圧で水を水素と酸素に分解することができる．しかしながら，一般的には外部バイアスを印加しないと分解反応はほとんど進行しない．無バイアスで確実に水を電気分解するためには，Fig.1c のように p 型半導体と n 型半導体を導線で繋げると進行する．但し、以下の３つの条件を満たす必要がある．

・n 型半導体の価電子帯準位が水の酸化電位よりも貴な位置であること

・p 型半導体の伝導帯準位が水の還元電位よりも卑な位置であること

・n 型半導体のフェルミ準位が p 型半導体のフェルミ準位よりも卑な位置にあること

上記の条件を満たす電極を電解質水溶液に入れ両者を導線でつなげて，バンドギャップ以上の光を照射すると外部電圧を印加しなくても p 型半導体電極側から水素が，n 型半導体側から酸素が発生する．この時，このシステムは太陽電池のような振る舞いを示し，その理論開回路電圧は，n 型半導体と p 型半導体のフェルミ準位の差で与えられる．つまり，このシステムは水素を生成しながら発電する．このようなシステムとして様々な半導体電極の組み合わせが報告されている [2-5]．

我々は上記の条件を満たす半導体電極として，鉄系の酸化物半導体である $CaFe_2O_4$ に注目して研究してきた．

鉄やカルシウムは、安価かつ地球上に大量に存在する元素であり、このような材料を用いて、太陽光エネルギーと水から水素等のエネルギーキャリアを製造することは、究極の持続可能な再生エネルギー製造方法であると考えている。$CaFe_2O_4$ の光エネルギー変換に関する報告は，松本らによって先駆的な報告があり，$CaFe_2O_4$ は水や CO_2 を還元できる能力を持つ p 型酸化物半導体であることがこれまでに分かっている [6, 7]．この電極の課題として，光変換効率が非常に低いことが課題であり，そのため $CaFe_2O_4$ 電極を用いた水の完全分解などは十分に検討されてこなかった．このような課題に対して，最近，その効率を 10 倍程度向上させる電極作製方法を開発した [8-10]．また、最近では比較的高い効率で水を光電気化学的に酸化できる Fe_2O_3 (n 型半導体) なども報告されており [11]、鉄系半導体材料から水の完全分解を可能とする光触媒や光電池が実現できそうな状況である。本稿では我々が開発した $CaFe_2O_4$ 電極を例として鉄系酸化物半導体を用いた水の光電気化学分解について報告する．

1.$CaFe_2O_4$の特徴

$CaFe_2O_4$ は空間群 *Pnma* (#62，Z=4) の直方晶 (a = 9．23，b = 10．71，c = 3．02 Å) 系の結晶構造を持ち，稜共有と頂点共有する FeO_6 八面体と 8 配位状態の Ca で構成されている [12]．Fig.2a は $CaFe_2O_4$ 電極の光照射下における電流 - 電圧特性であり、光照射により比較的大きな光還元電流が観察された。Fig.2b は incident photon to current efficiency (IPCE)、紫外可視反射スペクトルを示している．電極は $CaFe_2O_4$ 粉末を Pt 電極上に塗布して粉末が溶融する条件で熱処理 (1200℃) することで作製することができる。紫外線領域の IPCE は 5-15 % であり，可視光領域は 5％以下であった．光還元電流は 650nm の波長まで観察され，その波長は $CaFe_2O_4$ 電極の紫外可視吸収端 (bandgap: 1.9 eV) とほぼ一致した．可視光領域の IPCE が小さい原因は，可視光領域と紫外領域で励起過程が異なることが起因している．Fe_2O_3 のような酸化鉄の場合，紫外領域の吸収 (<400 nm) は，直接遷移 (O^{2-} 2p → Fe^{3+} 3d 電荷移動) であり，可視光領域 (>400nm) は間接遷移 (spin-forbidden Fe^{3+} d → d excitation) と報告されている [13-14]．おそらく，$CaFe_2O_4$ の間接遷移によって生じた電子と正孔は再結合しやすいのであろう．Fig.3a は様々な pH 環境で測定した $CaFe_2O_4$ 電極の電流 - 電圧曲線である (電解質水溶液：0.1 M H_2SO_4，0.1 M Na_2SO_4，and 0.1 M NaOH)．pH =1 ～ 13 の幅広い pH 領域において，比較的大きな光還元電流が観察された．また，オンセットポテンシャルは pH が増加するにつれて卑方向にシフトした． Fig.3b はオンセットポテンシャルと pH の関係を示す．直線関係が得られ，その傾きは - 61mV であり，

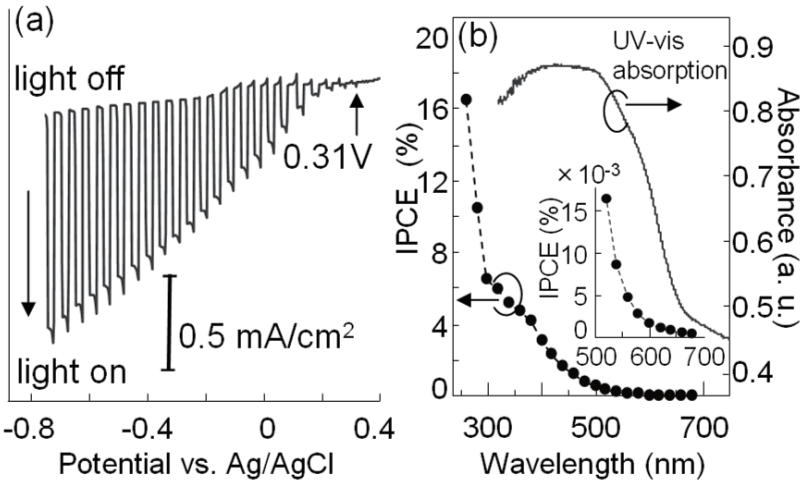

Fig.2 (a) Current-potential curve of $CaFe_2O_4$ electrode, (b)IPCE spectrum and UV-vis absorption spectra of $CaFe_2O_4$. (0.1M NaOH, light source: 500W-Xe lamp).

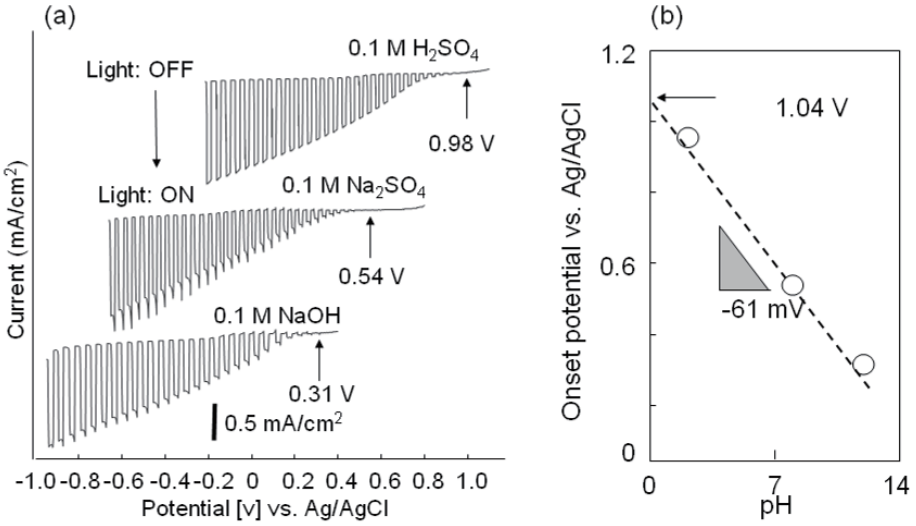

Fig.3 (a) Current-potential curve of $CaFe_2O_4$ electrode (0.1 M H_2SO_4,0.1 M Na_2SO_4,and 0.1 M NaOH, 500W-Xe lamp), (b) relationship between on-set potential and pH.

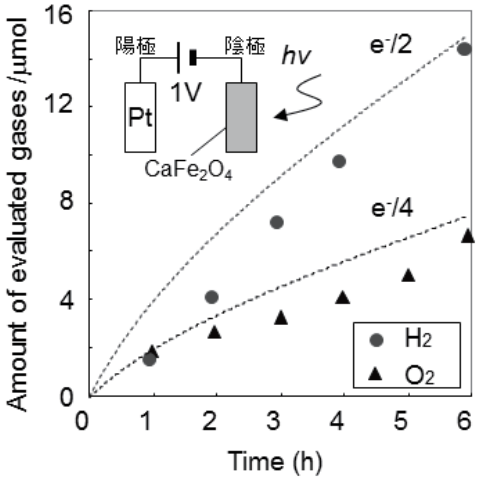

Fig.4.Time cause of hydrogen and oxygen gases evolution from $CaFe_2O_4$ -Pt electrodes system (applied voltage: 1.0V, electrolyte solution: 0.1 M NaOH, light source: 500W-Xe-lamp)

直線を pH ＝ 0 に掃引したときの電位は 1.04 V (1.24 V) vs. Ag/AgCl (SHE) であった．一般的にオンセットポテンシャルはその電極のフラットバンド電位に近く，p 型半導体の場合，価電子帯はフラットバンド電位より僅かに貴方向に位置する．松本らは $CaFe_2O_4$ ペレットを用いて測定した $CaFe_2O_4$ 電極の価電子帯は約 1.3 V vs. SHE であったと報告があり [12]，オンセットポテンシャルと pH の関係から簡易的に求めたフラットバンドの位置と大体一致した．本稿では示さないが，Mott-Schottky プロットから求めたフラットバンド電位も大体，1.2 V vs. SHE であった．

Fig.4 は $CaFe_2O_4$ を陰極，Pt を陽極として電極間に 1 V 印加したセルから発生した水素と酸素の量を光照射時間に対してプロットした結果である．点線からなる曲線は流れた電気量を 2 (水から水素が生成する反応は 2 電子反応)，もしくは 4 (水から酸素が生成する反応は 4 電子反応) で割った曲線である．電極間の印加電圧は水の理論分解電圧よりも小さいが，光照射時間とともに水素と酸素が生成することを確認した．この反応においては，$CaFe_2O_4$ 電極側で水が還元されて水素が，Pt 電極側で水が酸化されて酸素が生成している．また，電流効率は水素が 92%，酸素が 89%であった．100%でない理由は生成した酸素が水に戻る逆反

応が $CaFe_2O_4$ 電極側で進行したためと考えられる．また，このような光水素生成は Pt-$CaFe_2O_4$ 間の電圧が 0.6V 以下の場合，殆ど観察されなかった．この系では Pt 側で酸素が生成するが，Pt 上で水が酸化するときの過電圧が大きいため (過電圧：0.6V) と考えられる．

2.鉄酸カルシウム電極の活性向上について

上記に示した $CaFe_2O_4$ 電極は従来の電極よりも 10 倍程度大きな光還元電流を示すが，IPCE を見ると，決して高い効率とは言えない．そこで，現在，効率を向上させるべく様々なアプローチを試みている．その結果，Fe/Ca の比を少し変えると活性が 20％程度向上することがわかったので以下に紹介する [10]． Fe/Ca の比が 2.0 より大きくなると不純物相として Fe_2O_3 が，2.0 より小さくなると $Ca_2Fe_2O_5$ が不純物相として観察される．Fig.5a は様々な Fe/Ca 比を持つ CFO 電極の光還元電流値を Fe/Ca の比に対してプロットしたグラフである．Fe/Ca の比が 1.9 のときに最も光還元電流値が大きくなった．また，Fig.5b は全光照射下，可視光照射下における CFO 電極 (Fe/Ca ＝ 1.9) の電流 - 電圧曲線であり，Fe/Ca ＝ 2.0 の電極の電流 - 電圧極線と殆ど同じ特性を示した．不純物相である $Ca_2Fe_2O_5$ が光還元電流の向上に寄与していると考えられたため，予め作製した $Ca_2Fe_2O_5$ と $CaFe_2O_4$ 粉末の比が 1/18(全体の Fe/Ca ＝ 1.9 となる比) となるように混合し，その粉末を塗布して作製した電極の光還元電流を測定したところ，その電流値は $CaFe_2O_4$ 粉末単独で作製した電極よりも大きな電流値を示した．$Ca_2Fe_2O_5$ が光還元電流の増大を与える機構は現在調査中であるが，表面の $Ca_2Fe_2O_5$ が助触媒のような働きをしていると考えている．

3. 鉄酸カルシウム電極とn型半導体電極を用いた光電池及び、無バイアス光水分解

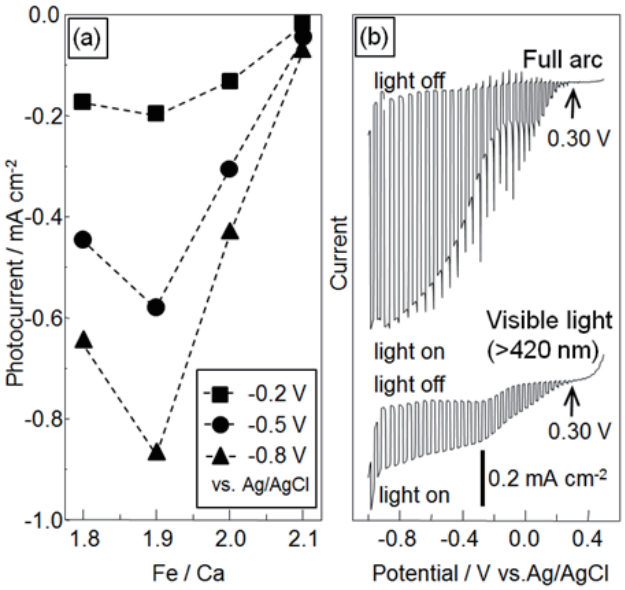

Fig.5. (a) photocathodic current of Ca-Fe-O system as a function of Fe/Ca ratio, (b) current potential curve of Ca-Fe-O electrode (Fe/Ca=1.9) (electrolyte solution: 0.1 M NaOH, light source: 500W-Xe-lamp).

CFO(Fe/Ca=1.9) 電極と n 型半導体電極溶液中でつなげて太陽電池としての特性を評価した結果を以下に示す．n 型半導体としては、代表的な TiO_2 を用いた。Fig.6a は作製した酸化チタン電極の 0.1 M NaOH 中での電流 - 電圧曲線である．オンセットポテンシャルは -0.79V であった．酸化チタンは n 型半導体であるため，紫外光を照射すると水の酸化反応に基づく光酸化電流が観察された. Fig.6b はこの酸化チタン電極と CFO (Fe/

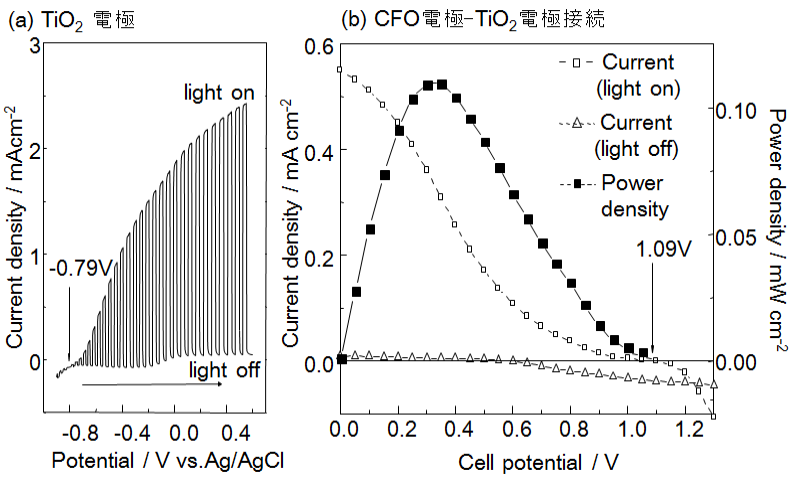

Fig.6 (a) Current-potential curve of TiO_2 electrode, (b) current-potential curve for Ca-Fe-O (Fe/Ca=1.9) – TiO_2 electrode system. (electrolyte solution: 0.1 M NaOH, light source: 500W-Xe-lamp).

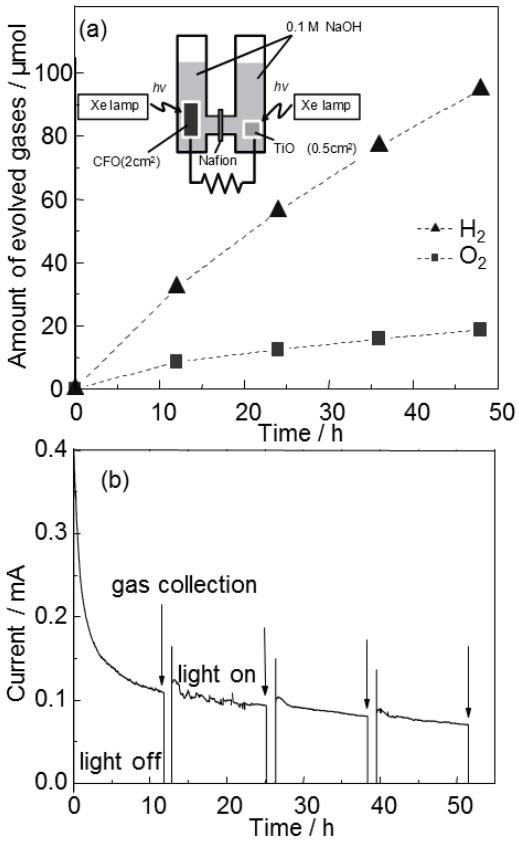

Fig.7 (a) Time cause of hydrogen and oxygen gases evolution from Ca-Fe-O (Fe/Ca=1.9) – TiO_2 electrode system without an external applied voltage, (b) current –time curve for Ca-Fe-O (Fe/Ca=1.9) – TiO_2 electrode system without an external applied voltage (electrolyte solution: 0.1 M NaOH, light source: 500W-Xe-lamp).

Ca=1.9) 電極を 0.1M NaOH 水溶液中に浸して，両電極をポテンショ・ガルバノスタットに接続して，光電池としての特性を評価した結果 (電流 - 電圧曲線) である．両電極を接続し，光 (500W- キセノンランプ) を照射したときの開回路電圧は 1.09V であった．それぞれの電極を単独で評価したときのオンセットポテンシャルは CFO 電極が + 0.30 V，酸化チタン電極が - 0.79 V であり，この値から予想される開回路電圧は 1.09V である．つまり，両電極を接続して得られた起電力は予想される理論値と一致した．また，短絡電流は 550

μA/cm^2 であり，太陽電池としての最大出力は 108 μW cm^{-2} であった．Fig.7a は CFO(Fe/Ca=1.9) 電極と酸化チタン電極溶液中で短絡させたセルから生成した水素と酸素の発生量と光照射時間の関係を示す．光照射とともに水素と酸素が生成した．水素と酸素の比は 2.0 ではなかったが，その比は 3.7 ～ 6.1 であった．水素と酸素の比が 2.0 でない理由として，流れた電気量に対する水素の生成効率が 96％であったことから，問題は今回使用した酸化チタン電極側にあると考えている．酸化チタン表面への酸素分子の吸着や電極に使用したチタン金属の酸化が考えられるが，現段階では明確な理由は得られていない．Fig.7b は短絡電流の時間依存性を示している．最初の 12 時間は光照射とともに電流が大きく減少したが，12 － 48 時間は電流の減少は緩やかになった．反応後，CFO 電極の表面を SEM で観察すると，電極の表面にひび割れが観察された．このような電極の劣化は短絡電流の減少と関係があると考えている．このセルの IPCE に関して、紫外領域に対する効率は 1 ～ 2％であったが、可視光領域の光照射ではほとんど水素生成は確認されなかった．これは，酸化チタンが紫外領域の光にしか応答しないためである．酸化チタン電極の代わりに可視光応答型の n 型半導体電極を用いると可視光照射下でもこのシステムから水素と酸素が生成できると考えられる。例えば、TiO_2 の代わりに n 型半導体である Fe_2O_3 電極を CFO 電極と接続させると、活性はまだ低いが、ソーラシュミレーター照射下で起電力は 0.34 V の光電池として機能することを確認している。しかしながら、短絡電流等は小さくさらなる活性の向上が必要である。

おわりに

本稿で紹介した p 型 $CaFe_2O_4$ 電極と n 型半導体電極を利用した水素生成の効率は、現状では粉末光触媒と比較して効率が低いが、水素と酸素を分けて生成できるという利点を持っている。また、材料としても Ca と Fe は魅力的な材料である。そのため、我々は、さらに $CaFe_2O_4$ 電極の効率を向上させるべく研究を進めている。また、最近では比較的大きな光酸化電流を示す n 型 Fe_2O_3 電極も報告されており、近い将来、鉄系酸化物を利用した光電池や水の可視光完全分解も達成できると期待している。

参考文献

1)A. Fujishima and K. Honda, *Nature,* **238**, 37 (1972).

2) A. J. Nozik, Appl. Phys. Lett., **29**, 150 (1976.)

3)K. Ohashi , J. McCann, J. O'M. Bockris, *Nature* **266**, 610 (1977)

4) J. E. Turner, M. Hendewerk, and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.,* **105**, 581 (1984).

5) T. Inoue and T. Yamase, *Chem. Lett.,* 869 (1985).

6)Y. Matsumoto, M. Omae, K. Sugiyama, E. Sato, *J. Phys. Chem.,* **91**, 577 (1987).

7) Y. Matsumoto, Obata, M., Hombo, *J. Phys. Chem.,* **98**, 2950, (1994).

8) S. Ida, Y. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, and T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 17343 (2010).

9) S. Ida, Y. Yamada, M. Matsuka, H. Hagiwara, T. Ishihara, *Electrochim. Acta,* in press.

10) S. Ida, Y. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, T. Ishihara, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *Electrochemistry,* **79**, 797 (2011).

11) B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.,* **10**, 332, (1957).

12) Y. Matsumoto, *J. Solid State Chem.* **126**, 227 (1996).

13) A. Duret, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* B, **109**, 17184 (2005).

微量アミノ酸光学異性体の二次元 HPLC-MS/MS 分析を目指した各種パークル型キラル固定相の分離特性解析

* 九州大学大学院薬学研究院　　** 資生堂
* 鬼ヶ原　弘久・* 三次　百合香・** 三田　真史・* 浜瀬　健司

Separation profiles of amino acid enantiomers using various Pirkle-type chiral stationary phases for 2D-HPLC-MS/MS analysis

Hirohisa Onigahara[1], Yurika Miyoshi[1], Masashi Mita[2], Kenji Hamase[1]

[1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University, 3-1-1 Maidashi, Higashi-ku, Fukuoka 812-8582, Japan*

[2]*Shiseido Co., Ltd., 1-6-2 Higashi-shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8310, Japan*

Abstract

Using 14 Pirkle-type chiral stationary phases (CSPs), separation profiles of amino acid enantiomers were examined to obtain fundamental information for designing higher efficient CSPs. As the target analytes, proline, serine, alanine, phenylalanine and glutamic acid were selected. These 5 chiral amino acids were pre-column derivatized with 4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F) for the sensitive determination, and subjected to the chiral HPLC system. Volatile solvents (mixed solutions of methanol and acetonitrile containing formic acid) were used as the mobile phases. As a result, most of the NBD-amino acid enantiomers were separated using CSPs having a branched aliphatic amino acid at the chiral selector and a π-π interaction site connected by a urea-linker. Design and synthesis of higher efficient CSPs and application to the chiral amino acid metabolomics studies are in progress.

Keyword

Chiral separation; HPLC; Amino acid; Metabolomics

1．はじめに

アミノ酸は神経伝達、タンパク質構成、糖新生等に関与しており、高等生物の生命維持のために必須の化合物である [1)]。20 種のタンパク質構成アミノ酸のうち、グリシンを除く 19 種のアミノ酸は α 炭素に光学中心を有し、D 体と L 体の鏡像異性体が存在する。長い間、哺乳類などの高等動物体内に存在するアミノ酸は遊離型、結合型に関わらず L 体であると考えられてきた [2)]。しかし、近年の微量分析技術や光学分割技術の進歩に伴ってヒトを含む哺乳類体内において D-Asp[3-7)]、D-Ser[3,8,9)]、D-Ala[9-11)]、D-Pro[9,12,13)]、D-Leu[12,14,15)] 等、多くの D- アミノ酸の存在が確認されている。生体内含量が比較的高い D-Ser や D-Asp については、組織分布 [16-19)]、生理機能 [20-22)]、由来 [23-25)] 等の解明が進んでおり、D- アミノ酸は新規機能性分子、疾病バイオマーカーとして注目を集めている。また、タンパク質構成アミノ酸以外にも光学活性を有する多彩な代謝関連アミノ

酸が哺乳類体内には存在する。オルニチンやキヌレニンなどの代謝関連アミノ酸の含量変化とアミノ酸代謝障害との関連も報告されており[26]、タンパク質構成アミノ酸に加えて多種の代謝関連アミノ酸光学異性体を分析対象としたキラルアミノ酸メタボロミクスに対する期待は高い。しかし、微量 D- アミノ酸分析は生体マトリクス由来の様々な夾雑成分の妨害を受けるため精密定量が困難な場合が多く、キラルアミノ酸メタボロミクスでは高い感度と高い選択性を有する分析法が必要とされる。

これまでにも生体試料中のアミノ酸光学異性体を対象として HPLC、GC、CE 等を用いる数多くの分析法が報告されている。GC ではキラル固定相法が汎用され、Chirasil-Val[8,27,28] や Chirasil-γ-Dex[29] を用いてほとんどのタンパク質構成アミノ酸の光学分割が可能である。HPLC ではキラル誘導体化法が広く用いられており、*N*-Acetyl-L-cysteine (NAC)[30]、*N-tert*-Butyloxycarbonyl-L-cysteine (BOC-L-Cys)[18,31] などのキラルチオールと *o*-Phthalaldehyde (OPA) の併用、(+)-1-(9-Fluorenyl)ethyl chloroformate (FLEC)[32]、1-Fluoro-2,4-dinitrophenyl-5-L-alanine amide (FDAA)[33] など様々な試薬が報告されている。HPCE ではアミノ酸を Naphthalene-2,3-dicarboxaldehyde (NDA)[34] や (+)-1-(9-Anthryl)-2-propyl chloroformate ((+)APOC)[35] により誘導体化し、シクロデキストリン（CD）やデオキシコール酸を添加したミセル動電クロマトグラフィー（MECK）で分析するキラル移動相法・ジアステレオマー法が広く用いられている。しかし、これらの分析法はいずれも一次元法で選択性が十分ではなく、生体マトリクス中では多様な夾雑成分の妨害を受けるため微量 D- アミノ酸の正確な定量は困難であった。

生体試料中における D- アミノ酸の高感度かつ高選択的な分析には、一次元目の逆相カラムでアミノ酸を他の夾雑成分から分離し、二次元目のキラルカラムに導入して光学分割を行う二次元 HPLC（2D-HPLC）法が有用である[36-42]。当研究室では 4-Fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F) によるアミノ酸の蛍光誘導体化と 2D-HPLC 分析を組み合わせた分析法を開発しており、哺乳類体内における全てのタンパク質構成アミノ酸を対象として微量な D 体の精密含量解析を達成している。この 2D-HPLC において、二次元目の NBD-アミノ酸光学分割には Pirkle 型キラル固定相が有用である[43]。Pirkle 型キラル固定相はキラル認識部位にアミノ酸と平面構造を有しており、NBD- アミノ酸と π-π 相互作用や水素結合を形成することで高い光学分割能を示す[44,45]。本分析法は微量 D- アミノ酸分析法として最も優れた分析法の一つである。しかし、本分析法を用いても生体試料中の夾雑成分による定量妨害を完全に除去することは困難であり、より高選択的な分析法である 2D-HPLC-MS/MS 法の開発と利用が望まれている。本システムは二次元 HPLC にタンデム質量分析計を組み合わせたものであり、目的の分子量を有する化合物のみを選択的に検出することが可能である。代謝関連アミノ酸は多彩な構造を有しており、2D-HPLC-MS/MS に適用可能で多様なアミノ酸光学異性体に対して良好な分離を示す新規高性能 Pirkle 型キラル固定相の設計開発は、D- アミノ酸研究の推進に大きく貢献できると考えられる。

そこで本研究では、2D-HPLC-MS/MS 法に適用可能な新規高性能キラル固定相設計の基礎知見を得るため、14 種の Pirkle 型キラル固定相を用いて NBD- アミノ酸の光学分割能を評価した。移動相には 2D-HPLC-MS/MS の利用を可能とするギ酸含有親水性有機溶媒（メタノールとアセトニトリルの混液）を用い、分析対象には、Ser、Ala、Pro、Phe、Glu の 5 種のアミノ酸を選択した。２．では単一の不斉中心を有する Pirkle 型キラル固定相の、３．では複数の不斉中心を有する Pirkle 型キラル固定相の分離特性解析を行った。

２．単一の不斉中心を有するPirkle型キラル固定相の分離特性解析

単一の不斉中心を有する Pirkle 型キラル固定相を用い、各種 NBD- アミノ酸に対する光学分割特性を検討した。モデルアミノ酸としては、親水性アミノ酸である Ser、脂肪族アミノ酸である Ala、環状アミノ酸

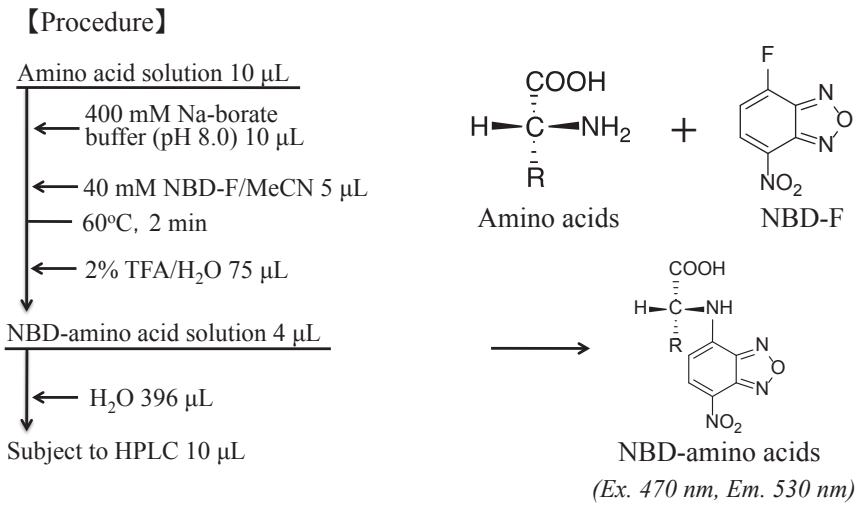

Fig. 1 Pre-column fluorescence derivatization of amino acids with NBD-F

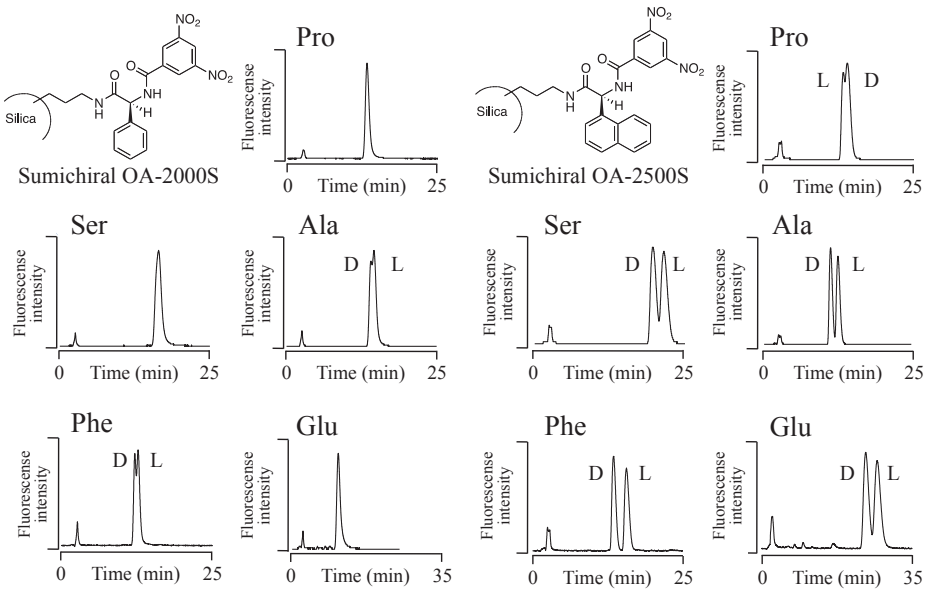

Fig. 2 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having one chiral center (amide-type)

である Pro、芳香族アミノ酸である Phe、酸性アミノ酸である Glu の 5 種を選択した。キラル固定相はアミド型またはウレア型リンカーを有する様々な Pirkle 型カラムを用いた。アミノ酸の NBD 蛍光誘導体化法及び反応式を Fig. 1 に示す。標品アミノ酸水溶液に 400 mM ホウ酸塩緩衝液（pH 8.0）及び NBD-F を加えて蛍光誘導体化反応を行い、TFA 水溶液により反応を停止させた。得られた NBD- アミノ酸溶液を希釈後、Sumichiral OA-2000S と Sumichiral OA-2500S により光学分割を行った。キラル中心として OA-2000S は *(S)*-Phenylglycine、OA-2500S は *(S)*-Naphthylglycine を有している。移動相としては LC-MS/MS の利用を可能とするため、揮発性の酸であるギ酸を含有するアセトニトリルとメタノールの混液を使用した。なお、本研究は分離特性の解析であるため、NBD- アミノ酸の検出には MS/MS を使用せず、励起波長 470 nm、蛍光波長

530 nm の蛍光検出で行った。また、キラル固定相毎に、5 種 NBD- アミノ酸が適切な保持を示すよう移動相条件を適宜設定した。

Fig. 2 に Sumichiral OA-2000S 及び Sumichiral OA-2500S による光学分割の結果を示す。Sumichiral OA-2000S を固定相として用い、NBD-Ala は 0.10% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（10/90, v/v）溶液を移動相とすることで分離係数 α = 1.04 の光学分割が得られた。また、NBD-Phe は 0.15% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（15/85, v/v）を移動相とすることで光学分割（α = 1.05）されたが Pro、Ser、Glu の 3 種 NBD- アミノ酸は光学分割されなかった。光学異性体の溶出順に関しては、NBD-Ala と NBD-Phe のいずれも D 体が先に溶出した。Sumichiral OA-2500S においては 0.25% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（25/75, v/v）を移動相として選択し、Ser、Ala、Phe の 3 種の NBD- アミノ酸光学異性体の分離を検討した。その結果、これら 3 種のアミノ酸はいずれも分離係数 1.1 以上の良好な光学分割が得られ、特に NBD-Phe に関しては分離係数 1.18 のベースライン分離が達成された。NBD-Glu については移動相に 0.80% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（80/20, v/v）を利用することで分離係数 1.12 の良好な光学分割が達成された。上記 4 種の NBD- アミノ酸は全て D 体が先に溶出した。一方、NBD-Pro に関しては L 体が先に溶出し、その分離係数は 1.05 であった。以上の結果から、OA-2000 系では OA-2500S において多種のアミノ酸に対する光学認識能が認められた。従って、多様な構造を有するアミノ酸の光学分割には、*(S)*-Naphtylglycine を不斉中心とする OA-2500S が有用であることが示された。

構造内にウレア型のリンカーを有するキラル固定相についてもモデルアミノ酸の光学分割特性を解析した。Sumichiral OA-3100S は *(S)*-Val、Sumichiral OA-3200S は *(S)*-*tert*-Leu、Sumichiral OA-3300S は *(S)*-Phenylglycine を不斉中心にそれぞれ有している。KSAACSP-001S は当研究室で開発した新規のキラル固定相であり、不斉中心として *(S)*-Leu を有する [46]。これら 4 種のキラル固定相を用いた光学分割結果を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。Sumichiral OA-3100S では移動相に 0.20% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（20/80, v/v）を用いて Pro、Ser、Ala、Phe の NBD 誘導体の光学分割を検討した。その結果、Ser、Ala 及び Phe の 3 種のアミノ酸について分離係数 1.3 以上の良好なベースライン分離が得られた。NBD-Pro については、分離係数が 1.06 であり良

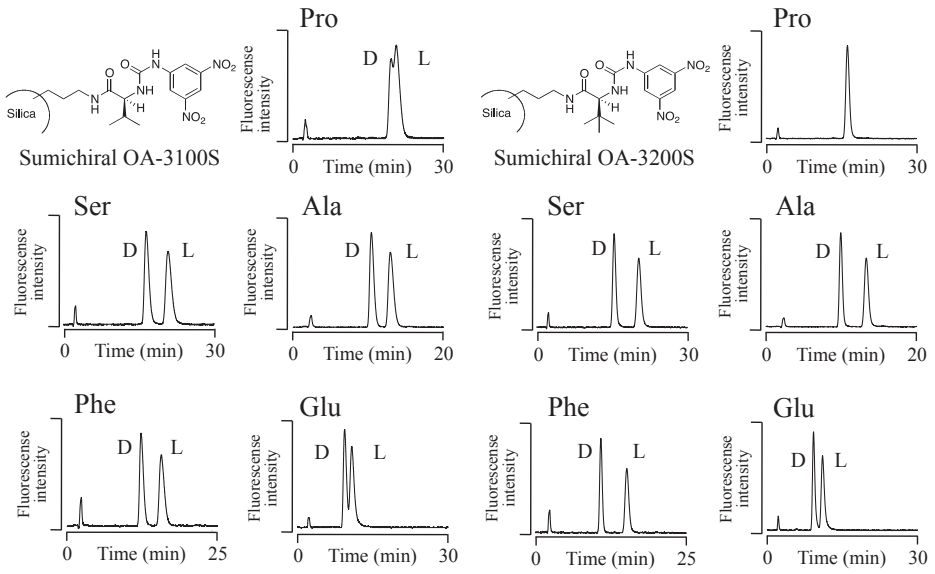

Fig. 3 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having one chiral center (urea-type)

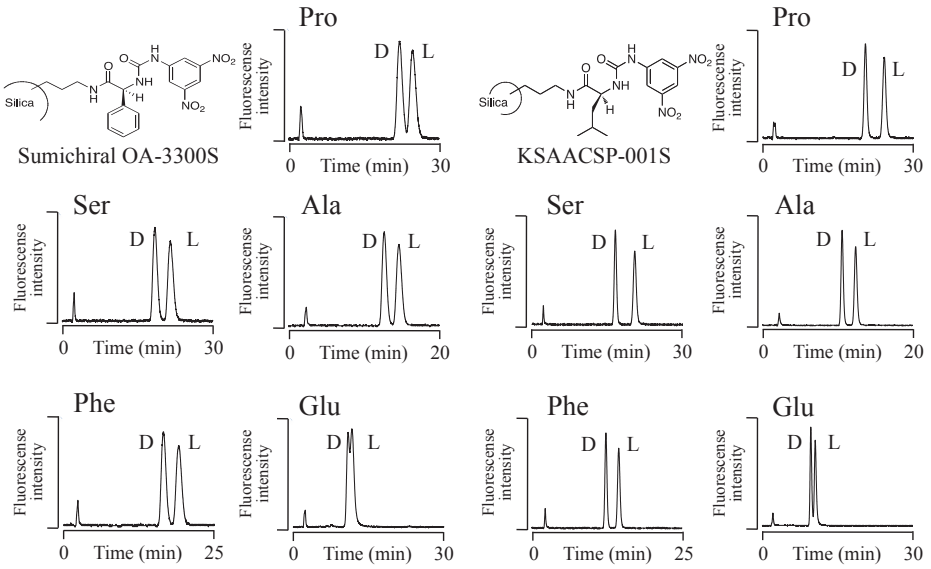

Fig. 4 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having one chiral center (urea-type)

好な光学分割は得られなかった。NBD-Glu は 0.50% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（50/50, v/v）を移動相とし、分離係数 1.10 の光学分割が得られた。また、今回検討を行った全ての NBD- アミノ酸において D 体が先に溶出した。Sumichiral OA-3200S では 0.20% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（20/80, v/v）を移動相として Ser、Ala、Phe については分離係数 1.3 以上の良好な光学分割が達成されたが、Pro の光学分割は認められなかった。Glu は 0.60% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（60/40, v/v）を移動相とすることで、分離係数 1.25 の良好な光学分割が得られた。また、光学分割が達成された 4 種のアミノ酸は全て D 体が先に溶出した。Sumichiral OA-3300S においては移動相に 0.20% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（20/80, v/v）を用いて Pro、Ser、Ala、Phe は分離係数 1.13、1.19、1.18、1.17 で良好な光学分割が達成された。また、Glu は 0.50% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（50/50, v/v）を移動相とし、分離係数 1.08 の光学分割が得られた。また本キラル固定相における各アミノ酸光学異性体の溶出順は、Pro を除いて全て D 体が先に溶出した。新規キラル固定相 KSAACSP-001S では、Pro、Ser、Ala、Phe の 4 種の NBD 誘導体は、いずれも 0.25% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（25/75, v/v）を移動相として分離係数 1.2 以上の良好なベースライン分離が達成された。Glu については移動相に 0.80% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（80/20, v/v）を用いることで、分離係数 1.11 の光学分割が達成された。また、全てのアミノ酸光学異性体について D 体が先に溶出した。以上の結果から、本検討で使用したウレア型リンカーを有するキラル固定相はいずれも多種のアミノ酸に対して良好な光学分割能が得られ、特に KSAACSP-001S では優れた分離能が認められた。また、全ての NBD- アミノ酸について D 体を先に溶出させることが可能であった。これらのキラル固定相は、多様な構造を示すタンパク質構成及び代謝関連アミノ酸の一斉光学分割において有用なツールとなると考えられ、今後の利用が期待される。

３．複数の不斉中心を有するPirkle型キラル固定相の分離特性解析

複数の不斉中心を有する Pirkle 型キラル固定相を用い、各種 NBD- アミノ酸に対する光学分割特性を検討した。検討対象のアミノ酸および NBD 蛍光誘導体化法は 2-1 と同様である。キラル固定相には分岐鎖ア

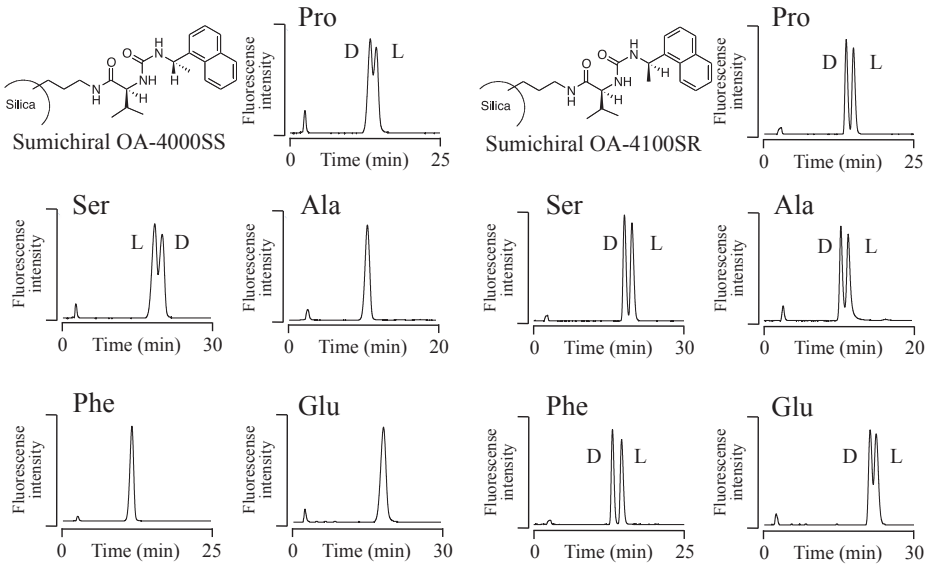

Fig. 5 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having a branched aliphatic amino acid as one of the two chiral centers

ミノ酸またはプロリン類縁体を有する様々な Pirkle 型キラル固定相を用いた。Sumichiral OA-4000SS 及び Sumichiral OA-4600SS は、固定相末端のキラル認識構造として *(S)*-Naphthylethylamine を有している。また、アミノプロピルシリカに直結したキラル中心として OA-4000SS は *(S)*-Val、OA-4600SS は *(S)-tert*-Leu をそれぞれ有している。Sumichiral OA-4100SR および Sumichiral OA-4700SR は固定相末端に *(R)*- Naphthylethylamine を有しており、Sumichiral OA-4100SR は *(S)*-Val、Sumichiral OA-4700SR は *(S)-tert*-Leu を他方のキラル中心として有している。Fig. 5 に Sumichiral OA-4000SS 及び Sumichiral OA-4100SR による光学分割の検討結果を示す。なお、本検討に際し、Pro、Ser、Ala、Phe の NBD 誘導体の光学分割には 0.25% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（25/75, v/v）を移動相として用い、NBD-Glu の光学分割には 0.80% ギ酸を含むアセトニトリル / メタノール（80/20, v/v）を移動相とした。Sumichiral OA-4000SS では、NBD-Pro と NBD-Ser の光学分割が達成され、それぞれの NBD- アミノ酸の分離係数は 1.08、1.09 であった。また、Pro は D 体が、Ser は L 体が先に溶出した。一方で、Ala、Phe および Glu の NBD 誘導体は光学分割が認められなかった。OA-4100SR においては Pro、Ser、Ala、Phe、4 種全てのアミノ酸において良好な光学分割が達成され、分離係数はそれぞれ 1.10、1.09、1.10、1.13 であった。Glu についても光学分割が達成され、分離係数は 1.06 であった。また、5 種全てのアミノ酸光学異性体において D 体が先に溶出した。

Fig. 6 に Sumichiral OA-4600SS 及び Sumichiral OA-4700SR による光学分割結果を示す。Sumichiral OA-4600SS では Ser、Pro の NBD 誘導体で分離係数がそれぞれ 1.08、1.18 の光学分割が達成され、特に NBD-Pro については良好なベースライン分離が得られた。また、各アミノ酸光学異性体の溶出順は、Pro が D 体、Ser は L 体が先に溶出した。一方で、Ala、Phe、Glu は光学分割が認められなかった。Sumichiral OA-4700SR では Pro、Ser、Ala、Phe の 4 種の NBD 誘導体は、いずれも分離係数 1.1 以上の良好なベースライン分離が達成された。Glu についても分離係数 1.1 以上の良好な光学分割が得られた。また、検討した 5 種全てのアミノ酸光学異性体において D 体が先に溶出した。以上の検討から、Sumichiral OA-4100SR と Sumichiral OA-4700SR の利用により多種の NBD- アミノ酸に対し良好な光学分割能を達成し、さらに全てのアミノ酸において D 体が先に溶出した。従って、一方のキラル中心が S 型の分岐鎖アミノ酸、他方のキラル中心が *(R)*-

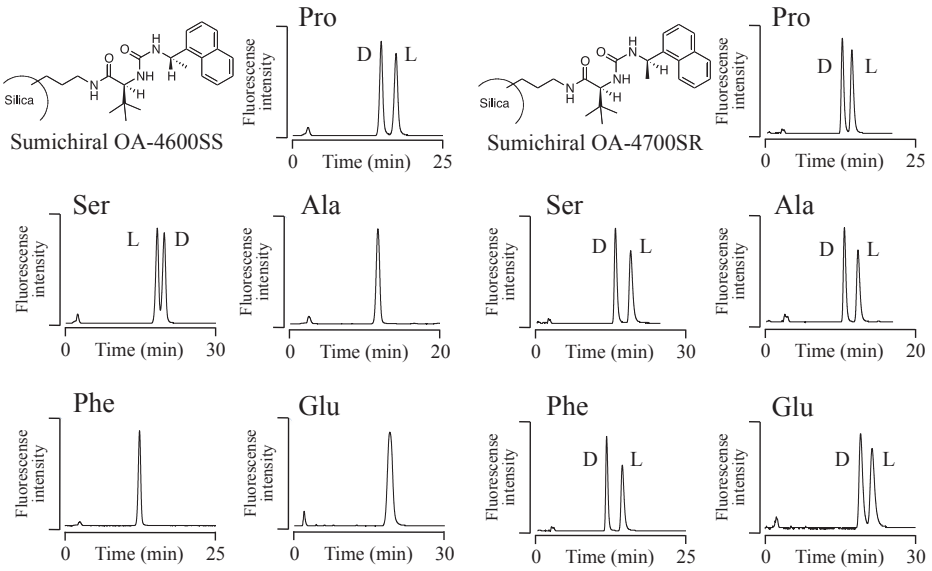

Fig. 6 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having a branched aliphatic amino acid as one of the two chiral centers

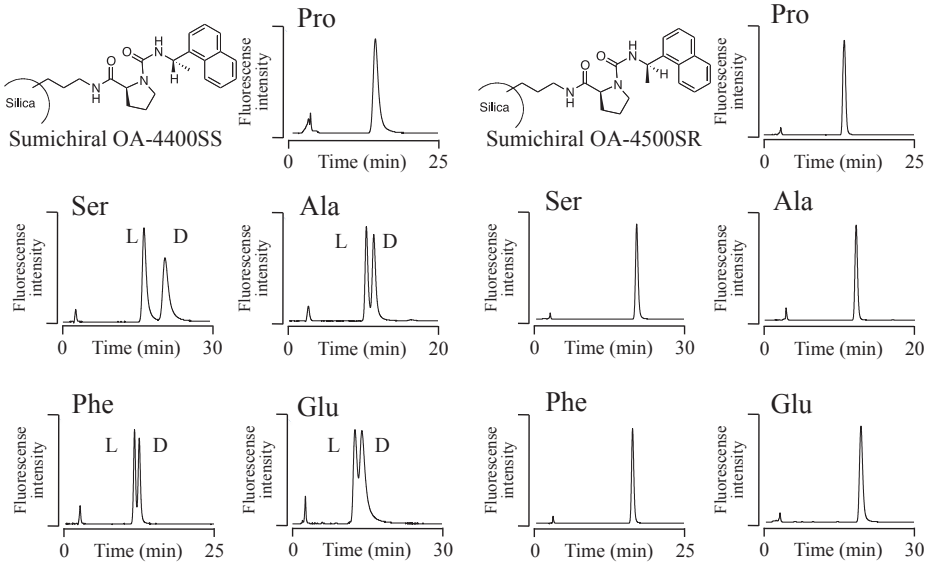

Fig. 7 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having a proline analog as one of the two chiral centers

Naphthylethylamine の組み合わせが、NBD- アミノ酸の光学分割に有用であることが示された。

プロリン類縁体をキラルセレクターとする固定相についても、NBD- アミノ酸の光学分割を検討した。アミノプロピルシリカに直接結合したキラル認識部位として、Sumichiral OA-4400SS は *(S)*-Pro、Sumichiral OA-4800SS は *(S)*-Indoline-2-carboxylic acid をそれぞれ有している。また、両キラル固定相は固定相末端に *(S)*-Naphthylethylamine を有している。一方で、Sumichiral OA-4500SR および Sumichiral OA-4900SR は固定相末端に *(R)*-Naphthylethylamine を有しており、Sumichiral OA-4500SR は *(S)*-Pro、Sumichiral OA-4900SR は *(S)*-Indoline-2-carboxylic acid を他方のキラル中心として有している。Sumichiral OA-4400SS 及び Sumichiral

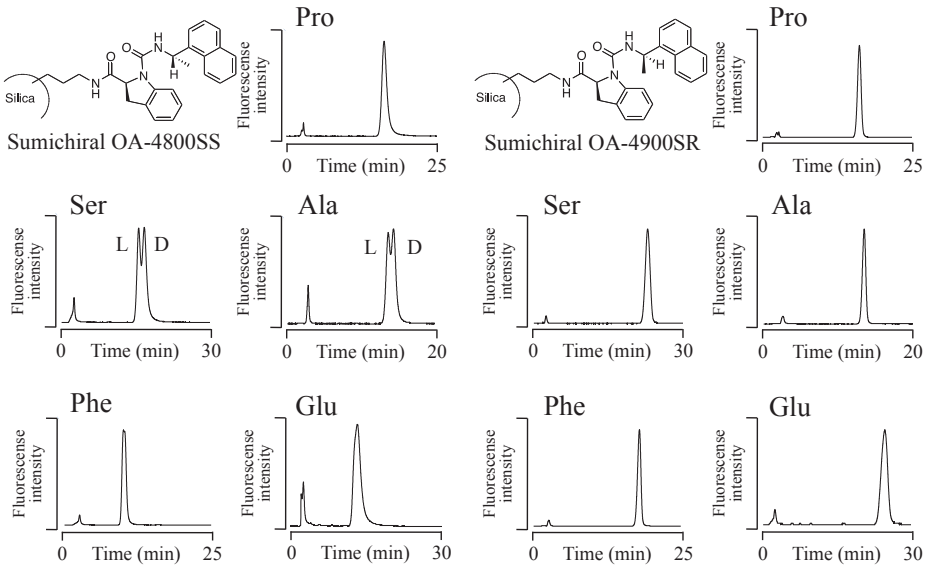

Fig. 8 Enantiomer separations of 5 NBD-amino acids using Pirkle type enantioselective columns having a proline analog as one of the two chiral centers

OA-4500SR による光学分割の検討結果を Fig. 7 に示す。移動相条件は、上記と同様である。Sumichiral OA-4400SS では Ser、Ala、Phe、Glu の 4 種のアミノ酸において光学分割が達成され、その分離係数はそれぞれ 1.28、1.11、1.07、1.12 であった。一方で、NBD-Pro の光学分割は認められなかった。また、4 種のアミノ酸光学異性体の溶出順は全て L 体が先であった。Sumichiral OA-4500SR を固定相とし、各アミノ酸が適切な保持を示すよう移動相条件を設定した。しかし、5 種のアミノ酸のいずれも光学分割は認められなかった。Fig. 8 に Sumichiral OA-4800SS 及び Sumichiral OA-4900SR による光学分割の検討結果を示す。Sumichiral OA-4800SS では Ser と Ala の光学分割が認められ、分離係数はそれぞれ 1.08 と 1.06 であった。また、どちらのアミノ酸光学異性体も L 体が先に溶出した。一方で、Pro、Phe、Glu の NBD 誘導体の光学分割は認められなかった。Sumichiral OA-4900SR では、SumichiralOA-4500SR と同様に 5 種のアミノ酸のいずれに対しても光学分割を示さなかった。以上の検討から Sumichiral OA-4400SS と Sumichiral OA-4800SS を固定相に用いることで、複数の NBD- アミノ酸に対して良好な光学分割が可能であった。従って、一方のキラル中心が S 型のプロリン類縁体、他方の不斉中心が *(S)*-Naphthylethylamine の組み合わせにより、NBD- アミノ酸の光学認識能は向上することが示された。

本研究では、ギ酸系移動相を用いて各種 Pirkle 型キラル固定相による光学分割を検討し、キラル固定相の構造と光学分割特性の解析を行った。単一の不斉中心を有するキラル固定相では、Sumichiral OA-2500S や Sumichiral OA-3000 シリーズを用いて多種の NBD- アミノ酸の光学分割が可能であった。特に当研究室で Sumichiral OA-3000 シリーズの構造を基に設計開発した KSAACSP-001S は、検討を行った 5 種のアミノ酸全てにおいて良好な光学分割を達成し、全てのアミノ酸光学異性体において D 体が L 体よりも先に溶出した。複数の不斉中心を有するキラル固定相では Sumichiral OA-4100SR、Sumichiral OA-4700SR、Sumichiral OA-4400SS が多種の NBD- アミノ酸に対して光学認識能を有することを明らかにした。特に Sumichiral OA-4700SR は 5 種全てのアミノ酸の光学分割が可能であり、全てにおいて D 体が先に溶出した。ギ酸系移動相は検出器として質量分析器の利用が可能であり、上記のキラル固定相は 2D-HPLC-MS/MS による生体試料中微量 D- アミノ酸の網羅的解析を行うための有用なツールになると考えられる。単一の不斉中心を有するキ

ラル固定相では、Sumichiral OA-3100S の不斉中心に空間的自由度を与えた KSAACSP-001S によりアミノ酸光学異性体の溶出順制御および良好な光学分割を実現している。また、複数の不斉中心を有するキラル固定相では一方のキラル中心が S 型の分岐鎖アミノ酸、他方の不斉中心が *(R)*-Naphthylethylamine の組み合わせにおいて NBD- アミノ酸の良好な光学分割が可能であった。今後のキラル固定相のデザインとしてはキラルセレクターのアミノ酸部位に様々な修飾を行うことで更に優れた固定相開発につながると考えられる。今後は今回得られた知見を基に、より優れたキラル固定相の設計開発とキラルアミノ酸メタボロミクスへの応用が期待される。

キラル固定相を用いる HPLC 法としては、キラルクラウンエーテル固定化カラム [50]、CD 固定化カラム [51]、キニン及びキニジンを有する陰イオン交換型カラム等を用いる方法も汎用されている [40]。クラウンエーテル型固定相では、Ala 及び Phe について分離係数 1.12-1.53 での光学分割が報告されており [50]、CD 型キラル固定相では β-CD 固定化カラムを用いて Phenyl isothiocyanate で誘導体化した Ala、Glu、Phe、Pro、Ser について分離係数 1.05-1.54 の光学分割を達成している [51]。また、キニン、キニジンを固定化した Chiralpak QN、QD 型カラムでは、NBD-Pro について分離係数 1.10-1.44 の光学分割が報告されている [40]。以上のキラル固定相は多種のアミノ酸光学異性体の分離が可能な優れた分離特性を有しているが、複数のキラル中心を有する事やキラル認識部位構造の複雑さから、これらのキラル固定相を基にした新規キラルセレクターの設計・開発は困難である。Pirkle 型キラル固定相はアミノ基にラベルを導入したキラルアミノ酸分析に汎用される優れた固定相であり、多種の NBD- アミノ酸の光学分割が報告されている。Fukushima はクエン酸系の移動相を用い Sumichiral OA-2000S において 2 種（Ala、Phe）、Sumichiral OA-2500S において 4 種（Ala、Pro、Ser、Phe）、Sumichiral OA-3100S において 4 種（Ala、Pro、Ser、Phe）、Sumichiral OA-4600SS において 2 種（Pro、Ser）、Sumichiral OA-4700SR において 4 種（Ala、Pro、Ser、Phe）の光学分割を報告している [45]。また、Ueno 等もクエン酸系の移動相を用いることで 10 種の Pirkle 型キラル固定相による NBD- アミノ酸の光学分割を行っており、Sumichiral OA-2500S で分離係数 1.12-1.20、Sumichiral OA-4700SR で分離係数 1.14-1.22 の良好な光学分割を達成している [43]。このように Pirkle 型キラル固定相は NBD- アミノ酸に対する光学分割能の高さから 2D-HPLC システムに多く利用され、生体試料中の様々なアミノ酸光学異性体の定量分析を可能にしてきた。また、Pirkle 型キラル固定相のキラル認識部位は比較的単純な構造であるため、新規キラル固定相の設計・開発が容易であると考えられる。従って、キラルアミノ酸メタボロミクスの展開に伴い多様化する分析対象アミノ酸の光学分割には、新規 Pirkle 型キラル固定相の設計開発が有用な手段になると考えられる。

また、生体試料中の微量アミノ酸光学異性体の分析には高い光学分割能に加えて高い選択性が求められる。2D-HPLC-MS/MS は従来の 2D-HPLC にタンデム質量分析計を連結させたシステムであり、2D-HPLC よりも更に高選択的な微量アミノ酸光学異性体の定量分析を可能にする。Pirkle 型キラル固定相は 2D-HPLC システムと同様に 2D-HPLC-MS/MS システムにおいても有用なツールになると期待される。しかしながら、従来の Pirkle 型キラル固定相の光学分割にはクエン酸系移動相が汎用されており、Pirkle 型キラル固定相の 2D-HPLC-MS/MS への適用および新規 Pirkle 型キラル固定相の設計開発を可能とするためには、ギ酸系移動相による NBD- アミノ酸の光学分割能を検討する必要があった。そこで今回の検討では、2D-HPLC-MS/MS における Pirkle 型キラル固定相の有用性評価と新規カラム設計のための知見獲得を目指し、ギ酸含有移動相を用いて 5 種のアミノ酸の光学分割を検討した。その結果、アミド型リンカーを有するキラル固定相では、Sumichiral OA-2500S を用いた場合に、分析対象とした全てのアミノ酸について分離係数 1.1 以上の良好な光学分割が得られた。また、ウレア型リンカーを有するキラル固定相を用いた場合では、KSAACSP-001S に

おいて対象とした全てのアミノ酸について分離係数 1.11-1.27 の良好な光学分割を達成した。複数の光学中心を有するキラル固定相では Sumichiral OA-4700SR を用いた場合に、対象とする全てのアミノ酸の良好な光学分割が可能であった（分離係数 1.13-1.25）。これらの結果は、ギ酸系移動相を使用した場合でも Pirkle 型キラル固定相により GC や CE などと同等あるいはそれ以上の良好な NBD- アミノ酸光学分割が可能である事を示している。ギ酸系移動相は 2D-HPLC-MS/MS システムにそのまま使用可能であり、複雑な生体マトリクス中の微量なアミノ酸分析における Pirkle 型キラル固定相の有用性は高いと考えられる。新規 Pirkle 型キラル固定相の設計開発に関しては、今回の検討で多種のアミノ酸に対して優れた光学分割能を示した Sumichiral OA-2500S、KSAACSP-001S、Sumichiral OA-4700SR の構造を基にカラム設計を行う事で、更に優れた Pirkle 型キラル固定相の作製が可能であると考えられる。今後は新規キラル固定相の設計開発を進めるとともに 2D-HPLC-MS/MS を導入したキラルアミノ酸メタボロミクスの展開が期待される。

4．おわりに

本研究では、ギ酸系移動相を用いて各種 Pirkle 型キラル固定相による光学分割を検討し、キラル固定相の構造と光学分割特性の解析を行った。単一の不斉中心を有するキラル固定相では、Sumichiral OA-2500S や Sumichiral OA-3000 シリーズを用いて多種の NBD- アミノ酸の光学分割が可能であった。特に当研究室で Sumichiral OA-3000 シリーズの構造を基に設計開発した KSAACSP-001S は、検討を行った 5 種のアミノ酸全てにおいて良好な光学分割を達成し、全てのアミノ酸光学異性体において D 体が L 体よりも先に溶出した。複数の不斉中心を有するキラル固定相では Sumichiral OA-4100SR、Sumichiral OA-4700SR、Sumichiral OA-4400SS が多種の NBD- アミノ酸に対して光学認識能を有することを明らかにした。特に Sumichiral OA-4700SR は 5 種全てのアミノ酸の光学分割が可能であり、全てにおいて D 体が先に溶出した。ギ酸系移動相は検出器として質量分析器の利用が可能であり、上記のキラル固定相は 2D-HPLC-MS/MS による生体試料中微量 D- アミノ酸の網羅的解析を行うための有用なツールになると考えられる。今後は今回得られた知見を基に、より優れたキラル固定相の設計開発を行うと共に、キラルアミノ酸メタボロミクスへの応用が期待される。

引用文献

1. 清水孝雄 , 髙木正道 , 中谷一泰 , 三浦謹一郎　監訳 : カラー生化学 , pp99-110, 568-593, 597-598, 西村書店 , 新潟 (2003).
2. K. Hamase, A. Morikawa, K. Zaitsu: D-Amino acids in mammals and their diagnostic value, *J. Chromatogr. B,* **781**, 73-91 (2002).
3. A. Hashimoto, T. Oka: Free D-aspartate and D-serine in the mammalian brain and periphery, *Prog. Neurobiol.,* **52**, 325-353 (1997).
4. D. S. Dunlop, A. Neidle, D. McHale, D. M. Dunlop, A. Lajtha: The presence of free D-aspartic acid in rodents and man, *Biochem.Biophys. Res. Commun.,* **141**, 27-32 (1986).
5. A. Hashimoto, T. Nishikawa, T. Oka, T. Hayashi, K. Takahashi: Widespread distribution of free D-aspartate in rat pheriphery, *FEBS Lett.,* **331**, 4-8 (1993).
6. Y. Kera, H. Aoyama, H. Matsumura, A. Hasegawa, H. Nagasaki, R. Yamada: Presence of free D-glutamate and D-aspartate in rat tissues, *Biochim. Biophys. Acta,* **1243**, 282-286 (1995).
7. T. Furuchi, H. Homma: Free D-aspartate in mammals, *Biol. Pharm. Bull.,* **28**, 1566-1570 (2005).

8. A. Hashimoto, T. Nishikawa, T. Hayashi, N. Fujii, K. Harada, T. Oka, K. Takahashi: The presence of free D-serine in rat brain, *FEBS Lett.,* **296**, 33-36 (1992).
9. Y. Nagata, R. Masui, T. Akino: The presence of free D-serine, D-alanine and D-proline in human plasma, *Experientia,* **48**, 986-988 (1992).
10. P. D. Hoeprich: Alanine: Cycloserine antagonism, *J. Biol. Chem.,* **240**, 1654-1660 (1965).
11. A. Morikawa, K. Hamase, K. Zaitsu: Determination of D-alanine in the rat central nervous system and periphery using column-switching high-performance liquid chromatography, *Anal. Biochem.,* **312**, 66-72 (2003).
12. K. Hamase, T. Inoue, A. Morikawa, R. Konno, K. Zaitsu: Determination of free D-proline and D-leucine in the brains of mutant mice lacking D-amino acid oxidase activity, *Anal. Biochem.,* **298**, 253-258 (2001).
13. K. Hamase, S. Takagi, A. Morikawa, R. Konno, A. Niwa, K. Zaitsu: Presence and origin of large amounts of D-proline in the urine of mutant mice lacking D-amino acid oxidase activity, *Anal. Bioanal. Chem.,* **386**, 705-711 (2006).
14. K. Hamase, H. Homma, Y. Takigawa, T. Fukushima, T. Santa, K. Imai: Regional distribution and postnatal changes of D-amino acids in rat brain, *Biochim. Biophys. Acta,* **1334**, 214-222 (1997).
15. T. Inoue, K. Hamase, A. Morikawa, K. Zaitsu; Determination of minute amounts of D-leucine in various brain regions of rat and mouse using column-switching high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B,* **744**, 213-219 (2000).
16. A. Hashimoto, T. Nishikawa, R. Konno, A. Niwa, Y. Yasumura, T. Oka, K. Takahashi: Free D-serine, D-aspartate and D-alanine in central nervous system and serum in mutant mice lacking D-amino acid oxidase, *Neurosci. Lett.,* **152**, 33-36 (1993).
17. A. Hashimoto, T. Oka, T. Nishikawa: Anatomical distribution and postnatal changes in endogenous free D-aspartate and D-serine in rat brain and periphery, *Eur. J. Neurosci.,* **7**, 1657-1663 (1995).
18. A. Morikawa, K. Hamase, T. Inoue, R. Konno, A. Niwa, K. Zaitsu: Determination of free D-aspartic acid, D-serine and D-alanine in the brain of mutant mice lacking D-amino-acid oxidase activity, *J. Chromatogr. B,* **757**, 119-125 (2001).
19. Y. Miyoshi, K. Hamase, Y. Tojo, M. Mita, R. Konno, K. Zaitsu: Determination of D-serine and D-alanine in the tissues and physiological fluids of mice with various D-amino-acid oxidase activities using two-dimensional high–performance liquid chromatography with fluorescence detection, *J. Chromatogr. B,* **877**, 2506-2512 (2009).
20. S. H. Snyder, P. M. Kim: D-Amino acids as putative neurotransmitters: Focus on D-serine, *Neurochem. Res.,* **25**, 553-560 (2000).
21. 西川 徹 : 脳の内在性 D- セリンの代謝・機能と精神神経疾患における意義 , *生化学* , **80**, 267-276 (2008).
22. 本間 浩 : 哺乳類体内の遊離型 D- アスパラギン酸の振舞いと機能 , *生化学* , **80**, 277-286 (2008).
23. H. Wolosker, S. Blackshaw, S. H. Snyder: Serine racemase: A glial enzyme synthesizing D-serine to regulate glutamate-N-methyl-D-aspartate neurotransmission, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* **96**, 13409-13414 (1999).
24. Z. Long, H. Homma, J. -A. Lee, T. Fukushima, T. Santa, T. Iwatsubo, R. Yamada, K. Imai: Biosynthesis of D-aspartate in mammalian cells, *FEBS Lett.,* **434**, 231-235 (1998).
25. H. Wolosker, A. D' Aniello, S. H. Snyder: D-Aspartate disposition in neuronal and endocrine tissues: Ontogeny, biosynthesis and release, *Neuroscience,* **100**, 183-189 (2000).

26. 松本 勇 , 坂元正一 監修 : 臨床化学診断学 , pp73-76, 175-197, ソフトサイエンス社 , 東京 (1995).
27. H. Brückner, A. Schieber: Determination of amino acid enantiomers in human urine and blood serum by gas chromatography-mass spectrometry, *Biomed. Chromatogr.,* **15**, 166-172 (2001).
28. R. Pätzold, A. Schieber, H. Brückner: Gas chromatographic quantification of free D-amino acids in higher vertebrates, *Biomed. Chromatogr.,* **19**, 466-473 (2005).
29. W. A. König, R. Krebber, P. Mischnick: Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr.,* **12**, 732-738 (1989).
30. N. Nimura, T. Kinoshita: o-Phthalaldehyde-N-acetyl-L-cysteine as a chiral derivatization reagent for liquid chromatographic optical resolution of amino acid enantiomers and its application to conventional amino acid analysis, *J. Chromatogr.,* **352**, 169-177 (1986).
31. A. Hashimoto, T. Nishikawa, T. Oka, K. Takahashi, T. Hayashi: Determination of free amino acid enantiomers in rat brain and serum by high-performance liquid chromatography after derivatization with N-*tert*.-butyloxycarbonyl-L-cysteine and *o*-phthaldialdehyde, *J. Chromatogr.,* **582**, 41-48 (1992).
32. E. Okuma, H. Abe: Simultaneous determination of D- and L-amino acids in the nervous tissues of crustaceans using precolumn derivatization with (+)-1-(9-fluorenyl)ethyl chloroformate and reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B,* **660**, 243-250 (1994).
33. Y. Nagata, K. Yamamoto, T. Shimojo: Determination of D- and L-amino acids in mouse kidney by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.,* **575**, 147-152 (1992).
34. H. Miao, S. S. Rubakhin, J. V. Sweedler: Subcellular analysis of D-aspartate, *Anal. Chem.,* **77**, 7190-7194 (2005).
35. G. Thorsén, J. Bergquist: Chiral separation of amino acids in biological fluids by micellar electrokinetic chromatography with laser-induced fluorescence detection, *J. Chromatogr. B,* **745**, 389-397 (2000).
36. 浜瀬健司 , 財津 潔 : 哺乳類体内微量 D- アミノ酸の選択的分析法の開発 , *分析化学* , **53**, 677-690 (2004).
37. H. Zhao, K. Hamase, A. Morikawa, Z. Qiu, K. Zaitsu: Determination of D- and L-enantiomers of threonine and *allo*-threonine in mammals using two-step high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B,* **810**, 245-250 (2004).
38. K. Hamase, A. Morikawa, T. Ohgusu, W. Lindner, K. Zaitsu: Comprehensive analysis of branched aliphatic D-amino acids in mammals using an integrated multi-loop two-dimensional column- switching high-performance liquid chromatographic system combining reversed-phase and enantioselective columns, *J. Chromatogr. A,* **1143**, 105-111 (2007).
39. K. Hamase: Sensitive two-dimensional determination of small amounts of D-amino acids in mammals and the study on their functions, *Chem. Pharm. Bull.,* **55**, 503-510 (2007).
40. Y. Tojo, K. Hamase, M. Nakata, A. Morikawa, M. Mita, Y. Ashida, W. Lindner, K. Zaitsu: Automated and simultaneous two-dimensional micro-high-performance liquid chromatographic determination of proline and hydroxyproline enantiomers in mammals, *J. Chromatogr. B,* **875**, 174-179 (2008).
41. K. Hamase, Y. Miyoshi, K. Ueno, H. Han, J. Hirano, A. Morikawa, M. Mita, T. Kaneko, W. Lindner, K. Zaitsu: Simultaneous determination of hydrophilic amino acid enantiomers in mammalian tissues and physiological fluids applying a fully automated micro-two-dimensional high-performance liquid chromatographic concept, *J. Chromatogr. A,* **1217**, 1056-1062 (2010).

42. 浜瀬健司 : 実試料における微量 D- アミノ酸の二次元 HPLC 精密分析法 , *生化学* , **82**, 150-154 (2010).
43. 上野恭子 : 修士論文 “D- アミノ酸の二段階 HPLC 全分析法開発と代謝酵素欠損に伴う尿中含量変化の解析” , 九州大学大学院 , (2011).
44. N. Ôi, H. Kitahara, Y. Matsumoto, H. Nakajima, Y. Horikawa: *(R)-N*-(3,5- Dinitrobenzoyl)- 1-naphthylglycine as a chiral stationary phase for the separation of enantiomers by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.,* **462**, 382-386 (1989).
45. T. Fukushima, M. Kato, T. Santa, K. Imai: Enantiomeric separation and sensitive determination of D, L-amino acids derivatized with fluorogenic benzofurazan reagents on Pirkle type stationary phases, Biomed. *Chromatogr.,* **9**, 10-17 (1995).
46. 草野 尚 : 卒業論文 “新規高性能パークル型キラル固定相の開発とヒト血中キラルアミノ酸一斉分析法の構築” , 九州大学 , (2014)
47. T. Ueda, F. Kitamura, R. Mitchell, T. Metcalf, T. Kuwana, A. Nakamoto: Chiral separation of naphthalene-2,3-dicarboxaldehyde- labeled amino acid enantiomers by cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography with laser-induced fluorescence detection, *Anal. Chem.,* **63**, 2979-2981 (1991).
48. S. Einarsson, B. Josefsson, P. Möller, D. Sanchez: Separation of amino acid enantiomers and chiral amines using precolumn derivatization with (+)-1-(9-fluorenyl)ethyl chloroformate and reversed-phase liquid chromatography, *Anal. Chem.,* **59**, 1191-1195 (1987).
49. D. Jin, K. Nagakura, S. Murofushi, T. Miyahara, T. Toyo’oka: Total resolution of 17 DL-amino acids labelled with a fluorescent chiral reagent, *R*(-)-4-(3-isothiocyanatopyrrolidin-1- yl)-7-(*N,N*-dimethylaminosulfonyl)-2,1,3-benzoxadiazole, by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A,* **822**, 215-224 (1998).
50. Y. Machida, H. Nishi, K. Nakamura, H. Nakai, T. Sato: Enantiomer separation of amino compounds by a novel chiral stationary phase derived from crown ether, *J. Chromatogr. A,* **805**, 85-92 (1998).
51. T. Iida, H. Matsunaga, T. Fukushima, T. Santa, H. Homma, K. Imai: Complete enantiomeric separation of phenylthiocarbamoylated amino acids on a tandem column of reversed and chiral stationary phases, *Anal. Chem.,* **69**, 4463-4468 (1997).

平成２６年度機器利用状況 (2013.10.1 ～ 2014.9.30)

A. エスカ表面分析装置（筑紫地区）

- Material Studies in Quest 2　応力研　Kuzmin　図子　秀樹
- F82H における水素同位体透過挙動把握　先端エネルギー　松田　将平　片山　一成
- 薬液残渣の確認　㈱オジックテクノロジーズ　志柿美枝子
- 合金の状態分析　㈱オジックテクノロジーズ　志柿美枝子
- リードフレームの XPS 分析　㈱オジックテクノロジーズ　志柿美枝子
- 合金の深さ方向状態分析　㈱オジックテクノロジーズ　志柿美枝子
- 金属微粒子多層積層膜を用いた非接触光触媒作用の評価
  先導研　出川　亮　玉田　薫
- 固体触媒の構造解析 (1)　理学研究院　石田　玉青
- 固体触媒の構造解析 (2)　理学研究院　相川　翔平　石田　玉青
- 固体触媒の構造解析 (3)　理学研究院　安藤　宏晃　石田　玉青
- 好熱好酸性鉄硫黄酸化古細菌 Acidianus brierleyi を利用した As（Ⅲ）酸化不動化に関する研究
  工学府　森下　志織　沖部奈緒子
- Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の B サイト置換による酸素脱着特性
  産学連携センター　荷方惣一朗　三浦　則雄
- オプトエレクトロニクス機能材料領域　産学連携センター　佐々木英二　土肥　俊郎
- 自動車排ガス触媒の貴金属提言に関する研究　物質理工学　西堀麻衣子　寺岡　靖剛
- Au・Ni 共沈物の表面の研究　理学研究院　安東　宏晃　横山　拓史
- ESDUS による薄型 3D 形状薄膜印刷に関する研究　先導研　岡田　健　藤田　克彦
- Cu 板表面の状態分析　バブ日立工業㈱　富岡　信彦　福田　隆根
- Mg-Al 合金表面の状態分析　理学研究院　大橋　弘範　横山　拓史
- 端子変色分析　神田工業㈱　岩永　智樹
- 高性能 GeC-Mos の開発　量子プロセス理工学　永富　雄太　中島　寛
- 固体触媒による有機合成反応　理学研究院　徳永　信
- UV 照射による SiC 基板への影響調査　工学研究院　野中　壮泰
- 土壌粒子表面の有機・無機成分の組成の解明　（独）農業環境技術研究所　井上　弦　和穎　朗太
- 電気化学的手法による黄銅鉱と輝水鉛鉱の浮選分離に関する研究
  工学研究院　松岡　秀和　平島　剛
- 土壌の XPS 分析　工学研究院　井上　弦
- Investigating the effect of H_2 treatment frequency on the surface state of Zn-Ta-O
  産学連携センター　Anggraini Sri Ayu　三浦　則雄
- サーモトロピックネマチック液晶相を結晶成長場として用いた炭酸カルシウム結晶の形態制御
  先導研　佐嶋　孝徳　菊池　裕嗣
- UV 照射による SiC 基板への影響調査　産学連携センター　山崎　努
- Ag@Pd/TiO_2 触媒を用いたギ酸分解による水素生成　先導研　服部　真史　辻　正治
- 超精密仕上げ用砥粒と CMP 応用に関する研究開発　産学連携センター　村上　幸　土肥　俊郎
- 石炭燃焼排ガス中の微量 CO の酸化的除去反応用触媒の解析　物質理工学　永長　久寛
- 耐熱鋼の高温力学特性向上に向けた合金設計　物質理工学　古谷　ゆう子　池田　賢一

- オプト・エレクトロニクスに関わる機能性材料の超精密加工プロセス技術とデバイス化技術への応用
  産学連携センター　山崎　努
- フィルム上薄膜の分析　バブ日立工業㈱　富岡　信彦　福田　隆根
- 酸化物担持貴金属触媒の解析　理学研究院　徳永　信
- グラフェン成長用銅触媒の表面組成　先導研　河原　憲治　吾郷　浩樹
- 絶縁体の不良解析　バブ日立工業㈱　富岡　信彦　福田　隆根
- ESDUS によるドーピングポリマー半導体薄膜製造に関する研究　先導研　水谷　藤田　克彦

B. FT-IR（筑紫地区）

- N-(5-methylsalicylidene)aniline 結晶多形の振動分光　理学研究院　中川原友弥　関谷　博
- 機能性ゴムの開発　産学連携センター　井上　祥恵　古川　勝彦
- ESDUS による薄型 3D 形状薄膜印刷に関する研究　先導研　藤田　克彦
- 鉄クラスターの IR 測定　先導研　姜　舜徹　佐藤　治
- 電場による電極界面の電子移動制御　先導研　福田　弘樹　佐藤　治
- 小型呼気分析用赤外吸収分光法に関する研究　工学研究院　芳野　友哉　浜本　貴一
- 光応答性低次元錯体の開発　先導研　佐藤　治
- シリカの水素溶解と放出挙動　先端エネルギー　山口　諒真　橋爪　健一
- 超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の化学結合状態の解明　物質理工学　片宗　優貴　吉武　剛
- 6chloro-2.4dinitroaniline 多型の赤外分光　理学研究院　大山佳寿子　関谷　博
- Comparison of infrared and Raman Spectra of 6-Chloro-2.4-dinitroaniline Polymarphs
  理学研究院　Walaa Akkad　関谷　博
- 有機結晶　理学研究院　中川原友弥　関谷　博
- ナノ粒子制御によるアモルファスシリコンセルの高光安定に関する研究
  システム情報科学研究院　陳　韋廷　白谷　正治
- 物理気相成長法による超高濃度ボロンドープナノダイヤモンド膜の創製と超伝導特性
  量子プロセス理工学　高原　基　吉武　剛

C. 顕微 FT-IR（筑紫地区）

- 金属板表面解析　産学連携センター　溝口　誠
- アクリル樹脂の開発　産学連携センター　中嶋　一雄　溝口　誠

D. 高周波 2 極スパッタ装置（筑紫地区）

- BN 膜上の電極の作成　量子プロセス理工学　河本　真介　堤井　君元
- 炭素ナノウォールのプラズマ合成と電界放出特性評価
  量子プロセス理工学　青木　智宏　堤井　君元

E. 粒径測定システム（筑紫地区）

• 機能性ゴムの開発	産学連携センター	井上、高橋	古川　勝彦
• 塗布型有機 EL デバイスのインク物性	OPERA	牧　知治	安達千波矢
• 緑茶中のクロロフィル溶液中の粒子の大きさ測定	西九州大学		安田みどり
• 微細気泡の粒型分布	㈱戸上電機製作所		西津　章郎
• ナノバブル粒度分布測定	㈱ゼックフィールド		其田　明生
• 多糖溶液の構造と物性	農学研究院	藤原　和也	巽　大輔
• 水中放電による In ナノ粒子のサイズ計測	システム情報科学研究院	天野　孝昭	古閑　一憲
• PVA ハイドロゲルの摩耗粉分析	バイオメカニクス研究センター	小俣　誠二	村上　輝夫
• 機能性ナノ粒子溶液の調整	鹿児島大学		岡村　浩昭
• 抗体分子の分子サイズ測定	農学研究院		片倉　喜範
• DNA 高次構造を特異的に認識する低分子化合物の開発	薬学研究院	江田　裕則	佐々木茂貴

F. 電界放射走査型電子顕微鏡（筑紫地区）

• 機能性セラミック材料の合成の研究	物質理工学	南里、牛尾	西堀麻衣子
• ドープ SnO_2 ガス検知特性の基礎的研究	物質理工学	佐々木美幸	島ノ江憲剛
• 固体電解質を用いたアンモニア電解合成の研究	物質理工学	久保　直也	湯浅　雅賀
• 酸素分離膜材料に用いるペロブスカイト型酸化物の酸素放出特性	物質理工学	三谷　康人	湯浅　雅賀
• NH_3 触媒合成における触媒材料の研究	物質理工学	加登　僚平	湯浅　雅賀
• 接触燃焼式 MEMS ガスセンサに関する研究	物質理工学	磯辺　信吾	湯浅　雅賀
• 金属酸化物の観察 (カーボンクロス、RuO_2、カーボン、PTEE)	物質理工学	藤本　宰平	湯浅　雅賀
• 金属酸化物の観察 (Au)	物質理工学	隈元　康太	湯浅　雅賀
• 金属酸化物の観察 ($BiCaVO_4$)	物質理工学	久保　直也	湯浅　雅賀
• 炭素上の金属の担持状態の観察	物質理工学	中野　皓太	湯浅　雅賀
• 金属酸化物顆粒観察 (NO_3)	物質理工学	花　中秋	湯浅　雅賀
• 金属酸化物の観察 ($laMn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$、C、イオン交換膜)	物質理工学	山我　和裕	湯浅　雅賀
• 金属酸化物微粒子の合成	物質理工学		湯浅　雅賀
• 金属酸化物の観察 ($LaNiO_3$)	物質理工学	山我、藤本	湯浅　雅賀
• 酸素除去用触媒のキャラクタエイゼーション	物質理工学	南里　恭範	永長　久寛
• 金属酸化物の観察 ($AZn_{0.98}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$)	物質理工学	倉垣　大河	大瀧　倫卓

G. レーザーラマン分光光度計（筑紫地区）

• CNT の研究	産学連携センター	井上　祥恵	古川　勝彦
• carbon の研究	農学研究院		兪　麗璋
• Zr、ZrO_2 の研究	先端エネルギー理工学		橋爪　健一
• Si、BCYO の研究	先端エネルギー理工学	山下	橋爪　健一
• SiO_2 の研究	先端エネルギー理工学	山口	橋爪　健一

H. 表面形状測定装置（DEKTAK3）（筑紫地区）

- Polymer の分析　量子プロセス理工学　畠田　藤田　克彦
- 酸化チタンの分析　量子プロセス理工学　木本　藤田　克彦
- $Fe_3Si/FeSi_2$ の分析　量子プロセス理工学　堺　吉武　剛
- ITO glass の分析　量子プロセス理工学　堀田　島ノ江憲剛
- Glass の分析　産学連携センター　Shim　服部　励治
- Polymer の分析　量子プロセス理工学　福嶋　藤田　克彦

I. ICP 発光分析装置（筑紫地区）

- $CuSbS_2$ の研究　物質理工学　堀田　佳佑　島ノ江憲剛
- $CuInS_2$、Cu の研究　物質理工学　古田　博正　島ノ江憲剛
- $LaNiO_3$ の研究　物質理工学　伊舎堂雄二　島ノ江憲剛
- Pd の研究　物質理工学　内山　寺岡　靖剛
- Pd の研究　物質理工学　磯辺　島ノ江憲剛
- Ru の研究　物質理工学　久保　島ノ江憲剛
- Pd の研究　物質理工学　馬　楠　島ノ江憲剛
- W、Ru、Mo、Au の研究　物質理工学　隈元　島ノ江憲剛

J. ＩＣＰ質量分析装置（伊都地区）

ICP 質量分析装置 (7500c)

- カーボンニュートラル・エネルギーを担うナノ触媒の開発
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　大久保和哉　山内　美穂
- 高選択的触媒反応によるカーボンニュートラルなエネルギー変換サイクルの開発
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　平間美奈子　山内　美穂
- インジウム関連工場従事者のバイオロジカルモニタリング
  医学研究院　松村　渚、廣瀬　洋子　田中　昭代
- ガラス固化体の溶解に関する研究　工学研究院　菊永　大貴、松本　遼、上代　拓人　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した破棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究
  工学研究院　菊永　大貴、松本　遼、上代　拓人、木村　涼　稲垣八穂広
- 廃棄体の化学的耐久性評価に関する研究　工学研究院上代　拓人、木村　涼、平野　飛翼　稲垣八穂広
- ベントナイト中の核種移行挙動調査　工学研究院　岸本　将尚、小﨑　晃、前田　範之、大久保徳弥、湯原　勝、浜田　涼　出光　一哉
- ゾル―ゲルプロセスによる非晶質リン酸チタン固体電解質の作製と物性評価
  工学研究院　藤原しおり　林　克郎
- ギ酸デヒドロゲナーゼの単離　工学研究院　谷田部剛史　小江　誠司
- カーボンナノチューブ複合体の研究　工学研究院　佐田　貴生　中嶋　直敏
- 金属ナノ粒子を用いた質量分析イメージング法　工学研究院　藤井　政徳　中嶋　直敏
- 金属含有量の測定　工学研究院　宮﨑　貴大　岸田　昌浩
- 砂を用いたヒ素除去　工学研究院　三浦　聖二　広城　吉成

- 微細加工用セラミックス素材からのイオン溶解度分析　工学研究院　日高　昌則　澤田　廉士
- 材料の構造・組成解析　工学研究院　權堂　貴志　金子　賢治
- インドネシア中部、ベトナム南部、ラテライト中の REE 測定　工学研究院　岡村　幸紀　渡辺公一郎
- ゾルゲル法により作製したシリカガラス中の REE 濃度定量分析　工学研究院　金光　隼哉　渡辺公一郎
- 鹿児島湾において採取した海底熱水試料中の REE 濃度定量分析　工学研究院　金光　隼哉　渡辺公一郎
- インドネシア・西ジャワにて採取した試料中の Au 濃度定量分析　工学研究院　黒田　敦弘　渡辺公一郎
- Cibaliung 金鉱床の鉱化　工学研究院　池田紗希子　渡辺公一郎
- エジプト・シナイ半島における Mn 沈殿物中の REE 測定　工学研究院　長谷　昴　渡辺公一郎
- パイライト試料中の Au 含有量分析　工学研究院　長谷　昴　渡辺公一郎
- フィリピン・パラワン島における Ni- ラテライト中の REE 定量および Fe-Sc 共沈実験における残液中 Sc 定量　工学研究院　野田　耕正　渡辺公一郎
- MRI 機能化造影剤の開発　先端融合医療レドックスナビ研究拠点　河野　喬仁　村田　正治
- 積層型高分子 EL の高性能化　先導物質化学研究所　林田　寿徳　藤田　克彦
- 作物の重金属汚染に関する研究　熱帯農学研究センター　謝　益平、尾﨑　彰則　黒澤　靖
- 地下水の水質汚染に関する研究　熱帯農学研究センター　尾﨑　彰則　黒澤　靖
- 農産物の金属分析　農学研究院　中川　敏法　清水　邦義
- カンボジアワイン中の重金属の定量　農学研究院　Solhen Chea　内野　敏剛
- 農産物加工における内部性状変化　農学研究院　今泉　鉄平　内野　敏剛
- Pt 製剤の時間薬理　薬学研究院　加藤　泉希、小田　昌幸、鶴留　優也、片宗　千春　松永　直哉
- Fe の取り込みリズムの制御機構　薬学研究院　東　宏樹　松永　直哉
- 重元素の吸着機構解明　理学研究院　塩津　弘行　宇都宮　聡
- ナノ粒子 - 微生物間の相互作用　理学研究院　正木　翔太　宇都宮　聡
- 多孔性配位高分子内包リポソームの機能評価　理学研究院　本庄　正幸　越山　友美
- リポソーム内水相における金属錯体の直接合成　理学研究院　本庄　正幸　大場　正昭

ICP 質量分析装置 (7700x)

- 福島原発事故で発生した破棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究　工学研究院　田尻　康智、木村　涼　稲垣八穂広
- Fe 錯体のリチウム元素分析　先導物質化学研究所　姜　舜徹　佐藤　治
- 植物中の重金属分析　農学研究院　中川　敏法　清水　邦義
- 体積岩中の希土類元素に関する研究　理学研究院　横山　拓史
- ヒザラガイ歯舌歯中の微量元素（回収率）　理学研究院　田中　哲博　横山　拓史
- 砲弾の製造元の特定　理学研究院　田中　哲博　横山　拓史

K．フーリエ変換赤外分光光度計（伊都地区）

- ナノ秒パルス CO_2 のガラス加工　システム情報科学研究院　渡辺　陽介　池上　浩
- ゲルマニウム薄膜、アモルファスシリコン薄膜の膜質評価　システム情報科学研究院　橋本　慎史　白谷　正治
- マルチホロー放電プラズマ CVD で堆積した Si ナノ粒子含有膜の光学バンドギャップ制御　システム情報科学研究院　金光　善徳　白谷　正治

- Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes
  システム情報科学研究院　薫　　虓　白谷　正治
- 光安定水素化アモルファスシリコン薄膜の作製、膜質評価
  システム情報科学研究院　鳥越　祥宏　白谷　正治
- ナノ粒子制御によるアモルファスシリコンセルの高光安定化に関する研究
  システム情報科学研究院　陳　　韋廷　白谷　正治
- 光安定水素化アモルファスシリコン薄膜の作製
  システム情報科学研究院　都甲　　将、毛屋　公孝　白谷　正治
- 基板の光学特性に対するダスト堆積の影響の検討　システム情報科学研究院　片山　　龍　白谷　正治
- 分子認識吸着材の作製　システム情報科学研究院　山下　誠一　林　　健司
- PET フィルム吸着材の開発　工学研究院　岡部　弘高　原　　一広
- 高炉水砕スラグの水硬性に関する基礎的研究　工学研究院　井田　大達　林　　克郎
- 水熱炭化法によるカーボン構造体の形態制御　工学研究院　新谷　俊介　林　　克郎
- 液相法によるメソポーラスチタニアのナノ構造制御　工学研究院　吉川　将平　林　　克郎
- ビーズミルプロセスのメカニズム解明とアパタイトへの応用　工学研究院　川地麻里奈　林　　克郎
- 液相法による窒化炭素の合成　工学研究院　竹中　　匠　林　　克郎
- 無水ゾル - ゲルプロセスによる固体電解質の作製と物性評価　工学研究院　藤原しおり　林　　克郎
- バニロイド受容タンパク質の結合モチーフ改変体を用いる痛み関連物質センシング
  工学研究院　堀内　　潤　今任　稔彦
- 痛み物質受容性蛍光センサーペプチドの合成とバイオイメージング
  工学研究院　堀内　　潤　今任　稔彦
- 分子認識機能を組み込んだカーボンドット、ナノ材料の合成　工学研究院　本田　敬之　今任　稔彦
- 高分子界面の機能発現解析に関する共同研究　工学研究院　Sim, Jue Hyun　田中　敬二
- 複合機能を有する特殊構造高分子の合成　工学研究院　粟根　　諒　田中　敬二
- 高分子接合界面の構造・物性解析　工学研究院　下栗　大器　田中　敬二
- ゴム状高分子膜、高分子バルクの分子鎖凝集状態解析　工学研究院　下村信一朗　田中　敬二
- ポリカーボネートへの密着性を向上させたシリカコーティングの開発
  工学研究院　久保田涼子　田中　敬二
- PMMA ステレオコンプレックスの分子鎖凝集状態　工学研究院　笹原　一輝　田中　敬二
- ゲルの内部構造の評価　工学研究院　春藤　淳臣　田中　敬二
- 高分子半導体の凝集構造　工学研究院　緒方　雄大　田中　敬二
- 色素を導入したゲル化剤の合成　工学研究院　松本　裕治　田中　敬二
- 超分子ヒドロゲルの階層的ダイナミクスとゾル - ゲル転移の可逆性、空間不均一性
  工学研究院　松本　裕治　田中　敬二
- 高分子の熱物性　工学研究院　上村　祥司　田中　敬二
- ゲルの構造評価　工学研究院　星野　雄紀　田中　敬二
- DNA の含水率制御、ゲル化 DNA の合成確認　工学研究院　盛満　裕真　田中　敬二
- ウルトラファインバブルの細胞培養性への影響　工学研究院　大田　敏之　田中　敬二
- 水界面集合物凝集相研究　工学研究院　張　　翠　田中　敬二
- 非溶媒界面における高分子鎖局所コンフォメーションの熱力学的解析
  工学研究院　藤井　龍政　田中　敬二

- 単分散の poly(3-hexylthiophene) の調製とキャラクタリゼーション　工学研究院　日笠山綾乃　田中　敬二
- 水界面機能制御に向けたポリビニルエーテルの新設計　工学研究院　板垣　望　田中　敬二
- 水界面における DMMA stereo complex の凝集状態　工学研究院　堀之内綾信　田中　敬二
- 無機物の構造解析　工学研究院　本田　尚哉　田中　敬二
- 新規イオン液体　工学研究院　山田　鉄兵　君塚　信夫
- 水プラズマによる有機化合物分解機構の解明　工学研究院　小原　丈司　渡邉　隆行
- 巨大ひずみ加工を施した ZnO の構造解析　工学研究院　長岡　孝　堀田　善治
- ゾルゲル法による REE を均一に分散したガラス固体標準試料作成についての研究
  工学研究院　金光　隼哉　渡辺公一郎
- 超分子ゲル化剤の物性・構造に関する研究　産学連携センター　松本　圭吾　古川　勝彦
- イノベーション材料創製に関する研究　産学連携センター　大背戸　豊　古川　勝彦
- 分岐高分子材料の表面分析　産学連携センター　大背戸　豊　古川　勝彦
- オプト・エレクトロニクス機能性材料の精密加工技術とそのデバイスプロセス技術の開発
  産学連携センター　山﨑　努
- 沈降性炭化物の性状分析　農学研究院　鷲塚　勇貴　凌　祥之
- 高圧ゲルに関する研究　農学研究院　川畑　翔太　井倉　則之
- 天然及び合成雲母族鉱物の遠赤外吸収スペクトル　比較社会文化研究院　槙尾　雅人　石田　清隆
- ナノ粒子微生物の相互作用、微生物の細胞外放出物の分析　理学研究院　正木　翔太　宇都宮　聡

L．超伝導核磁気共鳴吸収装置（伊都地区）

- 電荷移動錯体ドナー分子の構造確認
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　西原　正通
- 有機半導体レーザー材料の開発　工学研究院　吉田　巧　安達千波矢
- 新規 TADF 材料の創製　工学研究院　近藤　良介　安達千波矢
- 有機 EL 材料の開発　工学研究院　田中　啓之　安達千波矢
- N- 混乱ポルフィリンの酸性度測定　工学研究院　坂下　竜一　古田　弘幸
- 遅延蛍光材料を用いた電気化学発光　工学研究院　石松　亮一　今任　稔彦
- 複合機能を有する特殊構造高分子の合成　工学研究院　粟根　諒　田中　敬二
- ポリカーボネートの密着性を高めたシリカコーティングの開発　工学研究院　久保田涼子　田中　敬二
- 高分子の表面改質　工学研究院　山本健太郎　田中　敬二
- キラル高分子の合成と物性　工学研究院　市川　究　田中　敬二
- 次元制御した半導体高分子の凝集構造とキャリアダイナミクス　工学研究院　周　暁彤　田中　敬二
- キラル高分子の物性に関する研究　工学研究院　春藤　淳臣　田中　敬二
- 高分子半導体のキャラクタリゼーション　工学研究院　緒方　雄大　田中　敬二
- 色素を導入したゲル化剤の合成　工学研究院　松本　裕治　田中　敬二
- 高分子の熱物性　工学研究院　上村　祥司　田中　敬二
- ポリマーのキャラクタリゼーション　工学研究院　上野　帝志　田中　敬二
- リビングカチオン重合を用いた接着性高分子の精密合成　工学研究院　上野　帝志　田中　敬二
- PMPE の水界面における凝集状態　工学研究院　織田ゆか里　田中　敬二
- 接着性カテコール基を末端に有するポリビニルエーテルの合成　工学研究院　織田ゆか里　田中　敬二

• 高分子精密合成に基づく新規刺激応答性表面の構築	工学研究院	杉本　晋	田中　敬二
• 末端にカテコール基を有するビニルエーテルポリマーの合成	工学研究院	杉本　晋	田中　敬二
• ゲルの構造評価	工学研究院	星野　雄紀	田中　敬二
• ユウロピウム錯体の構造解析	工学研究院	青木　美佳	田中　敬二
• 水界面の凝集相研究	工学研究院	張　翠	田中　敬二
• 高分子の構造解析	工学研究院	塚本　涼太	田中　敬二
• 多分岐高分子による表面改質	工学研究院	島藤　千誉	田中　敬二
• 接着性高分子の合成	工学研究院	島藤　千誉	田中　敬二
• 水界面機能制御に向けたポリビニルエーテルの新設計	工学研究院	板垣　望	田中　敬二
• 水中におけるフォトンアップコンバージョンシステムの開発	工学研究院	河野　宏徳	君塚　信夫
• 超分子構造体を基体とする機能創成	工学研究院	Roy Bappaditya	新海　征治
• DDS キャリアへの応用を目的としたシリカ粒子の作製	工学研究院	中川　貴仁	岸田　昌浩
• Proparation of polymer ligands to recognize target peptide	工学研究院	イ　ヘジュ	三浦　佳子
• Theamal Responsive GP films as: CO_2 absorbent	工学研究院	ユエ　モンチェン	三浦　佳子
• プラスチック抗体の開発	工学研究院	下原　新之介、和田　悠佑	三浦　佳子
• NPs 膜の作製	工学研究院	権藤　直樹	三浦　佳子
• 300 量体の合成、Liviear Polymer の合成、REFT 剤の確認	工学研究院	荒田　裕加	三浦　佳子
• CO_2 吸収ポリマーの合成	工学研究院	今井　健太	三浦　佳子
• アミン含有ナノゲル粒子の相転移現象を利用した高効率二酸化炭素回収プロセスの開発	工学研究院	山下　知恵	三浦　佳子
• AcMan モノマー、CPBTC、Man monomer、Poly(AcMan)、Poly(Man-r-Aar) の合成	工学研究院	寺田　侑平	三浦　佳子
• 高分子担体がパラジウム触媒活性に与える影響	工学研究院	秋吉　孝則	三浦　佳子
• 鈴木カップリング	工学研究院	森井　崇人	三浦　佳子
• NAS ポリマー、モノマー、リン酸含有ナノ粒子の合成、金属メッシュセンサーの開発	工学研究院	瀬戸　弘一	三浦　佳子
• 硫酸化糖モノマーの合成	工学研究院	西村　優里	三浦　佳子
• CO_2 吸収 NP の開発	工学研究院	大城　幸紀	三浦　佳子
• モノマー、ポリマーの合成	工学研究院	中村　直志	三浦　佳子
• 多官能性ナノゲル粒子の合成	工学研究院	仲本　正彦	三浦　佳子
• NAS ポリマーの接合状態測定	工学研究院	内村　明香	三浦　佳子
• 高分子担体が Pd 触媒活性に及ぼす影響	工学研究院	米田　玉弥	三浦　佳子
• RAFT 剤の作製、アミノ酸モノマーの合成	工学研究院	片上　将	三浦　佳子
• PEG を用いた歯科材料の開発	工学研究院	國府島由紀	三浦　佳子
• 大腸菌を吸着制御するためのデンドリマー修飾表面の作製	工学研究院	國府島由紀	三浦　佳子
• AIBN の再結晶、RAFT ポリマー、マンノースモノマーの合成	工学研究院	澁谷　誠	三浦　佳子
• マンノース、モノマーの合成	工学研究院	濱崎　央	三浦　佳子
• 連鎖重縮合に基づく螺旋型ポリアミドブラシの合成	先導物質化学研究所	永江　勇介	高原　淳
• 高分子電解質ブラシの濡れ性評価	先導物質化学研究所	小野　仁美	高原　淳
• 側鎖型電子供与性高分子のナノドメイン制御	先導物質化学研究所	城戸　信人	高原　淳
• ジブロック共重合体の合成	先導物質化学研究所	竹中　愛	高原　淳

- ポリマーブラシの防汚メカニズム解明　先導物質化学研究所　波多江　薫　高原　淳
- セルロースマトリックスに集積担持したプロリンの有機分子触媒反応
  農学研究院　金　シン　北岡　卓也
- コンドロイチン硫酸集積膜での筋衛星細胞培養による未分化制御
  農学研究院　行光　沙織　北岡　卓也
- ペーパー触媒によるリガンドを用いない鈴木宮浦カップリング反応
  農学研究院　石原　由貴　北岡　卓也
- 二重 N- 混乱ヘキサフィリンの金属錯体の合成と同定
  分子システムデバイス国際リーダー教育センター　小笠原光紀　石田　真敏
- 新規 π 共役化合物の合成と同定
  分子システムデバイス国際リーダー教育センター　石田　真敏
- N- 混乱コロール銅錯体の合物、物性及び反応性
  分子システムデバイス国際リーダー教育センター　野田　克哉　石田　真敏
- 古細菌に特有な脂質の化学構造研究　理学研究院　山内　敬明

M．走査型電子顕微鏡（伊都地区）

走査型電子顕微鏡（SS-550）

- 電界を用いた凝集体からのカーボンナノチューブ伸長とナノ複合材料作製への応用
  システム情報科学研究院　中野　道彦　末廣　純也
- PVA ハイドロゲルの摩耗分貪食応答の評価に関する研究
  バイオメカニクス研究センター　小俣　誠二　村上　輝夫
- ハイドロゲル摩耗粉の生体適合性に関する研究
  バイオメカニクス研究センター　小俣　誠二　村上　輝夫
- 職業性吸入インジウムの体内動態と多臓器障害に関する研究　医学研究院　田中　昭代
- PET フィルム吸着材の開発　工学研究院　岡部　弘高　原　一広
- ベントナイト中の核種の移行挙動の評価　工学研究院　岸本　将尚　出光　一哉
- 核燃料の融点評価装置の開発　工学研究院　原田　誠　出光　一哉
- セラミックス固化体の表面観察　工学研究院　川内　善晴　出光　一哉
- ジルコニアの電気熱伝導度に関する研究　工学研究院　大久保諭生　出光　一哉
- 急速充放電バッテリー用ウィスカー電極の評価　工学研究院　久保　貴博　内山　誠
- コンパクトディスク型マイクロ流体基板を用いる蛍光分析法の開発
  工学研究院　田上　裕典　今任　稔彦
- 液晶高分子の空間不均一性　工学研究院　市川　究　田中　敬二
- 次元制御した半導体高分子の凝集構造とキャリアダイナミクス　工学研究院　周　暁彤　田中　敬二
- 水界面集合物凝集相研究　工学研究院　張　翠　田中　敬二
- 高分子膜における血小板粘着特性　工学研究院　塚本　涼太　田中　敬二
- レアメタル分離用の抽出剤を導入した樹脂・膜の観察　工学研究院　馬場　雄三　後藤　雅宏
- comparing the changes between diflerent pretreated bagasse　工学研究院　Jia Lili　神谷　典穂
- Surface differences between different pretreated bagasse　工学研究院　Jia Lili　神谷　典穂
- デザイナー生体触媒による超効率バイオマス糖化　工学研究院　Jia Lili、引野　幸枝　神谷　典穂

- セルロース系バイオマス高効率分解プロセスの構築　工学研究院　高杉　優作　神谷　典穂
- 脱細胞化肝臓由来可溶化マトリックスの構造分析　工学研究院　中村晋太郎　井嶋　博之
- 超臨界二酸化炭素を用いた機能性綿繊維の作製　工学研究院　鮫島　翔　岩井　芳夫
- 複合膜の作成　工学研究院　服部　隆平　岩井　芳夫
- Characterization study of quench layer in MSWI bottom ash residues
  工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- Mineralogical and chemical composition of suspended solids in the MSWI quenching water
  工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- 遠心脱離法による一般廃棄物焼却飛灰からのセシウム及び重金属の同時回収に関する研究
  工学研究院　小楠　裕也　島岡　隆行
- マイクロ固体酸化物形燃料電池の電流分布解析　工学研究院　越山　隆広　伊藤　衡平
- SOFC 電流分布の解明　工学研究院　清水　慧　伊藤　衡平
- 水素膨潤状態におけるゴム・樹脂の構造解析　工学研究院　大山　恵子　西村　伸
- Fe-32Ni-0.2C ホステナイト / マルテンサイト二相鋼の水素助長損傷成長の観察
  工学研究院　永島　達也　津﨑　兼彰
- 高強度鋼の引張挙動とミクロ組織　工学研究院　岡﨑　正太　津﨑　兼彰
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察　工学研究院　北村　圭祐　八木　和行
- パンチ加工を受けた材料の疲労特性評価　工学研究院　伊藤　嵩　野口　博司
- 高張力鋼における打ち抜き穴の影響　工学研究院　伊藤　嵩　野口　博司
- SUH660 の高繰返疲労寿命に及ぼす内部水素の影響　工学研究院　呉　昊　野口　博司
- 炭素粒界偏析型鉄鋼材料の疲労き裂進展挙動に関する観察　工学研究院　佐々木大輔　野口　博司
- FIB 切り欠きを入れた TWIP 鋼の疲労特性　工学研究院　山村　悠祐　野口　博司
- 析出強化鋼と DP 鋼における疲労特性の評価　工学研究院　山田　薫　野口　博司
- パーライト鋼における初期き裂とパーライトブロックの関係について
  工学研究院　藤澤　友也　野口　博司
- 難燃性マグネシウム AMX602 における初期欠陥形状と疲労限度の関係について
  工学研究院　尾崎　大　野口　博司
- TWIP 鋼の低サイクル実験の疲労特性　工学研究院　李　慧超　野口　博司
- せん断型疲労き裂進展に関する研究　工学研究院　濱田　繁　野口　博司
- 強加工を受けた材料の強度に関する研究　工学研究院　濱田　繁　野口　博司
- PVA ハイドロゲル摩耗粉の解析　工学研究院　楊　虹　澤江　義則
- スマート構造に関する研究　工学研究院　橋本　結城　宇田　暢秀
- 耐熱性 CFRP の層間靭性特性とファイバーブリッジングの破壊モード比依存性
  工学研究院　進藤　大　宇田　暢秀
- 材料の破面観察　工学研究院　綿加　正樹　宇田　暢秀
- 超耐熱性複合材料の研究　工学研究院　綿加　正樹　宇田　暢秀
- Water Retention Curve of Soils with Different Pore Space Characteristics
  工学研究院　Luky Handoko　安福　規之
- Geotechnical Engineering:Utilization of waste materials in peat stabilization
  工学研究院　Mohd Khaidir Abu Talib　安福　規之
- インドネシア、ハルマヘラの金鉱石　工学研究院　長谷　昴　渡辺公一郎

- 新規ゲル化剤の創製　産学連携センター　小野　文靖　古川　勝彦
- Fe-Mn/Ni クラスターの SEM 観察　先導物質化学研究所　姜　舜徹　佐藤　治
- マイクロバブル、ナノバブル水を用いたバイオフィルムの除去効果
  農学研究院　吉田　葵　内野　敏剛
- 農産物の熱処理過程における細胞構造変化　農学研究院　今泉　鉄平　内野　敏剛
- パッチ粒子の構造形成　理学研究院　岩下　靖孝

走査型電子顕微鏡 (JSM-6701F)

- レーザーアブレーションを用いた SiO_2 膜の形成　システム情報科学研究院　谷山　大地　池上　浩
- カーボンナノチューブ複合体の研究　工学研究院　佐田　貴生、福丸　貴弘、齊藤　千織　中嶋　直敏
- 次世代デバイスに用いられる薄膜の面方向熱伝導率の測定法開発
  工学研究院　乾　健人、久田　耕祐、西村　和洋、田中　柊郎、福永　鷹信　高松　洋
- UHMWPE 材料研究　工学研究院　張　磊　澤江　義則
- ナノ材料を用いた複合材料の開発研究　工学研究院　山本　雄介　宇田　暢秀
- ZnO の表面形状観察　工学研究院　長岡　孝　堀田　善治
- 透明導電性薄膜　工学研究院　長野　信也　堀田　善治
- 滝上地熱発電所のスケール　工学研究院　益田　千聖　渡辺公一郎
- ミャンマー中北部 Taunggwa 地域における花崗岩およびペグマタイト中に伴われる稀少金属
  工学研究院　合田　明紘　渡辺公一郎
- エジプト、シナイ島の REE　工学研究院　長谷　昴　渡辺公一郎
- ラテライト研磨片の観察　工学研究院　野田　耕正　渡辺公一郎
- 重元素の吸着機構解明　工学研究院　塩津　弘之　宇都宮　聡

ＳＥＭ (SU6600)

- 鉄鋼材料の塑性変形および破断挙動に対する水素の影響
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　松田　潤子
- アモルファスシリコンのレーザーアニール結晶化　システム情報科学研究院　大久保智幸　池上　浩
- 多結晶 Ge 薄膜の結晶構造解析　システム情報科学研究院　朴　ジョンヒョク　佐道　泰造
- Ge 結晶薄膜の構造解析　システム情報科学研究院　牟田　俊平　佐道　泰造
- ウェットレーザープロセッシングにおける超高速ドーピング機構の研究
  システム情報科学研究院　岩鍋圭一郎　浅野　種正
- Ge ナノ薄膜を用いた次世代型太陽電池の作製　システム情報科学研究院　市田　大樹　白谷　正治
- ZnO 薄膜表面の結晶粒界観測　システム情報科学研究院　下垣　哲也　岡田　龍雄
- ゲル分離と誘電泳動を利用した半導体カーボンナノチューブの選択的集積とセンサー応用
  システム情報科学研究院　村﨑　慎哉、中野　道彦　末廣　純也
- 電界を用いた凝集体からのカーボンナノチューブ伸長とナノ複合材料作製への応用
  システム情報科学研究院　村﨑　慎哉　末廣　純也
- アルミナの平坦化加工に関する研究　工学研究院　森　聡太郎　黒河　周平
- Ti-6Al-4V-0.03B の EBSD 撮影　工学研究院　チェ　ジュンホ　三浦　秀士
- Ni 基スーパアロイ（インコネル 718）造形体の EBSD 撮影　工学研究院　梶原　啓太　三浦　秀士
- Ti-6Al-4V の EBSD 撮影　工学研究院　石光　博芳　三浦　秀士

- 定置貯蔵システム応用を目指した TiFe 系金属間化合物の水素吸蔵特性の改善
  工学研究院　Hoda Emami　秋葉　悦男
- 高強度鋼のミクロ組織と力学特性　工学研究院　安部　祐司　津﨑　兼彰
- Fe-32Ni-0.2C オーステナイト / マルテンサイト二相鋼の水素助長損傷成長の評価
  工学研究院　永島　達也　津﨑　兼彰
- 2 元系高 Mn 鋼の水素侵入環境下での引張変形挙動　工学研究院　岡﨑　正太　津﨑　兼彰
- 高強度鋼の引張挙動とミクロ組織　工学研究院　岡﨑　正太　津﨑　兼彰
- 鉄鋼の損傷成長挙動　工学研究院　金子　貴裕　津﨑　兼彰
- 高 Mn 鋼のき裂進展挙動　工学研究院　山田　健祐、福田　功貴　津﨑　兼彰
- 高強度鋼の力学特性とミクロ組織の関係解明　工学研究院　山田　健祐　津﨑　兼彰
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察
  工学研究院　小屋町　潤、北村　圭祐　八木　和行
- 軽金属の停留特性　工学研究院　横川　秀斗　野口　博司
- EPOXY 破断面解析、S45C 破断面解析　工学研究院　金　鍾天　野口　博司
- き先端の応力場と固溶水素に着目した弾塑性―水素移流拡散解析 工学研究院　佐々木大輔　野口　博司
- 水素ガス環境下での円周切欠きによる縦割れに対する微細組織解析
  工学研究院　佐々木大輔　野口　博司
- 強加工を受けた材料の強度に関する研究　工学研究院　山田　薫　野口　博司
- レプリカ法によるマルテンサイト起点の損傷形成機構の解明　工学研究院　小山　元道　野口　博司
- Mn-C 引力相互作用を利用したオーステナイトステンレス鋼の疲労限創出
  工学研究院　森　滉平　野口　博司
- 低炭素鋼 S10C の疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼすガス雰囲気水素と材料内水素の影響
  工学研究院　西本　篤史　野口　博司
- 水素環境下における疲労き裂進展速度の繰返し速度依存性の評価
  工学研究院　大西　洋輔　野口　博司
- 水素環境下における疲労き裂伝ぱメカニズム解明　工学研究院　渡邊　諒　野口　博司
- パーライト鋼における初期き裂とパーライトブロックの関係について
  工学研究院　藤澤　友也　野口　博司
- 鋳造欠陥の 3 次元解析　工学研究院　越智　直哉　宮原　広郁
- SiO ダイアタッチ用 Zn はんだの組織および機械的性質に及ぼす添加元素の影響
  工学研究院　宮﨑　年彦　宮原　広郁
- ステンレス鋼・耐熱鋼における表面硬化処理　工学研究院　河内　将志　古君　修
- 二相鋼の EBSD 観察　工学研究院　岩城　将馬、平島　拓弥　古君　修
- Fe の摺動特性、Fe の表面組織観察　工学研究院　吉田　康治　古君　修
- Fe 窒化物　工学研究院　吉田　幸樹　古君　修
- 工業用純鉄の延性破壊特性　工学研究院　西村　拓也　古君　修
- 二相 Fe のボイド観察　工学研究院　村田　佳祐　古君　修
- ウィスカ、純鉄の観察　工学研究院　平島　拓弥　古君　修
- 窒素による鋼の表面硬化　工学研究院　片渕　紘希　古君　修
- Fe-N の材料特性に関する研究　工学研究院　豊田　洋輝　古君　修
- ステンレス鋼における表面硬化処理　工学研究院　豊田　洋輝　古君　修

- 未変態オーステナイトを含むマルテンサイト鋼の恒温保持に伴う相変態
  工学研究院　井上　大志　高木　節雄
- 組織傾斜化による準安定オーステナイト系ス展廉す SUS304 鋼板の水素脆化の抑制
  工学研究院　岩永　修一　高木　節雄
- 準安定オーステナイト鋼の加工誘起変態に及ぼす炭素および窒素の影響
  工学研究院　増村　拓朗、田中　友基　高木　節雄
- 金属電析のその場観察による添加剤の作用機構解明　工学研究院　金子　祐輔　大上　悟
- Zn 電解の電流効率と表面性状に及ぼす Sb と高分子添加剤の影響
  工学研究院　山下　浩充　大上　悟
- 誘導型 Ni-W 合金電析膜の微細構造と硬度に及ぼす熱処理の影響
  工学研究院　早田慎一朗　大上　悟
- 電析物の微細構造観察　工学研究院　大上　悟
- 電析 Zn における不純物 Mn、Cl の影響　工学研究院　中村　紘樹　大上　悟
- 塩化物系電解採取浴からの電析 Ni の結晶組織に及ぼす電解条件の影響
  工学研究院　髙橋　崚　大上　悟
- 組織観察　工学研究院　間内　良太、松尾　健太、
  泉　大地、中村　直人、徳永　英之、徳永　尚史、福田　研介、野口　量介　東田　賢二
- 巨大ひずみ加工による水素発生アルミニウム合金の開発　工学研究院　ZHANG FAN　堀田　善治
- 金属材料中の結晶粒界が水素の挙動に及ぼす影響　工学研究院　井手　達也　堀田　善治
- Fe、Pd、V の粒径測定　工学研究院　岩岡　秀明　堀田　善治
- HPT 加工を施したオーステナイト系ステンレス鋼に及ぼす水素の影響
  工学研究院　原口　大佑　堀田　善治
- 温間 HPT 化工による準安定オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒微細化
  工学研究院　原口　大佑　堀田　善治
- 半導体表面観察　工学研究院　福島　悠太　堀田　善治
- HPT 加工した Mg2Ni の水素化反応速度の向上、水素吸蔵特性　工学研究院　本郷　俊史　堀田　善治
- 固体酸化物形燃料電池のセル材料研究　水素エネルギー国際研究センター　谷口　俊輔
- 粉末ナノダイヤモンドの特性評価　総合理工学研究院　冨永　亜希　吉武　剛

ＳＥＭ (SU8000)

- Crystalline Mesoporous Ta_3N_5　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　Limin Guo
- アモルファスシリコンのレーザーアニール結晶化　システム情報科学研究院　大久保智幸　池上　浩
- レーザーアブレーションを用いた SiO_2 膜の作成　システム情報科学研究院　谷山　大地　池上　浩
- Ge ナノ薄膜を用いた次世代型太陽電池の作製　システム情報科学研究院　市田　大樹　白谷　正治
- ZnO ナノロッドの作製及びナノ粒子付着に関する研究
  システム情報科学研究院　天野　孝昭　白谷　正治
- 核融合炉内ダストのバイアス電圧印加捕集法の検討　システム情報科学研究院　立石　瑞樹　白谷　正治
- 蛍光色素複合体を用いた高感度匂い可視化　システム情報科学研究院　横山　諒平　林　健司
- ガラス基板上にスパッタした Au 島状構造の観察　システム情報科学研究院　古閑　智貴　林　健司
- 分子認識吸着材の作製　システム情報科学研究院　山下　誠一　林　健司
- TiO_2/Au 複合体の表面観察　システム情報科学研究院　孫　瀟　林　健司

- TiO_2・Au フィルム表面分布の観察　システム情報科学研究院　孫　瀟　林　健司
- UV 照射時間に伴う Au 生成状況の確認　システム情報科学研究院　孫　瀟　林　健司
- 金ナノ粒子の電極間配列　システム情報科学研究院　大岩　史奈　林　健司
- AuNPS 形状　システム情報科学研究院　陳　斌　林　健司
- ナノギャップ電極の作製　システム情報科学研究院　渡辺　真司　林　健司
- 金ナノ粒子の光マニピュレーション・蛍光ナノビーズの作製
  システム情報科学研究院　渡辺　真司　林　健司
- 金ナノ粒子 - 有機導電性ポリマー複合体を用いたガスセンサ
  システム情報科学研究院　柂　将実　林　健司
- レーザーアブレーションによる ZnO のナノワイヤの作製
  システム情報科学研究院　東畠　三洋　岡田　龍雄
- PVA ハイドロゲルの磨耗分貪食応答の評価に関する研究
  バイオメカニクス研究センター　小俣　誠二　村上　輝夫
- ハイドロゲル摩耗粉の生体適合性に関する研究
  バイオメカニクス研究センター　小俣　誠二　村上　輝夫
- SiC(1-10n) ファセット面上グラフェンの観察　工学研究院　梶原　隆司　田中　悟
- Study and Engineering of Doped ZnO Electrodes and Interfacial Organic Layers in Organic Optoelectrinics
  工学研究院　Hossain Mohammad Shihab　安達千波矢
- 有機・無機ハイブリッド薄膜表面および断面形状観察、EDX による元素比率分析
  工学研究院　継田　浩平　安達千波矢
- EB リソを用いた微細構造の観察　工学研究院　新田　篤志　安達千波矢
- 光機能性ナノ材料の開発　工学研究院　萩原　英久　伊田進太郎
- 高分子界面の機能発現解析　工学研究院　Sim, Jae Hyun　田中　敬二
- 高分子表面の構造解析　工学研究院　川口　大輔　田中　敬二
- 金ナノロッドの研究　工学研究院　井手　奈都子　山田　淳
- 金属ナノ粒子の薄膜作製　工学研究院　井手　奈都子　山田　淳
- 金属粒子の LB 膜作製に関する研究　工学研究院　井手　奈都子　山田　淳
- 可視光照射による有機半導体の光酸化重合製膜法の開発　工学研究院　古川　喜崇　山田　淳
- 金ナノロッド - 色素複合膜の作製と光機能材料への応用　工学研究院　坂本　逸平　山田　淳
- 銀ナノプレート固定化基板のセンシング特性　工学研究院　山口　祐典　山田　淳
- 金ナノ粒子　工学研究院　石田　拓也　山田　淳
- 銀ナノ粒子 - 有機色素複合フィルムの光化学特性に及ぼす銀ナノ粒子の効果
  工学研究院　中　裕二　山田　淳
- 金ナノロッド　工学研究院　迫　敬往　山田　淳
- 金ナノ粒子の電解析出　工学研究院　片岸　美保　山田　淳
- 局在プラズモン共鳴を利用する有機薄膜太陽電池の開発　工学研究院　尤　静　山田　淳
- LB 法による金ナノ粒子の組織化の検討　工学研究院　立切　佑樹　山田　淳
- 磁場プロセッシングを用いた金属ナノ粒子の配列と光機能の制御
  工学研究院　槇原　悠太　山田　淳
- 機能性金属錯体の開発　工学研究院　Tran Viet Ha　小江　誠司
- デザイナー生体触媒による超効率バイオマス糖化　工学研究院　引野　幸枝　神谷　典穂

- カーボンナノチューブ複合体の研究　工学研究院　今津　直樹　中嶋　直敏
- クラウディングナノコンパートメントの特性評価とその応用　工学研究院　坂村　有紀　片山　佳樹
- ポリイオンコンプレックス形成を用いたナノ構造体形成に関する研究
  工学研究院　尚山堅士郎　片山　佳樹
- シリカナノ粒子を用いた DDS キャリアの合成　工学研究院　永野　研太　岸田　昌浩
- 機能性シリカナノカプセルの開発　工学研究院　永野　研太　岸田　昌浩
- ポリスチレンとメラミン樹脂の複合化に関する研究　工学研究院　橋詰　仁　岸田　昌浩
- 活性炭担持有機化合物をシリカで包括するための検討　工学研究院　橋詰　仁　岸田　昌浩
- 有機化合物のシリカ被覆に関する研究　工学研究院　橋詰　仁　岸田　昌浩
- グラフェンの利用に関する研究　工学研究院　三宅　修平　岸田　昌浩
- 金属酸化物 / グラフェンに関する研究　工学研究院　三宅　修平　岸田　昌浩
- シリカ粒子の合成、銀粒子の調製　工学研究院　松根　英樹　岸田　昌浩
- 金属酸化物ナノシートの形態観察　工学研究院　上井　俊亮　岸田　昌浩
- 塩化銀のシリカ被覆　工学研究院　増田　恭三　岸田　昌浩
- DDS キャリアへの応用を目的としたシリカ粒子の作製　工学研究院　中川　貴仁　岸田　昌浩
- シリカ粒子の作製　工学研究院　楊　朝　岸田　昌浩
- PEG を用いた歯科材料の開発　工学研究院　國府島由紀　三浦　佳子
- 大腸菌吸着を制御するデンドリマー修飾表面の作製　工学研究院　國府島由紀　三浦　佳子
- バルクゲル、モノリスの合成　工学研究院　澁谷　誠　三浦　佳子
- PVDF 膜に担持させたナノゲルの観察　工学研究院　濱崎　央　三浦　佳子
- バンク形成基板上での低分子薄膜形成に関する研究　工学研究院　安藤　健人　深井　潤
- バンク基板上での薄膜の平坦化　工学研究院　原田　紘伸、中川　彰馬　深井　潤
- ラインパターン基板上での薄膜平坦化　工学研究院　原田　紘伸　深井　潤
- カーボンナノチューブのレーザー加工　工学研究院　諸泉　博之　高田　保之
- 表面性状が濡れ性に及ぼす影響　工学研究院　諸泉　博之　高田　保之
- コロイダルセリア研粒を用いた研磨　工学研究院　外山　貴彬　黒河　周平
- CMP スラリー構成要素の拡散現象評価　工学研究院　世利　俊樹　黒河　周平
- 超純水高圧マイクロジェットを用いた研磨パッドの表面清浄度向上に関する研究
  工学研究院　徳元　勇太　黒河　周平
- マイクロ粉末インプリントプロセスによる高性能燃料電池の開発
  工学研究院　田中　優紀　津守不二夫
- PVA ハイドロゲル摩耗粉の解析　工学研究院　楊　虹　澤江　義則
- 新規ゲル化剤の創製　産学連携センター　小野　文靖　古川　勝彦
- 分岐高分子材料の表面分析　産学連携センター　大背戸　豊　古川　勝彦
- スーパーグロース法単層 CNT を用いた透明電導膜の開発及びその応用
  先導物質化学研究所　深町　悟　藤田　克彦
- 銀ナノ粒子膜の観察　先導物質化学研究所
  玉　胖胖、荒木　祥平、出川　亮、斉藤　昴、大岩　さゆり　玉田　薫
- 金ナノ粒子膜　先導物質化学研究所　寺田　開生、篠原　修平　玉田　薫
- 混合金属ナノ粒子膜の局在プラズモン共鳴と蛍光消光特性
  先導物質化学研究所　田中　大輔　玉田　薫

- フォトリソグラフィーによる微細加工の評価　先導物質化学研究所　龍崎　奏　玉田　薫
- レーザープロセスを用いたナノ材料作製　先導物質化学研究所　東　優磨、豊原　史也　辻　剛志
- 新規形状の二元系金属ナノ微粒子の合成　先導物質化学研究所　宇都　慶子　辻　正治
- 熱・マイクロ波・光を用いたナノ粒子の合成　先導物質化学研究所　宇都　慶子　辻　正治
- タングステン堆積層の 2 成分水素透過に関する研究　総合理工学研究院　伊達　宏行　深田　智
- 微生物因来セルロースナノファイバー配向テンプレート上にて誘起される酢酸菌産生ナノ繊維の配向堆積
  農学研究院　舟橋龍之介　近藤　哲男
- On-site 水中対向衝突法により調製されたセルロースナノファイバーと炭酸カルシウムのナノ複合体
  農学研究院　坪井　国雄　近藤　哲男
- 沈降性炭化物の性状分析　農学研究院　凌　祥之
- 光触媒による VOC 除去　農学研究院　田之上祐太　白石　文秀
- 光応答性らせん分子の構築　薬学研究院　唐澤　悟
- 月ソイルの表面観察　理学研究院　平山友紀子　関谷　実
- パッチ粒子の構造形成　理学研究院　岩下　靖孝

N．X 線回折計（伊都地区）

X 線回折計 (MultiFlex)

- 低次元物質の結晶構造解析　システム情報科学研究院　神崎　雅俊、柿丸　良佑　栗焼　久夫
- ガラス固化体溶解研究　工学研究院　菊永　大貴　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した破棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基礎研究
  工学研究院　田尻　康智、木村　涼　稲垣八穂広
- 廃棄体の物性測定　工学研究院　平野　飛翼　稲垣八穂広
- スピン系の新奇磁性　工学研究院　稲垣　祐次　河江　達也
- 酸化ガリウムの構造解析　工学研究院　末松　佑介　松村　晶
- ベントナイト中の核種の移行挙動の評価　工学研究院　岸本　将尚　出光　一哉
- レーザー同期加熱を用いた核燃料の熱伝導率測定装置の開発　工学研究院　宮田　俊介　出光　一哉
- ランタニドの硝酸溶解性に関する研究　工学研究院　松本　裕昌　出光　一哉
- ベントナイト中の核種移行挙動　工学研究院　前田　範之　出光　一哉
- Ce-Si-C-O 系固溶体の構造解析　工学研究院　大久保諭生　出光　一哉
- 核燃料サイクル工学実験「セラミックス焼結と粉末 X 線回折実験」
  工学研究院　吉岡　聰　松村　晶
- 種々の前処理法によるセルロース結晶構造の解析　工学研究院　若林　里衣　後藤　雅宏
- 熱プラズマを用いたナノ粒子合成　工学研究院　影山　拓也　渡邉　隆行
- 高熱伝導性エポキシポリマーの水素貯蔵用複合容器への適応に関する研究
  工学研究院　川本　秀士　西村　伸
- 水素膨潤状態におけるゴム・樹脂の構造解析　工学研究院　大山　恵子　西村　伸
- 金属酸化物の還元後生成物の同定　工学研究院　堂路　正樹　国友　和也
- 電気 Zn めっき鋼板の Zn の結晶配向性、形態に及ぼす微量の O- 化合物添加の影響
  工学研究院　久保　誠　大上　悟
- 亜鉛―活性金属酸化物の複合電析メカニズムの解明　工学研究院　原　洋輔　大上　悟

- 塩化物浴からの電析 Ni の表面性状に及ぼす不純物の影響　工学研究院　佐藤　佑樹　大上　悟
- Zn 電解の電流効率と表面性状に及ぼす Sb と高分子添加剤の影響
  工学研究院　山下　浩充　大上　悟
- 誘導型 Ni-W 合金電析膜の微細構造と硬度に及ぼす熱処理の影響
  工学研究院　早田慎一朗　大上　悟
- 電析物の微細構造観察　工学研究院　大上　悟
- 電析 Zn における不純物 Mn、Cl の影響　工学研究院　中村　紘樹　大上　悟
- 塩化物浴からの電析 Ni の表面性状に及ぼす電解条件の影響　工学研究院　髙橋　崚　大上　悟
- 電気容量法による結晶化挙動の評価　工学研究院　河野　裕紀　中島　邦彦
- 酸化に伴う FexO 粒子結合メカニズムの解明　工学研究院　原田　祐亮　中島　邦彦
- 酸化に伴う粒子結合メカニズムの解明　工学研究院　古田　遼平　中島　邦彦
- $CuO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ 系固液共存フラックスの粘性および結晶化挙動　工学研究院　坂口　祥也　中島　邦彦
- Al-doped ZnO 透明導電膜の諸特性に与える水素添加の影響　工学研究院　安徳新之介　堀田　善治
- 金属中の結晶粒界が水素の挙動に及ぼす影響　工学研究院　井手　達也　堀田　善治
- HPT 加工を行った Ti の電気抵抗測定と組織解析　工学研究院　吉松　佑樹　堀田　善治
- 高圧巨大ひずみ加工中の Ti の変態に伴うその場解析　工学研究院　吉松　佑樹　堀田　善治
- 巨大ひずみ加工を施した金属・半導体材料の構造解析　工学研究院　長岡　孝　堀田　善治
- HPT 加工した Mg_2Ni の水素化挙動　工学研究院　本郷　俊史　堀田　善治
- 巨大ひずみ加工した超微細組織の構造解析　工学研究院　李　昇原　堀田　善治
- 高圧巨大ひずみ加工による超微細粒アルミニウム合金の作製　工学研究院　李　昇原　堀田　善治
- 固体増殖材に関する研究　総合理工学研究院　山本遼太朗　深田　智
- 土壌におけるトリチウム移行挙動の把握　総合理工学研究院　本田　拓也　深田　智
- 沈降性炭化物の性状分析　農学研究院　鷲塚　勇貴　凌　祥之
- Ferroelectric studies with Liquid Crystalline Metalloporphrin
  分子システムデバイス国際リーダー教育センター　Hui Joseph
- サリチリデンアニリン類の結晶多形に基づくフォトクロミズム特性
  理学研究院　谷口　徹弥　伊藤　芳雄
- ヘテロ環境におけるセシウム吸着機構の解明　理学研究院　正木　翔太　宇都宮　聡
- 土壌の鉱物相同定　理学研究院　正木　翔太　宇都宮　聡
- 土壌鉱物の同定　理学研究院　川元　侑治　宇都宮　聡
- N-TiO2 の N- ドープ過程の解明　理学研究院　林　大祐　宇都宮　聡
- アルゴン雰囲気中でスパッタされた金属の組成分析　理学研究院　荒川　雅
- 固体金属触媒の構造解析　理学研究院　張　振中　石田　玉青

X 線回折装置 (SmartLab)

- Ferromagnetic $Mn_{60}GA_{40}$ thin film with perpendicular anisotropy
  システム情報科学研究院　大藪　周平、田中　輝光　松山　公秀
- 強磁性金属薄膜の構造解析　システム情報科学研究院　谷川　昴平　浜屋　宏平
- GeSn 薄膜の構造解析　システム情報科学研究院　東　英実　浜屋　宏平
- レーザーアブレーションによる ZnO ナノワイヤの作製
  システム情報科学研究院　東畠　三洋、中村　大輔　岡田　龍雄

- ガラス固化体溶解研究　工学研究院　菊永　大貴、松本　遼　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した破棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究
  工学研究院　松本　遼、上代　拓人　稲垣八穂広
- マイナーアクチニド分離変換技術の有効性向上のための柔軟な廃棄物管理法の研究開発
  工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- 廃棄体の化学的耐久性評価に関する研究　工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- 廃棄物顆粒体の物性評価　工学研究院　木村　涼　稲垣八穂広
- ベントナイト中の核種の移行挙動の評価　工学研究院　岸本　将尚　出光　一哉
- 鉄型ベントナイト中におけるセレンの移行挙動　工学研究院　湯原　勝　出光　一哉
- バナジン酸塩ガラスの構造解析　工学研究院　岩本　恭平　松村　晶
- HBP の合成、（HBT/PMMA）膜の構造解析　工学研究院　粟根　諒　田中　敬二
- ポリビニルエーテルの水界面における構造評価　工学研究院　下村信一朗　田中　敬二
- 高分子薄膜の膜厚解析　工学研究院　下村信一朗　田中　敬二
- リン酸カルシウム化合物の定性分析　工学研究院　春藤　淳臣　田中　敬二
- ポリビニルエーテルの水界面構造　工学研究院　緒方　雄大　田中　敬二
- 共役系高分子、高分子半導体の凝集状態と励起子ダイナミクス　工学研究院　緒方　雄大　田中　敬二
- 導電性高分子の表面構造　工学研究院　上村　祥司　田中　敬二
- 水界面集合物凝集相研究　工学研究院　張　翠　田中　敬二
- ポリ（3- ヘキシルチオフェン）の凝集構造と励起子ダイナミクス　工学研究院　日笠山綾乃　田中　敬二
- 単分散の poly(3-hexylthiophene) の調製とキャラクタリゼーション　工学研究院　日笠山綾乃　田中　敬二
- 無機物の構造解析　工学研究院　本田　尚哉　田中　敬二
- セラミック・セパレートを有する水溶液系 Na- 空気電池の界面電荷輸送の促進
  工学研究院　井田　大達　林　克郎
- ビーズミルプロセスのメカニズム解明とアパタイトへの応用　工学研究院　川地麻里奈　林　克郎
- 新規高速 Na^+ イオン伝導性酸化物の探索　工学研究院　豊村　直人　林　克郎
- 超分子を基礎とする機能材料の創製　工学研究院　Roy Bappaditya　新海　征治
- 超臨界流体の応用　工学研究院　池元　俊　岩井　芳夫
- 複合膜の作製　工学研究院　服部　隆平　岩井　芳夫
- CO_2 吸収 NP の開発（Zn 系触媒の合成）　工学研究院　大城　幸紀　三浦　佳子
- Dislocation density measurement of Al alloys　工学研究院　ZHANG PENG　戸田　裕之
- 金属粉末射出成形の脱脂メカニズムの解明と革新的脱脂システムの構築
  工学研究院　長田　稔子　三浦　秀士
- 短繊維 CFRP 材のクリープ弾性率に及ぼす射出成形陰士の影響とそのメカニズム解明
  工学研究院　長田　稔子　三浦　秀士
- 超硬靭メゾヘテロ材料の組織解析　工学研究院　長田　稔子　三浦　秀士
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察　工学研究院　小屋町　潤　八木　和行
- 電析物の微細構造観察　工学研究院　大上　悟
- TiO_2 コーティングガラス作製と評価　工学研究院　森川　雄三　中島　邦彦
- TiO_2-ZrO_2 系の相転移に及ぼす酸素分圧の影響　工学研究院　服部　沢雄　中島　邦彦
- コンクリートの劣化メカニズムに関する研究　工学研究院　小山　智幸
- リチウム電池用正極材料の構造解析　水素エネルギー国際研究センター　葛西　昌弘

- 水素製造を目的とした機能性酸化物材料の研究　水素エネルギー国際研究センター　葛西　昌弘
- Al-SUS304 接合界面に形成された金属間化合物の研究
  水素材料先端科学研究センター　粟根　徹　山辺純一郎
- レーザープロセスを用いたナノ材料作製　先導物質化学研究所　辻　剛志
- 天体核反応測定のための検出器製作　理学研究院　濱元　健一　相良　建至

O．走査型プローブ顕微鏡（伊都地区）

- ソフトマテリアルと LSI のマイクロ接合技術の開発と装置化
  システム情報科学研究院　首藤　高徳　浅野　種正
- 金属メッシュセンサーの開発　工学研究院　瀬戸　弘一　三浦　佳子
- 多官能性ナノゲル粒子の合成　工学研究院　仲本　正彦　三浦　佳子
- 大腸菌を吸着制御するためのデンドリマー修飾表面の作製　工学研究院　國府島由紀　三浦　佳子
- 伝熱面上のナノバブルに関する実験的研究　工学研究院　西山　貴史　高橋　厚史
- 濡れ性の微細制御および複雑構造伝熱面内相変化現象　工学研究院　西山　貴史　高橋　厚史
- ナノ微粒子の形態　薬学研究院　唐澤　悟

P．エネルギー分散型 X 線分析装置（伊都地区）

- カーボンニュートラル・エネルギーを担うナノ触媒の開発
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　金野　優　山内　美穂
- 高選択的触媒反応によるカーボンニュートラルエネルギー変換サイクルの開発
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　吉丸翔太郎、貞清　正彰　山内　美穂
- 窒素と水からのアンモニア合成の開発
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　吉丸翔太郎　山内　美穂
- レーザーアブレーションによる ZnO ナノワイヤの作製
  システム情報科学研究院　東畠　三洋　岡田　龍雄
- ゲル分離と誘電泳動を利用した半導体カーボンナノチューブの選択的集積とセンサー応用
  システム情報科学研究院　小牟禮弘樹　末廣　純也
- UHMWPE の人工関節への応用についての研究
  バイオメカニクス研究センター　上原周一郎　村上　輝夫
- PVA ハイドロゲルの生体内機能評価　バイオメカニクス研究センター　鎗光　清道　村上　輝夫
- インジウム化合物の生体影響　医学研究院　田中　昭代
- ガラス固化体の溶解に関する研究　工学研究院　松本　遼、上代　拓人　稲垣八穂広
- 廃棄体の物性測定　工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基礎研究
  工学研究院　上代　拓人、田尻　康智、木村　涼　稲垣八穂広
- ベントナイト中の核種の移行挙動の評価　工学研究院　岸本　将尚　出光　一哉
- Reduction of Se(Ⅵ) in Aqueous Solution by Pt-TiO_2 catalyst　工学研究院　趙　金仙　岸田　昌浩
- $scCO^{2+}$ 金属錯体の分配と高分子中の金属錯体の拡散係数　工学研究院　秋山　亮輔　岩井　芳夫
- 超臨界流体の応用　工学研究院　秋山　亮輔、池元　俊　岩井　芳夫

- 複合膜の作成　工学研究院　服部　隆平　岩井　芳夫
- ナフィオン中での Pb の拡散係数　工学研究院　平山　泰生　岩井　芳夫
- PEG を用いた歯科材料の開発　工学研究院　國府島由紀　三浦　佳子
- Investigating the Cl behavior in MSWI bottom ash　工学研究院　Inkaew Kanawut　島岡　隆行
- Investigating the quenched layer of MSWI bottom ash　工学研究院　Inkaew Kanawut　島岡　隆行
- Behavior of Cs in incineration BA residues　工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- Investigating the Cs behavior in MSWI bottom ash　工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- 焼却灰に存在するセシウムの存在形態に関する研究　工学研究院　呉　曽楨、楊　朔　島岡　隆行
- 下水処理場におけるセシウムの高効率回収について　工学研究院　藤田琳太郎　久場　隆広
- 都市ごみ焼却灰からの水素発生機構に関する研究　工学研究院　酒匂　一樹　島岡　隆行
- 焼却灰中の Cs の含有量や粒子径が Cs の化合形態および分布に及ぼす影響
  工学研究院　齊藤健太郎　島岡　隆行
- 固体高分子形水電解セルの多孔質給電体へのぬれ性制御によるクロスオーバーの抑制
  工学研究院　稲田　顕子　伊藤　衡平
- 濡れ性付与による固体高分子形水電解のクロスオーバー抑制に関する研究
  工学研究院　坂口　拓也　伊藤　衡平
- 光学的イメージング計測技術による複雑流れ場解析　工学研究院　前田　恭平　森　英男
- 水素膨潤状態におけるゴム・樹脂の構造解析　工学研究院　大山　恵子　西村　伸
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察　工学研究院　小屋町　潤　八木　和行
- 難燃性マグネシウム AMX602 における初期欠陥形状と疲労限度の関係について
  工学研究院　尾崎　大　野口　博司
- PVA ハイドロゲル摩耗粉の解析　工学研究院　楊　虹　澤江　義則
- 試験片の破面観察　工学研究院　綿加　正樹　宇田　暢秀
- Effect of inner pore of soils to hydraulic and mechanical properties　工学研究院　Luky Handoko　安福　規之
- Codeposition of silica with suspended material　工学研究院　Loren Tusara　糸井　龍一
- GeoLogy, Mineralogy, geochemistry and origin of High sulfidation Epithermal prospects
  from the Papandayan District, WestJava, Indonesia　工学研究院　Myo Min Tun　渡辺公一郎
- インドネシア -Kerta 地区における岩石試料の分析　工学研究院　益田　千聖　渡辺公一郎
- 滝上地熱発電所のスケール　工学研究院　益田　千聖　渡辺公一郎
- モンゴル北部ガツァート地域における金鉱化作用　工学研究院　宮本　真　渡辺公一郎
- インドネシア・西ジャワ金鉱床の金の定量　工学研究院　黒田　敦弘　渡辺公一郎
- 鹿児島湾において採取した海底熱水試料中の REE 濃度定量分析　工学研究院　黒田　敦弘　渡辺公一郎
- 斑岩銅鉱床における鉱石鉱物　工学研究院　山本　昌徳　渡辺公一郎
- Cibaliung 金鉱床における金の鉱化作用　工学研究院　池田紗希子　渡辺公一郎
- モンゴル北部ガツァート地域における金鉱化作用　工学研究院　池田紗希子　渡辺公一郎
- エジプト、シナイ半島の REE 鉱物　工学研究院　長谷　昴　渡辺公一郎
- 薄膜表面成分分析　産学連携センター　Shim Chong-Hoon　服部　励治
- Fe-Mn/Ni クラスターの SEM 観察　先導物質化学研究所　姜　舜徹　佐藤　治
- Li_4SiO_4 からの Li 質量移行に関する研究　総合理工学研究院　下反　元貴、山本遼太郎　深田　智
- 液体ブランケット材料の構造解析　総合理工学研究院　西海　亮佑　深田　智
- ニッケル管表面の構造分析　総合理工学研究院　中村　彰　深田　智

- 土壌におけるトリチウム移行挙動の把握　総合理工学研究院　本田　拓也　深田　智
- 低温高湿貯蔵における Penicillium 属菌の光触媒殺菌　農学研究院　今泉　鉄平　内野　敏剛
- 土壌中に含まれる主要鉱物相の同定　理学研究院　山崎　信哉　宇都宮　聡
- 環境中 Cs の移行挙動評価　理学研究院　正木　翔太　宇都宮　聡
- 沖縄島嶼より採取した石筍を用いた古環境情報抽出　理学研究院　森永　亨　吉村　和久
- アルゴン雰囲気中でスパッタされた金属の組成分析
  理学研究院　伊藤　智憲、松本　淳平　荒川　雅
- 金属間化合物の試料作製　理学研究院　光田　暁弘　和田　裕文

Q. 蛍光 X 線分析装置（伊都地区）

- 廃棄体の物性評価　工学研究院　木村　涼　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究
  工学研究院　木村　涼　稲垣八穂広
- セラミックス固化体の溶解性に関する研究　工学研究院　松本　裕昌、大久保諭生　出光　一哉
- ランタニドの硝酸溶解性に関する研究　工学研究院　松本　裕昌　出光　一哉
- 電流励起型有機半導体レーザーの実現を目指した三重項励起子除去剤の開発
  工学研究院　吉田　巧　安達千波矢
- レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルプロセスの構築
  工学研究院　引野　幸枝　後藤　雅宏
- SWNT/PyPBI への Co の配位の確認　工学研究院　金森　亮太　中嶋　直敏
- カーボンナノチューブ複合体の研究　工学研究院　福丸　貴弘、齊藤　千織　中嶋　直敏
- 深穴加工技術の高度化研究　工学研究院　甲木　昭雄　黒河　周平
- MIM 超硬合金の開発　工学研究院　長田　稔子　三浦　秀士
- マイクロフィラメント搭載用のペルチエ素子基板の組成分析　工学研究院　竹内　良輔　澤田　廉士
- 微細加工用セラミックス素材の組成分析　工学研究院　日高　昌則　澤田　廉士
- 鉄への浸炭挙動に及ぼす炭材中灰分の影響　工学研究院　鶴丸　祥平　国友　和也
- 塩化物浴からの電析 Ni,Co の表面性状、内部応力に及ぼす不純物の影響
  工学研究院　佐藤　佑樹　大上　悟
- 水素製造を目的とした機能性酸化物材料の研究
  水素エネルギー国際研究センター　葛西　昌弘
- フッ化金属とアジ化塩の複交換反応　先導物質化学研究所　高田　晃彦　高橋　良彰
- 褐炭由来コークスの灰分組成分析　先導物質化学研究所　工藤　真二　林　潤一郎
- Biopitch and Carbon Fiber　先導物質化学研究所　Yang Jianxiao　尹　聖昊
- Mesophase pitch and carbon fiber　先導物質化学研究所　Zhang Jianxun　尹　聖昊
- 重質原油の軽油・残油の構造解析と水素化処理への効果（クウェート）
  先導物質化学研究所　金　泰坤　尹　聖昊
- 元素分析　先導物質化学研究所　金　丙峻　尹　聖昊
- 触媒の特性分析　先導物質化学研究所　田中　翔己　尹　聖昊
- Pd 担持 SnO_2 ガスセンサの研究　総合理工学研究院　湯浅　雅賀
- 蛍光 X 線による水稲苗のケイ素含量分析　農学研究院　森　裕樹

- 沈降性炭化物の性状分析　農学研究院　鷲塚　勇貴　凌　祥之
- XRF 測定を用いた海洋コア試料の組成決定　比較社会文化研究院　佐藤　雅彦　大野　正夫

R．電子線３次元粗さ解析装置（伊都地区）

- 高分子膜上における生体試料の形態評価　工学研究院　塚本　涼太　田中　敬二
- Mineralogical and chemical composition of suspended solids in the MSWI quenching water
  工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- MIM プロセスの大形化への挑戦　工学研究院　橋川　龍一　三浦　秀士
- メゾヘテロ組織を利用した超強靭合金鋼の動的破壊特性　工学研究院　宋　子奇　三浦　秀士
- MIM 超硬合金の開発　工学研究院　浜田奈津輝　三浦　秀士
- 粉末冶金およびレーザ微細加工複合プロセスによるセラミックシート微細加工
  工学研究院　長谷川　修　津守不二夫
- 塩化物浴からの電析 Ni の表面性状に及ぼす不純物の影響　工学研究院　佐藤　佑樹　大上　悟

S．熱分析システム（伊都地区）

- MIP フィルタを用いた分子認吸着材の作成　システム情報科学研究院　今橋　理宏　林　健司
- 廃棄物顆粒体の物性評価　工学研究院　木村　涼　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究
  工学研究院　木村　涼　稲垣八穂広
- 電流励起型有機半導体レーザーの実現を目指した三重項励起子除去剤の開発
  工学研究院　吉田　巧　安達千波矢
- 超音波を用いた新規エマルジョン法によるセラミック粒子合成　工学研究院　河野　真吾　林　克郎
- アモルファス金属のソノケミカル合成と触媒特性　工学研究院　平田　伸吾　林　克郎
- 高分子界面の機能発現解析　工学研究院　Sim, Jae Hyun　田中　敬二
- 高分子電解質膜の水吸着挙動　工学研究院　緒方　雄大　田中　敬二
- 導電性高分子の熱物性　工学研究院　上村　祥司　田中　敬二
- DNA の含水率制御と力学特性　工学研究院　盛満　裕真　田中　敬二
- 希土類錯体の分解温度評価　工学研究院　青木　美佳　田中　敬二
- 高分子のガラス転移温度評価　工学研究院　青木　美佳　田中　敬二
- 色素の耐熱性評価　工学研究院　青木　美佳　田中　敬二
- DNA 固体膜の力学特性　工学研究院　大田　敏之　田中　敬二
- 水界面凝集相の研究　工学研究院　張　翠　田中　敬二
- 非溶媒界面における高分子鎖局所コンフォメーションの熱力学的解析
  工学研究院　藤井　龍政　田中　敬二
- 水界面における生体不活性高分子の分子運動特性　工学研究院　平田　豊章　田中　敬二
- 固体発光材料の開発　工学研究院　小野　利和　久枝　良雄
- 長鎖アルキル基を有するルテニウム三核錯体の合成およびその自己集合
  工学研究院　中西　太郎　久枝　良雄
- コバルト錯体 -TiO_2 複合触媒の作製　工学研究院　藤田　勇祐　久枝　良雄

- 発光性包接結晶の合成と発光特性の評価　工学研究院　畠中　創　久枝　良雄
- 多孔性結晶のナノ空間を利用した強発光性室温リン光材料の創製
  工学研究院　福田　有貴　久枝　良雄
- 発光性包接結晶の合成と評価　工学研究院　福田　有貴　久枝　良雄
- ビタミン B_{12} を利用した新規トリフルオロメチル化反応の開発　工学研究院　脇谷　航介　久枝　良雄
- 両親媒性金属錯体の自己組織化による超分子ナノ界面の構築　工学研究院　Prasenjit Mahato　君塚　信夫
- プロトン伝導性配位高分子　工学研究院　山田　鉄兵　君塚　信夫
- キラル細孔を有するメソポーラスシリカの評価　工学研究院　脇山　太郎　君塚　信夫
- 機能性イオン性材料の研究　工学研究院　脇山　太郎　君塚　信夫
- 金属錯体の熱分析　工学研究院　安藤　達也　小江　誠司
- SDS と SWNT 表面間に存在する構造加水の挙動解明　工学研究院　續　明子　中嶋　直敏
- カーボンナノチューブ - 界面活性剤間に存在する構造化水の挙動解明
  工学研究院　續　明子　中嶋　直敏
- 懸濁液とナノコンポジットの状態と性能　工学研究院　馬場　大輔　梶原　稔尚
- TG による NPs の熱安定性測定　工学研究院　渡邉　猛　三浦　佳子
- カーボン系材料の熱量測定　工学研究院　Sivasankaran Harish　高田　保之
- UHMWPE 材料研究　工学研究院　張　磊　澤江　義則
- 界面熱抵抗に関する原子スケールでの実験的研究　工学研究院　津留　和成　高橋　厚史
- 焼入―分配処理を施したマルテンサイト系ステンレス鋼の研究　工学研究院　戸畑　潤也　高木　節雄
- 温間 HPT 加工による準安定オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒微細化
  工学研究院　原口　大佑　堀田　善治
- HPT 加工を施した Mg_2Ni の水素化挙動　工学研究院　本郷　俊史　堀田　善治
- ゾルゲル法による REE を均一に分散したガラス固体標準試料作成についての研究
  工学研究院　金光　隼哉　渡辺公一郎
- ビス - アミノオキソポリミジンの光化学的性質　先導物質化学研究所　五島　健太　新名主輝男
- 農産物の熱処理過程における細胞構造変化　農学研究院　今泉　鉄平　内野　敏剛
- $Au(OH)_3$、$Ni(OH)_2$、$NiCO_3$（市販品）の熱分解挙動に関する研究
  理学研究院　川本　大祐、安東　宏晃　横山　拓史
- 鉱物の熱変化　理学研究院　上原誠一郎　赤木　右
- クロミズム磁性体の熱測定　理学研究院　福井　博章　浅野　貴行

T．顕微レーザーラマン分光装置（伊都地区）

- SiO_2 埋込み薄膜の CO_2 レーザーアニールによる高品質 ZnO 薄膜の形成
  システム情報科学研究院　山崎　恒太　池上　浩
- アモルファスシリコンの結晶化　システム情報科学研究院　大久保智幸　池上　浩
- レーザーアブレーションを用いたダイヤモンドの生成
  システム情報科学研究院　谷山　大地　池上　浩
- Kr 下エキシマレーザーによる SiC 上でのグラフェン形成
  システム情報科学研究院　服部　正和　池上　浩
- レーザ照射による SiC(0001) 上でのグラフェンの形成

システム情報科学研究院　服部　正和　池上　浩

- Si と $LiNbO_3$ の接合における応力測定　システム情報科学研究院　河野　宏貴　浅野　種正
- 表面増強ラマン散乱の確認　システム情報科学研究院　荒木　聡　林　健司
- レーザーアブレーションによる ZnO ナノワイヤの作製
  システム情報科学研究院　東畠　三洋　岡田　龍雄
- UHMWPE の人工関節への応用についての研究
  バイオメカニクス研究センター　上原周一郎　村上　輝夫
- 廃棄体の化学的耐久性評価に関する研究　工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- 核燃料の融点評価装置の開発　工学研究院　原田　誠　出光　一哉
- セラミックス固化体の構造解析　工学研究院　川内　善晴　出光　一哉
- 導電性高分子の熱物性　工学研究院　上村　祥司　田中　敬二
- セラミック・セパレータを有する水溶液系 Na- 空気電池の界面電荷輸送の促進
  工学研究院　井田　大達　林　克郎
- 液相法によるメソポーラスチタニア - シリカのナノ構造制御　工学研究院　吉川　将平　林　克郎
- 液相法による窒化炭素の合成　工学研究院　竹中　匠　林　克郎
- ゾル - ゲルプロセスによる非晶質リン酸チタン固体電解質の作製と物性評価
  工学研究院　藤原しおり　林　克郎
- 無水ゾル - ゲルプロセスによる固体電解質の作製と物性評価　工学研究院　藤原しおり　林　克郎
- 可視光照射による有機半導体の光酸化重合製膜法の開発　工学研究院　古川　喜崇　山田　淳
- 金ナノ粒子の振動分光分析　工学研究院　石田　拓也　山田　淳
- 金ナノロッド　工学研究院　迫　敬往　山田　淳
- カーボンナノチューブの研究　工学研究院　新留　頌一郎　中嶋　直敏
- カーボンナノチューブ / ポリマー複合体の焼成による新規非白金系酸素還元反応触媒の設計
  工学研究院　森田　潤一　中嶋　直敏
- 熱プラズマを用いたナノ粒子合成　工学研究院　岡元　大輔　渡邉　隆行
- 水素ステーションの高圧水素用ホースとシールシステムに関する研究開発
  水素材料先端科学研究センター　榎本　一之
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察　工学研究院　大渕　貴之　八木　和行
- 巨大ひずみ加工を施した ZnO の構造解析　工学研究院　長岡　孝　堀田　善治
- ジルカロイ酸化膜のキャラクタリゼーション　総合理工学研究院　大塚　哲平
- 水中カウンターコリジョン法による水分散性炭素ナノ材料の調製
  農学研究院　河野　陽平　近藤　哲男
- ポリフェノール類の顕微ラマンによる可視化
  農学研究院　梅田　結花、國武　友里、田中　充　松井　利郎
- 6-chloro-2,4-dinitroaniline 多型の研究　理学研究院　大山　佳寿子　関谷　博

U．3D 測定レーザー顕微鏡（伊都地区）

- 電界を用いた凝集体からのカーボンナノチューブ伸長とナノ複合体材料作製への応用
  システム情報科学研究院　井上　祐樹　末廣　純也
- PVA ハイドロゲルの生体内機能評価　バイオメカニクス研究センター　鎗光　清道　村上　輝夫

- ガラス固化体溶解　工学研究院　菊永　大貴　稲垣八穂広
- ガラス固化体の溶解に関する研究　工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- 福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理処分システム構築に向けた基盤研究
  工学研究院　上代　拓人　稲垣八穂広
- ジルコニアの電気伝導度評価　工学研究院　有馬　立身　出光　一哉
- 高分子薄膜の形態観察　工学研究院　下村信一朗　田中　敬二
- ゲルの構造・物性に関する研究　工学研究院　春藤　淳臣　田中　敬二
- 海洋工事に伴う汚濁粒子体の濾過処理装置の開発に関する研究　工学研究院　坂田　祐己　篠田　岳思
- アルミニウム薄膜の異常診断法に関する研究　工学研究院　西地　喜章　井上　卓見
- 3D レーザー積層法による各種金属造形体の疲労評価　工学研究院　梶原　啓太　三浦　秀士
- 3D レーザー造形法による各種金属造形体の疲労評価　工学研究院　吉開　巨都　三浦　秀士
- レーザフォーミングによる航空機用部材の補修技術　工学研究院　山田　康介　三浦　秀士
- 医療用シリンジの表面観察　工学研究院　小野　世幹、田中　宏昌　杉村　丈一
- 超高速長時間連続撮影システムによる摩擦面のその場観察
  工学研究院足立　智也、北村　圭祐　八木　和行
- しゅう動界面のリアルタイム観察による損傷メカニズム解明に関する研究
  工学研究院　丹後　博之　八木　和行
- PVA ハイドロゲル摩耗痕の解析　工学研究院　楊　虹　澤江　義則
- 塗膜欠陥の近接度が腐植挙動に及ぼす影響　工学研究院　小林　淳二　貝沼　重信
- 鋼板表面の粗さ評価　工学研究院　渡辺　亮太　貝沼　重信
- ブラストした鋼板の表面粗さ　工学研究院　藤井　基史　貝沼　重信
- 高齢化社会におけるソフトメカニクスのためのスマートソフトマテリアルに関する研究
  産学連携センター　鳥原　英嗣　古川　勝彦
- 大気圧プラズマによる浮遊粒子物質の除去　総合理工学研究院　田中　啓介　中島　秀紀

大型装置を利用した研究成果

超伝導核磁気共鳴吸収装置

1. Y. S. Xie, P. Wei, X. Li, T. Hong, K. Zhang, H. Furuta, Macrocycle Contraction and Expansion of a Dihydro-Sapphyrin Isomer, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 19119-19122.
2. Y. Ikawa, S. Katsumata, R. Sakashita, H. Furuta, Spectrometric Detection of DNA by Bis-Zn2+ Complex of A Water-Soluble Doubly N-Confused Hexaphyrin, Chem. Lett., in press.
3. M. Ishida, K. Nakahara, R. Sakashita, T. Ishizuka, M. Watanabe, H. Uno, A. Osuka, H. Furuta, N-Confused Phlorin: A Stable Phlorin Isomer Containing a Confused Pyrrole Ring, J. Porphyrins Phthalocyanines, in press.
4. J. Yan, M. Takakusaki, Y. Yang, S. Mori, B. Zhang, Y. Feng, M. Ishida, H. Furuta, Doubly N-Confused Isophlorin: Synthesis, Structure and Copper Coordination, Chem. Commun. 2014, 50, 14593-14596.
5. P. Wei, K. Zhang, X. Li, D. Meng, H. Agren, Z. Ou, S. Ng, H. Furuta, Y. Xie, Neo-Fused Hexaphyrin: A Molecular Puzzle Box with N-Linked Pentaphyrin Inside, Angew. Chem. Int. Ed. in press.
6. M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo, Fabrication and Structural Analysis of Mesoporous Silica-Titania for Environmental Purification, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.182, pp.173-177, Dec.2013.
7. H. V. Motwani, H. Shimakoshi, B. T. Golding, M. Törnqvist, Y. Hisaeda, Alkylcobyrinate from Sucralose and Mechanistic Aspects of its Co-C bond Cleavages, Tetrahedron Lett., 55, No.16, 2667-2670 (2014).
8. A. Ikegami, M. Abe, Y. Hisaeda, A Heterometallic Protocol for Turn-on Fluorescence. Synthesis, Structure, and Luminescence Behavior of a Diruthenium(III)Magnesium(II) Complex Decorated with Four Pyrenecarboxylates, Chem. Lett., 43, No.4, 456-458 (2014).
9. Y. Qiao, K. Tahara, Q. Zhang, X.-M. Song, Y. Hisaeda, J. Kikuchi, Construction of Molecular Communication Interface Formed from Cerasome and Hydrophobic Vitamin B12 on Glassy Carbon Electrode, Chem. Lett., 43, No.5, 684-686 (2014).
10. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, B_{12}-TiO_2 Hybrid Catalyst for Light-Driven Hydrogen Production and Hydrogenation of C-C Multiple Bonds, ChemPlusChem, 79, No.9, 1250-1253 (2014). (Back Cover).
11. W. Zhang, H. Shimakoshi, N. Houfuku, X.-M. Song, Y. Hisaeda, A polymerized ionic liquid-supported B_{12} catalyst with a ruthenium trisbipyridine photosensitizer for photocatalytic dechlorination in ionic liquids, Dalton Trans., 43, No.37, 13972-13978 (2014).
12. T. Hayashi, Y. Morita, E. Mizohata, K. Oohora, J. Ohbayashi, T. Inoue, Y. Hisaeda, Co(II)/Co(I) reduction-induced axial histidine-flipping in myoglobin reconstituted with a cobalt tetradehydrocorrin as a methionine synthase model, Chem. Commun., 50, No.83, 12560-12563 (2014).
13. T. Okawara, M. Abe, Y. Hisaeda, Synthesis of a series of multiply meso-acetoxylated porphycenes, Tetrahedron Lett., 55, No.45, 6193-6197 (2014).
14. K. Masutani, M-a. Morikawa, N. Kimizuka, A Liquid Azobenzene as Solvent-Free Solar Thermal Fuel, Chem. Commun., First published online 30 Oct 2014.
15. P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, A bis-cyclometalated iridium complex as a benchmark sensitizer for efficient visible-to-UV photon upconversion, Chem. Commun., 50, 86, 13111-13113(2014).
16. R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. Gimzewski, M. Kunitake, Thermodynamic Self-Assembly of Two-Dimensional π-Conjugated Metal-Porphyrin Covalent Organic Frameworks by "On-Site" Equilibrium Polymerization, J. Nanosci. Nanotech., 14, 3, 2211-2216(2014).
17. T. Noguchi, N. Kimizuka, Spectroscopic readout of polyoxometalates' molecular information via self-assembly, Chem. Commun., 50, 5, 599-601(2014).
18. T. Yamada, Y. Minami, N. Kimizuka, Coordination Lamellar Nanofibers Consisting of N-(2-Hydroxy-n-dodecyl)-Substituted Amino Acid and Divalent Copper Cation, Chem. Lett., 43, 7, pp.1031-1033(2014).
19. R. Tanoue, R.Higuchi, K.Ikebe, S.Uemura, N.Kimizuka, A-Z.Stieg, J-K.Gimzewski and M.Kunitake, Positional selectivity of reversible azomethine condensation reactions at solid/liquid interfaces leading to supramolecule formation, Journal of Electroanalytical Chemistry, 716, pp. 145-149(2014).
20. T. S. Kang, K. Ishiba, M-a. Morikawa, and N. Kimizuka, Self-Assembly of Azobenzene Bilayer Membranes in Binary Ionic Liquid-Water Nanostructured Media, Langmuir, 30 (9), pp 2376-2384(2014).
21. P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, Photon Upconverting Liquids: Matrix-Free Molecular Upcon-version Systems

Functioning in Air, J. Am. Chem. Soc., 135(2013)(Accepted on 4 December 2013).
22. Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel extractants with amino acid structure for efficient separation of nickel and cobalt from manganese ions, Ind. Eng. Chem. Res., 53, 112-118 (2014).
23. Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amid acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties, RSC Adv., 4, 50726-50730 (2014).
24. K. Moriyama, R. Wakabayashi, M. Goto, N. Kamiya, Characterization of enzymatically gellable, phenolated linear poly(ethylene glycol) with different molecular weights for encapsulating living cells, Biochem. Eng. J., 93, 25-30 (2015).
25. F. Toshimitsu, N. Nakashima, Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes Sorting with a Removable Solubilizer Based on Dynamic Supramolecular Coordination Chemistry, Nature Communications, 5, Article number: 5041.
26. S. Miura, Y, Umemura, Y, Shiratori, T, Kitaoka, In situ synthesis of Ni/MgO catalysts on inorganic paper-like matrix for methane steam reforming, Chemical Engineering Journal, 229, 515-521 (2013).
27. X. Liu, A. Hamasaki, Y. Yamane, S. Aikawa, T. Ishida, M. Haruta, M. Tokunaga, Gold Nanoparticles Assisted Formation of Cobalt Species for Intermolecular Hydroaminomethylation and Intramolecular Cyclocarbonylation of Olefins, Catal. Sci. Tech., 2013, 3, 3000 -3006.
28. A. Hamasaki, Y. Yasutake, T. Norio, T. Ishida, T. Akita, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Honma, M. Tokunaga, Cooperative Catalysis of Palladium Nanoparticles and Cobalt Oxide Support for Formylation of Aryl Iodides under Syngas Atmosphere, Appl. Catal. A Gen., 2014, 469, 146-152.
29. T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C-H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans, Appl. Catal. B Envir., 2014, 150-151, 523-531.
30. T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation,Tetrahedron., 2014, 70, 6150-6155.
31. R. Tomita, K. Mantani, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Tokunaga, Homogeneous Pd-catalyzed Transformation of Terminal Alkenes to Primary Allylic Alcohols and Derivatives, Chem. Eur. J., 2014, 20, 9914-9917.
32. T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes, Chem. Lett., 2014, 43, 1368-1370.
33. T. Takahashi, K. Shizu, T. Yasuda, K. Togashi, C. Adachi, Donor-acceptor-structured 1,4-diazatriphenylene derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence: design and synthesis, photophysical properties and OLED characteristics, Sci. Technol. Adv. Mater., 15, 3, 034202, 2014.
34. H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence Derived from a Phenothiazine-Triphenyltriazine Derivative, J. Phys. Chem. C, 118 , 29, 15985 - 15994, 2014.
35. A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr., K. Yoshihiro, M. Annaka, K. Tanaka, Nonsolvents-induced Swelling of Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles, Phys. Chem. Chem. Phys., 15(39), 2013, 16574-16578.
36. Y. Oda, A. Horinouchi, D. Kawaguchi, H. Matsuno, S. Kanaoka, S. Aoshima, K. Tanaka, Effect of Side-Chain Carbonyl Groups on the Interface of Vinyl Polymers with Water, Langmuir 30(5), 2014, 1215-1219.
37. A. Horinouchi, N. L. Yamada, K. Tanaka, Aggregation States of Polystyrene at Nonsolvent Interfaces, Langmuir 30(22), 2014, 6565-6570.
38. T. Hirai, S. Osumi, H. Ogawa, T. Hayakawa, A. Takahara, K. Tanaka, Precise Synthesis and Surface Wettability of a Polymer with Liquid Crystalline Side Chains, Macromolecules 47(15), 2014, 4901-4907.
39. A. Shundo, Y. Hoshino, T. Higuchi, Y. Matsumoto, D. P. Penaloza Jr., K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Facile Microcapsule Fabrication by Spray Deposition of a Supramolecular Hydrogel, RSC Adv. 4(68), 2014, 36097-36100.
40. D. Kawaguchi, Y. Tateishi, K. Tanaka, Time-resolved Fluorescence Analysis for Dye-labeled Polystyrene in Thin Films, J. Non-Cryst. Solids, 2015, 284-287.
41. C. Zhang, Y. Oda, D. Kawaguchi, S. Kanaoka, S. Aoshima, K. Tanaka, Dynamic-driven Surface Segregation of a Hydrophilic Component in Diblock Copolymer Films, Chem. Lett., in press.

X線回折計

1. M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo, Fabrication and Structural Analysis of Mesoporous Silica-Titania for Environmental Purification, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.182, pp.173-177, Dec.2013.
2. H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2-SiO_2 core-shell composites for dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta, Volume 130, pp.329-334, Jun.2014.
3. H. Tong, D. Chu, K. Zuo, Y. P. Zeng, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Effect of Ni doping on the structure and properties of In_2O_3 nanocrystals prepared under magnetic field, Ceramics International, Volume 40, Issue 7, Part A, pp.9121-9125, Aug.2014.
4. A. Ikegami, M. Abe, Y. Hisaeda, A Heterometallic Protocol for Turn-on Fluorescence. Synthesis, Structure, and Luminescence Behavior of a Diruthenium(III)Magnesium(II) Complex Decorated with Four Pyrenecarboxylates, Chem. Lett., 43, No.4, 456-458 (2014).
5. T. Okawara, M. Abe, Y. Hisaeda, Synthesis of a series of multiply meso-acetoxylated porphycenes, Tetrahedron Lett., 55, No.45, 6193-6197 (2014).
6. J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au(III), Carbohydrate Polymers, 111, 768-774 (2014).
7. C.-R. Kim, T. Fujigaya, N. Nakashima, Chem. Lett., "One-pot Synthesis of Au-Pt Core-shell Nanoparticles on Polybenzimidazole-decorated Carbon Nanotubes", Chem. Lett., 43, 11, 1737-1739.
8. 荒牧 正 , 内田 聡 , 安田 恭野 , 及川 誠 , 古君 修 , ナノインデンテーション硬さで評価した二相ステンレス鋼の引張変形とボイド発生挙動 , 鉄と鋼 , Vol.100, No.10, pp.1261-1266 頁 (2014).
9. 高宮俊人 , 古君 修 , 3%Si 鋼中の MnS，MnSe および AlN との複合析出と粒成長抑制効果 , 鉄と鋼 , Vol.100, No.11, pp.1413-1420 (2014).
10. M. Kasai, S. Nishimura, A. Gunji, H. Konishi, X. Feng, S. Furutsuki, S. Takahashi, Electrochemical study on xLi2MnO3-(1-x)LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2(x=0.5)layered complex cathode showing voltage hysteresis, Electrochimica Acta 146, 2014, 79-88.
11. H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols, J. Catal., 2013, 307, 254-264.
12. T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi, A Six-carbazole-decorated Cyclophosphazene as a Host with High Triplet Energy to Realize Efficient Delayed-fluorescence OLEDs, Advanced Optical Materials, 2, 110 - 114, 2014.
13. J. Y. Kim, T. Yasuda, Y. S. Yang, N. Matsumto, C. Adachi, Polymorphism in 9,9-diarylfluorene-based organic semiconductors: influence on optoelectronic functions, Chem. Commun., 50, 1523 - 1526, 2014.
14. H. Mieno, T. Yasuda, Y. S. Yang, C. Adachi, Self-assembly, Physicochemical, and Field-effect Transistor Properties of Solution-crystallized Organic Semiconductors Based on pi-Extended Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophenes, Chem. Lett., 43, 293 - 295, 2014.
15. T. Komori, H. Nakanotani, T. Yasuda, C. Adachi, Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers, J. Mater. Chem. C,, 2, 25, 4918 - 4921, 2014.
16. H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence Derived from a Phenothiazine-Triphenyltriazine Derivative, J. Phys. Chem. C, 118 , 29, 15985 - 15994, 2014.
17. 片村祥吾，小山智幸，松藤泰典，原田志津男，米澤敏男，田中恭一 片村祥吾 , 弱酸性の硫酸環境下におけるコンクリートの劣化性状－ 20 年間の曝露試験と機器分析による考察－ , 日本建築学会九州支部研究報告 , 第 53 号 , pp.101-104, 2014.3.
18. 伊藤是清，小山智幸，原田志津男 , 混和材を大量混合した硬化体の耐硫酸および耐硫酸塩性に関する研究 , 日本建築学会九州支部 , シンポジウム「産業廃棄物等の混和材を有効活用した無機系建築材料の開発・普及」梗概集 , pp.31-39, 2014.9.
19. 伊藤是清，小山智幸，原田志津男 , 高炉スラグ高含有セメントを用いたモルタルの耐硫酸および耐硫酸塩性に関する研究 , 日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿）(CDROM), pp.279-280, 2014.9.

電子顕微鏡

1. H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2-SiO_2 core-shell composites for dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta, Volume 130, pp.329-334, Jun.2014.
2. N. Imazu, T. Fujigaya, N. Nakashima, "Fabrication of flexible transparent conductive films from long double-walled carbon nanotubes" Sci. Technol. Adv. Mater., 15, 025005 (2014).
3. Y. Iwai, S. Ikemoto, K. Haramaki, R. Hattari, S. Yonezawa, Influence of ligands of palladium complexes on palladium/Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells by supercritical CO_2 impregnation method, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 94, pp. 48-58, 2014.
4. X. Liu, A. Hamasaki, Y. Yamane, S. Aikawa, T. Ishida, M. Haruta, M. Tokunaga, Gold Nanoparticles Assisted Formation of Cobalt Species for Intermolecular Hydroaminomethylation and Intramolecular Cyclocarbonylation of Olefins, Catal. Sci. Tech., 2013, 3, 3000 -3006.
5. H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols, J. Catal., 2013, 307, 254-264.
6. A. Hamasaki, Y. Yasutake, T. Norio, T. Ishida, T. Akita, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Honma, M. Tokunaga, Cooperative Catalysis of Palladium Nanoparticles and Cobalt Oxide Support for Formylation of Aryl Iodides under Syngas Atmosphere, Appl. Catal. A Gen., 2014, 469, 146-152.
7. T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C-H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans, Appl. Catal. B Envir., 2014, 150-151, 523-531.
8. T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation,Tetrahedron., 2014, 70, 6150-6155.
9. T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes, Chem. Lett., 2014, 43, 1368-1370.
10. Y. Iwashita and Y. Kimura, Orientational order of one-patch colloidal particles in two dimensions, Soft Matter, C4SM00932K (2014).
11. B. Chen, M. Mokume, C. Liu, K. Hayashi, Structure and localized surface plasmon tuning of sputtered Au nano-islands through thermal annealing, Vacuum, Vol. 110, December 2014, pp 94-101.
12. 片村祥吾，小山智幸，松藤泰典，原田志津男，米澤敏男，田中恭一 片村祥吾 , 弱酸性の硫酸環境下におけるコンクリートの劣化性状－ 20 年間の曝露試験と機器分析による考察－ , 日本建築学会九州支部研究報告 , 第 53 号 , pp.101-104, 2014.3.
13. 平山茉莉子，小山智幸，湯浅昇，山田義智，伊藤是清，一色実，高村正彦，長縄肇志 , 火山性ガスに曝されるコンクリート構造物の塩ビサイディングによる保護効果に関する長期曝露実験 , その５ 曝露３年目の結果 , 日本建築学会九州支部研究報告 , 第 53 号 , pp.105-108, 2014.3.
14. 伊藤是清，小山智幸，原田志津男 , 混和材を大量混合した硬化体の耐硫酸および耐硫酸塩性に関する研究 , 日本建築学会九州支部 , シンポジウム「産業廃棄物等の混和材を有効活用した無機系建築材料の開発・普及」梗概集 , pp.31-39, 2014.9.
15. 伊藤是清，小山智幸，原田志津男 , 高炉スラグ高含有セメントを用いたモルタルの耐硫酸および耐硫酸塩性に関する研究 , 日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿）(CDROM), pp.279-280, 2014.9.
16. 平山茉莉子，小山智幸，一色実，湯浅昇，山田義智，長縄肇志，伊藤是清，高村正彦 , 火山性ガスに曝されるコンクリート構造物の塩ビサイディングによる保護効果に関する長期曝露実験 , その 5 曝露 3 年目の結果 , 日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿）(CDROM), pp.931-932, 2014.9.
17. T. Kida, A. Nishiyama, Z. Hua, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimanoe, "WO_3 Nanolamella Gas Sensor: Porosity Control Using SnO_2Nanoparticles for Enhanced NO_2 Sensing", Langmuir, Vol.30, pp.2571-2579.
18. K. Teii, Plasma Deposition of Diamond at Low Pressures: A Review, IEEE Transactions on Plasma Science Vol. 42, pp. 3862-3869 (2014).
19. J. H.C. Yang, S. Kawakami, K. Teii, S. Matsumoto, Enhanced Wettability of Cubic Boron Nitride Films by Plasma Treatment, Materials Science Forum Vol. 783-786, pp. 2051-2055 (2014).

エネルギー分散型X線分析装置

1. A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, M. Udagawa, H. Wada, Inelastic X-ray Scattering of Valence Fluctuating YbPd, JPS Conf. Proc. Vol. 3 (2014) p.011037-1-5.
2. T. Kubo, Y. Kizaki, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, and H. Wada, Structural phase transition and superconductivity in $LaPt_2Si_2$: ^{139}La- and ^{195}Pt-NMR studies, JPS Conf. Proc. Vol. 3 (2014) p.017031-1-6.
3. T. Mito, K. Nishitani, T. Koyama, H. Muta, T. Maruyama, G. Pristas, K. Ueda, T. Kohara, A. Mitsuda, M. Sugishima, H. Wada, NMR studies of ordered structures and valence states in the successive valence-transition system EuPtP, Phys. Rev. B Vol. 90 (2014) p.195106-1-6
4. E. Pratiwi, Y. Shinogi, Improving Soil Properties and Reducing Methane Emission of Flooded Paddy Soil using Rice Husk Biochar Application, Chemosphere.

フーリエ変換赤外分光光度計

1. N. Rahman, N. Sato, M. Sugiyama, Y. Hidaka, H. Okabe, K. Hara, The effect of hot DMSO treatment on the γ-ray-induced grafting of acrylamide onto PET films, Polymer Journal, advance online publication 19 March 2014.
2. N. Rahman, N. Sato, M. Sugiyama, Y. Hidaka, H. Okabe, K. Hara, Selective Hg(II) adsorption from aqueous solutions of Hg(II) and Pb(II) by hydrolyzed acrylamide-grafted PET films, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol.49, Issue 7, pp.798-806, 2014.
3. S. Toko, K. Koga, Y. Hashimoto, G. Uchida, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, M. Shiratani, Effects of cluster incorporation into hydrogenated amorphous silicon films in initial deposition phase on film stability, Appl. Phys. Express, submitted.
4. Y. Hashimoto, S. Toko, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga and M. Shiratani, Effects of filter gap of cluster-eliminating filter on cluster eliminating efficiency, J. Phys. : Conf. Series, 518, 1, 012007, 2014 年 6 月 .
5. M. Shiratani, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga, H. Seo, N. Itagaki, T. Ishihara, SiC Nanoparticle Composite Anode for Li-Ion Batteries, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1678, 2014 年 4 月 .
6. G. Uchida, Y. Kanemitsu, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Combinatorial Plasma CVD of Si Nanoparticle Composite Films for Band Gap Control, Jpn. Phys. Soc. Conf. Proc., 1, 015080, 2014 年 3 月 .
7. Y. Hashimoto, S. Toko, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Substrate temperature dependence of hydrogen content of a-Si:H film deposited with a cluster-eliminating filter, Proc. 8th Int. Conf. Reactive Plasmas, 6P-AM-S08-P37, 2014 年 2 月 .
8. S. Toko, Y. Hashimoto, Y. Kanemitu, Y. Torigoe, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Fine response of deposition rate of Si films deposited by multi-hollow discharge plasma CVD with amplitude modulation, Proc. 8th Int. Conf. Reactive Plasmas, 5P-AM-S05-P17, 2014 年 2 月 .
9. G. Uchida, K. Kamataki, D. Ichida, Y. Morita, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, T. Ishihara, M. Shiratani, Fabrication of SiC nanoparticles as high capacity electrodes for Li-ion batteries, Proc. 8th Int. Conf. Reactive Plasmas, 4C-PM-O1, 2014 年 2 月 .
10. Y. Kim, K. Hatozaki, Y. Hashimoto, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, H. Seo, K. Koga, and M. Shiratani, Correlation between Volume Fraction of Silicon Clusters in Amorphous Silicon Films and Optical Emission Properties of Si and SiH, Jpn. J. Appl. Phys. , 52, 11NA07, 2013 年 11 月 .
11. J. Zhan, H. Matsuno, H. Masunaga, H. Ogawa, K. Tanaka, Green Solid Films with Tunable Mechanical Properties Made from Deoxyribonucleic Acid, NPG Asia Mater. 6, 2014, e92.
12. K. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, S. Fujita, K. Saruhashi, No. Miyachi, K. Miyaji, Keiji Tanaka, Modulation of Physical Properties of Supramolecular Hydrogels Based on a Hydrophobic Core, Phys. Chem. Chem. Phys., in press.
13. H. Matsuno, T. Ohta, A. Shundo, Y. Fukunaga, K. Tanaka, Simple Surface Treatment of Cell-culture Scaffolds by Ultrafine Bubble Water, Langmuir, in press.
14. E. Pratiwi, Y. Shinogi, Improving Soil Properties and Reducing Methane Emission of Flooded Paddy Soil using Rice Husk Biochar Application, Chemosphere.

ESCA

1. H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols, J. Catal., 2013, 307, 254-264.
2. C. Zhang, Y. Oda, D. Kawaguchi, S. Kanaoka, S. Aoshima, K. Tanaka, Dynamic-driven Surface Segregation of a Hydrophilic Component in Diblock Copolymer Films, Chem. Lett., in press.
3. H. Matsuno, T. Ohta, A. Shundo, Y. Fukunaga, K. Tanaka, Simple Surface Treatment of Cell-culture Scaffolds by Ultrafine Bubble Water, Langmuir, in press
4. S. A. Anggraini, M. Breedon, H. Ikeda, N. Miura, Insight into the Aging on Enhancement of Hydrogen-Sensing Characteristics of a Zirconia-Based sansor Utilizing a Za-Ta-O-Based Sensing Electrode, ACS Applied Materials & Interfaces,5(22), 12099-12106 (2013).
5. H. Einaga, N. Urahama, A. Tou, Y. Teraoka, "CO oxidation over TiO_2-supported Pt-Fe Catalysts Prepared by Coimpregnation Methods", ***Catalysis Letters,*** 144, pp.1653-1660 (2014).
6. D. Wang, Y. Nagatomi, S. Kojima, K. Yamamoto, and H. Nakashima, Low-temperature fabrication of Y_2O_3/Ge gate stacks with ultrathin GeO_x interlayer and low interface states density characterized by a reliable deep-level transient spectroscopy method, Thin Solid Films, Vol. 557, pp. 288-291.
7. Y. Nagatomi, Y. Nagaoka, K. Yamamoto, D. Wang, and H. Nakashima, Effect of Kr/O_2 ECR Plasma Oxidation on Electrical Properties of Al_2O_3/Ge Gate Stacked Fabricated by ALD Extended Abstracts of the 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2014), pp. 10-11.

顕微レーザーラマン分光装置

1. R. Kabe, X. Feng, C. Adachi, K. Müllen, Exfoliation of Graphite into Graphene in Polar Solvents Mediated by Amphiphilic Hexa-peri-hexabenzocoronene, Chem-Asian J. , 9, 11, 3125 - 3129, 2014

磁化率測定装置 (MPMS)

1. A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, M. Udagawa, H. Wada, Inelastic X-ray Scattering of Valence Fluctuating YbPd, JPS Conf. Proc. Vol. 3 (2014) p.011037-1-5.
2. T. Kubo, Y. Kizaki, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, and H. Wada, Structural phase transition and superconductivity in $LaPt_2Si_2$: ^{139}La- and ^{195}Pt-NMR studies, JPS Conf. Proc. Vol. 3 (2014) p.017031-1-6.
3. T. Mito, K. Nishitani, T. Koyama, H. Muta, T. Maruyama, G. Pristas, K. Ueda, T. Kohara, A. Mitsuda, M. Sugishima, H. Wada, NMR studies of ordered structures and valence states in the successive valence-transition system EuPtP, Phys. Rev. B Vol. 90 (2014) p.195106-1-6.

透過型電子顕微鏡 (TEM)

1. M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo, Fabrication and Structural Analysis of Mesoporous Silica-Titania for Environmental Purification, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.182, pp.173-177, Dec.2013.
2. H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2-SiO_2 core-shell composites for dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta, Volume 130, pp.329-334, Jun.2014.
3. H. Tong, D. Chu, K. Zuo, Y. P. Zeng, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Effect of Ni doping on the structure and properties of In_2O_3 nanocrystals prepared under magnetic field, Ceramics International, Volume 40, Issue 7, Part A, pp.9121-9125, Aug.2014.

広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)

1. X. Liu, A. Hamasaki, Y. Yamane, S. Aikawa, T. Ishida, M. Haruta, M. Tokunaga, Gold Nanoparticles Assisted Formation of Cobalt Species for Intermolecular Hydroaminomethylation and Intramolecular Cyclocarbonylation of Olefins, Catal. Sci. Tech., 2013, 3, 3000 -3006.

2. H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols, J. Catal., 2013, 307, 254-264.
3. A. Hamasaki, Y. Yasutake, T. Norio, T. Ishida, T. Akita, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Honma, M. Tokunaga, Cooperative Catalysis of Palladium Nanoparticles and Cobalt Oxide Support for Formylation of Aryl Iodides under Syngas Atmosphere, Appl. Catal. A Gen., 2014, 469, 146-152.
4. T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C-H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans, Appl. Catal. B Envir., 2014, 150-151, 523-531.
5. T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation,Tetrahedron., 2014, 70, 6150-6155.
6. T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes, Chem. Lett., 2014, 43, 1368-1370.

その他

1. S. Suehiro, K. Horita, K. Kumamoto, M. Yuasa, T. Tanaka, K. Fujita, K. Shimanoe, T. Kida, "Solution-Processed Cu_2ZnSnS_4 Nanocrystal Solar Cells: Efficient Stripping of Surface Insulating Layers Using Alkylating Agents", Journal of Physical Chemistry C, Vol. 118, pp.804-810 (2013. 12).
2. K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, "Nanoparticle Cluster Gas Sensor: Controlled Clustering of SnO_2 Nanoparticles for Highly Sensitive Toluene Detection", ACS Applied Materials&Interfaces, Vol.6, pp.5319-5326.

関　係　委　員

九州大学中央分析センター委員会委員（平成２６年４月～平成２８年３月）

委員長	センター長	教授	島ノ江　憲　剛
委員	伊都分室長	〃	古　田　弘　幸
工学研究院長		〃	山　田　　淳
	総合理工学研究院長	〃	中　島　英　治
	理学研究院	〃	渡　部　行　男
	〃	〃	徳　永　　信
	工学研究院	〃	今　任　稔　彦
	〃	〃	岸　田　昌　浩
	農学研究院	〃	下　田　満　哉
	比較社会文化研究院	〃	＊狩　野　彰　宏
	医学研究院	〃	康　　東　天
	歯学研究院	〃	清　島　　保
	薬学研究院	〃	王子田　彰　夫
	芸術工学研究院	〃	浦　濱　喜　一
	システム情報科学研究院	〃	興　　雄　司
	総合理工学研究院	〃	大　瀧　倫　卓
	応用力学研究所	〃	新　川　和　夫
	先導物質化学研究所	〃	横　山　士　吉
	工学部等事務部長		藤　野　充　幸
	筑紫地区事務部長		大　島　秀　樹

（＊平成 25 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日）

九州大学中央分析センター運営委員会委員（平成２６年４月～平成２８年３月）

委員長	センター長	教授	島ノ江　憲　剛
委員	伊都分室長	〃	古　田　弘　幸
	工学研究院	〃	今　任　稔　彦
	理学研究院	〃	徳　永　　信
	歯学研究院	准教授	都　留　寛　治
	薬学研究院	〃	濱　瀬　健　司
	総合理工学研究院	〃	高　曽　　徹
	システム情報科学研究院	〃	吉　田　　敬
	農学研究院	教授	松　井　利　郎
	先導物質化学研究所	教授	横　山　士　吉
	中央分析センター	准教授	坂　下　寛　文

九州大学中央分析センター伊都分室委員会委員（平成２６．２７年度）

委員長	分室長	教授	古田弘幸
工学研究院委員	（環境都市）	教授	島岡隆行
	（機械工学）	准教授	森英男
	（化学工学）	准教授	竹中壮
	（応用化学機能）	准教授	中野幸二
	（応用化学分子）	准教授	森健
	（地球資源システム工学）	教授	笹木圭子
	（材料工学）	准教授	佐藤幸生
	（航空宇宙工学）	教授	高橋厚史
	（海洋システム工学）	准教授	後藤浩二
	（エネルギー量子工学）	准教授	稲垣八穂広
システム情報科学研究院委員		准教授	吉田敬
人間環境学研究院委員		准教授	小山智幸
理学研究院委員	地球惑星科学部門	准教授	石橋純一郎
	生物科学部門	准教授	古賀誠人
農学研究院委員	生命機能科学部門	教授	松井利郎
	生命機能科学部門	准教授	中山二郎
中央分析センター運営委員会工学研究院委員		教授	今任稔彦

九州大学中央分析センターの職員

センター長	教授	島ノ江憲剛（兼任）
伊都分室長	〃	古田弘幸（兼任）
	准教授	坂下寛文（筑紫地区）
	助教	三浦好典（筑紫地区）
	〃	渡辺美登里（伊都地区）
	教務員	岩永知奈（伊都地区）

中央分析センター業務記録

（自平成 25 年 12 月 1 日～至平成 26 年 11 月 30 日）

(1) 中央分析センター運営委員会

平成26年３月７日（金）
平成26年４月７日（月）（書面回議）
平成26年６月10日（火）
平成26年６月19日（木）（書面回議）
平成26年10月８日（水）
平成26年10月10日（金）（書面回議）

(2) 中央分析センター委員会

平成26年３月12日（水）（書面回議）
平成26年４月11日（金）（書面回議）
平成26年６月16日（月）（書面回議）
平成26年６月25日（水）（書面回議）
平成26年10月16日（木）（書面回議）

(3) センター報告及びセンターニュースの発行

中央分析センター報告第30号と、中央分析センターニュースVol.32、No.1～4を発行しました。

(4) 平成26年度国立大学法人機器・分析センター協議会

この会議が平成26年10月31日(金)、栃木県総合文化センター（〒320-8530 栃木県宇都宮市本町1-8）にて開催されました。

(5) 第17回九州･山口地区機器・分析センター会議

この会議が平成26年11月28日（金）山口大学にて開催されました。

(6) 平成26年度分析基礎セミナー、講習会、ワークショップの開催

行　事　名	開催日	場　所
Ｘ線光電子分光装置講習会①	H25.12.３	九州大学中央分析センター 102号室
Ｘ線光電子分光装置講習会②	H26.２.７	九州大学中央分析センター 102号室
Ｘ線光電子分光装置講習会③	H26.５.21	九州大学中央分析センター 102号室
Ｘ線光電子分光装置講習会④	H26.８.22	九州大学中央分析センター 102号室
第79回分析基礎セミナー 「実践機器分析【1】走査電子顕微鏡」	H26.４.16	九州大学伊都キャンパス工学部 大講義室
第80回分析基礎セミナー 「実践機器分析【2】Ｘ線分析」	H26.５.14	九州大学伊都キャンパス西講義棟

第81回分析基礎セミナー 「実践機器分析【3】分光分析」	H26.５.28	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第82回分析基礎セミナー 「実践機器分析【4】無機元素分析」	H26.６.11	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第83回分析基礎セミナー 「実践機器分析【5】物性測定の基礎」	H26.６.25	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第84回分析基礎セミナー 「実践機器分析【6】表面分析」	H26.７.９	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第85回分析基礎セミナー 「実践機器分析【7】単結晶Ｘ線解析」	H26.９.11	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第86回分析基礎セミナー 「実践機器分析【8】プローブ顕微鏡」	H26.10.30	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第87回分析基礎セミナー 「実践機器分析【9】表面形状観察」	H26.11.27	九州大学伊都キャンパス西講義棟
第18回分析センターワークショップ 「マイクロスコープ最前線」	H26.１.16	伊都キャンパスウエスト3号館
第19回分析センターワークショップ 「フーリエ変換赤外分光光度計」	H26.５.29	伊都キャンパスウエスト3号館
第20回分析センターワークショップ 「エネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置」	H26.６.12	伊都キャンパスウエスト3号館
第21回分析センターワークショップ 「超解像レーザー顕微鏡」	H26.10.６ ～10.10	伊都キャンパスウエスト3号館

九州大学中央分析センター報告

第32号

平成27年1月30日発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）
〒816-8580　福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL　092−583−7870（内線93−7362）
FAX　092−593−8421

九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）
〒812-8581　福岡市西区元岡744番地
TEL　092−802−2857
FAX　092−802−2858

ホームページアドレス
http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp

印刷所　福岡市中央区港2丁目11番8号
アイメディア株式会社