

## 目 次

はしがき	1
「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」 プロジェクト研究代表者 萩原 時男	
研究組織等	3
研究成果の概要	
・ <i>N</i> -( <i>p</i> -置換フェニル)マレイミドのアニオン重合生長種の検討	45
・ 機能性を持つナノ薄膜の創成と特性評価	48
・ In situ 観察・AE 計測法を用いた多種 DLC 薄膜におけるマイクロ・ナノスケールの トライボロジー現象の可視化と評価	54
・ ヘムタンパク質吸着カーボンフェルトの O <sub>2</sub> 電解還元触媒活性および その阻害効果を利用する呼吸毒の電気化学バイオセンシング	60
・ 味覚器以外の細胞に発現する苦味受容体	62
・ ウシガエル味応答に対する浸透圧の修飾効果	64
・ 磁性ナノ微粒子の育毛および皮膚疾患治療への応用	66
・ 安定なバイオセンサ構築のための好熱菌由来酸化還元酵素遺伝子の <sup>大腸菌</sup> 内での 大量発現に関する研究	68
論文別刷り	省略

はしがき

研究代表者 萩原 時男

今春3月を持って、「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」として、平成23年度より5年間埼玉工業大学を中心として行われた「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」（略称：ナノプロ）のプロジェクトが終了した。本プロジェクトは、循環社会への貢献、特に生産－消費－廃棄－リサイクルというプロセスと経済社会を統合することによって、環境への破壊的影響を最小化するアーキテクチャー（デザイン）を確立することを目指すものとして計画実施された。この目的のため、循環型社会システムの構築に向けた、先端材料、バイオ・表面技術と計測システム工学分野の融合による、新材料、バイオセンシングと表面技術の開発、およびナノスケール下の高感度・新機能に関する応用技術のイノベーションの創出を行ってきた。研究は大きく「ナノスケール複合型新素材と機能性表面改質技術の開発」と「ナノ材料のバイオ機能化とバイオセンシングへの応用」の二つのチームでおこなわれてきた。二つのチームはそれぞれの専門領域にての先進的研究を遂行して来ると共に、互いに有機的な連携をすることにより、多くの成果を生み出してきた。それらは、内外の学術誌や学会に発表されると共に、各年度の成果報告書に記されている。また、本プロジェクトは<<若手研究フォーラム>>を開催することにより若手研究者の育成にも力を注いだ。このように、本プロジェクトは概ね所期の目標を達成できたものと考えている。

本報告書は平成23年度より平成27年度の5年間における本プロジェクトの成果をまとめ報告するものである。プロジェクトの終了後、比較的短時間であったにもかかわらず、このような形で取りまとめることができたことは本プロジェクトにかかわる教員、研究者および事務当局の努力の賜物であり、感謝する次第である。最後に、本プロジェクトで得られた成果がさらに枝葉を伸ばして発展し、社会に貢献することを期待する。

研究組織等

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

**平成23年度～平成27年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」  
研究成果報告書概要**

- 1 学校法人名 智香寺学園      2 大学名 埼玉工業大学
- 3 研究組織名 埼玉工業大学先端科学研究所
- 4 プロジェクト所在地 埼玉県深谷市普濟寺 1690 番地
- 5 研究プロジェクト名 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出
- 6 研究観点 研究拠点を形成する研究

## 7 研究代表者

研究代表者名	所属部局名	職名
萩原 時男	大学院工学研究科応用化学専攻	教授

- 8 プロジェクト参加研究者数
- 9
- 名

- 9 該当審査区分
- 理工・情報
- 生物・医歯
- 人文・社会

## 10 研究プロジェクトに参加する主な研究者

研究者名	所属・職名	プロジェクトでの研究課題	プロジェクトでの役割
萩原 時男	埼玉工業大学 工学部・教授	ナノスケール複合型新素材と 機能性表面改質技術の開発	プロジェクトリーダー、 チームリーダー
巨 東英	埼玉工業大学 工学部・教授	ナノスケール複合型新素材と 機能性表面改質技術の開発	
長谷 亜蘭	埼玉工業大学 工学部・講師	ナノスケール複合型新素材と 機能性表面改質技術の開発	
長谷部 靖	埼玉工業大学 工学部・教授	ナノ材料のバイオ機能化とバイ オセンシングへの応用	チームリーダー
熊澤 隆	埼玉工業大学 工学部・教授	ナノ材料のバイオ機能化とバイ オセンシングへの応用	
石川 正英	埼玉工業大学 工学部・教授	ナノ材料のバイオ機能化とバイ オセンシングへの応用	
下条 雅幸	芝浦工業大学 教授	ナノスケール複合型新素材と 機能性表面改質技術の開発	
丹羽 修	産業総合研究所 研究員	ナノスケール複合型新素材と 機能性表面改質技術の開発	
安齋 順一	東北大学 教授	ナノ材料のバイオ機能化とバイ オセンシングへの応用	
(共同研究機 関等)			

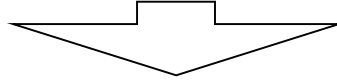
法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

## &lt;研究者の変更状況(研究代表者を含む)&gt;

旧

プロジェクトでの研究課題	所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割

(変更の時期:平成 年 月 日)



新

変更前の所属・職名	変更(就任)後の所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割

## 11 研究の概要(※ 項目全体を10枚以内で作成)

## (1)研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

「機能的ナノ材料による表面・バイオセンシング技術の創出」プロジェクトでは、未踏分野に挑戦する若手研究者の育成や先端技術の独創的研究を推進する。また、機能材料・バイオセンシング技術の開発を展開し、安全・安心なライフ社会の構築を研究する。

## (2)研究組織

プロジェクトに参加する研究者は、9名(学内6名、学外3名)で2つのチーム編成で行う。研究代表者は、チーム間の進捗状況等の連絡調整を行い、随時、意見交換等により相互協力を実施している。PD4名、RA8名の若手研究者が参画し、チームの一員として活動している。また、オープン・リサーチ・センタープロジェクト等に活用した装置を利用して、研究に取り組んでいる。

## (3)研究施設・設備等

本プロジェクトに参加している本学の研究者6名は、主に平成11年度にハイテクリサーチ整備事業により設置されたハイテク・リサーチ・センター棟で研究を実施しており、その面積は1960 m<sup>2</sup>である。主に利用されている研究装置は、本事業により設置したものの他に、平成21、23年度に私立大学教育研究施設等施設整備費により設置した装置および平成11年度にハイテクリサーチ整備事業により導入された研究施設・設備である。平成27年度の年間利用時間は下記のようにになっている。

	年間利用時間	380 時間
分光蛍光光度計		
Milli-Q 純水製造装置	〃	200 時間
サーマルサイクラー	〃	565 時間
実験小動物用3D マイクロ X 線 CT	〃	0 時間
複合ビーム加工装置	〃	19 時間
高出力 X 線解析実験装置	〃	0 時間
WD/ED コンバインマイクロアナライザ	〃	196 時間
X 線光電子分光装置(XPS)	〃	795 時間
走査型電子顕微鏡	〃	140 時間
X 線回折装置	〃	85 時間
クリーンルーム	〃	2200 時間
DNA 解析・精製装置	〃	1500 時間

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

(4) 研究成果の概要 ※下記、13及び14に対応する成果には下線及び\*を付すこと。

(テーマ1) ナノスケール複合型新素材の開発とナノスケール複合型新素材と機能性表面改質技術の開発: 本研究テーマにおいては 23～27年度の5年間で、

1-i. 有機新規材料の創製として分子レベルで構造を制御した、生体分子と特異な反応性を有するマレイミド基ペンダント新規精密重合体を合成する(\*)とともに、含フッ素ポリエーテル鎖をペンダントした新規PStおよびPMMAのグラフト共重合体を新規に合成した(\*)。また、新たな機能性ポリマーとなり得るマレイミド基含有モノマーとしてエチニル基を有するN-(4-エチニルフェニル)マレイミドの合成と重合を行った。(\*)

1-ii. 磁性ナノ粒子の創製では親水性の SiO<sub>2</sub>/MgO および TiO<sub>2</sub> のコーティングとオレイン酸と異なる質量の界面活性剤 SDBS で超微粒子の表面ダブルコーティングを実現した。(\*)

1-iii. ナノレベルの機能性薄膜の創成では、多層の FePt 磁性薄膜の創製を行い、水平方向だけではなく垂直方向にも磁気特性を持つ記憶素子用の薄膜を開発した。(\*)

1-iv. 表面改質技術の開発としては、プラズマ注入技術を用いて軽金属の Mg 合金基板上に硬度 2000～4000Hv を持つ Diamond like carbon (DLC)膜を創製することに成功し、新規なトライボロジー評価方法により DLC 薄膜の耐久性を評価した。(\*)

1-v. 機能材料の開発では、マグネシウム空気電池の開発を行い、MnS のナノ微粒子の添加によりマグネシウム陰極の起電力の向上に成功した。(\*)また、Ni-Ti のナノ微粒子の添加により新規なマグネシウム含有水素吸蔵合金を開発し、水素吸蔵・放出速度の向上が実現された。(\*)

1-vi. STM による Fe クラスターの形成に関する研究では、Si(111)-7×7 表面にエタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)分子が吸着した後、リニア構造を有する鉄クラスターでは Si(111)-7×7-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 表面が形成されることが確認された。(\*)

1-vii. また、(テーマ2)「ナノ材料のバイオ機能化とバイオセンシングへの応用」に関する研究チームとの共同研究により、親水性磁性微粒子の表面にさらに育毛関連のバイオ薬物をコーティングし、育毛効果が確認された。

1-viii. ナノ材料の機能性コーティング材料のトライボロジー特性(摩擦・摩耗特性)の評価においては、摩擦面顕微鏡(摩擦界面をインプロセスで拡大観察する装置)の製作および様々なデータ(摩擦力、変位、摩擦面温度、振動加速度など)が計測可能なピン・オン・ディスク型摩擦試験機を計画通り製作し、(\*)摩擦界面を in-situ 観察できるように実験条件および手法を確立させるための実験を実施した。また、異なる条件で製作された DLC 膜を用いた摩擦・摩耗実験から、摩耗量の測定、摩擦面の観察および摩擦力の計測などから、DLC 膜の耐はく離性すなわち密着性を評価することができた。(\*)さらに、AE(アコースティックエミッション)信号計測から摩耗形態や凝着性、DLC 膜のはく離までの寿命時間を評価することができた。(\*)考案した In-situ 観察・AE 計測法を用いて、成膜条件の異なる 3 種類の DLC 成膜した PTFE 摩擦表面のトライボロジー現象の可視化および評価を行い、成膜条件の違いによって摩擦係数およびその変動への影響を確認することができた。(\*)PTFE 表面上の部分的な DLC 膜のはく離と、その小片が摩擦の繰り返しによって集合していく移着成長過程を観察することができた。また、異なる成膜条件や基材(Mg 合金、窒化処理 Fe)の DLC 膜のトライボロジー特性評価において、窒化処理した Fe 基材の実験結果からは、アニール処理を施した方の摩擦係数および AE 平均値電圧がより安定していたため、アニール処理を施した方が DLC 膜のトライボロジー特性が向上する(\*)ことが確認された。

なお、本研究拠点は、以上の研究実施によって「未踏分野に果敢に挑戦する若手研究者」の育成、地域貢献と国際協力による新世代学際研究拠点の構築を推進して来た。



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

(テーマ2) **ナノ材料のバイオ機能化とバイオセンシングへの応用**:本研究テーマにおいては 23~27 年度の5年間で、

2-i. 遺伝子工学的手法によるセンサー用熱安定性酵素の開発では、バイオセンサの物質識別およびセンシングの中核を担う安定な酵素を大量に供給する新たな生物資源を開発することを目的として、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB8, および好熱菌 *Deinococcus geothermalis* 由来の酸化還元酵素遺伝子のクローニングおよび大腸菌内での大量発現を試みた。その結果、NADH 酸化酵素, リンゴ酸脱水素酵素, アルデヒド脱水素酵素, グルタミン酸脱水素酵素を大腸菌内で大量に発現させることに成功した(\*)。また、高度好熱菌由来の遺伝子を大腸菌内で発現させる際に、遺伝子上流の特定の配列(Shine-Dalgarno 配列)の長さを人為的に改変することで、その発現量を著しく向上させることができることを明らかにした(\*)。さらに好熱菌由来のアルデヒド脱水素酵素を効率的に精製する遺伝子工学的手法を確立した。

2-ii. 味覚器が有する優れた化学物質のセンシング機能の解析としては、味応答に及ぼす浸透圧の効果を様々に検討し、舌上の高浸透圧は塩応答や苦味応答の増大あるいは抑制を引き起こす現象を見出した(\*)。その現象について味細胞間あるいは味細胞間と支持細胞間のタイトジャンクションの透過性が浸透圧により変化し、味細胞の受容器電位がイオン透過性の変化に基づく拡散電位により増強あるいは抑制されるというメカニズムを提唱した。

2-iii. 生体機能性分子の探索では、味蕾内ネットワークを構築するタンパク質であるコネキシンについて味蕾内発現を調べたところ、Cx43 の発現が示唆された。(\*) センサデバイスやテーマ1で掲げる DDS への利用価値の評価に資するため、マウスの各臓器や組織、マウスの培養神経細胞、ヒトの培養神経細胞や培養肝細胞にどのようなタイプの苦味受容体が発現しているのか調べた。その結果、半数を超える T2R がマウスの舌上皮, 小脳, 嗅球, 心臓, 精巣, 小腸, 肝臓に発現していること(\*)、マウスの神経細胞である N1E-115 細胞と N-18 細胞には T2R108, T2R126, T2R134, T2R135, T2R137, T2R143 の 6 種類が発現していること(\*)、ヒトの培養神経細胞(NH-12 細胞)や培養肝細胞(HuH-7 細胞)には T2R3 や T2R4 が発現していること(\*)が示唆された。

2-iv. 新規バイオセンサの開発においては、直径約 7 $\mu$ m の炭素繊維(マイクロカーボンファイバー)の3次元ランダム集積体であるカーボンフェルト(CF)に、タンパク質分子を簡便かつ安定に固定化する新手法を確立し、グルコース, 尿酸, 過酸化水素, カテコール, クロロフェノール, 溶存酸素, 呼吸毒(シアン化物イオン, アジ化物イオン)を、ピーク電流値を指標として迅速・簡便・高感度・連続的に分析するフロー型バイオセンサを開発した。(\*)

また、フェノチアジンなどの特異な有機色素がペルオキシダーゼ、チロシナーゼ、グルコース酸化酵素、グルコース脱水素酵素、フルクトース脱水素酵素に結合すると、酵素タンパク質の基質特異性、触媒活性、局所構造、耐熱性、吸着失活に対する耐久性が改変・向上されることを見出し、これらの酵素を固定化したCFを用いた各種のセンサーの性能が有機色素により著しく向上することを明らかにした。(\*)

<優れた成果が上がった点>

(テーマ1) **ナノスケール複合型新素材の開発とナノスケール複合型新素材と機能性表面改質技術の開発**: 本研究テーマにおいては、

1-i. 有機新規材料の創製: 生体分子と特異な反応性を示すマレイミド基を密にペンダントする分子レベルで制御された有機材料が新規に合成され、(\*) 新たな機能性バイオセンシング材料を提供すると共に、新規のフッ素を有するソフトなポリエーテル鎖ペンダントマクロモノマーの合成に成功し、新規ポリエーテルグラフトフッ素含有楕形ポリマーの合成できた(\*)。

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

また光や熱により異性化するアゾ基をペンダントしたN-置換マレイミドやN-置換イタコンイミドが新規に合成され、その重合反応性と異性化反応が詳しく調べられた。さらに、マレイミドエチニル基を有する新規モノマー(CASナンバー無し)を合成することに成功し、官能基選択重合により、クリック反応に応用可能なエチニル基をペンダントしたポリ(N-フェニルマレイミド)および生体分子と高い反応性を示すマレイミド基ペンダントポリ(フェニルアセチレン)が合成できた(\*)。

1-ii. 磁性ナノ粒子の応用: 8nm 程度のマグネタイト微粒子の表面上に 1-2nm 程度厚さの親水性と親油性物質のコーティングに成功し、親水性磁性微粒子の表面に育毛関連のバイオ薬物をコーティング、その育毛効果が確認された。親油性磁性流体を用いる磁気-光効果が発見され、センサーやデバイス関連に応用が可能と考えられる結果が得られた。

1-iii. 多層磁性薄膜の創製: 水平、垂直両方向に磁気特性を有する薄膜を創製するための熱処理技術を開発し、薄膜の微細構造が評価され、磁気薄膜創製のメカニズムが明らかにされた。

1-iv. Mg 合金基板における DLC 膜の創製およびナノ材料の機能性コーティング材料のトライボロジー特性(摩擦・摩耗特性)の評価: IBED 法で Mg 合金基板上に直接に DLC 膜を創製し、優れている耐摩耗性を持つ DLC 膜が形成された。

1-v. 新規なマグネシウム合金を開発して、電気化学の CV 測定とインピーダンス測定などの電池評価: 開発したマグネシウム合金が優れた電気化学性能を持つことが分かった。さらに、新規なマグネシウム合金負極に応力を加えることで負極表面の不動膜が微細な亀裂を生じ、より負起電力と高電流が得られることのメカニズムが明らかとなった。

1-vi. Mg/Ni/Ti 系合金: Mg/Ni/Ti の微粒子を合成し、新規な焼結創製法提案して多層構造を持つ Mg/Ni/Ti 系水素吸蔵合金を開発した。また、電気化学的評価を用いて Mg/Ni/Ti 系合金の酸素還元特性と水素吸蔵・放出特性を評価したことにより、水素吸蔵速度が他の材料より速くなり、低い温度で制御できる性能を持つことが得られた。

1-viii. In-situ 観察・AE 計測法を用いることで、DLC 膜の微視的なはく離(摩耗現象)を可視化でき、同一成膜条件下の微妙なトライボロジー特性の違いも摩擦係数と AE 平均値電圧の変化から評価できる(\*)ことがわかった。これより、短距離の摩擦試験で DLC 膜の耐摩耗性が評価できるようになる。

(テーマ 2) ナノ材料のバイオ機能化とバイオセンシングへの応用: 本研究テーマにおいては

2-i. 遺伝子工学的手法によるセンサー用熱安定性酵素の開発: 安定なバイオセンサ構築のために、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB8 および好熱菌 *Deinococcus geothermalis* 由来のリンゴ酸脱水素酵素を大腸菌内で大量に発現させる際、遺伝子から転写されたメッセンジャーRNA がタンパク質合成を行うリボソームに結合する際に重要な役割を果たす、Shine-Dalgarno 配列を 3 塩基延長すると、最も発現量が向上することを見出した。

(\*) 中間報告の時点では、メッセンジャーRNA の二次構造が関係していると考えていたが、その後の詳しい検討により、Shine-Dalgarno 配列の長さが重要であることがわかった。これは、他の遺伝子の大量発現にも参考となる優れた知見である。また、*Deinococcus geothermalis* 由来のアルデヒド脱水素酵素についても、大腸菌内での大量発現及び精製に成功した。(\*)

2-iv. 新規バイオセンサの開発: グラファイト SP2 系カーボン材料表面のエッジに存在する酸素由来の官能基を利用して共有結合を介して生体分子を安定に固定化する手法(\*)や、グラファイト系カーボン材料表面とタンパク質分子間のさまざまな相互作用に基づいて生体分子を吸着固定化する手法を確立した(\*)。この方法は原理的にカーボンナノチューブやグラ



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

フェンなどのカーボンナノ材料へも適用可能であり、これらのナノ材料の特性を生かした新しいバイオセンサ構築が期待できる。

#### <課題となった点>

テーマ 1(1- i ~ viii)では、有機材料、高機能ナノ微粒子そして薄膜の創製は上記した研究成果が得られているが、これから応用への展開は重要な課題である。有機材料では開発・合成された、新規有機材料をどのようにして展開・応用して行くかが課題であり、特にテーマ2のグループとの積極的なコラボレーションが不可欠であり、これにより従来にないナノセンシング材料とテクノロジーが開発可能となると思われる。

また、磁性ナノ微粒子の合成と表面親水性コーティング及び新油性コーティングは成功したが、これから応用分野の開拓は課題である。いまマグネシウム空気電池の開発を課題として取り上げているが、マグネシウム二次電池の開発も重要な研究課題である。最近、水素燃料電池自動車の誕生により、水素エネルギーの利用は注目されており、マグネシウムを含む水素吸蔵合金の開発も緊急な研究課題である。

DLC 材料の評価については、摩耗量と AE パラメータとの関係が明確にできていない。これは、DLC 膜の変形・破壊モードが一樣でないため、AE 信号波形の周波数解析によって、そのモードを特定できるようにし、周波数成分によって摩耗量との相関を整理する必要があると考えている。

テーマ 2(2- i ~ iv)では、

遺伝子工学的手法によるセンサー用熱安定性酵素の開発においては、グルコース脱水素酵素遺伝子の大量発現は、リンゴ酸脱水素酵素の場合と異なり、実現できなかった。また、グルタミン酸脱水素酵素については、大腸菌内での発現には成功したが、N 末端にヒスチジンを 6 個付加すると、酵素活性が著しく低下することがわかった。現在、他の精製法を試み、成果を得つつある。新規バイオセンサーの開発においては、

新規バイオセンサの開発においては、今回確立した生体分子固定化法や有機色素によるタンパク質機能の改変現象に基づき、簡便かつ高性能なフロー型バイオセンサに開発に成功したが、センサーの耐久性(保存安定性)には課題を残した。今後、テーマ1の新規有機材料や表面改質材料を利用することにより新たな安定で耐久性に優れたセンサーの開発が可能となると思われる。

#### <自己評価の実施結果と対応状況>

今後、応用展開が期待される新規材料の開発や評価方法、現象のメカニズムの解明にいくつも成功しており、それらを発表することにより、アカデミックおよびインダストリアル両面での評価を受けて来た。それらを受けて、新たな課題を見だし、研究期間内、プロジェクトチーム内やチーム横断の共同研究を推進しており、メンバーの協力による新たな成果等を発表して来ている。特にナノ材料の機能性コーティング材料のトライボロジー特性(摩擦・摩耗特性)の評価(1-viii.)においては、当初、明瞭な in-situ 観察映像が得られなかったが、ピン試験片の先端形状を調整して最適な実験条件で実施したことで、DLC 膜上のはく離や移着成長過程など摩擦界面の現象を明瞭に観察できるよう改善することができた。また、常温付近で活性の低い高度好熱菌由来の酵素を、グラファイト系カーボン表面に有機色素との混合溶液から吸着固定化し、常温で機能する酵素機能電極を作製することに成功した。

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

#### <外部(第三者)評価の実施結果と対応状況>

平成25年7月20日に、東洋大学の吉田泰彦教授、理化学研究所主任研究員の前田瑞夫博士、パーカー熱処理工業(株)技術研究所の渡邊陽一所長の3名による外部評価を受けた。その結果、優れているとの総合評価を受けるとともに、広く産業界への公開と、連携を一層強め、我が国の学術・産業両面での発展・国際競争力向上に貢献していただきたいとのご意見をいただいた。それに対して、産業界への公開については、本学発行のシーズ集や学会発表などで行ってきた。今後、バイオセンサへの応用を視野に、企業との共同研究を行っていきたいと考えている。

#### <研究期間終了後の展望>

新規有機材料は生体分子固定化高分子として、ELISA などの医療・診断用材料としての展開が期待される。また、ナノ磁性微粒子は育毛剤およびアトピー性皮膚炎治療薬等を経皮投与する際の、新規磁気誘導 DDS としての実用化など生体関連の応用分野への展開が期待される。また、マグネシウム空気電池、マグネシウム二次電池とマグネシウム含有の水素吸蔵合金の開発を行っていく予定である。多層磁性薄膜は新規大容量記録デバイスの実現を齎すであろう。さらに、今まで不明であった DLC 薄膜摩耗メカニズムが解明されると期待できる。また、ヒトでウシガエル同様の浸透圧効果が確認できれば、低濃度の塩で大きな塩味を引き出すことが可能となり、高血圧患者の食事療法等への応用が期待される。

さらに、T2R 様の苦味識別センサを開発することによって、T2R 結合性新規生理活性物質の簡便な探索が可能となることが期待される。「ナノ材料のバイオ機能化とバイオセンシングへの応用」のテーマで研究開発された遺伝子工学的手法、生体分子とセンサー電極の相互作用の解明等の諸成果とマッチングして高度耐久性の血糖値センサー、ガンセンサーなど、従来にないバイオセンサが開発できると期待される。

#### <研究成果の副次的効果>

本プロジェクトによる新規材料の開発、高機能ナノ微粒子と薄膜の創製は、応用研究に展開すれば、医療関係の DDS、高機能記録デバイスおよび超軽量高耐摩耗材料への展開が考えられ、期待される。磁性ナノ微粒子の合成はすでに産学連携の共同研究に展開して、育毛剤の特許を取得して製品を開発している段階である。マグネシウム空気電池の開発は、学内の次世代自動車プロジェクトの課題として進めている。また、本プロジェクトで用いる in-situ 観察手法および AE 計測手法によりトライボロジー特性を向上させる指針等を見いだすことができれば、ナノ材料の機能性コーティングに限らず、様々な分野における機能表面のトライボロジー特性の評価手法として確立・普及することが期待されるであろう。さらに、大腸菌内でのリンゴ酸脱水素酵素遺伝子の大量発現機構に関して、Shine-Dalgarno 配列の長さが重要であることを見出したことは、遺伝子組換えによる有用なタンパク質生産にとって汎用性のある知見であり、遺伝子組換えにおける遺伝子の設計を行う上で、重要な知見である。また今回確立した生体分子固定化法は、酵素のみならず、抗体や種々のタンパク質にも適用可能であるため、各種疾病マーカーや病原微生物やウイルスの膜タンパク質を検出するセンサに開発に応用可能であると期待される。

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

12 キーワード(当該研究内容をよく表していると思われるものを8項目以内で記載してください。)

- (1) 有機新材料                      (2) 磁性微粒子                      (3) DDS  
(4) トライボロジー                      (5) 耐磨耗特性                      (6) 遺伝子工学  
(7) バイオセンサー                      (8) 耐熱酵素

13 研究発表の状況(研究論文等公表状況。印刷中も含む。)

上記、11(4)に記載した研究成果に対応するものには\*を付すこと。

<雑誌論文>

**チーム1**

**萩原時男**

- (1)\* 伊藤航, 井田勇貴, 萩原時男, 「4-ハロゲン置換フェニルマレイミドの合成とアニオン重合」, *高分子論文集*, **73**, 389-392 (2016). (査読有)  
(2)\* Wataru Itou, Tokio Hagiwara, Synthesis and polymerization of *N*-(4-ethynylphenyl) maleimide as a novel monomer with two polymerizable and modifiable groups, *React. & Funct. Polym.*, **111**, 70-74 (2016). (査読有)  
(3)\* Shigeo Kuroda, Tokio Hagiwara, Synthesis And Polymerization of Maleimide-Type New Macromonomer With Polystyrene Having Controlled Chain Length, *Polymer*, **52**, 1869-1873 (2011). (査読有)  
(4) 近田心一, 萩原時男, 含フッ素ポリエチレングリコール鎖を有する新規マクロモノマーの合成と重合, *高分子論文集*, **68**, 190-194 (2011). (査読有)  
(5)\* 近田心一, 増淵泰之, 萩原時男, 含フッ素 Poly(THF)マクロモノマーの共重合反応性, *高分子論文集*, **68**, 389-392 (2011). (査読有)

**巨 東英**

- (1) Xiujuan Zhao, Junwen Wang, Chunhuan Chen, Yuan Sun, Ruiming Ren, Dongying Ju, Comparable study on water cavitation peening and traditional shot peening of Almen strips, *Advanced Materials Research*, **154-155**, 1446-1449 (2011). (査読有)  
(2) S. Ishiguro, D.Y. Ju, R. Ogatsu and T. Nakano, Study on Micro-structure and Morphological Evolution of Fe/Pt Nano-Magnetic Film, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11(10)**, 8652-8656 (2011). (査読有)  
(3) D.Y. Ju, P. Bian, T. Kumazawa, M. Nakano, H. Matsuura, K. Umetani, T. Komdo, Y. Uozumi, K. Makino, N. Noda, K. Koide, M. Akutsu and K. Masuyama, Drug Delivery Observation of Hydrophobe Ferrofluid and Magnetite Nanoparticles by SPring-8 Synchrotron Radiation, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11(10)**, 8738-8743 (2011). (査読有)  
(4) Dong-Ying Ju, Ryuji Mukai and Takao Sakamaki, Development and Application of Computer Simulation Code COSMAP on Induction Heat Treatment Process, *Journal of Heat Treatment and Surface Engineering*, **5**, 65-68 (2011). (査読有)  
(5) Hiroyuki Yahagi, Dong-Ying Ju and Hideo, Yokota Thermal Flow Simulation

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- and Visualization of PAG Quenchants in Cooling Evaluation Equipment with Twin Stir, *Journal of Heat Treatment and Surface Engineering*, 5, 61-64 (2011.) (査読有)
- (6) Z. YU and D.Y. JU, H.Y. Zhao and X.D. Hu, Effect of Zn-In-Sn Elements on the electric properties of magnesium alloy anode materials, *Journal of Environmental Sciences*, 23, S95-99 (2011). (査読有)
- (7) Satoshi Kishida, Dong-Ying Ju and Hong He, Influence of coating method catalyst activity of AgCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS304 composite plate, *Journal of Environmental Sciences*, 23, S84-99 (2011). (査読有)
- (8) Satoshi Kishida, Dong-Ying Ju, and Hirofumi Aritani, Effect of manufacturing methods of AgCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1033-1037 (2011). (査読有)
- (9) J. G. Wang, S. L. Li, M. J. Sun and D. Y. Ju, FEM analysis and verification of stress intensity factor of Dugdale model in silicon steel plate under biaxial tensile load, *Material Science Forum*, 675-677, 979-982 (2011). (査読有)
- (10) D. Y. Ju, J. G. Wang and Minoru Abe, *In-situ* stress measurement method based on x-ray diffraction under biaxial tensile loading, *Material Science Forum*, 675-677, 615-618 (2011). (査読有)
- (11) Xiaohu Deng, Liwen Zhang and Dongying Ju, Modeling of the influence of initial grain sizes on dynamic recrystallisation using a cellular automaton model, *Material Science Forum*, 675-677, 933-936 (2011). (査読有)
- (12) S. Ishiguro, R. Ogatsu, T. Inami, T. Nakano, D.Y. Ju, N. Abe and K. Ishigawa, Effect of sputtering process conditions on microstructure and mechanical properties of Pt-Fe Nano Film, *Material Science Forum*, 675-677, 655-658 (2011). (査読有)
- (13) ZHAO Hong-Yang, JU Dong-Ying, Yasumi Ito, Tetsuya Nemoto and Yoshie Takahashi, Investigation on shock response of magnesium alloy honeycomb sandwich panels under low velocity impact loading, *Material Science Forum*, 675-677, 547-550 (2011). (査読有)
- (14) Pengtao Liu, Ruiming Ren, Tiancang Zhang, Dongying Ju, Numerical Simulation and Experiment of Linear Friction Welding Process of Ti6Al4V alloy, *Material Science Forum*, 675-677, 925-928 (2011). (査読有)
- (15) G. An, D. Y. Ju, P. Bian, T. Kumazawa and M. Okasabe, Bio-medicine Coating on Surface of Magnetic Nanoparticles and Its Safety Evaluation, *Material Science Forum*, 675-677, 303-306 (2011). (査読有)
- (16) B. Han, Dong Ying Ju, Xiao Guang Yu. A Method for Evaluating Intensity of Water Cavitation Peening Processing, *Material Science Forum*, 675-677, 747-750 (2011). (査読有)
- (17) W. Ding, H.L. Wang, D.Y. Ju and W.P. Chai, Composition and crystal structure of N doped TiO<sub>2</sub> film deposited with different O<sub>2</sub> flow rates, *Acta Phys. Sin.* 60, (2), 1-8 (2011).
- (18) \*Tomoe FUKAMACHI, Sukswat JONGSUKSWAT, Yoshinobu



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- KANEMATSU, Kenji HIRANO, Riichirou NEGISHI, Masayuki SHIMOJO, Dongying JU, Keiichi HIRANO, and Takaaki KAWAMURA, Two-Beam X-ray Interferometer Using Diffraction in Multiple Bragg–Laue Mode, *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 08300-1-08300-4 (2011). (査読有)
- (19) Tomoe FUKAMACHI, Sukswat JONGSUKSWAT, Yoshinobu KANEMATSU, Kenji HIRANO, Riichirou NEGISHI, Masayuki SHIMOJO, Dongying JU, Keiichi HIRANO and Takaaki KAWAMURA, X-ray Interference Fringes from Weakly Bent Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 08302-1-08302-4 (2011). (査読有)
- (20) B. Han, C. Deng, and D. Y. Ju, Investigation of the process capability of water cavitation peening and shot peening processing, *Applied Mechanics and Materials*, 69, 83-87 (2011). (査読有)
- (21) B. Han, H. Zhang, and D. Y. Ju, Investigation of water cavitation peening-induced microstructures and residual stress in the near-surface spring steel SAE 1070, *Advanced Materials Research*, 299-300 1036-1039 (2011). (査読有)
- (22) Dongying Ju, Ming Zhao, Diffusion Bonding of 3Y-TZP and SUS440 by Using of Ti-Cu Powder/Sheet, *Advanced Materials Research*, 314-316, 957-962 (2011). (査読有)
- (23) Dongying Ju, Xinmao Fu, Shun Na, Bing Han and Xiaohu Deng, Modification of Microstructure and Residual Stress on Friction Welding Surface of Titanium Alloy by Water-jet Cavitation Peening, *Advanced Materials Research*, 317-319, 429-435 (2011). (査読有)
- (24) \*G. An, D. Y. Ju, T. Kumazawa, M. Okasabe, Coating of MgO and Bio-medicine on Surface of Magnetic Nanoparticles, *Advanced Materials Research*, 317-319, 460-463 (2011). (査読有)
- (25) \*Xing Liu, Ryuji Mukai, Xiaohu Deng and Dong-Ying Ju, Computer simulation of heat treatment process for support plate of nuclear reactor, *Advanced Materials Research*, 314-316, 380-383 (2011). (査読有)
- (26) \*Wanyu Ding, Yoshio Okabe, Weiping Chai, Dongying Ju, The influence of N ion bombardment on the properties of PET surface and SiNx/PET complex, *Surface & Coatings Technology*, 205, 5318-5323 (2011). (査読有)
- (27) \*Jiangang Wang, Dongying Ju, Fuxing Yin, Hongyang Zhao. Microstructure evaluation and crack initiation crack for AZ31 sheet under biaxial stress, *Procedia Engineering*, 10, 2429-2434 (2011). (査読有)
- (28) \* Jiangang Wang, Zhongchu Wang, Dongying Ju, Stress distribution and crack propagation under biaxial low cyclic loading, *Procedia Engineering*, 10, 2423-2428 (2011). (査読有)
- (29) Kenji Hirano, Tomoe Fukamachi, Yoshinobu Kanematsu, Sukswat Jongsukswat, Riichirou Negishi, Dongying Ju, Keiichi Hirano and Takaaki Kawamura, Moire' pattern from a multiple Bragg–Laue interferometer, *Journal Synchrotron Radiation*, 19, 101–105 (2012)). (査読有)
- (30) D.Y. Ju and X.H. Deng, Modeling and Simulation of Iron-Carbon Phase



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- Transformation During Tempering of Steel, *Rare Metal Materials and Engineering*, 41, S1, 6-12 (2012). (査読有)
- (31) Z. Yu, D.Y. Ju, H. Zhao, Effect of Stress on the Electrochemical Corrosion Behavior of Mg-Zn-In-Sn Alloy, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 7098-7110 (2012). (査読有)
- (32) Sukswat Jongsukswat, Tomoe Fukamachi, Kenji Hirano, Dongying Ju, Riichirou Negishi, Masayuki Shimojo, Keiichi Hirano, and Takaaki Kawamura, Determination of Constant Strain Gradients of Elastically Bent Crystal Using X-ray Mirage Fringes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 076702 (2012). (査読有)
- (33) \* Wanyu Ding, Satoshi Ishiguro, Ryo Ogatsu, Dongying Ju, The effect of growth surface morphology on the crystal structure and magnetic property of L10 order PtFe layers deposited by magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 258, 7976– 7981 (2012). (査読有)
- (34) \* Sukswat JONGSUKSWAT, Tomoe FUKAMACHI, Kenji HIRANO, Dongying JU, Riichirou NEGISHI, Masayuki SHIMOJO, Keiichi HIRANO, and Takaaki KAWAMURA, X-ray Interference Fringes in Transmitted Beam of Bragg Mode from Very Weakly Bent Crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.* 81, 094804 (2012). (査読有)
- (35) HAN Bing, ZHANG Hai, YU Xiaoguang, JU Dongying, Numerical Simulation and Verification Cavitation Behavior in Water-jet Cavitation Peening Processing, *Journal of Mechanical Engineering*, 48(15), 193-198 (2012). (査読有)
- (36) Xiaodong Hu, Dongying Ju and Hongyang Zhao, Thermal Flow Simulation of Twin Roll Casting Magnesium Alloy Sheet, *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 17(4), 479-483 (2012). (査読有)
- (37) \* Yu. Z, Ju. D. Y., and Nukii. T, Effect of stress for electrochemical calculation of Mg-Zn-In-Sn alloy. *International Journal of Electrochemical Science*. 7, 10164-10174 (2012). (査読有)
- (38) D.Y. Ju and K. Tabata, Development of Non Contact Torque Sensor applied to Wind Generator, *Advanced Materials Research*, 651, 976-980 (2012). (査読有)
- (39) 韩冰, 张海, 于晓光, 巨东英, 一种测定空化水喷丸工艺中冲击压力场分布规律的方法, *振动与冲击*, 32(2), 6-23 (2013). (査読有)
- (40) Tingting Yao, Honglin Liu, Wanyu Ding, Dongying Ju, Shou Peng, Weiping Chai, The effect of working pressure on the composition and optical properties of TiO<sub>2</sub> films bombarded by N ion beams, *Materials Science Forum*, 750, 302-305 (2013). (査読有)
- (41) Wen-Yu Zhang, Dong-Ying Ju, Yao Yao, Hong-Yang Zhao, Xiao-Dong Hu, Wei Teng: Roll-gap control system of twin roll strip caster based on feed forward feedback, *Materials Science Forum*, 750, 64-67 (2013). (査読有)
- (42) Dan Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, Dongying Ju and M. Takeguchi: Mapping of phase distribution in electron holography with a tage-scanning system, *Materials Science Forum*, 750, 152-155 (2013). (査読有)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

有)

- (43) Xiaohu Deng, Zhoude Qu, Liwen Zhang, and Dongying Ju: Modeling and simulation of dynamic recrystallization of GCr15 steel using cellular automaton method, *Materials Science Forum*, 750, 156-159 (2013). (査読有)
- (44) Gang An, Ping Ma, Dongying JU, Takashi Kumazawa: Study on the application of magnetic nanoparticles as drug delivery particles on the atopic dermatitis, *Materials Science Forum*, 750, 180-183 (2013). (査読有)
- (45) J. G. Wang, D. Y. Ju, F. X. Yin and L. Mao: Study on anisotropic mechanical behavior at near pre-crack for AZ31B heet under biaxial stress, *Materials Science Forum*, 750, 196-199 (2013). (査読有)
- (46) Y.Y. Guo, H.Y. Zhao, D.Y. Ju, A. Hase, R.H. Wei: Structure and Electrochemical properties of DLC/SiC Films on the Surface of Magnesium Alloy by Plasma Immersion Ion Deposition, *Materials Science Forum*, 750, 298-301 (2013). (査読有)
- (47) Tingting Yao, Honglin Liu, Wanyu Ding, Dongying Ju, Weiping Chai: The effect of working pressure on the composition and optical properties of TiO<sub>2</sub> films bombarded by N ion beam, *Materials Science Forum*, 750, 302-305 (2013). (査読有)
- (48) Ming Zhao, Dongying Ju: Analysis of bonging and interfacial characterization of 3Y-TZP and SUS304 by diffusion bonding, *Materials Science Forum*, 750, 164-167 (2013). (査読有)
- (49) Ming Zhao, Dongying Ju: Investigation of bonding interface and strength properties in diffusion bonding of MgAZ31/Al6061, *Materials Science Forum*, 750, 160-163 (2013). (査読有)
- (50) Ningning Zhou, Dongying Ju Wanyu Ding: The effect of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> microaddition on microstructure of Ni/MgO Sintered compact by Co-Precipitation method, *Materials Science Forum*, 750, 174-177 (2013). (査読有)
- (51) Ming Chen, Xiao-Dong Hu, Hong-yang Zhao, Dong-Ying Ju: Optimization of Process Parameters for Unidirectional Solidification of Magnesium Alloy, *Advanced Materials Research*, 651, 168-171 (2013). (査読有)
- (52) Hu Xiaodong, Sun Keming, Zhao Hongyang, Ju Dongying: Microstructure Evolution of AZ31 Magnesium Alloy in Rolling Zone, *Advanced Materials Research*, 651, 76-79 (2013). (査読有)
- (53) Wanyu Ding, Li LI, Lina Zhang, Dongying Ju, Shou Peng, Weiping Chai, An XPS study on the chemical bond structure at the interface between SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and N doped polyethylene terephthalate, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 138, 104706 (2013). (査読有)
- (54) Honglin Liu, Li Li, Tingting Yao, Wanyu Ding, Dongying Ju, Weiping Chai, The effect of ion source working power on the composition and optical properties of TiO<sub>2</sub> films bombarded by N ion beam, *Surface & Coatings Technology*, (2013). (査読有)
- (55) \*张立娜, 丁万昱, 巨东英, 柴卫平, 氧离子束工作压强对 PET 表面化学键结构及润湿性能的影响真空科学与技术学报, 33(7), (2013) (査読有)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (56) Honglin Liu, Li Li, YAO Tingting, DING Wanyu, WANG Hualin, Ju Dongying, Chai Weiping, Study on the optical property and surface morphology of N doped TiO<sub>2</sub> film deposited with different N<sub>2</sub> flow rates by DCPMS, *Journal of Environmental Science*, 23, S1–S5 (2013). (査読有)
- (57) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Y. Ju and M. Takeguchi: “Direct acquisition of interferogram by stage scanning in electron interferometry”, *Journal of Microscopy*, 62(6), 563–570 (2013). (査読有)
- (58) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Y. Ju and M. Takeguchi: “Resolution improvement in stage-scanning electron holography – comparison with conventional electron holography technique”, *ISRN Nanotechnology*, 5, (2013) (査読有)
- (59) Ningning Zhou and Dongying Ju, A New Method of Electrode Material Preparation for Hydrogen Absorption-Desorption, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (10) A1863-A1869 (2013). (査読有)
- (60) H. Zhang, B.Han, X.G.Yu and D.Y. Ju, Numerical and experimental studies of cavitation behavior in water-jet cavitation peening processing, *Shock and Vibration*, 20, 895–905 (2013). (査読有)
- (61) Sukswat Jongsukswat, Tomoe Fukamachi, Dongying Ju, Riichirou Negishi, Keiichi Hiranob and Takaaki Kawamura, Strain distribution in an Si single crystal measured by interference fringes of X-ray mirage diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 46, 1-5, (2013). (査読有)
- (62) Z. Yu and D.Y. Ju, Effect of stress corrosion cracking at various strain rates on the electrochemical corrosion behavior of Mg-Zn-In-Sn alloy, *Journal of Environmental Science*, 23, S15–S18, (2013). (査読有)
- (63) D.Y. Ju and B. Song, Researches on preparation of MgO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by plasma spraying on SUS304 surface and effects of heat-resistant, *Journal of Environmental Science*, 23, S19–S22 (2013). (査読有)
- (64) Dan Lei, Kazutaka Mitsuishi, Ken Harada, Masayuki Shimojo, Dongying Ju, and Masaki Takeguchi, Super-resolution phase reconstruction technique in electron holography with a stage-scanning system, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 02BC23 (2014). (査読有)
- (65) M. Chen, D.Y. Ju, X.D. Hu and Z.H. Zhao, The microstructure prediction of magnesium alloy crystal growth in directional solidification, *Computational Material Science*, 79, 684-690 (2013). (査読有)
- (66) Xiaohu Deng, Dongying Ju, Modeling and Simulation of Quenching and Tempering Process in steels, *Physics Procedia*, 50, 368-374 (2013). (査読有)
- (67) D.Y. Ju and K. Tabata, Innovative Development of Non contact Torque Sensor applied to Wind Generator, *Applied Mechanics and Materials*, 541-542, 1032-1035 (2014). (査読有)
- (68) T. Fukamachi, S. Jongsukswat, D.Y. Ju, R. Negishi, K. Hirano and T. kawamura, X-ray Diffractometer Using Mirage Diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 47, 1-6 (2014). (査読有)
- (69) Wanyu Ding, Dongying Ju, Yuanyuan Guo, Ken-ichi Tanaka and Fumio

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- Komori, Formation of linearly linked Fe clusters on Si(111)-7 × 7-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH surface, *Nanoscale Research Letters*, 9:377, 1-6 (2014). (査読有)
- (70) Ningning Zhou and Dongying Ju, Study on preparation and properties evaluation of Mg/Ni/Ti hydrogen storage material, 39, 19630-19636 (2014).
- (71) Zhan YU, Gang SHI and Dongying JU, Electrochemical Properties Evaluation of a Novel Mg alloy Anode on Air Batterie, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 6668-6676 (2014). (査読有)
- (72) X. Deng and D.Y. Ju, Modeling and Simulation of Carbide Precipitation During Tempering of Alloy Tool Steel, *Materials Performance and Characterization*, .3(4), 44-57 (2014). (査読有)
- (73) W.P. Jia, X.D. Hu, H.Y. Zhao, D.Y. Ju, D.L. Chen, Texture evolution of AZ31 magnesium alloy sheets during warm rolling, *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 70–77 (2015). (査読有)
- (74) Wenyu Zhang, Dongying Ju, Hongyang Zhao, Xiaodong Hu, Yao Yao , Yujun Zhang, A Decoupling Control Model on Perturbation Method for Twin-Roll Casting Magnesium Alloy Sheet, *Journal of Materials Science & Technology*, 1-6 (2015). (査読有)
- (75) Ming Chen, Xiao-Dong Hu and Dong-Ying Ju, Phase- field Simulation of Binary Alloy Crystal growth Prepared by a fluid flow, *Materials Science Forum*, 833, 11-14 (2015). (査読有)
- (76) Xiaohu Deng , Dong-ying Ju, Xiaodong Hu and Hongyang Zhao, Modeling of dynamic recrystallization process in AZ31 magnesium alloy using cellular automaton method, *Materials Science Forum*, 833, 19-22 (2015). (査読有)
- (77) Gang Shi and Dongying Ju, Simulation of Electrochemical performance on Electrode of Mg-Zn Air Cell, *Materials Science Forum*, 833, 134-137 (2015).
- (78) Ming Chen, Xiao-Dong Hu, Bing Han, Xiao-Hu Deng and Dong-Ying Ju, Study on the microstructural evolution of AZ31 Magnesium ally in a veritical twin-roll casting process, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 122(2), 1-10 (2016). (査読有)

#### 長谷亜蘭

- (1)\* A. Hase, M. Wada, H. Mishina, Study on Elementary Process of Adhesive Wear Using Scanning Probe Microscopy, *Tribology Online*, in press, (2016). (査読有)
- (2)\* A. Hase, M. Wada, H. Mishina, Scanning Electron Microscope Observation Study for Identification of Wear Mechanism Using Acoustic Emission Technique, *Tribology International*, 72, 51-57 (2014). (査読有)
- (3)\* A. Hase, H. Mishina, M. Wada, Microscopic Study on the Relationship between AE Signal and Wear Amount, *Wear*, 308, 142-147 (2013). (査読有)

#### 下条雅幸

- (1) Y. Ebihara, R. Ota, T. Noriki, M. Shimojo and K. Kajikawa, Biometamaterials – Black ultrathin gold film fabricated on lotus leaf, *Sci. Rep.*, 5, 15992 (2015). (査読有)



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (2) D. Lei, K. Mitsuishi, M. Shimojo and M. Takeguchi, Reconstruction method for phase-shifting electron holography fitted with Fresnel diffraction affected fringes, *Mater. Sci. Forum*, 833, 215-221 (2015). (査読有)
- (3) Y. Yonenaga, R. Fujimura, M. Shimojo, A. Kubono and K. Kajikawa, Random laser of dye-injected holey photonic-crystal fiber, *Phys. Rev. A*, 92, 013824 (2015). (査読有)
- (4) T. Noriki, S. Abe, K. Kajikawa and M. Shimojo, Patterning technique for gold nanoparticles on substrates using a focused electron beam, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6,1010-1015 (2015). (査読有)
- (5) K. Makise, K. Mitsuishi, M. Shimojo and B. Shinozaki, Microstructural analysis and transport properties of MoO and MoC nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition, *Sci. Rep.*, 4, 5740 (2014). (査読有)
- (6) R. Fujimura, R. Zhang, Y. Kitamoto, M. Shimojo and K. Kajikawa, Modeling of semi-shell nanostructures formed by metal deposition on dielectric nanospheres and numerical evaluation of plasmonic properties, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 35201 (2014). (査読有)
- (7) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Ju and M. Takeguchi, Super-resolution phase reconstruction technique in electron holography with a stage-scanning system, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 02BC23 (2014). (査読有)
- (8) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Ju and M. Takeguchi, Direct acquisition of interferogram by stage scanning in electron holography, *Microscopy*, 62, 563-570 (2013). (査読有)
- (9) P. Wang, A. J. D'Alfonso, A. Hashimoto, A. J. Morgan, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, A. I. Kirkland, L. J. Allen and P. D. Nellist, Contrast in atomically resolved EF-SCEM imaging, *Ultramicroscopy*, 134, 185-192 (2013). (査読有)
- (10) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Ju and M. Takeguchi, Resolution improvement in stage-scanning electron holography - Comparison with conventional electron holography, *ISRN Nanotechnology*, 2013, 368671 (2013). (査読有)
- (11) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D. Ju and M. Takeguchi, Mapping of phase distribution in electron holography with a stage-scanning system, *Mater. Sci. Forum*, 750, 152-155 (2013). (査読有)
- (12) A. Hashimoto, P. Wang, M. Shimojo, K. Mitsuishi, P. D. Nellist, A. I. Kirkland and M. Takeguchi, Three-dimensional analysis of nanoparticles on carbon support using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 253108 (2012). (査読有)
- (13) S. Jongsukswat, T. Fukamachi, K. Hirano, D. Ju, R. Negishi, M. Shimojo, K. Hirano and T. Kawamura, Determination of constant strain gradients of elastically bent crystal using X-ray mirage fringes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 076702 (2012). (査読有)
- (14) S. Jongsukswat, T. Fukamachi, K. Hirano, D. Ju, R. Negishi, M. Shimojo, K.



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- Hirano, T. Kawamura, X-ray interference fringes in transmitted beam of Bragg mode from very weakly bent crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81, 094804 (2012). (査読有)
- (15) X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, P. Wang, P. D. Nellist, A. I. Kirkland, M. Tezuka and M. Shimojo, Three-dimensional observation of SiO<sub>2</sub> hollow spheres with a double-shell structure using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy, *J. Electron Microsc.*, 61, 3, 159-169 (2012). (査読有)
- (16) X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Tezuka and M. Shimojo, Improvement of depth resolution of ADF-STEM by deconvolution – Effects of electron energy loss and chromatic aberration on depth resolution, *Microsc. Microanal.*, 18, 603-611 (2012). (査読有)
- (17) P. Wang, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, Y. Zhu, M. Okuda, A. I. Kirkland and P. D. Nellist, Three-dimensional elemental mapping of hollow Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> mesoporous spheres using scanning confocal electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 213117 (2012). (査読有)
- (18) O. Kuraishi, D. Tanaka, M. Shimojo and K. Kajikawa, Optical and electrical Kerr effects in polydiacetylene nanoparticle submonolayer probed by surface plasmon resonance spectroscopy, *J. Phys. D*, 45, 235105 (2012). (査読有)
- (19) K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Ishizuka, Imaging properties of bright-field and annular-dark-field scanning confocal electron microscopy – II. Point spread function analysis, *Ultramicroscopy*, 112, 53-60 (2012). (査読有)
- (20) D. Tanaka, H. Karube, M. Shimojo and K. Kajikawa, Micropatterning of polydiacetylene nanoparticle monolayer based on ultraviolet or electron beam polymerization, *Appl. Phys. Express*, 4, 121604 (2011). (査読有)
- (21) T. Fukamachi, S. Jongsuksawat, Y. Kanematsu, K. Hirano, R. Negishi, M. Shimojo, D. Ju, K. Hirano and T. Kawamura, X-ray interference fringes from weakly bent crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 083002 (2011). (査読有)
- (22) T. Fukamachi, S. Jongsuksawat, Y. Kanematsu, K. Hirano, R. Negishi, M. Shimojo, D. Ju, K. Hirano and T. Kawamura, Two-beam X-ray interferometer using diffraction in multiple Bragg-Laue mode, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 083001 (2011). (査読有)
- (23) P. Wang, G. Behan, A. I. Kirkland, P. D. Nellist, E. C. Cosgriff, A. J. D’Alfonso, A. J. Morgan, L. J. Allen, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi and M. Shimojo, Bright-field scanning confocal electron microscopy using a double aberration-corrected transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, 111, 877-886 (2011). (査読有)
- (24) A. Hashimoto, K. Mitsuishi, M. Shimojo, Y. Zhu and M. Takeguchi, Experimental examination of the characteristics of bright-field scanning confocal electron microscopy images, *J. Electron Microsc.*, 60, 3, 227-234 (2011). (査読有)
- (25) X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi and M. Shimojo,

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

Application of scanning confocal electron microscopy to nanomaterials and the improvement in resolution by image processing, *Mater. Sci. Forum*, 675-677, 259-262 (2011). (査読有)

- (26) T. Yamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto, M. Shimojo and K. Kajikawa, Phase of the electric field localized at surface-immobilized gold nanospheres determined by second-harmonic interferometry, *Phys. Rev. B*, 83, 085425 (2011). (査読有)

#### 丹羽 修

- (1) Daiki Kato, Tomoyuki Kamata, Dai Kato, Hiroyuki Yanagisawa, Osamu Niwa, Au nanoparticle-embedded carbon films for electrochemical As<sup>3+</sup> detection with high sensitivity and stability, *Analytical Chemistry*, 88, 2944-2951 (2016).
- (2) Atsumu Oda, Dai Kato, Kyoko Yoshioka, Mutsuo Tanaka, Tomoyuki Kamata, Masami Todokoro, Osamu Niwa, Fluorinated nanocarbon film electrode capable of signal amplification for lipopolysaccharide detection, *Electrochimica acta* in press.
- (3) 丹羽修, 加藤大, 鎌田智之, 国武雅司, スパッタナノカーボン薄膜材料を応用したバイオセンサ, *応用物理*, 第84巻, 10号, 908-912 (2015).
- (4) Hiroyuki Yanagisawa, Ryoji Kurita, Takehito Yoshida, Tomoyuki Kamata, Osamu Niwa, Electrochemical assessment of local cytosine methylation in genomic DNA on a nanocarbon film electrode fabricated by unbalanced magnetron sputtering, *Sensors and Actuators B*, 221, 816-822 (2015).
- (5) Hiroyuki Yanagisawa, Ryoji Kurita, Tomoyuki Kamata, Kyoko Yoshioka, Dai Kato, Ayumi Iwasawa, Tetsuya Nakazato, Masaki Torimura, Osamu Niwa, *Analytical Sciences*, 31(7), 635-641 (2015).
- (6) Tomoyuki Kamata, Dai Kato, Shigeru Umemura, Osamu Niwa, Structure and electroanalytical application of nitrogen-doped carbon thin film electrode with lower nitrogen concentration, *Analytical Sciences*, 31(7), 651-656 (2015).
- (7) Shunsuke Shiba, Junji Inoue, Dai Kato, Kyoko Yoshioka, Osamu Niwa, Graphene modified electrode for the direct electron transfer of bilirubin oxidase, *Electrochemistry*, 83(5), 332-334 (2015).
- (8) Hiroyuki Yanagisawa, Ryoji Kurita, Tomoyuki Kamata, Dai Kato, Osamu Niwa, Anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb with nanocarbon film electrode fabricated by unbalanced magnetron sputtering, *Electrochemistry*, 82(11), 949-953 (2014).
- (9) Tomoyuki Kamata, Dai Kato, Hideo Ida, Osamu Niwa, Structure and electrochemical characterization of carbon films formed by unbalanced magnetron (UBM) sputtering methods, *Diamond Related Materials*, 49, 25-32 (2014).
- (10) Qiaohui Guo, Dong Liu, Xueping Zhang, Libo Li, Haoqing Hou, Osamu Niwa, Tianyan You, Pd-Ni alloy nanoparticles/carbon nanofiber composite: Preparation, structure, and superior electrocatalytic properties for sugar analysis, *Analytical Chemistry*, 86(12), 5898-5905 (2014).

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (11) Dong Liu, Qiaohui Guo, Haoqing Hou, Osamu Niwa, Tianyan You, PdxCoy nanoparticle/carbon nanofiber composites with enhanced electrocatalytic properties, *ACS Catalysis*, 4(6), 1825-1829 (2014).
- (12) Kyoko Yoshioka, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Osamu Niwa, High performance of DET-type bioelectrocatalysis of cytochrome c on indium tin oxide film electrode with enzyme-sized nanostructure, *Electrochemistry*, 82(5), 322-324 (2014).
- (13) Dai Kato, Atsumu Oda, Mustuo Tanaka, Seiichiro Iijima, Tomoyuki Kamata, Makoto Todokoro, Yasuo Yoshimi, Osamu Niwa, Poly-e-Lysine modified nanocarbon film electrodes for LPS detection, *Electroanalysis*, 26(3), 618-624 (2014).
- (14) 鎌田智之, 加藤大, 丹羽修, バイオセンサ応用を目的としたスパッタナノカーボン薄膜電極の開発, *炭素 (TANSO)*, No.264, 133-139 (2014).
- (15) Kyoko Yoshioka, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Osamu Niwa, Cytochrome P450 modified polycrystalline indium tin oxide film as a drug metabolizing electrochemical biosensor with a simple configuration, *Analytical Chemistry*, 85(21), 9996-9999 (2013).
- (16) Tomoyuki Kamata, Dai Kato, Shigeru Hirono, Osamu Niwa, Structure and electrochemical performance of nitrogen-doped carbon film formed by electron cyclotron resonance sputtering, *Analytical Chemistry*, 85(20), 9845-9851 (2013).
- (17) Qiang Xu, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Qiaohui Guo, Tianyan You, Osamu Niwa, Human cytochrome P450 3A4 and a carbon nanofiber modified film electrode as a platform for the simple of drug metabolism and inhibition reactions evaluation, *Analyst*, 138, 6463-6468 (2013).
- (18) Qiang Xu, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Qiaohui Guo, Tianyan You, Osamu Niwa, Improved direct electrochemistry for proteins adsorbed on a UV/ozone-treated carbon nanofiber electrode, *Analytical Sciences*, 29(6), 611-618 (2013).
- (19) Dai Kato, Osamu Niwa, Carbon-based electrode materials for DNA electroanalysis, *Analytical Sciences*, 29(4), 385-392 (2013).
- (20) 丹羽修, 加藤大, 鎌田智之, 栗田僚二, 廣野滋, ナノカーボン薄膜を利用した機能性電極創成とバイオセンシング, *Electrochemistry*, 81(1), 36-42 (2012).
- (21) Tomoyuki Kamata, Osamu Niwa, Shigeru Umemura, Shigeru Hirono, The structure and bonding state for fullerene-like carbon nitride films with high hardness formed by electron cyclotron resonance sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(12), 125602 (2012).
- (22) Dai Kato, Michinori Sumimoto, Akio Ueda, Shigeru Hirono, Osamu Niwa, Evaluation of electrokinetic parameters for all DNA bases with sputter deposited nanocarbon film electrode, *Analytical Chemistry*, 84(17) 10607-10613 (2012).
- (23) Qiang Xu, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Shigeru Umemura, Shigeru Hirono, Osamu Niwa, Electrochemical properties and biomolecule adsorption at ECR-sputtered nanocarbon film electrode compared with DLC and GC

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- electrodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(9), 09124 (2012).
- (24) Kohei Nakamoto, Ryoji Kurita, Osamu Niwa, Electrochemical surface plasmon resonance measurement based on gold nanohole array fabricated by nanoimprinting technique, *Analytical Chemistry*, 84(7), 3187-3191 (2012).
- (25) Ryoji Kurita, Kohei Nakamoto, Yuko Sato, Tomoyuki Kamata, Akio Ueda, Dai Kato, Shigeru Hirono, Osamu Niwa, An sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> hybrid nanocrystalline carbon film electrode for anodic stripping voltammetry and its application for electrochemical immunoassay, *Analytical Sciences*, 28(1)13-20 (2012).

## チーム2

### 長谷部 靖

- (1) \* Y. Wang, Y. Hasebe, Carbon felt-based bioelectrocatalytic flow-through detectors: 2,6-dichlorophenol indophenol and peroxidase coadsorbed carbon-felt for flow amperometric determination of hydrogen peroxide, *Materials*, 7, 1142-1154 (2014). (査読有)
- (2) R. Hashide, K. Yoshida, Y. Hasebe, M. Seno, S. Takahashi, K. Sato, and J. Anzai, Poly(lactic acid) microparticles coated with insulin-containing LbL films and their pH-dependent insuline release, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 3100-3105 (2014). (査読有)
- (3) K. Yoshida, Y. Hasebe, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Layer-by-layer deposited nano- and micro-assemblies for insuline delivery: A review, *Mater. Sci. Eng. C*, 34, 384-392 (2014). (査読有)
- (4) Y. Wang, T. Hosono, and Y. Hasebe, Hemin-adsorbed carbon felt for sensitive and rapid flow-amperometric detection of dissolved oxygen, *Microchim. Acta*, 180, 1295-1302 (2013). (査読有)
- (5) H. Matsuhisa, M. Tsuchiya, and Y. Hasebe, Protein and polysaccharide-composite sol-gel silicate film for an interference-free amperometric glucose biosensor", *Colloids Surf. B*, 111, 523-529 (2013). (査読有)
- (6) \* Y. Hasebe and Y. Wang, Sensitive voltammetric and amperometric responses of respiratory toxins at hemin-adsorbed carbon-felt, *J. Environ. Sci.*, 25, 1055-1062 (2013). (査読有)
- (7) \* Y. Hasebe and Y. Wang, Flow-amperometric biosensor for respiratory toxins using myoglobin-adsorbed carbon-felt, based on an inhibitory effect on bioelectrocatalytic reduction of oxygen, *Electrochim. Acta*, 82, 26-34 (2012). (査読有)
- (8) \* 細野徹, 王月, 長谷部靖, ヘモグロビン吸着カーボンフェルトの酸素電解還元触媒活性に対する阻害効果に基づくアジ化物イオンの電気化学検出/フローインジェクション分析, *分析化学*, 61, 691-697 (2012). (査読有)
- (9) \* Y. Hasebe and Y. Wang, Bioelectrocatalytic reduction of oxygen by hemoglobin- adsorbed carbon-felt, and its inhibition by azide, *Electrochemistry*, 80, 358-362 (2012). (査読有)
- (10) Y. Wang and Y. Hasebe, Methylene blue-induced stabilization effect of adsorbed glucose oxidase on a carbon-felt surface for bioelectrocatalytic



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- activity, *J. Electrochem. Soc.*, 159, F110-F118 (2012). (査読有)
- (11) 土屋宗謙, 松久弘典, 長谷部靖, タンパク質配合ゾル-ゲル膜修飾電極の過酸化水素に対する選択的電流応答, *分析化学*, 61, 425-428 (2012). (査読有)
- (12) T. Gu and Y. Hasebe, Novel amperometric assay for drug-DNA interaction based on an inhibitory effect on an electrocatalytic activity of DNA-Cu(II) complex, *Biosens. Bioelectron.*, 33, 222-227 (2012). (査読有)
- (13)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Glucose oxidase-modified carbon-felt-reactor coupled with peroxidase-modified carbon-felt detector for amperometric flow determination of glucose, *Mater. Sci. Eng. C*, 32, 432-439 (2012). (査読有)
- (14) R. Hashida, K. Yoshida, Y. Hasebe, S. Takahashi, K. Sato, and J. Anzai, Insuline-containing layer-by-layer films deposited on poly (lactic acid) microbeads for pH-controlled release of insulin, *Colloids Surf. B*, 89, 242-247 (2012). (査読有)
- (15)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Uricase-adsorbed carbon-felt reactor coupled with a peroxidase-modified carbon-felt based H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detector for highly sensitive flow determination of uric acid, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 57, 125-132 (2012). (査読有)
- (16)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Amperometric flow-biosensor for cyanide based on an inhibitory effect upon bioelectrocatalytic reduction of oxygen by peroxidase-modified carbon-felt, *Electroanalysis*, 23, 1631-1637 (2011). (査読有)
- (17)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Carbon felt-based bioelectrocatalytic flow-through detectors: Highly sensitive amperometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based on a direct electrochemistry of a covalently modified horseradish peroxidase using cyanuric chloride as a linking agent, *Sens. Actuators B*, 155, 722-729 (2011). (査読有)
- (18)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Acridine orange-induced signal enhancement effect of tyrosinase-immobilized carbon-felt-based flow biosensor for highly sensitive detection of monophenolic compounds, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 1151-1162 (2011). (査読有)
- (19)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Carbon-felt based bioelectrocatalytic flow-detectors: Role of ultrasound irradiation during the adsorption of horseradish peroxidase and thionine for highly sensitive amperometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Anal. Sci.*, 27, 605-612 (2011). (査読有)
- (20)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Carbon-felt-based bioelectrocatalytic flow-detectors: Optimization of adsorption conditions of horseradish peroxidase and thionine onto carbon-felt for highly sensitive amperometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Anal. Sci.*, 27, 401-407 (2011). (査読有)
- (21) Y. Hasebe, Y. Wang, and K. Fukuoka, Electropolymerized poly(toluidine blue)-modified carbon felt for highly sensitive amperometric determination of NADH in flow injection analysis, *J. Environ. Sci.*, 23, 1050-1056 (2011). (査読有)
- (22)\* Y. Wang and Y. Hasebe, Tyrosinase-modified carbon felt-based flow-biosensors: The role of ultra-sonication in shortening the enzyme immobilization time and improving the sensitivity and selectivity, *J. Environ.*



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

*Sci.*, 23, 1038-1043 (2011) (査読有)

- (23) T. Gu, Y. Zhang, F. Deng, J. Zhang, and Y. Hasebe, Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on DNA/chitosan film, *J. Environ. Sci., Suppl.*, S66-S69 (2011). (査読有)

#### 熊澤 隆

- (1)\* An G, Ju DY, Kumazawa T, Evaluation of the influence on the living body as a new transdermal therapeutic system magnetic nanoparticles, *Materials Science Forum*, **833**, 75-78 (2015). (査読有)
- (2)\* 吉井清哲, 熊澤隆, 大坪義孝, 味覚情報処理におけるタイトジャンクションと浸透圧の役割, *生物物理*, **54** (6), 303-306 (2014). (査読有)
- (3)\* Mashiyama K, Nozawa Y, Ohtubo Y, Kumazawa T, Yoshii K, Time-dependent expression of hypertonic effects on bullfrog taste nerve responses to salts and bitter substances, *Brain Res.*, **1556**, 1-9 (2014). (査読有)
- (4)\* An G, Ma P, Ju DY, Kumazawa T, Study on the application of magnetic nanoparticles as drug delivery particles on the atopic dermatitis, *Materials Science Forum*, **750**, 180-183 (2013). (査読有)
- (5)\* Beppu N, Higure Y, Mashiyama K, Ohtubo Y, Kumazawa T, Yoshii K., Hypertonicity augments bullfrog taste nerve responses to inorganic salts., *Pflugers Arch-Eur J Physiol.*, **463**(6), 845-51 (2012). (査読有)
- (6)\* An G, Ju DY, Bian P, Kumazawa T, M. Okasabe, Bio-medicine coating on surface of magnetic nanoparticles and its safety evaluation, *Materials Science Forum*, **675 – 677**, 303-306 (2011). (査読有)
- (7) Ju DY, Bian P, Kumazawa T, Nakano M, Matsuura H, Umetani K, Kondo T, Uozumi Y, Makino K, Noda N, Koide K, Akutsu M, Masuyama K, Drug delivery observation of hydrophobe ferrofluid and magnetite nanoparticles by SPring-8 synchrotron radiation, *J Nanosci Nanotechnol.*, **11**(10), 8738-43 (2011). (査読有)

#### 石川正英

- (1) Xioliang Hao, Shota Inoue, Masahide Ishikawa, Influence of insertion of the last sense codon on expression efficiency of green fluorescent protein gene in *Escherichia coli*, *Mater. Sci. and Chem. Engineer.*, **3**, 13-18 (2015). (査読有)
- (2)\* Sase Kazuya, Iwasaki Tomomi, Karasaki Hatsune, and Ishikawa Masahide, Overexpression of NADH oxidase gene from *Deinococcus geothermalis* in *Escherichia coli*, *Journal of Environmental Sciences supplement*, S169-171, (2013). (査読有)

#### 安齋順一

- (1) B. Wang, J. Anzai, Recent progress in lectin-based biosensors, *Materials*, **8**, 8590-8607 (2015). (査読有)
- (2) K. Suwa, K. Sato, J. Anzai, Preparation of multilayer films consisting of glucose oxidase and poly(amidoamine) dendrimer and their stability, *Colloid and Polymer Science*, **293**, 2713-2718 (2015). (査読有)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (3) K. Yoshida, T. Ono, Y. Kashiwagi, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, pH-dependent release of insulin from layer-by-layer-deposited polyelectrolyte microcapsules, *Polymers*, 7, 1269-1278 (2015). (査読有)
- (4) K. Suwa, M. Nagasaka, S. Niina, Y. Egawa, T. Seki, J. Anzai, Sugar response of layer-by-layer films composed of poly(vinyl alcohol) and poly(amidoamine) dendrimer bearing 4-carboxyphenylboronic acid, *Colloid and Polymer Science*, 293, 1043-1048 (2015). (査読有)
- (5) B. Wang, J. Anzai, A facile electrochemical detection of hypochlorite ion based on ferrocene compounds, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 10, 3260-3268 (2015). (査読有)
- (6) B. Wang, J. Anzai, Recent progress in electrochemical HbA1c sensors: A review, *Materials*, 8, 1187-1203 (2015). (査読有)
- (7) K. Sato, M. Takahashi, M. Ito, E. Abe, J. Anzai, Glucose-induced decomposition of layer-by-layer films composed of phenylboronic acid-bearing poly(allylamine) and poly(vinyl alcohol) under physiological conditions, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 7796-7802 (2015). (査読有)
- (8) K. Sato, E. Abe, M. Takahashi, J. Anzai, Loading and release of fluorescent dye from layer-by-layer film-coated magnetic particles in response to hydrogen peroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 92-97 (2014). (査読有)
- (9) R. Watahiki, K. Sato, S. Niina, K. Suwa, Y. Egawa, T. Seiki, J. Anzai, Multilayer films composed of phenylboronic acid-modified dendrimers sensitive to glucose under physiological conditions, *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 5809-5817 (2014). (査読有)
- (10) K. Sato, M. Takahashi, M. Ito, E. Abe, J. Anzai, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced decomposition of layer-by-layer films consisting of phenylboronic acid-bearing poly(allylamine) and poly(vinyl alcohol), *Langmuir*, 30, 9247-9250 (2014). (査読有)
- (11) K. Sato, M. Seno, J. Anzai, Release of insulin from calcium carbonate microspheres with and without layer-by-layer thin coatings, *Polymers*, 6, 2157-2165 (2014). K. Sato, M. Seno, J. Anzai
- (12) R. Hashide, K. Yoshida, Y. Hasebe, M. Seno, S. Takahashi, J. Anzai, Poly(lactic acid) microparticles coated with insulin-containing layer-by-layer films and their pH-dependent insulin release, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 3100-3105 (2014). (査読有)
- (13) S. Takahashi, Y. Aikawa, T. Kudo, T. Ono, Y. Kashiwagi, J. Anzai, Electrochemical decomposition of layer-by-layer thin films composed of TEMPO-modified poly(acrylic acid) and poly(ethyleneimine), *Colloid and Polymer Science*, 292, 771-776 (2014). (査読有)
- (14) K. Yoshida, Y. Hasebe, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Layer-by-layer deposited nano- and micro-assemblies for insulin delivery: A review, *Materials Science and Engineering C*, 34, 384-392 (2014). (査読有)
- (15) B. Wang, S. Takahashi, X. Du, J. Anzai, Electrochemical biosensors based on ferroceneboronic acid and its derivatives: A review, *Biosensors*, 4, 243-256 (2014). (査読有)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (16) 佐藤勝彦, 高橋麻緒, 安齋順一, グラファイトオキไซด์を含有する分子インプリントポリマーによるピリドキシンの選択的蛍光消光, *分析化学*, 63, 311-315 (2014). (査読有)
- (17) S. Takahashi, J. Anzai, Recent progress in ferrocene-modified thin films and nanoparticles for biosensors, *Materials*, 6, 5742-5762 (2013). (査読有)
- (18) S. Takahashi, R. Watahiki, K. Tomida, B. Wang J. Anzai, Voltammetric studies on gold electrodes coated with chitosan-containing layer-by-layer films, *Materials*, 6, 5427-5439 (2013). (査読有)
- (19) K. Sato, J. Anzai, Dendrimers in layer-by-layer assemblies: synthesis and applications, *Molecules*, 18, 8440-8460 (2013). (査読有)
- (20) K. Sato, T. Shiba, J. Anzai, Ion permeability of free-suspended layer-by-layer (LBL) films prepared using an alginate scaffold, *Polymers*, 5, 696-705 (2013). (査読有)
- (21) B. Wang, Y. Tokuda, K. Tomida, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Use of amphoteric copolymer films as sacrificial layers for constructing free-standing layer-by-layer films, *Materials*, 6, 2351-2359 (2013). (査読有)
- (22) Y. Tokuda, T. Miyagishima, K. Tomida, B. Wang, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Dual pH-sensitive layer-by-layer films containing amphoteric poly(diallylamine-co-maleic acid), *Journal of colloid and interface science*, 399, 26-32 (2013). (査読有)
- (23) S. Takahashi, N. Abiko, J. Anzai, Redox response of reduced graphene oxide-modified glassy carbon electrodes to hydrogen peroxide and hydrazine, *Materials*, 6, 1840-1850 (2013). (査読有).
- (24) K. Sato, S. Takahashi, J. Anzai, Layer-by-layer thin films and microcapsules for biosensors and controlled release, *Analytical Sciences*, 28, 929-936 (2012). (査読有)
- (25) K. Sato, T. Nakajima, J. Anzai, Preparation of poly(methyl methacrylate) microcapsules by in situ polymerization on the surface of calcium carbonate particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 387, 123-126 (2012). (査読有)
- (26) K. Sato, T. Shiba, J. Anzai, Preparation of free-suspended polyelectrolyte multilayer films using an alginate scaffold and their permeability, *Materials Science and Engineering C*, 32, 2649-2653 (2012). (査読有)
- (27) S. Takahashi, T. Sato, N. Haraguchi, B. Wang, J. Anzai, Voltammetric behavior of ferricyanide ion-confined LbL film-coated electrodes: Use of heparin and  $\kappa$ -carrageenan as film component, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 7, 6762-6770 (2012). (査読有)
- (28) R. Hashide, K. Yoshida, K. Kotaki, T. Watanabe, T. Watahiki, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Use of anionic polysaccharides for the preparation of insulin-containing layer-by-layer films and their pH stability, *Polymer Bulletin*, 69, 229-239 (2012). (査読有)
- (29) K. Sato, S. Hoshina, J. Anzai, Preparation of polyelectrolyte giant capsules using cross-linked alginate gels as core material, *Polymer Bulletin*, 68, 891-900

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

(2012). (査読有)

- (30) K. Yoshida, R. Hashide, T. Ishii, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Layer-by-layer films composed of poly(allylamine) and insulin for pH-triggered release of insulin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91, 274-279 (2012). (査読有)
- (31) R. Hashide, K. Yoshida, Y. Hasebe, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Insulin-containing layer-by-layer films deposited on poly(lactic acid) microbeads for pH-controlled release of insulin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 242-247 (2012). (査読有)
- (32) S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Layer-by-Layer construction of protein architectures through avidin-biotin and lectin-sugar interactions for biosensor applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 1749-1758 (2012). (査読有)
- (33) S. Takahashi, N. Haraguchi, N. Abiko, T. Ono, K. Yoshida, J. Anzai, Voltammetric determination of salicylic acid and derivatives based on ferroceneboronic Acid, *Sensor Letters*, 9, 1845-1848 (2011). (査読有)
- (34) Y. Egawa, T. Seki, S. Takahashi, J. Anzai, Electrochemical and optical sugar sensors based on phenylboronic acid, *Materials Science and Engineering C*, 31, 1257-1264 (2011). (査読有)
- (35) Y. Endo, K. Sato, K. Sugimoto, J. Anzai, Avidin/PSS membrane microcapsules with biotin-binding activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 519-524 (2011). (査読有)
- (36) K. Sato, K. Yoshida, S. Takahashi, J. Anzai, pH- and sugar-sensitive layer-by-layer films and microcapsules for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 809-821 (2011).
- (37) S. Takahashi, N. Abiko, N. Haraguchi, H. Fujita, E. Seki, T. Ono, K. Yoshida, J. Anzai, Voltammetric response of ferroceneboronic acid to diol and phenolic compounds as possible pollutants, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1027-1032 (2011). (査読有)
- (38) Y. Endo, K. Sato, J. Anzai, Preparation of avidin-containing polyelectrolyte microcapsules and their uptake and release properties, *Polymer Bulletin*, 66, 711-720 (2011). (査読有)
- (39) M. Nagasaka, K. Yoshida, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai, Colorimetric response of fluorescein-modified multilayer thin films induced by electrolysis of water, *Materials Science & Engineering C*, 31, 258-261 (2011). (査読有)

## <図書>

### チーム1

- (1) 丹羽修, 加藤大, Nanocarbon Film Based Electrochemical Detectors and Biosensors, Chapter 7, pp 121-136, Springer, (2015).
- (2) D.Y. Ju, Encyclopedia of Thermal Stresses, Eds. Richard B. Hetnarski, (Chapter Title: Inelastic Simulation Involving in Solid Phase Transformation),



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

Springer, ISBN 978-94-007-2739-7 (2013).

(3)「学割が利かなくなる人たちへ」「若い世代へのメッセージ」pp.81-93, 埼玉工業大学出版会 (2012).

(4) Advanced Material Science and Technology, Editor by Y. Tan and D.Y. Ju, Tans Tech Publications, February, 2011

## チーム2

(1) 内山俊一, 長谷部靖, 浜名浩, 松浦宏昭, 齋藤貴, 吉田泰彦, 石井茂, 藤沼弘, 分子認識を基礎とする分析化学 改定第2版, 宣協社 (分担), 161-202 (2015).

(2) 矢尾板仁, 石井茂, 石川正英, 宇佐美論, 福島康正, 峯岸宏明, 吉田泰彦, 生命科学 改訂版, 実教出版 (分担), 78-117, (2013)

## <学会発表>

### チーム1

#### 萩原時男

##### [国際学会]

(1) Shun Watanabe, Kimio Yoshimura, Tokio Hagiwara, Yasunari Maekawa, Synthesis, Characterization, and Alkaline Stabilities of Graft-type Anion Conducting Electrolyte Membranes Containing Poly(4-vinylimidazolium) Grafts and Application to Alkaline Fuel Cells, Pacificchem 2015(Hawaii, U.S.A.) MTL5 1441 (2015).

##### [国内学会]

(1) 伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチルフェニル)マレイミドのエチル基の環化付加物の重合反応性の検討, 第64回高分子学会討論会(宮城), 2Pd013.

(2) 大熊崇之, 萩原時男, ジエン付加 *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドのビニル基選択ラジカル共重合の検討, 第64回高分子学会 討論会 (宮城), 2Pf012(2015).

(3) 猪野史徳, 萩原時男, アゾ基を有する *N*-置換イタコンイミドの共重合と重合体の性質 第64回高分子討論会 (仙台), 2Pe013.

(4) 井田勇貴, 萩原時男, *N*-(*p*-置換フェニル)マレイミドのアニオン重合における生長種の検討, 第64回高分子討論会 (宮城), 2Pd012(2015).

(5) 渡邊俊, 吉村公男, 萩原時男, 前川康成,  $\beta$ 水素フリーイミダゾリウム基を有するグラフト型アニオン伝導電解質膜の合成と特性評価, 第64回高分子討論会(宮城), 2S09(2015).

(6) 渡邊俊, 吉村公男, 萩原時男, 前川康成, 放射線グラフト重合によるイミダゾリウム含有アニオン伝導電解質膜の合成, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会(群馬), P-69(2015).

(7) 伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチルフェニル)マレイミドのエチル基の環化付加反応と置換基による重合反応性の変化の検討, 第64回高分子学会年次大会(北海道), Pd018.

(8) 大熊崇之, 萩原時男, *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドのビニル基選択ラジカル共重合, 第64回高分子学会年次大会 (北海道), 3Pb012(2015).

(9) 井田勇貴, 萩原時男, *N*-フェニルマレイミドのアニオン重合における生長種の検討, 第64回高分子年次大会 (北海道), 2Pc017(2015).

(10) 渡邊俊, 吉村公男, 萩原時男, 前川康成, 4-ビニルイミダゾリウムを有するグラフト型ア

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- ニオン伝導電解質膜の合成/同定とアルカリ耐性評価, 第 64 回高分子学会年次大会, (北海道), 1K19(2015).
- (11)大熊崇之, 萩原時男, ジエン付加 *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドのラジカル共重合, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), 2Pf006(2014).
- (12)猪野史徳, 萩原時男, アゾ基を有する *N*-置換イタコンイミドの共重合, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), 2Pf006(2014).
- (13)伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドのエチニル基の環化付加反応とその生成物の重合反応性の検討, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), Pd006(2014).
- (14)皆川哲也, 萩原時男, 11 族遷移金属を用いた 1,4-ビストリメチルシリルエチニルベンゼンのトリメチルシリル基脱離重合, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), 1Pb004(2014).
- (15)井田勇貴, 伊藤航, 富久尾尚久, 萩原時男, *N-p*-(ハロゲンフェニル)マレイミドの合成と重合反応性の検討, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), 1Pc005(2014).
- (16)渡邊俊, 萩原時男, 吉村公男, 前川康成, 放射線グラフト重合による 4(5)-ビニルイミダゾリウム鎖を有するアニオン伝導電解質, 第 63 回高分子学会討論会(長崎), 3Pc107(2014).
- (17)渡邊俊, 萩原時男, 吉村公男, 前川康成, 放射線グラフト重合によるイミダゾリウム基を含むアニオン伝導電解質膜の合成, 第 94 回日本化学会春季年会(愛知), 2C3-09(2014).
- (18)大熊崇之, 萩原時男, ジエン付加 *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドの光ラジカル重合, 第 63 回高分子学会年次大会(愛知), 2Pf010(2014).
- (19)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男, *N*-(4-(フェニルアゾ)フェニル)イタコンイミドの合成と重合, 第 63 回高分子学会年次大会(愛知), 2Pf024(2014).
- (20)伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドとポリマーのエチニル基に環化付加反応, 第 63 回高分子学会年次大会(愛知), 2Pf012(2014).
- (21)猪野史徳, 萩原時男, アゾ基を有する *N*-置換マレイミドの共重合, 第 62 回 高分子学会討論会(金沢), 1Pb002 (2013).
- (22)大熊崇之, 萩原時男, *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドのマレイミド基保護・脱保護とラジカル重合, 第 62 回高分子学会討論会(金沢), 1Pb006 (2013).
- (23)伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドの官能基選択重合の検討, 第 62 回高分子学会討論会(金沢), 3Pb012 (2013).
- (24)大熊崇之, 萩原時男, *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドの保護・脱保護とラジカル重合, 第 62 回高分子学会年次大会(京都), 2Pf006 (2013).
- (25)大熊崇之, 小林涼子, 萩原時男, *N*-(4-ビルフェニル)マレイミドのマレイミド基の保護とラジカル重合, 第 61 回高分子討論会(愛知), 2Pf028 (2012).
- (26)伊藤航, 萩原時男, 新規二官能性モノマー *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドの重合反応性の検討, 第 61 回高分子討論会(愛知), 2Pa003 (2012).
- (27)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男, アゾ基を有する *N*-置換マレイミドの重合と共重合, 第 61 回高分子討論会(愛知), 2Pe027 (2012).
- (28)吉田達哉, 近田心一, 萩原時男, 末端に重合性官能基を有する含フッ素ポリエーテルマクロモノマーの共重合反応性の検討, 第 61 回高分子討論会(愛知), 2Pf026 (2012).
- (29)伊藤航, 萩原時男, 新規二官能性モノマー *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドの重合反応性, 第 61 回高分子学会年次大会(神奈川), 2Pd002 (2012).
- (30)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男, *N*-(4-(フェニルアゾ)フェニル)マレイミドの合成と重合

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- 体の性質, 第 61 回高分子学会年次大会(神奈川), 2Pa023 (2012).
- (31)吉田達哉, 近田心一, 渡辺篤志, 萩原時男, 末端マレイミド型含フッ素ポリエーテルマクロモノマーの合成と重合, 第 61 回高分子学会年次大会(神奈川) 3Pb016 (2012).
- (32)大熊崇之, 小林涼子, 萩原時男, *N*-(4-ビルフェニル)マレイミドのビニル基選択ラジカル重合, 第 60 回高分子討論会(岡山), 3Pb016 (2011).
- (33)伊藤航, 萩原時男, *N*-(4-エチニルフェニル)マレイミドの合成と重合, 第 60 回高分子討論会(岡山), 3Pa017 (2011).
- (34)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男, *N*-(4-(フェニルアゾ)フェニル)マレイミドの合成と重合体の性質, 第 60 回高分子討論会(岡山), 3Pa019 (2011).
- (35)吉田達哉, 近田心一, 萩原時男, 重合官能基として環状エーテルを有する含フッ素マクロモノマーの重合反応性の検討, 第 60 回高分子討論会(岡山), 2Pd022 (2011).
- (36)大熊崇之, 小林涼子, 萩原時男, *N*-(4-ビルフェニル)マレイミドのビニル基選択ラジカル重合, 第 60 回高分子学会年次大会(大阪), 2Pd014 (2011).
- (37)伊藤航, 猪野史徳, 大熊崇之, 萩原時男, *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドのラジカル選択重合のためのマレイミド基の保護-脱保護の条件検討, 第 60 回 高分子学会年次大会(大阪), 2Pc013 (2011).
- (38)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男, *N*-(4-(フェニルアゾ)フェニル)マレイミドの重合反応性 第 60 回高分子学会年次大会(大阪) 2Pc015 (2011).
- (39)吉田達哉, 近田心一, 萩原時男, 末端に環状エーテルを有する含フッ素マクロモノマーの合成と重合, 第 60 回高分子学会年次大会(大阪), 3Pc021 (2011).

## 巨 東英

- (1) Rui Zhong; Dong-ying Ju, Biped-walking robot teleoperation and remote monitoring featuring 3G mobile phone, Proc. of International Conference on mechatronics and Automation, *IEEE publication*, Aug. 7-10, Beijing, 1786-1791 (2011).
- (2) D.Y. Ju, X.H. Deng, Combinde macro-meso scale modeling of the nitriding process by the IDW interpolation method, Proc. of 20<sup>th</sup> Congress of international Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Beijing, 893-897 (2013).

## 長谷亜蘭

- (1) A. Hase, H. Mishina, Fundamental Study on Adhesive Wear Mechanism: Observation and Analysis of Wear Elements and Transfer Particles by SPM, 7<sup>th</sup> Advanced Forum on Tribology Program & Abstract Book (nara), 25 (2016).
- (2) A. Hase, Acoustic Emissions during Tribological Processes, Proc. of the International Tribology Conference, TOKYO 2015 (Tokyo), 210-211 (2015).
- (3) A. Hase, H. Mishina, Study on Elementary Process of Adhesive Wear Using Scanning Probe Microscopy, Proc. of the International Tribology Conference, TOKYO 2015 (Tokyo) , 892-893 (2015).
- (4) A. Hase, Elucidation and Evaluation of Wear Mechanisms by Visualization and Acoustic Emission Technique, 6<sup>th</sup> Advanced Forum on Tribology Program & Abstract Book,(Wuhan) 6 (2015).

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (5) \* 長谷亜蘭, 摩耗の可視化技術—その場観察による研究事例とその動向—, トライボロジー会議予稿集 (東京), 378-380 (2014).
- (6) 長谷亜蘭, In-situ 観察・AE 計測法を用いた鋳鉄の摩擦・摩耗メカニズムの可視化に関する研究, 日本機械学会第 14 回機素潤滑部門講演会講演論文集(長野)187-188 (2014).
- (7) 長谷亜蘭, 三科博司, 和田正毅, 凝着摩耗時の摩擦界面で生じる変形・破壊プロセスの AE 周波数変化による識別, 第 19 回アコースティック・エミッション総合コンファレンス講演論文集(大阪), 9-12 (2013).
- (8) A. Hase, M. Wada, H. Mishina, SEM Observation Study for Recognition of Wear Mechanism Using AE Technique, Proc. of the 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology (Lyon), 19 (2013).
- (9) A. Hase, M. Wada, H. Mishina, In-Situ Study of Tribological Phenomena by SEM and AE Technique, Proc. of the 5th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology (ICMDT 2013) (Busan), (2013).
- (10) 長谷亜蘭, 和田正毅, 三科博司, 凝着摩耗移着成長過程の SEM 観察と AE 信号による認識, トライボロジー会議予稿集(東京), A15 (2013.5).
- (11) 長谷亜蘭, 和田正毅, 三科博司, 摩擦・摩耗現象の SEM 観察と AE 計測, 日本機械学会 関東支部第 19 期総会講演会講演論文集(東京), No.130-1, 20507, 327-328 (2013).
- (12) A. Hase, H. Mishina, M. Wada, Progress in Acoustic Emission, XVI Proc. of the 21st International Acoustic Emission Symposium (Okinawa) 211-216 (2012).
- (13) \* 長谷亜蘭, トライボロジー現象の究明—摩擦・摩耗現象の可視化および診断・評価—, 2012 年度自動車技術会秋季大会学術講演会『産学パネルセッション～シーズとニーズの出会い～』(大阪), 2 (2012).
- (14) Y.Y. Guo, H.Y. Zhao, D.Y. Ju, A. Hase, Structure and Electrochemical Properties of DLC/SiC Films on the Surface of Magnesium Alloy by Plasma Immersion Ion Deposition, Proc. of the 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (Fukuoka) (2012).
- (15) A. Hase, H. Mishina, M. Wada, Microscopic Study on the Relationship between AE Signal and Wear Amount, Proc. of the 15th Nordic Symposium on Tribology (Trondheim), Paper No.74 (2012).
- (16) A. Hase, Application of Acoustic Emission Technique to Tribology: Recognition of Wear, Transition and Evaluation of Wear”, International Forum in JAST Tribology Conference (Tokyo), 27-28 (2012).
- (17) \* A. Hase, Studies on “TRIBOLOGY” Particularly the Elucidation of Wear Mechanisms and the Evaluation of Friction and Wear, Small Engine Technology Conference 2011 (Sapporo), Poster Session I (2011).

#### 丹羽 修

- (1) O. Niwa, K. Yoshioka, S. Shiba, S. Ishihara, T. Kamata, D. Kato, Enzyme adsorbed nanostructure ITO electrode for developing drug metabolism biosensing devices (招待講演), Pacificchem. 2015 (Hawaii), Abstract No. MTL5-267, (2015).
- (2) Osamu Niwa, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Shunsuke Shiba, Shigeru



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- Umemura, Eisuke Kuraya, Masashi Kunitake, Surface terminated and hybrid nanocarbon film electrodes for biosensing applications (招待講演), 11th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2015) (Penang), 34 (2015).
- (3) Dai Kato, Yoshio Suzuki, Kyoko Yoshioka, Tomoyuki Kamata, Shuji Sasaki, Masami Todokoro, Osamu Niwa, Electrochemical lipopolysaccharide detection using a sputtered nanocarbon film electrode (Oral Talk), 11th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2015) (Penang), 232 (2015).
- (4) Osamu Niwa, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Shunsuke Shiba, Shigeru Hirono, Eisuke Kuraya, Masashi Kunitake, Electrochemical applications of surface terminated and hybrid sputtered carbon film electrodes (招待講演), BCEIA 2015 (Beijing), F13 pp69 (2015).
- (5) Osamu Niwa, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Daiki Kato, Shunsuke Shiba, Shigeru Hirono, Eisuke Kuraya, Masashi Kunitake, Naoto Yamaguchi, Hiroshi Imaya, Hybrid carbon film electrodes for electroanalytical applications (キーノート講演) 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Taipei), 29 (2015).
- (6) 丹羽修, 加藤大, 吉岡恭子, 栗田僚二, 創薬に関連したバイオセンシング技術の開発 (招待講演), センサ・アクチュエータ・マイクロナノ/ウイーク2015 次世代センサ総合シンポジウム (東京), 9-18, (2015) .
- (7) 芝駿介, 加藤大, 鎌田智之, 丹羽修, 臨床糖マーカー検出を目的としたナノアロイ埋め込み型カーボン薄膜電極の開発, 日本分析化学会第64年会 (福岡), 18 (2015).
- (8) 加藤大喜, 鎌田智之, 加藤大, 柳澤博幸, 丹羽修, Au nanoparticle-embedded carbon films for electrochemical As<sup>3+</sup> detection with high sensitivity and stability, RSC Tokyo International Conference 2015 (東京), 46 (2015).
- (9) Osamu Niwa, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Shigeru Umemura, Eisuke Kuraya, Masashi Kunitake, Surface terminated carbon film electrodes for electroanalytical applications, 15th ISEAC (長春), (招待講演) K-7 (2015).
- (10) 加藤大喜, 鎌田智之, 加藤大, 柳澤博幸, 丹羽修, 金ナノ粒子埋め込み型カーボン薄膜電極を用いた, 水中ヒ素の電気化学検出, 第75回分析化学討論会 (甲府), 20 (2015).
- (11) 芝駿介, 加藤大, 鎌田智之, 丹羽修, ナノアロイ埋め込み型カーボン薄膜電極による臨床糖マーカーの高感度安定検出, 第75回分析化学討論会 (甲府), 20, (2015).
- (12) Osamu Niwa, Dai Kato, Tomoyuki Kamata, Shigeru Hirono, Eisuke Kuraya, Masashi Kunitake, Electrochemical Properties of Surface Terminated and Hybrid Carbon Films and Their Application to Electroanalysis(招待講演), 16th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Angra dos Reis), (2015).

## チーム2

長谷部 靖

[国際学会]

- (1)\* Yasushi Hasebe, Yue Wang, Yugo Kikuchi, Flow amperometric inhibition type biosensor using tyrosinase-modified carbon-felt, The 19th International

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

Conference on Flow Injection Analysis (19th ICFIA) (福岡), 407 (2014).

- (2) \* Yasushi Hasebe, Yue Wang, Sensitive voltammetric and amperometric responses of respiratory toxins at heminadsorbed carbon-felt, The 5<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Economy and Technology (ISEET-2012) (福岡), (2012).
- (3) \* Yasushi Hasebe, Yue Wang, Co-adsorption effect of methylene blue with tyrosinase for highly functional biosensors, 9<sup>th</sup> Asian Conference on Chemical Sensors B3-4 (9th ACCS) (台北), (2011)
- (4) \* Yue Wang, Yasushi Hasebe, Stabilization effect of methylene blue on adsorbed glucose oxidase for hydroquinone-mediated bioelectrocatalytic activity, 9<sup>th</sup> Asian Conference on Chemical Sensors B3-3 (9th ACCS) (台北), (2011).
- (5) \* Yasushi Hasebe, Yue Wang, Flow-amperometric biosensor for toxins using myoglobin-adsorbed carbon-felt based on inhibitory effect on bioelectrocatalytic reduction of oxygen, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (新潟), (2011).
- (6) \* Yue Wang, Yasushi Hasebe, Highly sensitive bioelectrocatalytic flow-detector for hydrogen peroxide based on a direct electrochemistry of chemically modified horseradish peroxidase on carbon-felt, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (新潟), (2011).
- (7) \* Yasushi Hasebe, Yue Wang, Highly sensitive amperometric flow biosensor for uric acid using uricase and peroxidase modified carbon felt, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011) (京都) 23P173, (2011.5)
- (8) \* Yue Wang, Yasushi Hasebe, Reagentless amperometric flow-biosensor for cyanide using peroxidase modified carbon felt, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011) (京都) 23P174, (2011).

[国内学会]

- (1) \* 渡辺崇史, 王月, 長谷部靖, 二種酵素固定化カーボンフェルトを利用する FIA 式バイオセンサの開発, 第 59 回化学センサ研究発表会 (埼玉), Proceedings of the 59th Chemical Sensor Symposium, 31, B 4-6 (2014).
- (2) \* 奈良和幸, 青木詩織, 王月, 長谷部靖, チロシナーゼ固定化カーボンフェルトを用いるフロー型バイオセンサ, 第 57 回化学センサ研究発表会, (札幌), Proceedings of the 57th Chemical Sensor Symposium, 30, B, 127-129 (2014).
- (3) 青木詩織, 王月, 長谷部靖, “分光学的手法によるグルコースオキシダーゼとメチレンブルーの結合相互作用解析, 第 66 回生物工学会大会 (札幌), 1P-80 (2014).
- (4) \* 細野徹, 王月, 長谷部 靖, ヘミン吸着電極の電解触媒活性を利用する溶存酸素および呼吸毒の電気化学センシング, 第 56 回化学センサ研究発表会 (大阪), Proceedings of the 56th Chemical Sensor Symposium, 30, A, 16-18 (2014).
- (5) 青木詩織, 王月, 長谷部靖, センサシグナル増幅効果をもたらす有機色素とチロシナーゼの相互作用解析, 第 55 回化学センサ研究発表会 (東京), Proceedings of the 55th Chemical Sensor Symposium, 29, B, 16-18 (2013).
- (6) \* 長谷部靖, 王月, ミオグロビンの酸素還元触媒活性に対する阻害効果を利用するシアンのバイオセンシング, 第 52 回化学センサ研究発表会 (新潟), Proceedings of the

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

52th Chemical Sensor Symposium, 27, B, 98-100 (2011).

### 熊澤 隆

- (1) \* T. Kumazawa, K. Mashiyama, Y. Ohtubo, K. Yoshii, Bullfrog taste nerve responses under hyperosmotic conditions., 8<sup>th</sup> FENS Forum of Neuroscience (Barcelona, Spain), Abstr. No. 4173, (2012).
- (2) K. Yoshii, K. Kimura, Y. Ohtubo, T. Kumazawa, Action potentials and voltage-gated currents of mouse taste bud cells., 8<sup>th</sup> FENS Forum of Neuroscience (Barcelona, Spain), Abstr. No. 2451, (2012).

### 石川正英

#### [国際学会]

- (1) Masahide Ishikawa, Shota Inoue, Tohru Matsumoto, and Ryuta Murai, Influence of Last Codon in Expression of GFP gene in *E. coli*, XX International Round Table on Nucleosides Nucleotides and Nucleic Acids (Montreal Canada), (2012).
- (2) \* Kazuya Sase, Tomomi Iwasaki, Hatsune Karasaki, and Masahide Ishikawa, Overexpression of redox enzyme genes from *Deinococcus geothermalis* in *Escherichia coli* for stable biosensor, The 5<sup>th</sup> International symposium on Environmental Economy and Technology (Fukuoka Japan), (2012).

#### [国内学会]

- (1) \* 高橋航平, 石川正英, 開始コドン上流の塩基配列が *Thermus thermophilus* HB8 由来リンゴ酸脱水素酵素遺伝子の大腸菌内における発現量に及ぼす影響, 第 16 回極限環境生物学会年会 (東京), (2015).
- (2) \* 岩崎友美, 石川正英, 大腸菌内で大量発現した *Deinococcus geothermalis* 由来アルデヒド脱水素酵素の精製と酵素活性測定, 第 16 回極限環境生物学会年会 (東京), (2015).
- (3) \* 高橋航平, 石川正英, *Thermus thermophilus* HB8 由来 malate dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内における大量発現に関する研究, 第 38 回日本分子生物学会年会, 第 88 回日本生化学会大会 合同大会 (神戸), (2015).
- (4) \* 石川奈津美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来 malate dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内における大量発現, 第 38 回日本分子生物学会年会 (神戸), (2015). 2
- (5) \* 第 37 回日本分子生物学会年会, 高橋航平, 岡本華奈, 石川正英, “高度好熱菌由来 malate dehydrogenase 遺伝子の開始コドン上流の配列が大腸菌内での発現量に与える影響”, 横浜パシフィコ (横浜), (2014).
- (6) 岩崎友美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来アルデヒド脱水素酵素の大腸菌内での発現と精製法の検討, 第 15 回極限環境生物学会年会 (沖縄), (2014).
- (7) 岩崎友美, 佐藤毅典, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来アセトアルデヒド脱水素酵素遺伝子とアルコール脱水素酵素遺伝子の大腸菌内での大量発現, 第 36 回日本分子生物学会年会 (神戸), (2013).
- (8) 岡本華奈, 鈴木京, 天野弘樹, 石川正英, 高度好熱菌由来の酸化還元酵素遺伝子の大腸菌内での発現調節に関する研究, 第 36 回日本分子生物学会年会 (神戸), (2013).
- (9) \* 岩崎友美, 佐瀬和也, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来の glutamate

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

dehydrogenase 遺伝子の $\text{E. coli}$ 内での大量発現, 第 35 回日本分子生物学会年会(福岡), (2012).

- (10) 佐瀬和也, 岩崎友美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来の酸化還元酵素遺伝子の $\text{E. coli}$ 内での大量発現, 第 34 回日本分子生物学会年会(横浜), (2011).

#### <研究成果の公開状況>(上記以外)

シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

<既に実施しているもの>

##### チーム1

- (1) The Eighth International Forum on Advanced Material Science and Technology (IFAMST-8) August 1 to 4, 2012 Fukuoka, Japan (共催: 埼玉工業大学)
- (2) The Ninth International Forum on Advanced Material Science and Technology (IFAMST-9) November 30 to December 3, 2014 Xiamen, China(共催: 埼玉工業大学)

インターネットでの公開状況等

##### チーム1

- (1) 研究成果の公開: 平成 25 年度 JKA 非接触トルクスイッチ補助事業  
<http://www.sit.ac.jp/user/dyju/img/h25-jka.pdf>

<これから実施する予定のもの>

#### 14 その他の研究成果等

##### チーム1

##### 萩原 時男

- (1) 伊藤航, 萩原時男,  $N$ -(4-エチニルフェニル)マレイミドのエチニル基の環化付加反応と置換基による重合反応性の変化, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P15 (2015).
- (2) 大熊崇之, 萩原時男, ジエン付加  $N$ -(4-ビニルフェニル)マレイミドのビニル基選択ラジカル共重合, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P16(2015).
- (3) 猪野史徳, 萩原時男,  $N$ -(4-(フェニルアゾ)フェニル)イタコンイミドの共重合, 第 13 回若手研究フォーラム論文集(埼玉), A14 (2015).
- (4) 井田勇貴, 萩原時男,  $N$ -フェニルマレイミドのアニオン重合における生長種の検討, 第 13 回 若手研究フォーラム論文集(埼玉), A11(2015).
- (5) 渡邊俊, 吉村公男, 萩原時男, 前川康成, 4-ビニルイミダゾリウムを有するグラフト型アニオン伝導電解質膜の合成と特性評価, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), A10(2015).
- (6) 大熊崇之, 萩原時男, ジエン付加  $N$ -(4-ビニルフェニル)マレイミドの熱および光ラジカル重合, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P20(2014).
- (7) 猪野史徳, 萩原時男,  $N$ -(4-(フェニルアゾ)フェニル)イタコンイミドの重合および異性化, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P25 (2014).
- (8) 伊藤航, 萩原時男,  $N$ -(4-エチニルフェニル)マレイミドとポリマーのエチニル基に環化付



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- 加反応の検討, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P21(2014).
- (9)皆川哲也, 近田心一, 萩原時男, 11 族遷移金属を用いた 1,4-ビストリメチルシリルエチニルベンゼンの重合, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), A14(2014).
- (10)井田勇貴, 伊藤航, 富久尾尚久, 萩原時男,  $N$ - $p$ -(ハロゲンフェニル)マレイミドの合成と重合反応性の検討, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P19(2014).
- (11)渡邊俊, 萩原時男, 吉村公男, 前川康成, 放射線グラフト重合によるイミダゾリウム基を含むアニオン伝導電解質膜の合成, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), A13(2014).
- (12)猪野史徳, 萩原時男, アゾ基を有する  $N$ -(4-(フェニルアゾ)フェニル)マレイミドの共重合, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P01 (2013).
- (13)大熊崇之, 萩原時男,  $N$ -(4-ビニルフェニル)マレイミドの保護・脱保護とビニル基選択的ラジカル重合, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P02 (2013)
- (14)伊藤航, 萩原時男, エチニル基を有する  $N$ -(4-エチニルフェニル)マレイミドの重合反応性, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P03 (2013).
- (15)大熊崇之, 小林涼子, 萩原時男,  $N$ -(4-ビルフェニル)マレイミドのラジカルビニル基選択重合, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), C06 (2011).
- (16)伊藤航, 萩原時男,  $N$ -(4-エチニルフェニル)マレイミドの合成と重合, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P02 (2011).
- (17)猪野史徳, 田中雅也, 萩原時男,  $N$ -(4-(フェニルアゾ)フェニル)マレイミドの合成と異性化 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P04 (2011).
- (18)吉田達哉, 近田心一, 萩原時男, 重合官能基として環状エーテルを有する含フッ素マクロモノマーの合成と重合, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集(埼玉), P03(2011).

## 巨 東英

- (1)特許公開, 2011-241194, 育毛剤, 日本特許庁
- (2)特許公開, 2014-019876, 特遮熱材及びその製造方法、並びに遮熱皮膜及び遮熱皮膜形成方法, 日本特許庁
- (3)劉星, 向井竜二, 鄧小虎, 巨東英, 原子炉炉心サポートの焼入れシミュレーション, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 113-116 (2011).
- (4)趙明, 巨東英, Ti-Cu 粉末/シートを用いた 3Y-TZP とステンレス鋼の拡散接合, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, .184-187(2011).
- (5)付新茂, 那順, 鄧小虎, 巨東英, キャビテーション・ピーニング法によるチタン合金の摩擦溶接部の表面強化に関する研究, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, pp.179-183(2011).
- (6)小島功也, 巨東英, 下条雅幸, イオン液体を用いた SEM 内での Zn の溶解観察, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, pp.111-114(2011).
- (7)于湛, 巨東英, Mg-Zn-In-Sn 合金の電気特性に及ぼす応力変化の影響, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, .60 (2012).
- (8) Dan Lei, 三石和貴, 原田研, 下条雅幸, 巨東英, 竹口 雅樹, Electron holography using a stage-scanning system, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 98

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

(2012).

- (9) 陳軼, 熊倉資典, 巨東英, 工具鋼の焼入れ・焼戻しにおける変形・残留応力挙動に関する研究, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 96 (2012).
- (10) 唐川, 鐘鋭, 巨東英, クラウド環境を利用した CAE システムの構築, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 100 (2012).
- (11) 畑木和明, 巨東英, 簡易型視線移動計測システムの開発, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 102 (2012).
- (12) 馬へい, 安鋼, 巨東英, 熊澤隆, マウスのアトピー性皮膚炎に対するナノ磁性流体の塗布効果, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 104 (2012).
- (13) 宋波, 巨東英, US304 表面における MgO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のプラズマ溶射と遮熱効果に関する研究, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 110 (2012).
- (14) 周寧寧, 巨東英, 共沈法による Ni/MgO の製作と H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の添加に及ぼす効果, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 112 (2012).
- (15) 本間雄太, 巨東英, 向井竜二, 片面浸炭焼入れにおける非弾性変形挙動に関する研究, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 110 (2013).
- (16) 熊倉資典, 巨東英, 向井竜二, 過共析鋼の焼入れ・焼戻しシミュレーションとその実験検証, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 112 (2013).
- (17) 張騰, 巨東英, 軸受材 SUJ2 の疲労強度に及ぼす WPC 強化の影響, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 114 (2013).
- (18) 劉ビン, 巨東英, 重機部品の焼入れ・焼戻し過程における変態・熱・力学挙動, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 16 (2013).
- (19) 葉洪, 巨東英, ダブルコーティングによる磁性微粒子の創製と磁性流体の光学特性, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 118 (2013).
- (20) 徐牧野, 肖正幫, 張騰, 巨東英, 太陽光集光システムの開発, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 120 (2013).
- (21) 肖正幫, 徐牧野, 巨東英, 太陽光集光システムの光量解析に関する研究, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 122 (2013).
- (22) 小泉拓也, 金森英夫, 巨東英, 市谷克実, SUS303 材の円板プローブにおける冷却能に関する研究, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 61 (2014).
- (23) 清水裕太, 巨東英, SUS304 基板に創製した Pt-Fe 多層薄膜の微細構造観察および物性評価, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 63 (2014).
- (24) 楊昊宇, 田中虔一, 巨東英, 内田正哉, Si(111)-7×7 表面におけるエタノールの付着と脱離に関する研究, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 23 (2014)
- (25) 黄圳, 巨東英, 新規 Mg 合金電極を用いた海水電池の開発, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 37 (2014)

#### 長谷亜蘭

- (1) \* 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」平成 27 年度 研究成果報告書, 長谷亜蘭, “In situ 観察・AE 計測法を用いた異種 DLC 膜のトライボロジー特性評価”, 13-14 (2016.3).
- (2) \* 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」平成 26 年度 研究成果報告書, 長谷亜蘭, “DLC 成膜した PTFE 摩擦表面のトライボロジー現象の可視化とその評価”, 13-14 (2015.3).

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

- (3) \* 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」平成 25 年度 研究成果報告書, 長谷亜蘭, “In-situ 観察・AE 計測法を用いた DLC ナノ薄膜のトライボロジー現象の可視化とその評価”, 15-16 (2014.3).
- (4) \* 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」平成 24 年度 研究成果報告書, 長谷亜蘭, “DLC ナノ薄膜のトライボロジー特性評価”, 13-14 (2013.3).
- (5) 埼玉工業大学工学部紀要, 長谷亜蘭, 三科博司, “トライボロジー現象可視化のための小型摩擦面顕微鏡の設計・製作”, 第 22 号, 13-16 (2012.3).
- (6) \* 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」平成 23 年度 研究成果報告書, 長谷亜蘭, “ナノ粒子・ナノ塗膜のトライボロジー特性評価装置の開発”, 11-12 (2012.3).
- (7) \* 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 大平 啓, 長谷亜蘭:ピン・オン・ディスク摩擦試験による実用摩擦材料の摩擦・摩耗特性評価, 118-119, 埼玉, (2012.7).

## チーム2

### 長谷部 靖

- (1) 長谷部靖 他, 第 59 回化学センサ研究発表会レポート, Chemical Sensors, 31(4), 127-128 (2015).
- (2) 長谷部靖 他, 第 56 回化学センサ研究発表会レポート, Chemical Sensors, 30(2), 64-65 (2014).
- (3) 長谷部靖 他, 第 55 回化学センサ研究発表会レポート, Chemical Sensors, 29(4), 129-130 (2013).
- (4) 長谷部靖 他, 9th Asian Conference on Chemical Sensors レポート, Chemical Sensors, 28(1), 24-25 (2012).
- (5) 長谷部靖 他, 第 52 回化学センサ研究発表会レポート, Chemical Sensors, 27(4), 110-111 (2011).

### 熊澤 隆

- (1) \* 佐藤彩奈, 熊澤隆, 肝細胞に発現する苦味受容体に関する研究, 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出, 成果報告書, 18-19(2015)
- (2) \* 樋渡公彦, 熊澤隆, マウスの臓器に発現する苦味受容体に関する研究, 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出, 成果報告書, (2014)
- (3) \* 樋渡公彦, 熊澤隆, マウスの臓器における苦味受容体の発現, 第12回埼玉工業大学若手フォーラム論文集, 72-73(2014)
- (4) \* 浜田慎, 熊澤隆, マウス培養神経細胞における苦味受容体(T2R)の発現, 第11回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 40-41(2013)
- (5) \* 熊澤隆, 萩原嘉孝, 濱田慎, マウス味蕾細胞に存在するコネキシンのサブタイプの同定, 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出, 成果報告書, 15 (2012)
- (6) \* 熊澤隆, 浜田慎, 培養神経細胞における苦味受容体の発現, 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出, 成果報告書, 17(2013)
- (7) \* 熊澤隆, 巨東英, 磁性ナノ微粒子の新規DDSへの応用に関する研究: 育毛効果, 皮膚疾患治療効果および体内移行, 機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出, 成果報告会, 18-20(2013)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

### 石川正英

- (1) \* 高橋航平, 石川正英, *Thermus thermophilus* HB8 由来 malate dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内における大量発現機構の解明, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 34-35 (2015).
- (2) \* 岩崎友美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来アルデヒド脱水素酵素の大腸菌内での発現, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 144-145 (2015).
- (3) \* 石川奈津美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来 malate dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内における大量発現に関する研究, 第 13 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 146-147 (2015).
- (4) 岡本華奈, 石川正英, 高度好熱菌由来 malate dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内での発現調節に関する研究”, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 68-69 (2014).
- (5) 岩崎友美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来のアルデヒド脱水素酵素の大腸菌内での生産と精製法の検討, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 134-135 (2014).
- (6) \* 高橋航平, 石川正英, 高度好熱菌由来 malate dehydrogenase 遺伝子の開始コドン上流の配列が大腸菌内での発現量に与える影響について, 第 12 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 136-137 (2014).
- (7) \* 岩崎友美, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来の glutamate dehydrogenase および aldehyde dehydrogenase 遺伝子の大腸菌内での大量発現, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 38-39 (2013).
- (8) 岡本華奈, 鈴木京, 天野弘樹, 石川正英, 高度好熱菌由来の酸化還元酵素遺伝子の大腸菌内での発現調節に関する研究, 第 11 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 3138-3139 (2013).
- (9) 岩崎友美, 佐瀬和也, 柄崎初音, 石川正英, *Deinococcus geothermalis* 由来酸化還元酵素遺伝子の大腸菌内での大量発現, 第 10 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 128-129 (2012).
- (10) 井上将太, 松本徹, 石川正英, 大腸菌における遺伝子のラストコドンと発現効率の関係, 第 9 回埼玉工業大学若手研究フォーラム論文集, 163-164 (2011).



法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

## 15 「選定時」及び「中間評価時」に付された留意事項及び対応

<「選定時」に付された留意事項>

該当なし

<「選定時」に付された留意事項への対応>

<「中間評価時」に付された留意事項>

今後、産業界を対象とした公開講演会、産学連携の研究開発なども期待したい。

研究者の中に口頭発表に留まり、論文等の成果にまでつながっていない人が見られる。また、研究の性格上、知財としての価値が期待されるものも多いが、この研究プロジェクトの成果の特許化はあまり活発でない。

<「中間評価時」に付された留意事項への対応>

磁性ナノ微粒子の合成は、すでに産学連携の共同研究に展開して、育毛剤の特許を取得して製品を開発している段階である。

学術論文については、中間評価後に研究成果が数多くの論文に掲載されている。また、論文数のすくない研究者も、現在論文を投稿準備中である。

(様式1)

法人番号	111004
プロジェクト番号	S1191001

## 16 施設・装置・設備・研究費の支出状況(実績概要)

(千円)

年度・区分	支出額	内 訳						備考
		法人負担	私学助成	共同研究機関負担	受託研究等	寄付金	その他(科研費)	
平成23年度	施設	0						
	装置	9,153	9,153					
	設備	0						受託2件・寄付金5件
	研究費	21,097	3,548	8,999		1,700	3,600	3,250 科研費3件
平成24年度	施設	0						
	装置	1,660	1,660					
	設備	0						受託4件・寄付金3件
	研究費	26,425	13,357	7,983		2,325	1,200	1,560 科研費2件
平成25年度	施設	0						
	装置	3,814	3,814					
	設備	0						受託2件・寄付金7件
	研究費	29,281	11,845	7,341		1,525	2,850	5,720 科研費3件
平成26年度	施設	0						
	装置	2,305	2,305					
	設備	0						0 受託2件・寄付金4件
	研究費	26,022	11,953	8,742		937	1,400	2,990 科研費3件
平成27年度	施設	0						
	装置	2,866	2,866					
	設備	0						受託2件・寄付金5件
	研究費	27,914	11,295	8,839		3,420	2,800	1,560 科研費3件
総額	施設	0	0	0	0	0	0	0
	装置	19,798	19,798	0	0	0	0	0
	設備	0	0	0	0	0	0	0
	研究費	130,739	51,998	41,904	0	9,907	11,850	15,080
総計	150,537	71,796	41,904	0	9,907	11,850	15,080	

法人番号	111004
------	--------

17 施設・装置・設備の整備状況（私学助成を受けたものはすべて記載してください。）  
《施設》（私学助成を受けていないものも含め、使用している施設をすべて記載してください。）（千円）

施設の名 称	整備年度	研究施設面積	研究室等数	使用者数	事業経費	補助金額	補助主体
ハイテク・リサーチ・センター棟	11	1960㎡	27	6	750,635	378,817	ハイテクリサーチ整備事業で設置された

※ 私学助成による補助事業として行った新增築により、整備前と比較して増加した面積

1960 m<sup>2</sup>

《装置・設備》（私学助成を受けていないものは、主なもののみを記載してください。）（千円）

装置・設備の名称	整備年度	型 番	台 数	稼働時間数	事業経費	補助金額	補助主体
(研究装置)				平成27年度			
Milli-Q純水製造装置	23	Integral3	1	200 h	1,948		本事業
サーマルサイクラー	23		1	565 h	363		本事業
高出力型X線解析実験装置	11	RINT2100V/PC	1	0 h	59,955	29,977	ハイテクリサーチ
WD/EDコンパインマイクロアナライザ	11	JXA-8900R	1	196 h	75,999	37,999	センター整備事業
(研究設備)							
分光蛍光光度計	23		1	380 h	3,675		本事業
実験小動物用3DマイクロX線CT			1	0 h			私学助成
複合ビーム加工観察装置		JIB-4500	1	19 h			私学助成
X線光電子分光装置(XPS)	11	Quantum2000	1	795 h	124,950	62,475	以下 ハイテク
走査型電子顕微鏡	11	1im15w	1	140 h	11,410	7,606	リサーチセンター
X線回析装置	11	R-AXIS PAPID-S	1	85 h	33,936	19,231	整備事業
クリーンルーム	11	P2システム	1	2200 h	9,411	4,000	
DNA解析・精製装置	11	ABIPRISM310-20	1	1500 h	29,999	19,999	
(情報処理関係設備)							

18 研究費の支出状況（千円）

年 度	平成	23	年度	積 算 内 訳		
小 科 目	支 出 額	主 な 使 途	金 額	主 な 内 容		
教 育 研 究 経 費 支 出						
消耗品費	5,488	実験材料		薬品類、実験材料器具類等		
光熱水費	0	電気代		電気代		
通信運搬費	2	宅急便		郵便料、宅急便他		
印刷製本費	848	報告書		成果報告書他		
旅費交通費	182	学会参加		学会発表		
報酬・委託料	100	委託費		機器点検調整費他		
(その他)	1,985	修繕費、諸会議費		機器等の修理		
計	8,605					
ア ル バ イ ト 関 係 支 出						
人件費支出 (兼務職員)	519			時給950円、年間時間数547時間、実人数4人		
教育研究経費支出	0					
計	519					
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)						
教育研究用機器備品	9,153			Milli-Q純水製造装置・サーマルサイクラー・分光蛍光光度計		
図 書	25					
計	9,178					
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出						
リサーチ・アシスタント	399			外国1人		
ポスト・ドクター	2,995			学内1人、外国1人		
研究支援推進経費						
計	3,394			学内1人、外国2人		

法人番号

111004

(千円)

年 度	平成 24 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消 耗 品 費	9,091	実験材料	薬品類、実験材料器具類等
光 熱 水 費	0	電気代	電気代
通 信 運 搬 費	0	宅急便	郵便料、宅急便他
印 刷 製 本 費	1,126	報告書	成果報告書他
旅 費 交 通 費	320	学会参加	学会発表
報 酬 ・ 委 託 料	33	委託料	機器点検調整費他
( その他 )	3,194	修繕費、諸会議費	機器等の修理
計	13,764		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	1,917		時給950円、年間時間数2018時間、実人数 4人
教育研究経費支出	50		若手フォーラム 5000円×10名
計	1,967		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	1,660		
図 書	191		
計	1,851		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント	2,100		学内1人、外国4人
ポスト・ドクター	3,319		学内1人、外国1人
研究支援推進経費			
計	5,419		学内2人、外国5人

年 度	平成 25 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消 耗 品 費	8,534	実験材料	薬品類、実験材料器具類等
光 熱 水 費	0	電気代	電気代
通 信 運 搬 費	0	宅急便	郵送料、宅急便他
印 刷 製 本 費	667	報告書	成果報告書他
旅 費 交 通 費	86	学会参加	学会発表
報 酬 ・ 委 託 料	228	委託料	機器点検調整費他
( その他 )	2,577	修繕費・諸会費・諸会議費	機器等の修理
計	12,092		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	1,501		時給 950円、年間時間数 1581時間、実人数 2人
教育研究経費支出	0		
計	1,501		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	3,814		
図 書	50		
計	3,864		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント	1,095		学内3人、外国2人
ポスト・ドクター	4,392		学内1人、外国1人
研究支援推進経費	0		
計	5,487		学内4人、外国3人



法人番号

111004

(千円)

年 度	平成 26 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消 耗 品 費	9,125	実験材料	薬品類、実験材料器具類等
光 熱 水 費	0	電気代	電気代
通 信 運 搬 費	16	宅急便	郵送料、宅急便他
印 刷 製 本 費	917	報告書	成果報告書他
旅 費 交 通 費	326	学会参加	学科発表
報 酬 ・ 委 託 料	449		機器点検調整費他
( その他 )	3,339	修繕費・諸会議費	機器等の修理
計	14,172		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	1,569		時給 950円, 年間時間数 1652時間, 実人数 3人
教育研究経費支出	0		
計	1,569		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	2,305		
図 書	32		
計	2,337		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント	1,584		学内3人、外国4人
ポスト・ドクター	3,193		学内1人、外国1人
研究支援推進経費	0		
計	4,777		学内4人、外国5人

年 度	平成 27 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消 耗 品 費	7,682	実験材料	薬品類、実験材料器具類等
光 熱 水 費	0	電気代	電気料
通 信 運 搬 費	0	宅急便	郵送料、宅急便他
印 刷 製 本 費	946	報告書	成果報告書他
旅 費 交 通 費	284	学会参加	学会発表
報 酬 ・ 委 託 料	1,863		機器点検調整費他
( その他 )	4,646	修繕費、諸会費、賃借料、用品	機器等の修理
計	15,421		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	1,481		時給1000円, 年間時間720数間, 実人数3人 時給930円, 年間時間748数間, 実人数1人
教育研究経費支出	0		時給870円, 年間時間76数間, 実人数1人
計	1,481		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	2,866		
図 書	0		
計	2,866		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント	1,680		学内3人、外国2人
ポスト・ドクター	1,497		外国1人
研究支援推進経費	0		
計	3,177		学内3人、外国3人

## 研究成果の概要

# *N*-(*p*-置換フェニル)マレイミドのアニオン重合生長種の検討

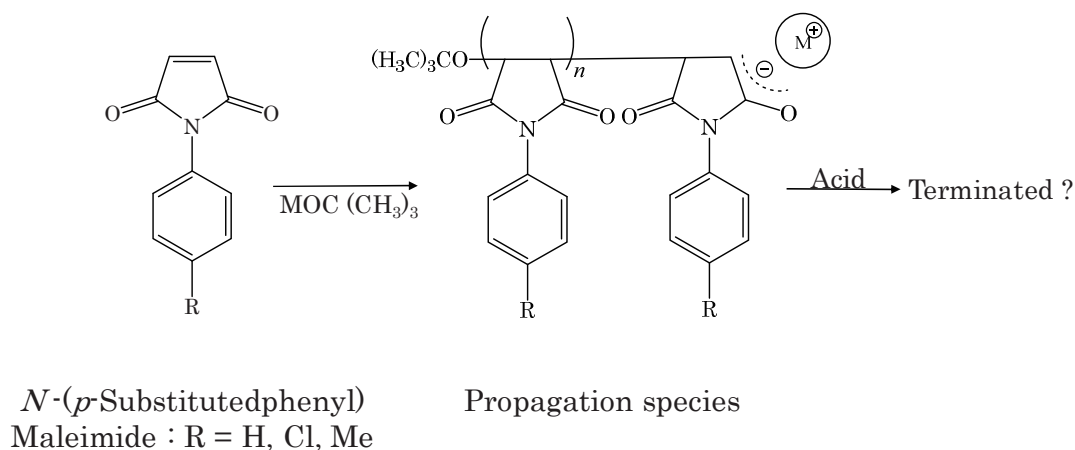
萩原時男

埼玉工業大学大学院工学研究科

埼玉県深谷市普濟寺 1 6 9 0、3 6 9-0 2 9 3

## 1. 序論

*N*-フェニルマレイミド(PMI)のアニオン重合では生長種はアルコールで失活しないことが知られている。本研究では *p*-位に電子吸引基及び電子供与基を導入した *N*-(*p*-置換フェニル)マレイミドのアニオン重合生長種について詳しく検討した (Scheme)。



Scheme

## 2. 実験

### 2-1 *N*-(*p*-置換フェニル)マレイミドのアニオン生長種の検討

重合反応はすべてアルゴン雰囲気下のフラスコ内で行った。フラスコにモノマーである PMI、*N*-(*p*-クロロフェニル)マレイミド(CPMI)、*N*-(*p*-メチルフェニル)マレイミド(MPMI)、溶媒(THF)、開始剤(*t*-BuOK)の順でいれ全量を 10mL にし、0°C、30 分、モノマー：開始剤=96：4、97.4：2.6、98：2、98.7：1.3、99：1 の各モル比で反応を行った。反応後、反応溶液を THF で 10 倍希釈し吸光度測定を行った。またモノマーである PMI、CPMI、MPMI、各モノマーを用いて開始剤として *t*-BuOK、0°C、30 分 98：2 で反応を行い反応を停止した Poly(*N*-(*p*-置換フェニル))マレイミドも同様に吸光度測定にてアニオン生長種の追跡を行った。

### 2-2 アニオン生長種の酸による停止反応の検討

重合反応はすべてアルゴン雰囲気下のフラスコ内で行った。フラスコに PMI、CPMI、MPMI、溶媒(THF)、開始剤(*t*-BuOK)の順で入れ全量を 10mL にし、0°C30分、モノマー：開始剤=98：2 のモル比で反応を行い、反応後、開始剤：酸=67：33、50：50、33：67、のモル比で酸を加え、反応溶液を THF で 10 倍希釈し吸光度測定を行い停止反応の追跡を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 *N*-(*p*-置換フェニル)マレイミドのアニオン生長種の検討

Fig. 1 に各モノマーの吸光度測定の結果を示す。PMI、CPMI、MPMI とともに吸収がシフトしているが 250nm～400nm 付近にモノマーの吸収が観測された。Fig. 2 に各モノマーを用いてアニオン重合反応を行い、反応を停止した Poly(*N*-(*p*-置換フェニル)マレイミド)の吸光度測定の結果を示す。どのモノマーを用いても吸収がシフトしているが 270nm～420nm 付近に Poly(*N*-(*p*-置換フェニル)マレイミド)由来の吸収が観測された。Fig. 3 に各モノマー及び開始剤として *t*-BuOK を用いて 0°C、30分、98：2 で反応を行った吸光度測定の結果を示す。どのモノマーを用いても 250nm～400nm 付近にモノマー由来の吸収が観測された。またモノマーの時には見られなかった 450nm～600nm 付近の吸収が観測された。このことから 450nm～600nm 付近の吸収が生長種由来の吸収であると思われる。この結果から求めた各モノマーの  $\epsilon_{\max}$  は PMI=2400、CPMI=1700、MPMI=1400 であった。

#### 3-2 アニオン生長種の酸における停止反応の

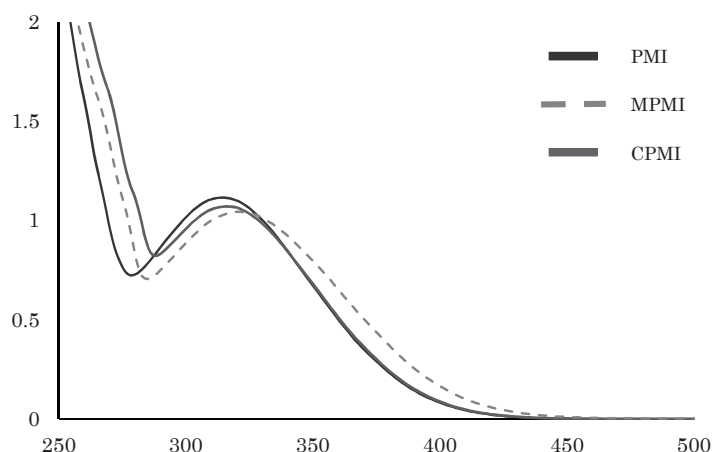


Fig. 1 UV-Vis spectra of Monomer's

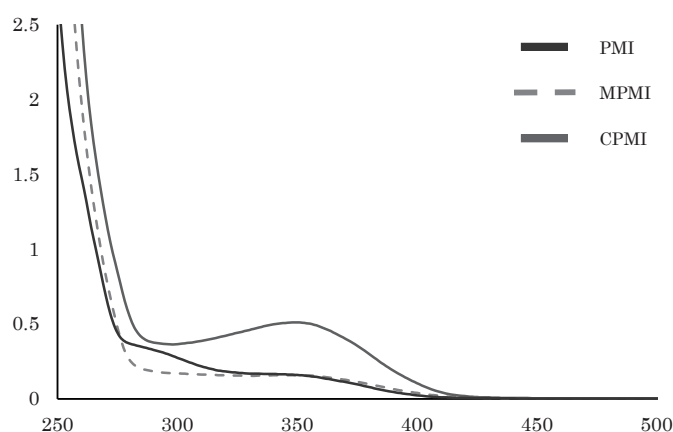


Fig. 2 UV-Vis spectra of Polymer's

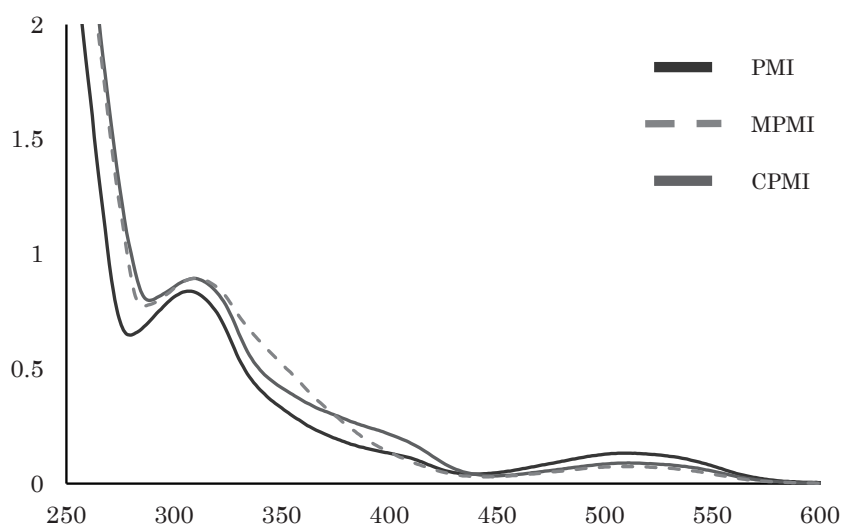


Fig. 3 UV-Vis spectra of Propagating species of *N*-(*p*-Substituted)maleimide

## 検討

代表例として、Fig. 4 に CPMI を用いたアニオン生長種に各モル比で酢酸を加えた結果を示す。生長種の吸収が 67:33 で反応を行った *t*-BuOK の吸収と比べ 67:33、50:50、33:67 と加えた酢酸の比率が上がるとともに 450~600nm における生長種由来の吸光度が下

がっていく傾向が見られた。これは酢酸により停止反応が起こったことが示唆される。他のモノマーである MPMI においては同様の結果が得られなかったが PMI を用いたアニオン生長種の吸光度測定では CPMI と同様の結果が得られた。

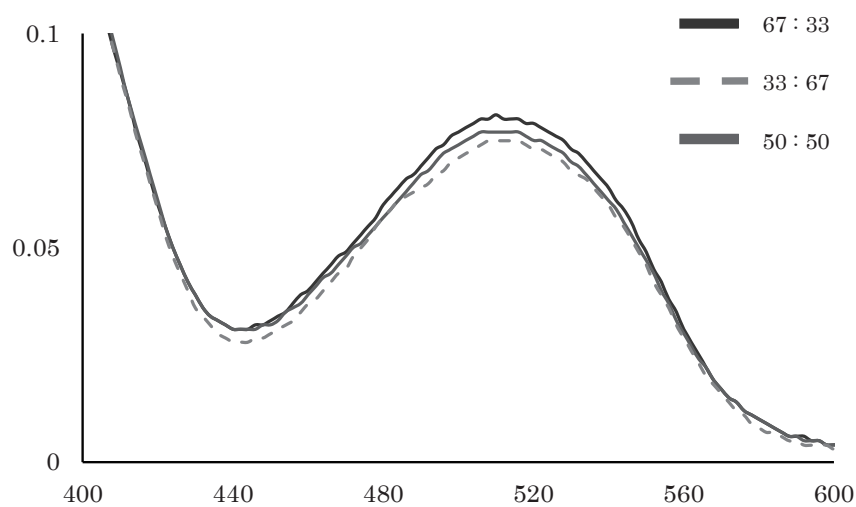


Fig. 4 Addition of AcOH to propagating species of CPMI with *t*-BuOK

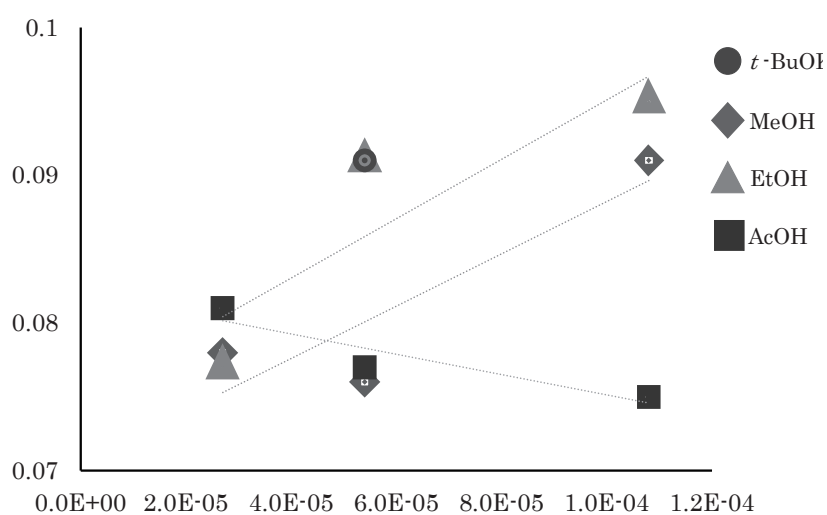


Fig. 5 Addition of acid to propagating species of CPMI with *t*-BuOK



## 機能性を持つナノ薄膜の創成と特性評価

巨 東英

### 【緒言】

近年、ナノテクノロジー研究分野に支えている機能性ナノ材料の創成はますます注目されている。本研究では、機能性ナノ微粒子、ナノ薄膜及びナノ表面の創成技術に関する研究を取り上げ、とくに応用分野の将来性、望みの性質を持つ材料とデバイスを注目して、産業に活かす技術の開発を目的として研究している。

このプロジェクトでは、以下の三つの研究テーマを取り上げて行った。ここで、その研究成果を報告する。

### 【Mg 合金基板における DLC 薄膜の創製と特性評価】

Mg 合金は軽さや切削性、リサイクル性などに優れており、自転車や航空機など様々な分野で実用されている。しかし、他金属と比べ、硬度や耐摩耗性に劣るといって問題を持っており、用途拡大のためにはこの問題改善が必要である。このため、Mg 合金の表面に高硬度、高い耐摩耗性などの特性がある Diamond Like Carbon (DLC) 膜を創製させる技術が期待されている。DLC 膜は炭素の同素体や炭化水素を原料とし、グラファイト構造とダイヤモンド構造を有する炭素が、不規則に混在した非晶質膜である。この二つの構造の割合で様々な組成や構造を持つ DLC が創製される。この構造により高い硬度や耐摩耗性を持っているが、剥離しやすい問題が残ってしまう。

本研究では DLC 膜の密着性の問題を解決するために表層改質用イオン注入装置を用いて Mg 合金基板上に DLC 膜を蒸着させる。そして、薄膜の物性評価を各種測定で行い、物性評価に及ぼす異なる創製条件の影響を明らかにする。

**a. DLC 膜創製方法** 本研究では IBED 法を採用した表層改質用イオン注入装置 (Fig. 1) を使用し、Mg 合金基板上にそれぞれ異なる創製条件を持った DLC 膜を創製する。まず試料台に Mg 合金基板をネジで固定する。装置内の気圧を  $4 \times 10^{-4}$  Pa の真空状態にし、 $\text{CH}_4$  ガスと  $\text{H}_2$  ガスを混合して流量 6sccm、条件で注入する。ガスが送られたことにより気圧が上がるので気圧を  $2 \times 10^{-3}$  Pa に調整し、電流を 40mA に設定し、加速電圧を 6kV の条件で実験を行う。その後、試料台を回転させつつ上下左右に動かしながら、4 時間保持することにより、加速された  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  のイオンが、基板に潜り込む形で、基板に蒸着されていくことで、高い密着性を持った DLC 膜を創製することができる。

**b. AFM による微細構造観察結果** DLC 膜の 3 次元画像を示す。DLC 膜は非晶質で結晶粒界を持たないため窒化チタンなどの多結晶構造の硬質薄膜と比べて

平滑な表面をしている。この平滑な表面とカーボン材料としての物性が DLC 膜に優れた摩擦磨耗特性を付加している。Fig. 2 の画像を比較してみると、ガスの種類が  $\text{CH}_4$  1%  $\text{H}_2$  99% の試料は表面が非常に凸凹しており平滑な表面とは言えないが、 $\text{CH}_4$  50%  $\text{H}_2$  50% の試料は一部窪みがあるものの前者に比べて比較的平滑な膜をしている。

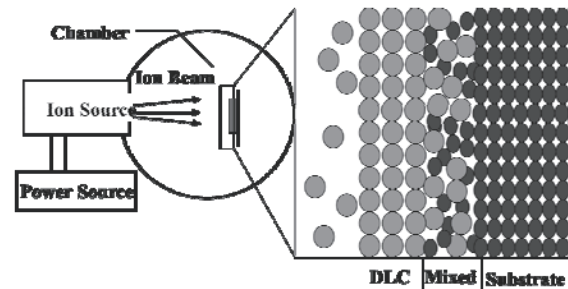


Fig. 1 IBED 法の原理

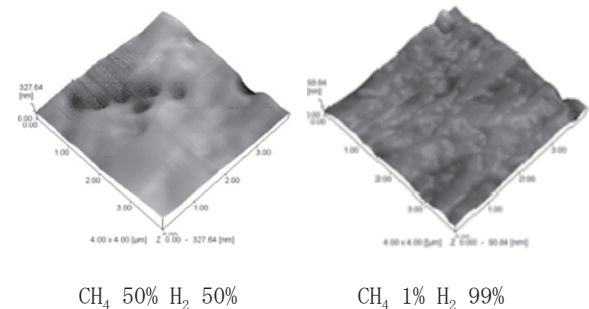


Fig. 2 AFM による 3 次元画像

**c. XPS による成分分析** Fig. 3, Fig. 4 と Fig. 5 には、表層改質用イオン注入装置で、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合ガスを Mg 基板に蒸着させた表面の Wide Survey スペクトルを示す。(b) は非常に高い硬度を記録しているが、C のピークが (a) よりも低い。表面の膜は DLC なので C と O のピークが大きくでている。400eV 付近に N のピークが小さく出ているが、これは本実験前に窒化の実験を行っていたことが関係しているのではないかと考えられる。

**d. ラマン分光法による分子構造測定結果** DLC 膜はグラファイト構造とダイヤモンド構造が混在する膜であり、両構造の割合により DLC 膜の性質が変化する。そこで、ラマン分光法により、DLC 膜の分子構造を確認した。ラマン分光法とは物質に光を照射した際に分子振動によって散乱されたラマン散乱光を分光器によって検出する分析法である。分光器から得られたラマンスペクトルから、その物質の分子構造の分析が可能である。3 つの領域で各 20 点ずつ測定をした。各測定結果を見ると、グラファイト構造になるラマンシフ

ト 1500cm<sup>-1</sup> 前後でスペクトルのレベルが高くなっている。また、ダイヤモンド構造になるラマンシフト 1350cm<sup>-1</sup> 前後においても、スペクトルのレベルが高くなっていることから、ダイヤモンド構造のスペクトルも存在していると考えられる。したがって、今回測定した DLC 膜は、ダイヤモンド構造とグラファイト構造の両構造を持ったものであると思われる。このことから、本研究で創製された薄膜は非晶質な DLC 膜であることが確認された。

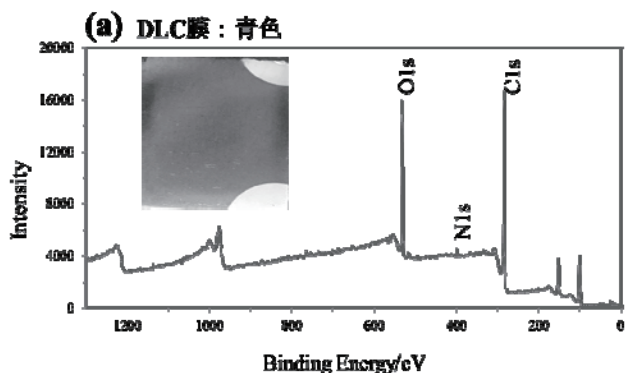


Fig. 3 XPS Wide Survey スペクトル(膜色青)

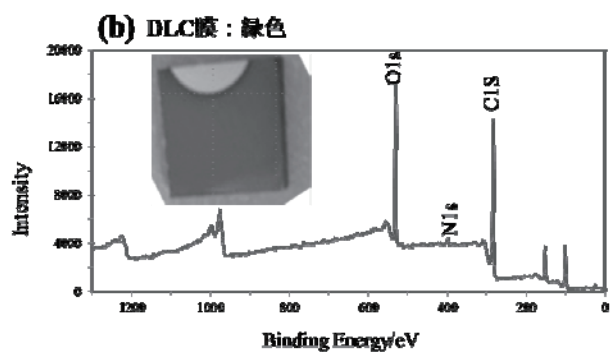


Fig. 4 XPS Wide Survey スペクトル(膜色緑)

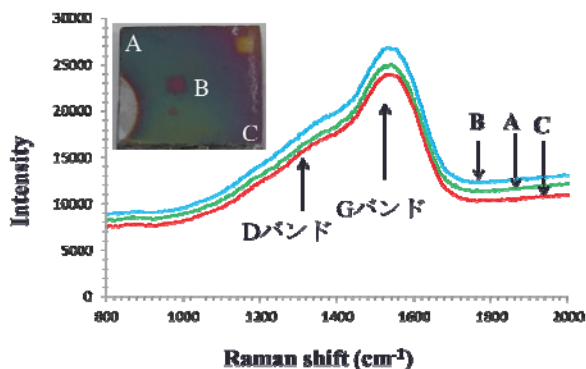


Fig. 5 ラマン分光測定結果

e. DLC 膜の耐摩耗実験の測定結果 耐摩耗実験装置を使用し創製した DLC 膜の耐摩耗性の評価を行う。耐摩耗試験機の先端に取り付けられた摩擦用ピンを顕微鏡で確認しながら試料表面に接触させ、ピンを操

作しピンに取り付けられたセンサーと試料の状態を観察することで DLC 膜の耐摩耗性を評価する。グラフはセンサーから得られた数値データをグラフ化したもので、Fig. 4-13 は各種の DLC 膜の摩擦係数と耐摩耗の特性を表わす。DLC 膜の特性を有した試料で実験を行ったもののグラフは、長時間摩耗を行っても大きな摩擦力の変化も無く、振動幅の変化も無い。対して DLC 膜を創製していない Mg 合金基板を耐摩耗実験に使用した結果、開始直後から大きな摩擦力の変化が起こり、以後摩擦力が次第に小さくなっていることが分かる。振動幅のグラフで摩擦力が大きく変化した時間に区切って見てみると、DLC 膜が創製された資料のグラフと比較して大きく違っていることが分かる。今回の耐摩耗実験の結果から、DLC 膜を創製した試料は高い耐摩耗性を得ることができるという事が分かった。

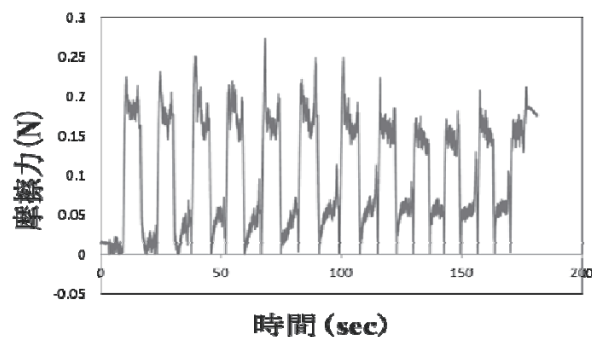


Fig. 6 摩擦力変化グラフ(DLC 膜無し 55~65Hv)

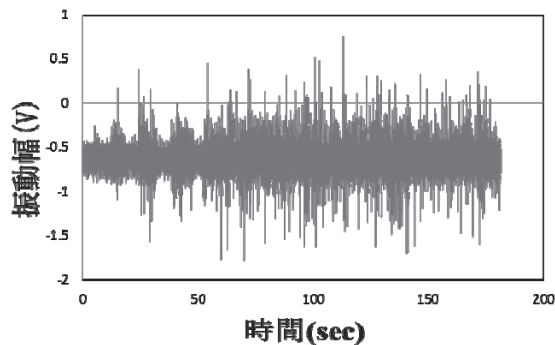


Fig. 7 振動幅変化グラフ(DLC 膜無し 55~65Hv)

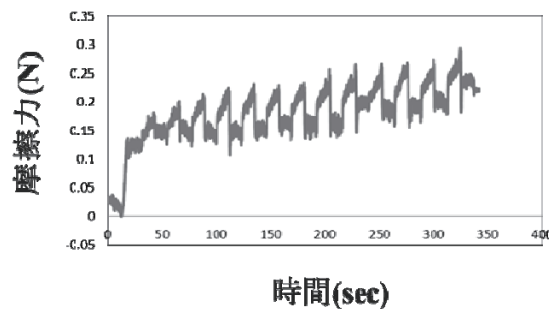


Fig. 8 摩擦力変化グラフ(DLC 膜:黄色 1064Hv)

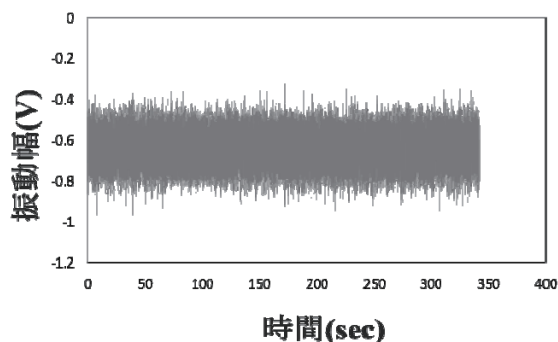


Fig. 9 振動幅変化グラフ (DLC 膜: 黄色 1064Hv)

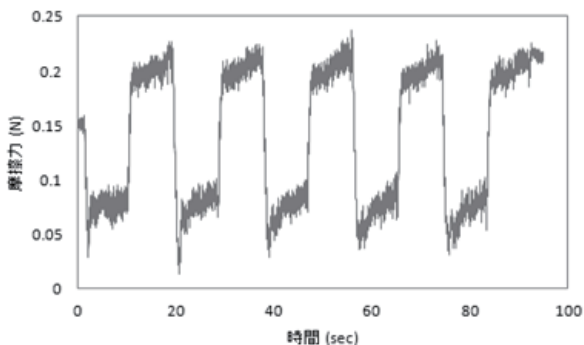


Fig. 10 摩擦力変化グラフ (DLC 膜: 青色 1570Hv)

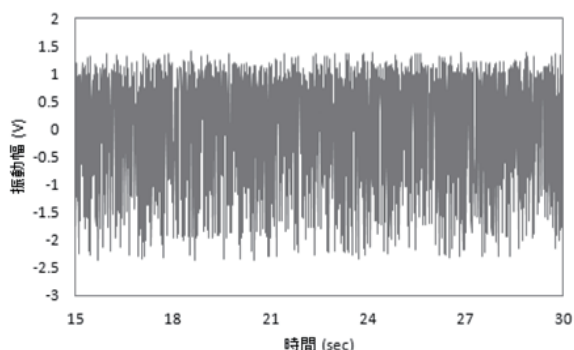


Fig. 11 振動幅変化グラフ (DLC 膜: 青色 1570Hv)

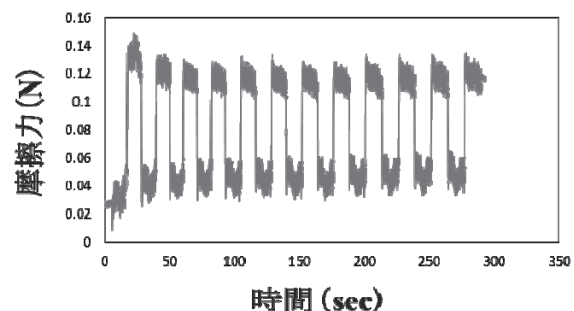


Fig. 11 摩擦力変化グラフ (DLC 膜: 緑色 3312Hv)

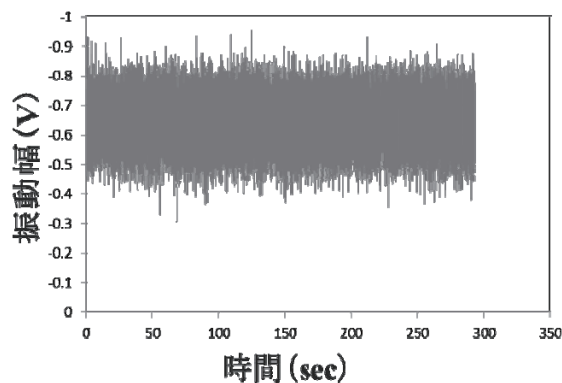


Fig. 13 振動幅変化グラフ (DLC 膜: 緑色 3312Hv)

**【考察】** 本研究ではMg合金基板上に異なる創製条件のDLC膜を創製した. 各種測定による物性評価を行い, 前年度の実験で作成した試料と比較をすることで異なる創製条件がDLC膜にどのような影響を与えるかを明らかにした.

耐摩耗実験では, 本研究でDLC膜を創製したMg合金基板は, DLC膜を創製していないMg合金基板の実験結果との比較から, 大幅に耐摩耗性が改善されていることが確認できた. AFMによる観察結果では, CH<sub>4</sub> 1% H<sub>2</sub> 99%のガスよりもCH<sub>4</sub> 50% H<sub>2</sub> 50%を使用した試料のほうが比較的平滑なDLC膜を創製出来ることが確認できた. ラマン分光による測定結果から本研究で作成した試料はダイヤモンド構造とグラファイト構造の両構造を持ったものだと確認することができた.

#### 【PTFE基板におけるDLC薄膜のプラズマ創製と物性評価】

PTFEは摩擦係数が極めて低く撥水性, 耐熱性, 耐薬品性, 絶縁性に優れている. そのため, 家庭用調理機器へのコーティング・電子部品・被膜など様々な分野に実用されている. そこで摩擦係数が低く, 高硬度を持ったDLC膜を創製させることで, 超撥水性を実現させる. DLC膜は炭素の同素体や炭化水素から成るグラファイト構造とダイヤモンド構造を持つアモルファス構造(結晶粒界や格子欠陥のような弱い構造を持たない)を有する炭素膜である. この構造により高い耐摩耗性, 撥水性を持っている. しかし, DLC膜は高分子材料への密着強度が弱く, PTFEへの創製は不得意である. そこで本研究では, 表面改質用イオン注入装置を用いて, CH<sub>4</sub>ガス, またH<sub>2</sub>との混合ガス, 全3種類を使用し, PTFE基板上にDLC膜を創製する. さらに各測定による物性評価を行い, DLC膜にどのように影響を及ぼすのかを明らかにする.

**a. DLC膜の創製方法** 本研究ではIBED法を採用した表面改質用イオン注入装置を用い, PTFE基板上に異なるガス条件を持ったDLC膜を創製する. 試料台上に20×20mmのPTFE基板をネジで固定し, 装置内の気圧を4×10<sup>-4</sup> Paの真空状態にする. ガスの条件はTable.1の3種類で, 流量は6sccmで装置内に注入する. ガスが送られたことにより気圧が上がる為, 装置内の気圧を2×10<sup>-3</sup> Paに調整する. 電流を40mAに設定し, CH<sub>4</sub>ガスをイオン化させ, 加速電圧を6kVの条件で実験を行う. DLC膜をPTFE基板全体に蒸着させる為に試料台を回転させた状態にする. その状態から4時間か



け、DLC 膜を蒸着させる。加速した CH<sub>4</sub> のイオンが、基板に潜り込む形で蒸着されていくことで、高い密着性を持った DLC 膜を創製する。

Table.1 ガス条件

CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)
100	0
50	50
1	99

**b. DLC 膜の硬度測定結果** DLC 膜の特性の一つとして、ビッカース硬度 800 以上であることが条件であることから、創製した DLC 膜の硬度を調べる事により、DLC 膜の特性を有しているかを判断する。Table.2 に各ガス創製条件の試料を測定したビッカース硬度を示す。測定の結果、全ての試料が、ビッカース硬度が 800 を超えているため、DLC 膜が創製されていることがわかる。創製画像を比較すると、CH<sub>4</sub>50%と H<sub>2</sub>50%の DLC 膜の色が他の試料より全体的に濃いことが画像から判断できる。また、CH<sub>4</sub>100%のガスと CH<sub>4</sub>50%と H<sub>2</sub>50%の混合ガスの硬度を比較すると、CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> の割合が均等であるものが、より高硬度な DLC 膜を創製できる事がわかる。加速電圧 6kV の条件での DLC 膜創製の厚さが、深さ 0.0000~0.0200 $\mu$ m 辺りに高い硬度を有すると考えられる。(その事から加速電圧を変化させる事によって、高い硬度を有する深さやその範囲が変わると考えられる。)

Table.2 各試料のビッカース硬度

ガス種類	ビッカース硬度	深さ ( $\mu$ m)	創製画像
CH <sub>4</sub> 100%	1748	0.0000~0.0163	
	1270	0.0103~0.0120	
CH <sub>4</sub> 50% H <sub>2</sub> 50%	1112	0.0000~0.0269	
	2122	0.0156~0.0184	
CH <sub>4</sub> 1% H <sub>2</sub> 99%	1320	0.0000~0.0131	
	1761	0.0103~0.0145	

**c. AFM による微細構造観察結果** AFM (Atomic Force Microscopy : 原子間力顕微鏡) を使用し、DLC 膜の 3 次元画像を観察した結果を Fig.14 に示す。DLC 膜はアモルファス構造のため窒化チタンなどの多結晶構造の硬質薄膜と比べて平滑な表面をしている。Fig.14 の画像を比較してみると、CH<sub>4</sub>100%のガスの表面が、全体的に凸凹していることが分かる。それに比べて CH<sub>4</sub> 50%と H<sub>2</sub> 50%の混合ガスは部分的に凹凸があり、一部分が平滑なことが判断できる。CH<sub>4</sub> 1%/H<sub>2</sub> 99%の混合ガスは全体的に凸凹しているのが分かるが、CH<sub>4</sub> 100%に比べると凹凸が少ないことが分かる。この結果から、CH<sub>4</sub> 50%、H<sub>2</sub> 50%の混合ガスが部分的ではあるが、最も平滑な表面をしている膜を有していることが分かる。また高分子材料の PTFE だと平滑な膜の創製が難しいと考えられる。

**d. DLC 膜の分子構造測定結果** DLC 膜は、グラファイト構造とダイヤモンド構造が混在する膜であり、両構造の割合で膜の性質が変化する。ラマン分光法とは物質に光を照射した際に分子振動によって散乱されたラマン散乱光を分光器によって検出する分析法である。分光器から得られたラマンスペクトルから、その物質の分子構造の分析が可能となる。Fig.15 は、それぞれ 2 つの領域で各 20 点ずつ測定し、平均スペクトルを求めた。今回の測定では

1800-950cm<sup>-1</sup> の領域では 1 次関数でオートベースラインを補正し、平均スペクトルを比較した。CH<sub>4</sub>100%は 1506cm<sup>-1</sup> 付近の G バンドのピークを規格化すると、1350cm<sup>-1</sup> の D バンドのピーク比率が変化していることが確認できる。CH<sub>4</sub>50%と H<sub>2</sub>50%は 1522cm<sup>-1</sup> 付近の G バンドのピークを規格化すると、1350cm<sup>-1</sup> の D バンドのピーク比率が変化していることが確認できる。CH<sub>4</sub>1%と H<sub>2</sub>99%は 1508cm<sup>-1</sup> 付近の G バンドのピークを規格化すると、1350cm<sup>-1</sup> の D バンドのピーク比率が変化していることが確認できる。この結果から、すべてのガスの種類で若干の違いがあるが、DLC 膜が創製されていることがわかる。

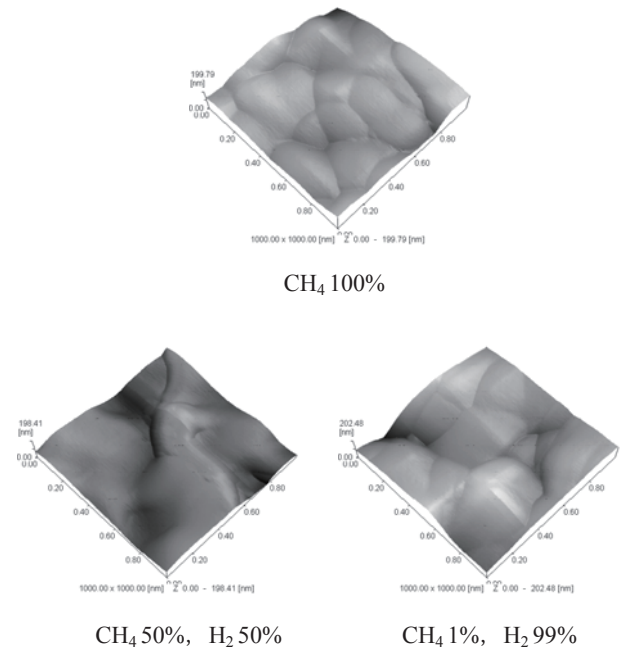
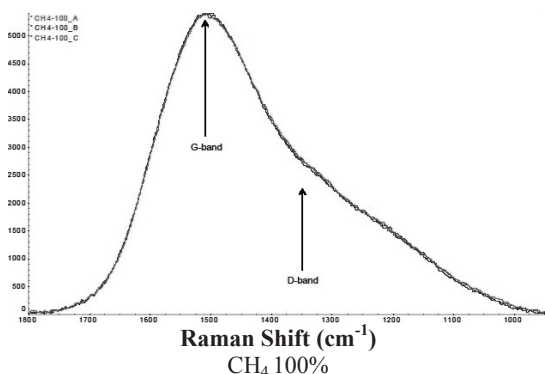


Fig.14 AFM による 3 次元画像

Table.3 各試料のビッカース硬度

CH <sub>4</sub> 100%	CH <sub>4</sub> 50%, H <sub>2</sub> 50%	CH <sub>4</sub> 1%, H <sub>2</sub> 99%



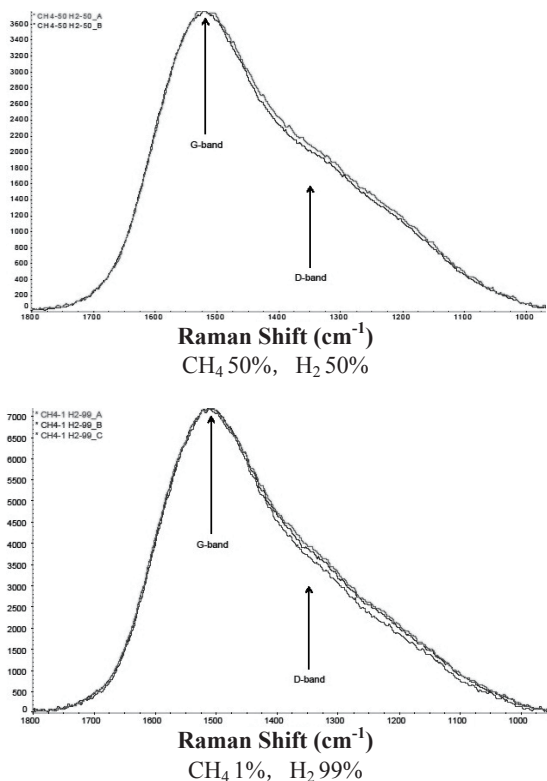


Fig.15 DLC 膜のラマン分光法による分子構造測定結果

**e. 考察** 本研究では表層改質用イオン注入装置の IBED 法を用いて、PTFE 基板上に異なるガス種類の創製条件を比較し、それぞれの創製評価を見比べ最適な条件を模索した。その結果、CH<sub>4</sub> 50%と H<sub>2</sub> 50%の混合ガスが最適なガス割合であることが創製評価から確認された。加速電圧 6kV での硬度の高い DLC 膜が創製される深さが 0.0000~0.0200μm 辺りであることが確認された。

### [ガラス基板における Pt-Fe 多層薄膜]

従来の HDD 等の磁気記憶ディスクに用いられる磁性層の水平磁気記録方式は、磁気特性を安定させたまま大容量化することが困難である。そこで、磁区同士の反発が無い垂直磁気記録方式を採用することで、磁気特性を安定化させ、大容量化することが期待されている。また、合金層が少ないと磁気特性が弱くなることが分かっているため<sup>(2)</sup>、Pt と Fe を 5 層ずつ互いに重ね合わせ、計 10 層の多層薄膜を創製し、アニール処理を用いて多層薄膜を合金化させる。また、多層薄膜の微細構造・物性評価を行い、磁気特性の安定性を明らかにする。

**a.Fe-Pt 多層薄膜創製方法** 本実験では、マグネトロンスパッタリング装置を使用し、Pt と Fe を 5 層ずつ互いに重ね合わせた、合計 10 層の多層薄膜を創製する。多層薄膜を創製する為に、装置内部にガラス(長さ 10mm, 幅 10mm, 厚さ 1.5mm)基板をセットする。Fe の酸化を抑制するために装置内の気圧を  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa 程度の真空状態にしてから、Ar ガスを装置内部に注入する。装置内のチャンバーに電圧をかけることで発生したプラズマにより、薄膜創製材料である Pt と Fe にイオンを衝突させ、その粒子を弾き飛ばし、ガラス基板上に薄膜を創製する。Table.1 に Pt 薄膜と Fe 薄膜の創製条件を示す。1 層目は Pt 薄膜を創製し、2 層目は Fe 薄膜を創製する。同様に奇数層は 1 層目と同条件、偶数層は 2 層目と同条件で薄膜を創製する。これを繰り返して、合計 10 層

の多層薄膜を創製する。10 層の多層薄膜を創製したガラス基板を Ar 雰囲気中の電気炉でアニール処理を行う。アニール処理条件は、処理条件なし(以下アニール未処理)の 1 種類、保持温度 500°C の保持時間を 60min と 90min の 2 種類とし、合計 3 種類のアニール処理条件とする。

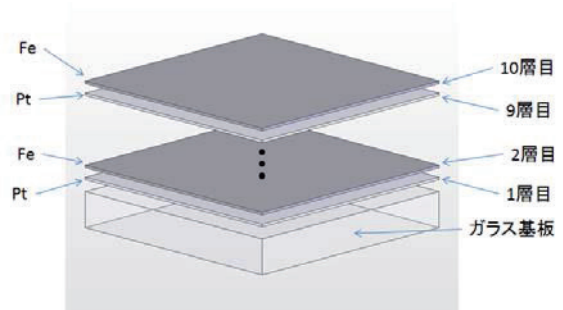


Fig.16 多層膜の構造

Table.4 薄膜創製条件

材料	ガス圧 (Pa)	電圧 (V)	時間 (min)
Pt	10	300	5
Fe	60	450	90

**b.各物性値の評価** Fig.17 に AFM(原子間力顕微鏡)による Pt-Fe 10 層の多層薄膜の 3 次元画像を示す。Fig.1(a)にアニール未処理、(b)にアニール処理条件を保持温度 500°C、保持時間を 60min、(c)にアニール処理条件を保持温度 500°C、保持時間 90min の結果を示す。また、Fig.17(a)から(c)の左に示す数値は試料表面の最大高さ・最大深さの合計値である。アニール未処理のものアニール処理後のものを比較すると、(b)ではアニール処理を行ったことで粒子が成長し、微細化されていることが確認できる。しかし、(c)は粒子が更に成長し、粒子同士が結合し始め、丸みが出てきていることが確認できる。磁気記録媒体としては、ナノメートルサイズの磁性粒子 1 個につき 1 ビットを記録することを想定しているため、粒子が均一に分散し、粒子径が微細であることが必要である。このことから表面の粒子径の微細化に関しては熱処理条件 500°C・60min の(b)が適しているのではないかと考えられる。

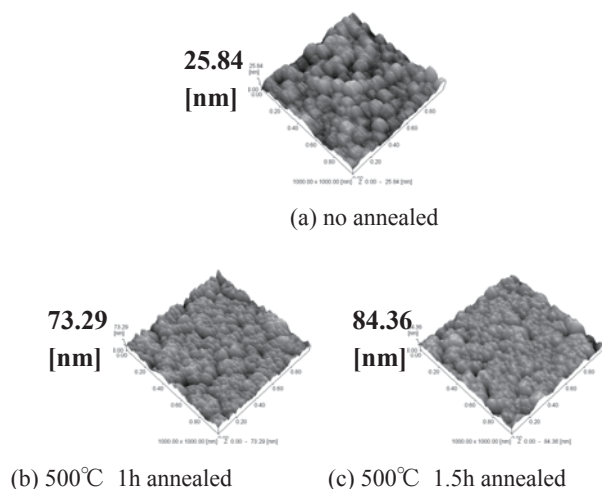
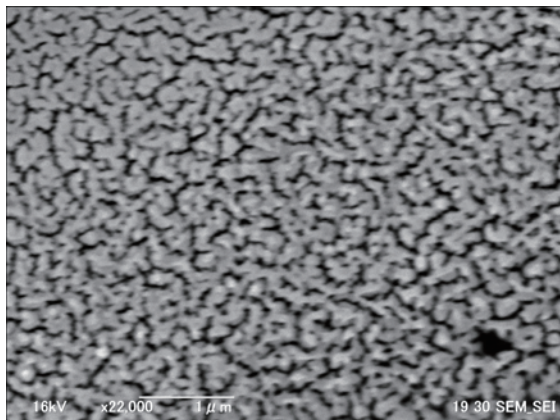


Fig.17 薄膜表面の AFM 画像

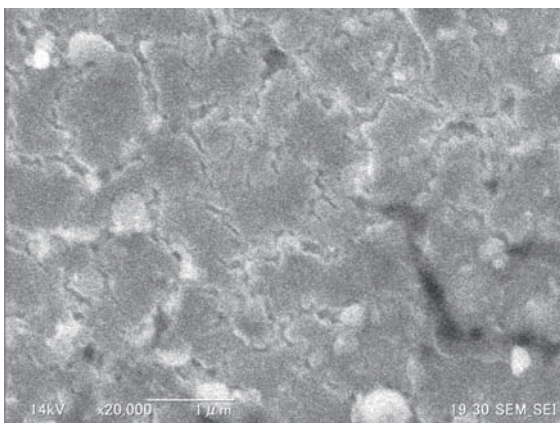
**c. SEM による Pt-Fe 多層薄膜の表面観察**  
SEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)



Fig.2 (a)にガラス 500°C60min, (b)sus304 800°C60min による多層薄膜の表面画像を示す。



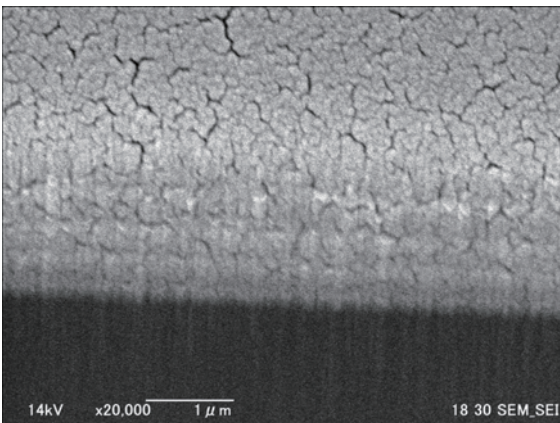
(a)ガラス 500°C 60min annealed



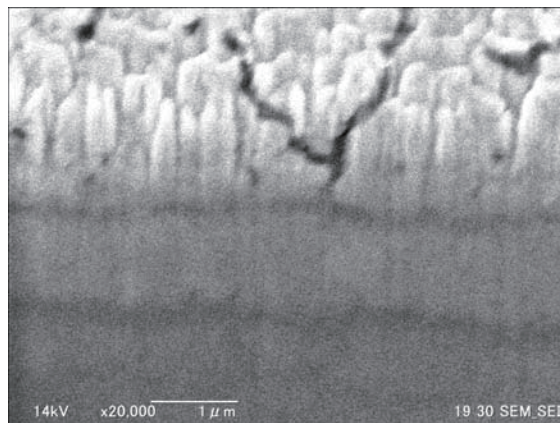
(b)sus304 800°C 60min annealed

Fig.18 Pt-Fe 多層薄膜の表面画像

**d. FIBによるPt-Fe多層薄膜の断面形状観察** FIB(Focused Ion Beam:収束イオンビーム装置)の原理は、ガリウムイオン源から取り出したイオンビームを、アパーチャ、レンズを用いて収束させ、試料に照射する。これにより、試料表面を削り、Pt-Fe 多層薄膜の断面を表出させる。それからSEMを用いて断面層の観察をする。Fig.3にFIBにより加工された多層薄膜の断面をSEM画像で示す。(a)にガラス500°C60min, (b)はsus304 800°C 60min annealedのSEM画像を示す。



(a)ガラス 500°C 60min annealed



(b)sus304 800°C 60min annealed

Fig.19 Pt-Fe 多層薄膜の断面形状画像

**[参考文献]**

- (1) 大平 晃也：DLC 膜の特性とその応用，NTN TECHNICAL REVIEW, No. 77, 2009年 pp. 88
- (2) 高草木 洋平:Mg 合金基板におけるDLC 膜の創製およびその物性評価，埼玉工業大学工学部情報システム学科卒業論文要旨集, p. 122-123, (2012年度)
- (3) 大原 久典：非晶質カーボン膜の各種製法/膜組成/膜特性と応用例，(社)日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集（東京 2009-5） p. 235-236
- (4) 機械・技術部 材料物性チーム 堀内 崇弘, 吉田 健太郎, 加納 眞, 熊谷 正夫：DLC 膜の密着性耐摩耗性評価における試験条件の影響，神奈川産業技術センター研究報告 No. 15/2009, p. 1-4
- (5) 藤巻 康人, 中尾 節男, 上田 志津代, 寺山 暢之, 笹倉 大督, 基 昭夫：DLC 膜中含有水素の測定とDLC 膜特性の評価，東京都立産業技術研究センター研究報告，第5号，2010年，p. 112-113

## In situ 観察・AE 計測法を用いた多種 DLC 薄膜における マイクロ・ナノスケールのトライボロジー現象の可視化と評価

長谷 亜蘭

埼玉工業大学 工学部機械工学科, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

### 1. はじめに

トライボロジー現象いわゆる摩擦・摩耗現象は、あらゆる動機械における機械要素部品の摺動部に介在している。機械システムの劣化損傷の多くは、摺動部で起こるトライボロジー現象が原因となる。摩擦・摩耗の低減を図るトライボロジー改善は、省エネルギーや省資源に繋がり、低環境負荷に貢献できる。また、その経済効果は国民総生産（GNP）の数%である数兆円にも至るといわれている<sup>1)</sup>。さらに近年、環境・生物への影響と自然との調和を考えた“グリーントライボロジー”が強く提唱されている<sup>2)</sup>。以上のような背景において、優れたトライボロジー特性（摩擦・摩耗特性）を有した機能表面が要求されている。

その一つの解決策として、イオンを利用した気相合成法により合成されるダイヤモンドに類似した硬質膜である DLC (diamond-like carbon) による表面改質が、トライボロジー特性の向上に有効とされている。特に DLC 薄膜のナノ構造化によって、その耐久性が向上することが期待されている。摩擦界面における摩擦・摩耗現象は、摩擦する二固体と摩擦界面に介在する雰囲気とが相互作用する多体問題であるとともに、マイクロ・ナノスケールの変形・破壊現象を伴うため、そのメカニズムの解明は未だ困難とされている。そこで、材料開発にフィードバックを掛けるため、トライボロジー特性を計測・評価が重要とされている。本研究の目的は、ナノ粒子・ナノ薄膜を用いて開発した新たな機能表面を摩擦面顕微鏡 in situ 観察（その場観察）およびアコースティックエミッション（AE：固体の変形・破壊時に発生する弾性波）計測を用いて多角的に評価することである。本報告では、トライボロジー特性の評価システム（ピン・オン・ディスク型評価システムおよび in situ 観察評価システム）の開発と DLC ナノ薄膜（PTFE, Mg 合金, Fe 基材など）を用いた実験結果について述べ、マイクロ・ナノスケールの摩擦・摩耗現象で発生する AE 信号の調査結果について報告する。

### 2. 本プロジェクトで開発したトライボロジー特性評価システムによる摩擦・摩耗実験

#### 2.1. ピン・オン・ディスク型評価システムによる実験結果および考察

本研究で使用したピン・オン・ディスク型摩擦・摩耗試験装置の摩擦系および計測系の外観を Fig. 1 に示す。また、その概略を Fig. 2 に示す。ここでは、摩擦力、変位、摩擦面温度、振動加速度を同



Fig. 1 Appearance of the pin-on-disk tribometer system.

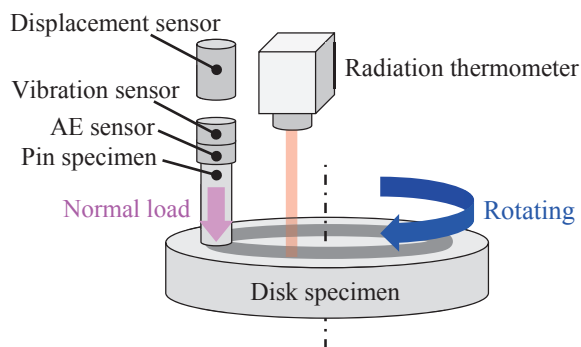


Fig. 2 Schematic diagram of the pin-on-disk tribometer system.



時計測し，トライボロジー特性の総合的な評価を行った．ピン試験には DLC 膜が施されたブロック形状の試験片 (3×3×3 mm) を使用し，相手材のディスク試験片には合金工具鋼 SKS3 (φ50×8 mm) を使用した．今回評価した DLC 膜は，母材との密着性を高めるためにプラズマ浸漬イオン析出 (PIID) 処理<sup>3)</sup>を施した 4 種類の DLC 膜 (L-DLC, CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) である．Table 1 に示す摩擦条件で実験を実施した．

Fig. 3 は，摩擦・摩耗実験後の L-DLC と CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> に関するピンおよびディスク試験片摩擦面の観察結果である．図中の矢印は摩擦方向を示している．これら摩耗面の状態から，凝着摩耗が生じていることが確認できる．L-DLC においては，ディスク試験片表面の損傷は小さく，ピン試験片表面の DLC 膜も一部はく離がみられるものの損傷は小さい．一方，CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> においては，ディスク試験片表面に大きな凝着痕が観察され，ピン試験片表面の DLC 膜の残留部分も少ない．CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> に関しては，CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> と類似した摩擦面を呈していた．Fig. 4 は，実験前後の試験片の重量変化から摩耗量を比較した結果である．これより，4 種類のピン試験片の中でも L-DLC の耐摩耗性が高いことがわかる．その比摩耗量は約  $1.5 \times 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/N であり，平均摩擦係数も約 0.3 であった．この値は，無潤滑時の一般的な DLC 膜の値に対して高く，今回の摩擦条件が厳しかったと考えられる．しかし，今回の実験により DLC 膜の耐はく離性すなわち密着性を評価することができたと考える．

## 2.2. In situ 観察評価システムによる実験結果および考察

Fig. 5 は，摩擦面顕微鏡 in situ 観察評価システムの概略である．摩擦系はピン・オン・プレート型とし，DLC 膜が施されたプレート試験片とピン試験片 (ステンレス鋼) を往復摩擦させた．ピン試験片の先端は，ノーズ半径が約 0.5 mm の半球状とした．広帯域型 AE センサをプレート試験片側に取り付け，摩擦面の変形・破壊で生じる弾性波を AE 信号として計測した．ここでは，Mg 合金，窒化処理を施した Fe, PTFE 基材に PIID 処理を施した成膜条件が異なる (CH<sub>4</sub> 100%, CH<sub>4</sub> 50%+H<sub>2</sub> 50%, CH<sub>4</sub> 1%+H<sub>2</sub> 99%) DLC 薄膜を評価した結果について述べる．摩擦条件および AE 計測条件を Table 2 に示す．実験は，室温，大気中，無潤滑で実験を

Table 1 Summary of the experimental conditions for the pin-on-disk friction and wear experiments

Materials	Pin: DLC film (four types) Disk: SKS3
Normal load $W$ (Mean contact pressure)	10 N (1.1 MPa)
Sliding velocity $v$	0.2 m/s
Sliding distance $L$	300 m
Atmosphere	dry at room temp. in air

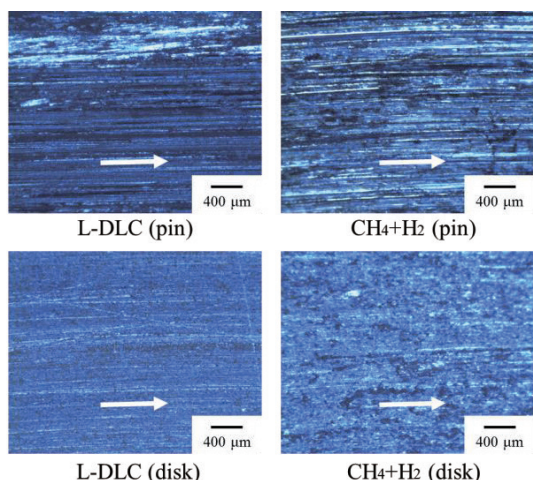


Fig. 3 Worn surfaces of the pin and disk specimens after the friction and wear experiment.

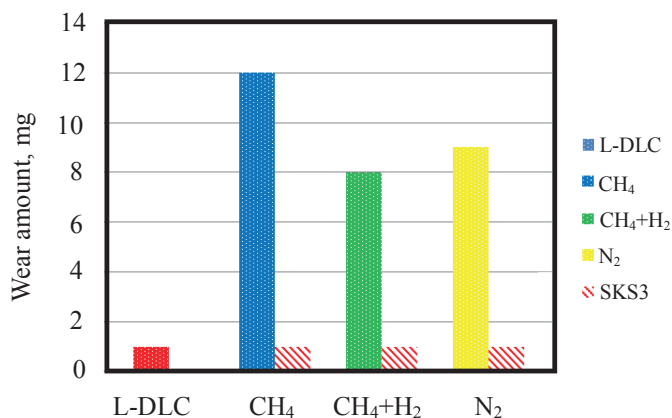


Fig. 4 Compare of the wear amount for the four types of DLC films and the opposite material SKS3.

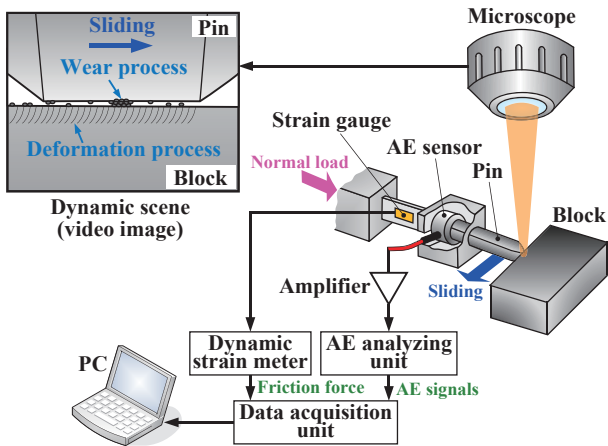


Fig. 5 Schematic diagram of the in-situ observation tribometer system.

Table 2 Summary of the experimental conditions for the in situ observation experiments

Materials	Pin: SUS304 Plate: DLC film on PTFE / DLC film on Mg alloy / DLC film on nitrided Fe
Normal load $W$	0.7 N / 1.0 N
Sliding velocity $v$	50 $\mu\text{m/s}$
Atmosphere	dry at room temp. in air
AE amplification factor	90 dB
AE band-pass filter	500 kHz HPF

行った。AE 計測条件は AE 増幅率 90 dB, 500 kHz ハイパスフィルタ処理を施し, AE 平均値電圧 (AE 信号振幅平均値) を計測した。

Fig. 6 は, DLC 膜 ( $\text{CH}_4$  99%+ $\text{H}_2$  1%) のはく離が観察された前後の in situ 観察像である。図中の矢印は摩擦方向を示している。摩擦繰返し数が 28 回から 29 回の時点において, 図中の点線で囲まれた部分で DLC 膜のはく離が確認された。一方, 試料表面の硬さが高い DLC 膜 ( $\text{CH}_4$  50%+ $\text{H}_2$  50%) では, DLC 膜のはく離は観察されなかったが, 摩擦表面への移着粒子の生成による摩擦抵抗の増加が一部で観察された。Fig. 7 は, その移着粒子が観察された前後の in situ 観察像である。

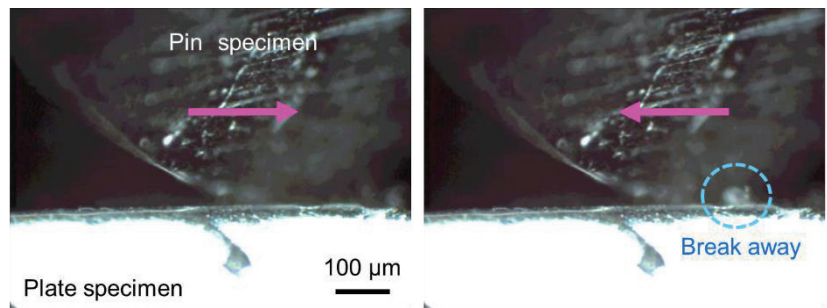


Fig. 6 In situ observation images before and after the break away of sliding surface (DLC:  $\text{CH}_4$  99%+ $\text{H}_2$  1%).

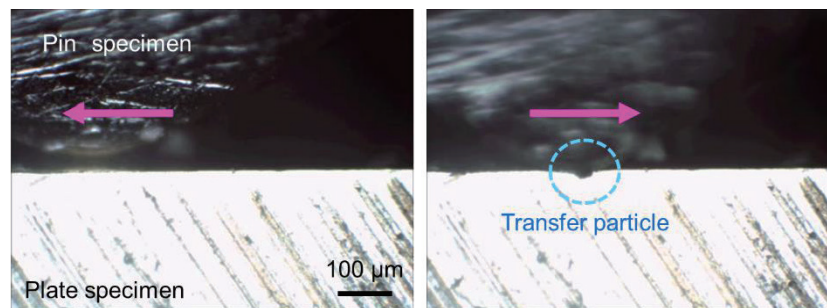


Fig. 7 In situ observation images before and after the generation of transfer particle (DLC:  $\text{CH}_4$  50%+ $\text{H}_2$  50%).

AE 計測により, 摩擦力だけでは捉えきれない微視的な表面の変形・破壊を評価することができる。また, AE 信号の振幅変動は繰返し摩擦における表面損傷と相関があることが過去の研究からわかっている<sup>4)</sup>。そこで, AE 信号 (AE 平均値電圧) の振幅変動幅 (50 点区間の移動平均) を比べると,  $\text{CH}_4$  99%+ $\text{H}_2$  1% の DLC 膜では通常時で約 1 mV, はく離発生時で約 1 V,  $\text{CH}_4$  50%+ $\text{H}_2$  50% の DLC 膜では通常時で約 1 mV, 移着粒子発生時で約 3 mV であった。この結果から, 異常摩耗時には AE 平均値が上昇することがわかる。

同一成膜条件 ( $\text{CH}_4$  1%+ $\text{H}_2$  99%) であっても DLC 膜の発色が異なる場合があり, トライボロジー特性が異なることが推測される。そこで, Mg 合金を基材とした紫色 DLC 膜および青緑色 DLC 膜の実験で得られた摩擦係数と AE 平均値電圧 (AE 信号の振幅値変化) の変化を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。Fig. 10 および Fig. 11 は, Fig. 8 および Fig. 9 に対応した実験開始時と実験終了直前の in situ 観察結果である。また, Fig. 12 は実験

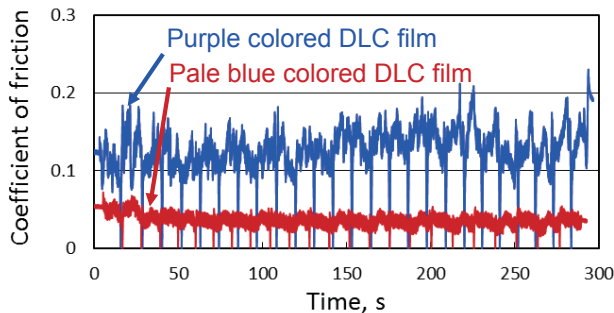


Fig. 8 Changes in the coefficient of friction.

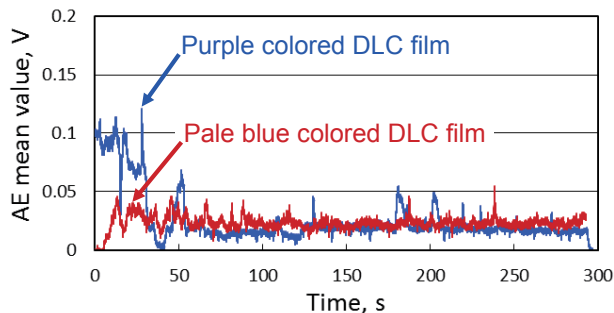


Fig. 9 Changes in the AE mean value.

後の摩耗面の顕微鏡観察結果である。紫色を呈した DLC 膜は、Fig. 10 および Fig. 11 (左図) の観察からもわかるように、摩擦表面のはく離が生じており、摩擦係数の値および AE 平均値電圧も摩擦初期から大きい。一方、青緑色を呈した DLC 膜は、Fig. 11 および Fig. 12 (右図) の観察からわかるように、DLC 膜のはく離はほとんど生じておらず、摩擦係数と AE 平均値電圧の変化は安定している。これらは、膜厚の差によるトライボロジー特性の違いを捉えていると考える。また、窒化処理した Fe 基材の実験結果からは、アニール処理を施した方の摩擦係数および AE 平均値電圧がより安定していたため、アニール処理を施した方が DLC 膜のトライボロジー特性が向上するであろう。

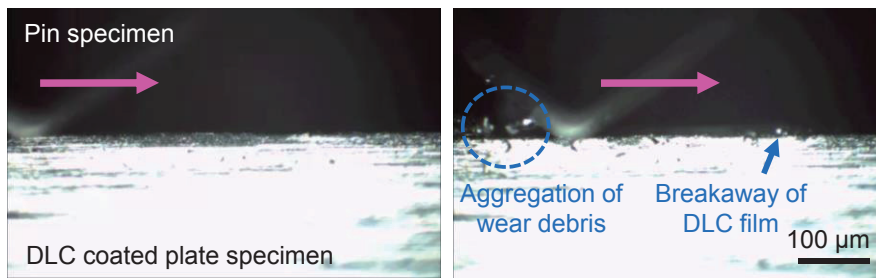


Fig. 10 In situ observations at 1st and 22nd sliding (purple colored DLC film).

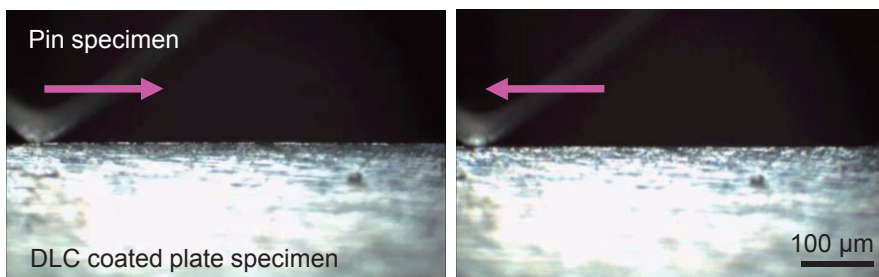


Fig. 11 In situ observations at 1st and 24th sliding (pale blue colored DLC film).

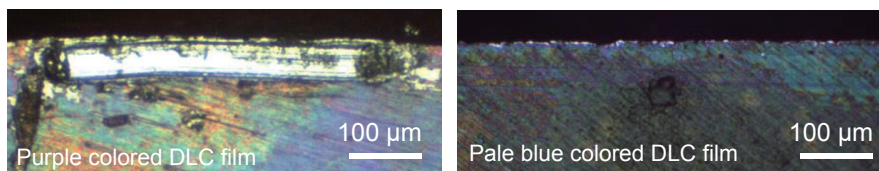


Fig. 12 Micrographs of the worn surface after the experiment.

Fig. 13 および Fig. 14 は、CH<sub>4</sub> 100%の条件下で DLC 成膜した PTFE の実験時に計測された摩擦係数と AE 平均値電圧 (AE 信号の振幅値変化) の変化をそれぞれ示している。Fig. 15 および Fig. 16 は、Fig. 13 および Fig. 14 に対応した垂直荷重 1.0 N と 0.7 N で得られた in situ 観察結果である。垂直荷重 1.0 N では、Fig. 15 で示すように PTFE 摩擦表面で掘り起しが生じ、過負荷となったため途中で実験を中断した。垂直荷重 0.7 N では、Fig. 16 で示すように PTFE 摩擦表面の DLC 膜が部分的にはく離する様子が観察された。さらに、摩擦を繰り返すことにより、その小片が集合していく様子も観察された。Fig. 14 の AE 平均値電圧の変化をみると、摩擦係数には現れない表面の破壊現象に伴う変化を捉えているといえる。



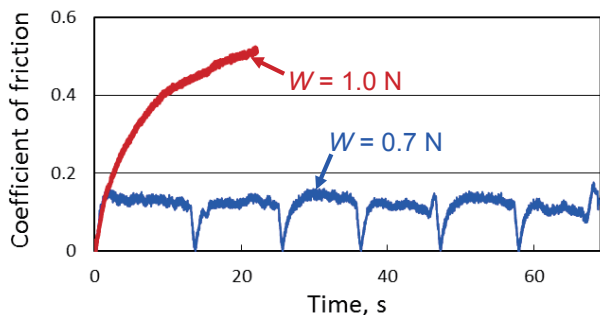


Fig. 13 Changes in the coefficient of friction.

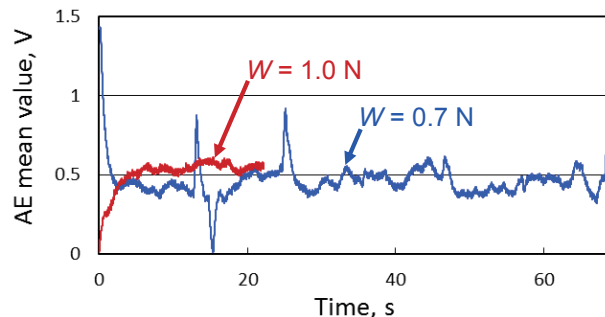


Fig. 14 Changes in the AE mean value.

安定して in situ 観察実験できた垂直荷重 0.7 N において、成膜条件の違いによる摩擦係数の平均値を比較すると、CH<sub>4</sub> 100%では 0.12、CH<sub>4</sub> 50%+H<sub>2</sub> 50%で 0.14、CH<sub>4</sub> 1%+H<sub>2</sub> 99%で 0.17 であった。また、その変動の大きさも平均値の大きさに比例していた。対して AE 平均値電圧については、CH<sub>4</sub> 100%では 0.45 V、CH<sub>4</sub> 50%+H<sub>2</sub> 50%で 0.01 V、CH<sub>4</sub> 1%+H<sub>2</sub> 99%で 0.50 V であったが、摩耗量との関係は今回明確にできなかった。これは、DLC 膜の変形・破壊モードが一樣でないため、AE 信号波形の周波数解析によって、そのモードを特定できるようにし、周波数成分によって摩耗量との相関を整理する必要があると考えている。

AE 平均値は表面の損傷状態と相関関係があり、その値が大きいほど表面の損傷が大きい<sup>5, 6)</sup>。純金属材料を用いたマイクロ・ナノスケールの摩擦・摩耗現象と AE 信号波形の関係を調査した基礎研究において、微視的な凝着現象（マイクロ・ナノアドヒージョン）の規模すなわち凝着した生成物の量が AE 信号の発生に大きな影響を及ぼしており、Fig. 17 に示す凝着力と AE 信号波形振幅値の正の相関を見いだした<sup>7)</sup>。したがって、AE 信号振

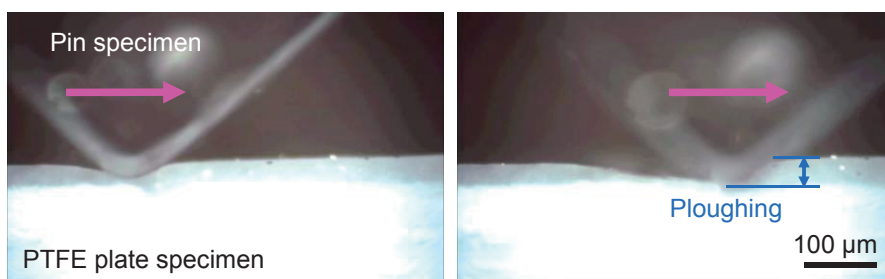


Fig. 15 In-situ observation images obtained at around 5 s and 22 s ( $W = 1.0$  N).

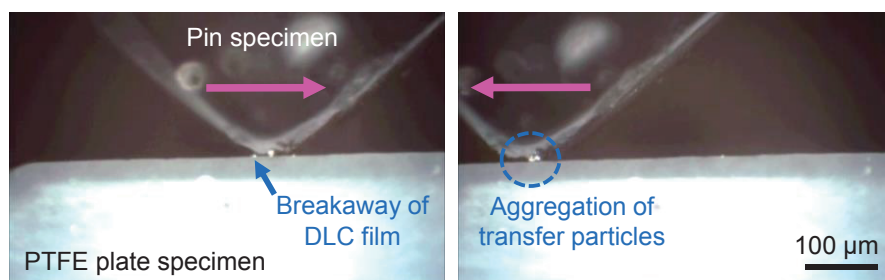


Fig. 16 In-situ observation images obtained at around 9 s and 70 s ( $W = 0.7$  N).

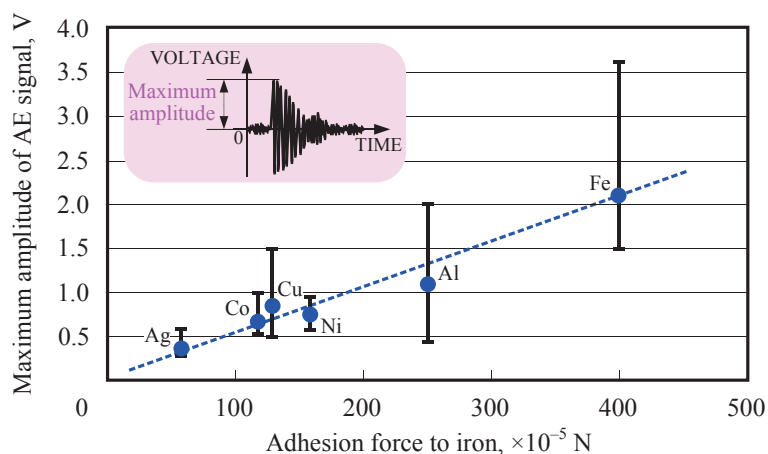


Fig. 17 Relationship between the adhesion force to Fe and the maximum amplitude of AE signals. The error bars correspond to the scatter in measured value.

幅値によって凝着摩耗の損傷状態を評価できる。

### 3. おわりに

ピン・オン・ディスク型評価システムを用いて、4種類のDLC膜のトライボロジー特性評価の実験から、本実験条件下では4種類のピン試験片の中でもL-DLCの耐摩耗性（耐はく離性）が高いことが確認された。In situ 観察・AE計測法による実験では、異なる成膜条件や基材のDLC膜のトライボロジー特性評価を行い、DLC膜の微視的なはく離（摩耗現象）を可視化でき、同一成膜条件下の微妙なトライボロジー特性の違いも摩擦係数とAE平均値電圧の変化から評価できることがわかった。これにより、短距離の摩擦試験でDLC膜の耐摩耗性が評価できるようになると考える。また、成膜条件の違いによる表面硬さの違いによって、はく離の生成が先行して起こる場合と移着粒子の生成すなわち相手材料の凝着摩耗が先行して起こる場合に分かれることがわかった。さらに、これらのトライボロジー現象の違いをAE信号の振幅値の違いによって認識できる可能性を見いだした。凝着摩耗で発生するマイクロ・ナノアドヒージョンをAE信号計測から定量的に評価できることを別の基礎実験にて確認し、in situ 観察実験で計測されたAE平均値について耐摩耗性評価の可能性を示した。

今後の展望として、本プロジェクトで考案したin situ 観察・AE計測法によりトライボロジー特性を向上させる指針等を見いだすことができれば、ナノ材料の機能性コーティングに限らず、様々な分野における機能表面のトライボロジー特性の評価手法として確立・普及することが期待されるであろう。

### 謝 辞

本研究は、平成23年度～27年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業に基づく研究プロジェクト「機能的ナノ材料による新規な表面・バイオセンシング技術の創出」（S1191001）として、文部科学省の支援により遂行することができた。ここに記して深く感謝の意を表する。

### 参考文献

- 1) P.H. Jost: Lubrication (Tribology), A Report on the Present Position and Industry's Needs, Department of Education and Science, H.M. Stationery Office, London (1966).
- 2) P.H. Jost: Green Tribology, A Footprint Where Economics and Environment Meet, Address to the Fourth World Tribology Congress-Kyoto, Japan (2009) pp.1-5.
- 3) Y.Y. Guo, H.Y. Zhao, D.Y. Ju, A. Hase, R.H. Wei: Structure and Electrochemical Properties of DLC/SiC Films on the Surface of Magnesium Alloy by Plasma Immersion Ion Deposition, Proc. of the 8<sup>th</sup> International Forum on Advanced Materials Science and Technology, Fukuoka (2012).
- 4) A. Hase, M. Wada, H. Mishina: The Relationship between Acoustic Emissions and Wear Particles for Repeated Dry Rubbing, Wear, Vol.265, No.5-6 (2008) pp.831-839.
- 5) 長谷亜蘭, 和田正毅, 広田平一: 凝着摩耗における移着現象と AE 信号の相関, トライボロジスト, 第50巻, 第11号 (2005) pp.808-815.
- 6) 長谷亜蘭, 和田正毅, 三科博司: アブレシブ摩耗現象と AE 信号の相関, トライボロジスト, 第51巻, 第10号 (2006) pp.752-759.
- 7) A. Hase, H. Mishina, M. Wada: Quantitative Evaluation of Micro/Nano-Adhesion by AE Technique, Progress in Acoustic Emission XVI Proc. of the 21st International Acoustic Emission Symposium, Okinawa (2012) pp.211-216.

# ヘムタンパク質吸着カーボンフェルトの O<sub>2</sub> 電解還元触媒活性およびその阻害効果を利用する呼吸毒の電気化学バイオセンシング

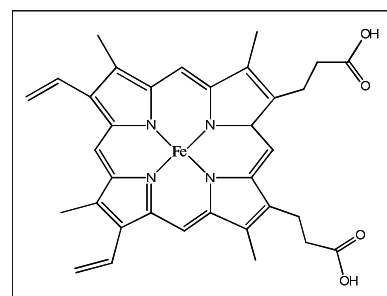
長谷部 靖

埼玉工業大学工学部生命環境化学科, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

## 1. はじめに

ヘムタンパク質は、活性中心に補欠分子族としてヘム [Iron(III)protoporphyrin IX] を持つタンパク質の総称であり、生体内において O<sub>2</sub> の運搬・貯蔵 (ヘモグロビン・ミオグロビン)、酸化還元触媒 (カタラーゼ・ペルオキシダーゼ)、電子伝達 (チトクロム類) などに関与している。生物電気化学分野でも、ヘム/電極間の直接電子移動 (DET) 反応に関する研究が活発に展開されている。一般にタンパク質の活性中心は絶縁性のポリペプチド鎖に取り囲まれているため、活性中心の酸化還元活性種と電極間の DET は困難な場合が多い。従って、電子移動を促進させ DET を実現するためのタンパク質/電極界面 (バイオ機能界面: バイオインターフェース) の設計が極めて重要である。これまでに、電子プロモーターやナノ材料による電極表面修飾、タンパク質の配向固定、新しい電極材料の利用など、様々なアプローチが展開されている。

本研究室では、微小炭素繊維のランダム 3 次元集積体であるカーボンフェルト (CF) が、高い導電性や大きな有効表面積、高い電解効率を示すことに着目し、様々なバイオ分子を CF に固定化した新規バイオセンサの開発に取り組んでいる。本研究では、ヘモグロビンやミオグロビンを CF に吸着させると、特別な電子プロモーターや固定化膜を必要とすることなく活性中心のヘムと CF 間の直接電子移動反応が生じ、高活性な O<sub>2</sub> 電解還元触媒として機能することを見出した。さらにこの電解触媒反応がヘムに結合する CN<sup>-</sup>イオンや N<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンなどの呼吸毒により可逆的に阻害される現象を見出し、これらの毒物を連続的かつ高感度に検出するフロー型電気化学バイオセンサを開発した。



Scheme 1. Molecular structure of hemin

## 2. ヘムタンパク質吸着カーボンフェルトの電気化学特性

Fig.1A に Hb 吸着 CF (Hb-CF) の脱酸素した緩衝液 (pH5.0) で得られたサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。Hb-CF は -0.2~-0.25V 近傍に 1 対の酸化還元波を示した ( $E^0' = -0.22V$ )。Mb 吸着 CF でも同様の酸化還元波 ( $E^0' = -0.25V$ ) が観察された。これらは式 1 に示す Hb や Mb のヘム [FeIII/II] の電子移動反応に基づくものである。



Hb および Mb 吸着 CF では、Hb や Mb の立体構造が CF 表面との強い相互作用により変化し、活性中心と CF との距離が接近した状態で吸着していることが考えられる。ピーク面積から算出した電気化学的に活性な Hb および Mb の表面密度  $\Gamma$  は  $2.27 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$  (Hb) および  $3.04 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$  (Mb) であった。

Fig.1B に示すように、ピーク電流値と電位走引速度は良好な直線関係を示し、この酸化還元波が吸着種の電子移動反応に基づくものであることが裏付けられた。各スキャン速度におけるピーク電位を利用する Laviron 理論により算出した電子移動速度定数  $k$  は  $14.6 \text{ s}^{-1}$  (Hb) および  $15.5 \text{ s}^{-1}$  (Mb) であった。この値は、これまで報告されている Hb 固定化電極 (金コロイド修飾金電極,  $0.49 \text{ s}^{-1}$ ; イオン液体修飾電極,  $0.75 \text{ s}^{-1}$ ; 親水性ポリマー修飾 GC 電極,  $3.45 \text{ s}^{-1}$ ; ZrO<sub>2</sub> 修飾グラファイト電極,  $7.9 \text{ s}^{-1}$ ) や Mb 固定化電極 (Cys 自己集積膜被覆電極,  $0.39 \text{ s}^{-1}$ ; ナフィオン Co ナノ微粒子修飾電極,  $0.59 \text{ s}^{-1}$ ; Mb 吸着カーボンナノチューブ電極,  $5.4 \text{ s}^{-1}$ ) よりも大きく、より簡便な作製法で、ヘムタンパク質-CF 間の迅速な DET を実現した初めての例である。

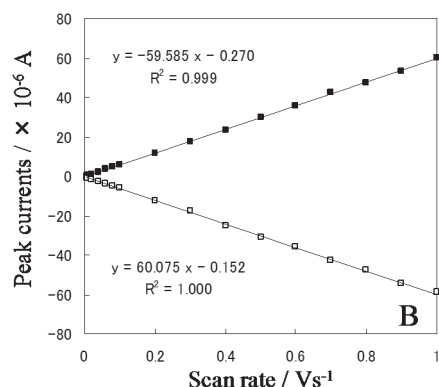
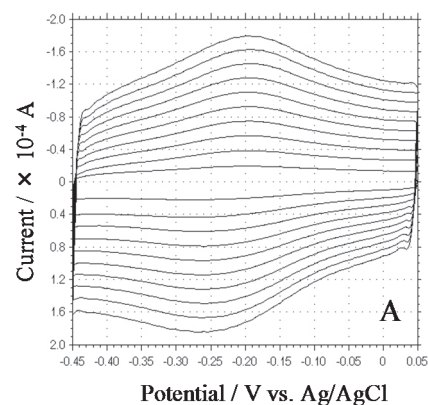
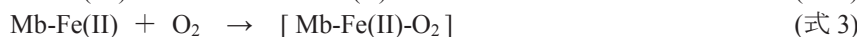


Figure 1 (A) CVs of Hb-CF in deoxygenated buffer (pH 5.0). Potential scan rate: from inner to outer, 100 to 1000mV/s. (B) Plot of peak current vs. scan rate.

### 3. ヘムタンパク質吸着カーボンフェルトの O<sub>2</sub> 電解還元触媒活性および呼吸毒による阻害効果

これまで, DET 特性を示すヘムタンパク質固定化電極は, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 亜硝酸, トリクロロ酢酸の電解還元触媒活性を示すことが報告されている。本研究では, バイオセンサやバイオエネルギー変換システムへの展開を視野に, Hb-CF および Mb-CF の O<sub>2</sub> 電解還元触媒活性について検討した。

Fig.2A に Mb 吸着 CF (Mb-CF) および未修飾 CF (bare-CF) の空気飽和緩衝液 (pH5.0) における CV を示す。未修飾 CF では -0.2V 近傍から CF 電極により直接電解還元に基づく O<sub>2</sub> の還元電流がゆるやかに立ち上がるが, Mb-CF では 0.05V 近傍から急激に還元電流が立ち上がり, -0.2V にピークを示す大きな還元電流が観察された。この応答は, Mb-Fe(III) から電気化学的に生じた Mb-Fe(II) (式 2) が分子状 O<sub>2</sub> と反応し (式 3), 生じた酸化型中間体 [Mb-Fe(II)-O<sub>2</sub>] が電気化学的に還元される (式 4) ことによるものである。



$$\% \text{inhibition} (\%I_n) = (I_0 - I) / I_0 \times 100 \quad (\text{式 5})$$

$$1 / \%I_n = 1 / \%I_{n_{\max}} + K_i' / \%I_{n_{\max}} [\text{azide}] \quad (\text{式 6})$$

この O<sub>2</sub> 触媒還元電流は, 電解液中に N<sub>3</sub><sup>-</sup> を共存させると Fig.2B に示すように N<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度に依存して減少した。%阻害率 (式 5) と N<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の相関関係 (Fig.2C) を元に Hughes-Klotz 式 (式 6) に基づいて算出した阻害定数 K<sub>i</sub>' は Hb-CF で 5.57 μM, Mb-CF で 5.45 μM であった。

### 4. ヘムタンパク質吸着カーボンフェルトによる呼吸毒のフロー型バイオセンシング

生物毒性を示す N<sub>3</sub><sup>-</sup> や CN<sup>-</sup> の分析は, 一般に比色法, クロマトグラフィーなどで行なわれているが, 高価な分析機器を必要とし操作も簡便とはいえない。環境中の毒物をリアルタイムに検出するには, より簡便なフロー分析が望ましいと考えられる。そこで Mb-CF を作用極とするフロー電解セルを検出器とする FIA システムを構築し, 空気飽和させた緩衝液をキャリア液として, 作動電位 -0.2V で N<sub>3</sub><sup>-</sup> のフロー型バイオセンシングを試みた。Fig.3 に示すように, O<sub>2</sub> 還元触媒活性に基づくバックグラウンド電流は N<sub>3</sub><sup>-</sup> (10 μM, 0.5 μM) を注入すると減少しピーク状の電流応答を示した。これは Mb の O<sub>2</sub> 還元触媒活性が N<sub>3</sub><sup>-</sup> により可逆的に阻害されることを示している。10 μM の N<sub>3</sub><sup>-</sup> に対するピーク電流の RSD (n=10) は 1.86% であった。阻害ピーク電流 (I<sub>p</sub><sup>in</sup>) を元に作製した N<sub>3</sub><sup>-</sup> の検量線の直線領域は 0.3~3 μM であり, 検出限界は 0.12 μM (S/N=2) であった。Hb-CF でも N<sub>3</sub><sup>-</sup> に対して同様のピーク電流応答を得ることができ, ほぼ同様の性能 (検出限界 0.15 μM) を示すことがわかった。

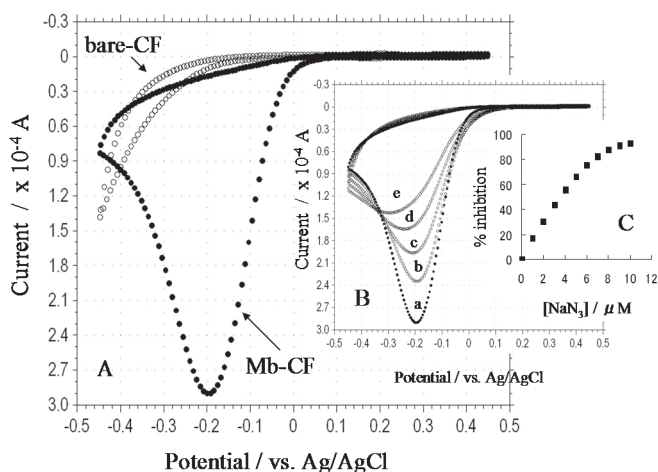


Figure 2 (A) CVs of Mb-CF and bare-CF in air-saturated 0.1 M buffer (pH 5.0). (B) CVs of Mb-CF in same buffer in the absence of (a) and the presence of azide. (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3 and (e) 4 μM. (C) Relationship between % inhibition and total azide conc.

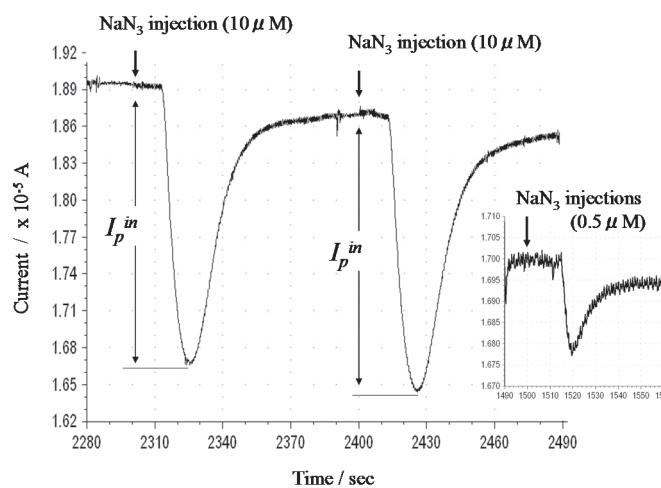


Figure 3 Typical inhibition peak current response of 10 μM azide by Mb-CF based flow-bioelectrocatalytic detector. Carrier is air-saturated 0.1M phosphate/cutrate buffer (pH 5.0) at flow rate of 3.0ml/min. Applied potential is -0.2 V vs. Ag/AgCl.



# 味覚器以外の細胞に発現する苦味受容体

熊澤 隆

埼玉工業大学, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

## 1. はじめに

味情報は味蕾細胞受容膜に存在する味覚受容体を介して中枢へ伝達される。味覚受容体に関する研究は、1999年の苦味受容体（T2R）発見以降急速な展開を見せており、T2Rの場合、ヒトで25種類、マウスで35種類のサブタイプが存在することが明らかとなっている。しかしながら、それぞれのサブタイプのリガンドとなる苦味物質はわずかしか同定されていない。近年、T2Rが消化管など様々な臓器にも発現していることがマウス、ラット、ヒトなどにおいて報告されているが、臓器に発現しているT2Rの生理作用等の知見は少ない。動植物が産生するアルカロイドを始めとして苦味を有する物質は多く、Gタンパク質共役型受容体（GPCR）の一つであるT2Rをセンサー素子として利用できれば、新規生理活性物質の探索の一助となることが期待できる。また、T2Rは臓器等の生理的な機能に関与している可能性があるため、個々のT2Rの分布やリガンドが明らかになれば、医薬品の副作用の軽減、あるいは新規投薬標的の開発に綱がら可能性もある。本研究では、各臓器や培養細胞にどのようなサブタイプのT2Rが発現しているのか、また、それぞれの臓器が味覚器と同様の細胞内情報変換分子を有しているのかなど、基礎的情報を収集することを目的とした。

## 2. マウスの臓器に発現する T2R

逆転写 PCR (RT-PCR) 法を用いて、マウス (ddy, オス, 5~7 週齢) における 35 種類の T2R の発現を小脳、嗅球、心臓、精巣、小腸、肝臓で調べた結果、それぞれ 26 種類、15 種類、21 種類、15 種類、24 種類、33 種類、の発現を認めた (表 1)。

表 1 マウスの臓器に発現する T2R

	T2R102	T2R103	T2R104	T2R105	T2R106	T2R107	T2R108	T2R109	T2R110	T2R113
小脳	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
嗅球	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
心臓	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
精巣	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-
小腸	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
肝臓	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	T2R114	T2R115	T2R116	T2R117	T2R118	T2R119	T2R120	T2R121	T2R122	T2R123
小脳	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+
嗅球	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
心臓	+	-	+	-	+	-	+	+	+	-
精巣	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+
小腸	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-
肝臓	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
	T2R124	T2R125	T2R126	T2R129	T2R130	T2R131	T2R134	T2R135	T2R136	T2R137
小脳	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
嗅球	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
心臓	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
精巣	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+
小腸	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+
肝臓	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	T2R138	T2R139	T2R140	T2R143	T2R144					
小脳	-	-	-	+	-					
嗅球	-	-	-	-	-					
心臓	-	+	-	-	-					
精巣	-	-	-	+	-					
小腸	+	-	-	+	-					
肝臓	+	+	-	+	+					

+, 発現が認められた T2R



### 3. 培養細胞系に発現する T2R

#### 3. 1 マウス神経芽細胞腫 (N-18 細胞, N1E115 細胞) に発現する T2R

T2R の応用をめざして、取扱いの容易な培養細胞系での T2R の検出を試みた。細胞には、マウス C-1300 クローンから得られた神経芽細胞腫 N-18 細胞と N1E115 細胞を用いた。これらの細胞では、35 種類中 6 種類の T2R の発現が認められた (表 2)。

表 2 マウス神経芽細胞腫に発現する T2R

	T2R102	T2R103	T2R104	T2R105	T2R106	T2R107	T2R108	T2R109	T2R110	T2R113
N1E115	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
N-18	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
	T2R114	T2R115	T2R116	T2R117	T2R118	T2R119	T2R120	T2R121	T2R122	T2R123
N1E115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T2R124	T2R125	T2R126	T2R129	T2R130	T2R131	T2R134	T2R135	T2R136	T2R137
N1E115	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+
N-18	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+
	T2R138	T2R139	T2R140	T2R143	T2R144					
N1E115	-	-	-	+	-	+, 発現が認められた T2R				
N-18	-	-	-	+	-					

#### 3. 2 ヒト肝細胞腫 (HuH-7 細胞) とヒト神経芽細胞腫 (NH-12 細胞) に発現する T2R

マウスとヒトでは T2R のサブタイプ数が異なり、結合するリガンドが対応しない。そこでヒト肝細胞腫 (HuH-7 細胞) とヒト神経芽細胞腫 (NH-12 細胞) について、T2R の探索を行った。その結果、HuH-7 細胞では、T2R1, T2R3, T2R4 の 3 種類について調べたところ、T2R3 と T2R4 の発現を認めた (図 1)。また、ヒト神経芽細胞腫 (NH-12 細胞) に発現する T2R を調べたところ、少なくとも T2R4, T2R14, T2R38 の 3 種類の T2R の発現を認めた。

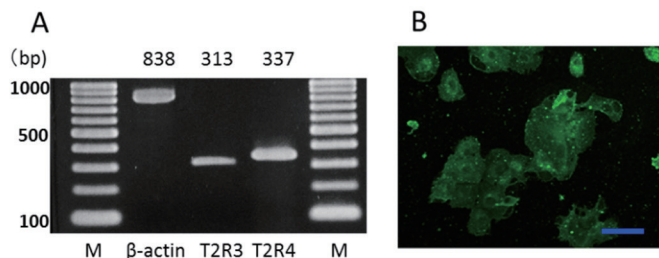


図 1 ヒト肝細胞腫に発現する T2R

A は T2R3 と T2R4 の電気泳動結果を、B は T2R4 を免疫染色した HuH-7 細胞を示す。電気泳動図の上部の数字は予想プロダクトサイズ。

表 3 ヒト培養細胞に発現する T2R

	T2R1	T2R3	T2R4	T2R10	T2R14	T2R38
HuH-7	-	+	+	ND	ND	ND
NH-12	+	+	+	-	+	+

+, 発現が認められた T2R

### 4. おわりに

これまで味覚器に特異的に発現していると考えられてきた味覚受容体について、T2R の発現を各種のマウス臓器で調べたところ、多くのサブタイプが発現していることが明らかとなった。また、培養細胞においても、マウスあるいはヒト由来の神経細胞や肝細胞に T2R が発現していることが明らかとなった。培養細胞は、mRNA の採取、細胞内 Ca<sup>2+</sup>濃度の測定、細胞内二次伝達物質の測定等が容易である。今後 T2R の機能が明らかとなり、応用研究に発展していくことが期待される。

# ウシガエル味応答に対する浸透圧の修飾効果

熊澤 隆

埼玉工業大学, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

## 1. はじめに

一般に、上皮膜や内皮膜においてタイトジャンクションは隣接する細胞と細胞の間を接着する上で重要な役割を果たし、細胞層の内外の水、イオン、タンパク質などの漏れを防ぎ、組織内の環境を一定に保つバリアーとしてのはたらきを担っている。このように生物の体はタイトジャンクションの働きによって、外部からの不特定多数の分子の吸収や生体内の体液の漏出を抑え守られている。一方、タイトジャンクションは浸透圧の増大に伴ってイオン透過性を増大させることもヒキガエルの膀胱上皮組織やイヌの舌上皮で報告されている。本研究では、ウシガエルの味応答に対する浸透圧の効果を調べ、タイトジャンクションを介したナノ粒子の輸送が可能かについても検討した。

## 2. 積分味神経応答

味神経に発生するインパルスの測定には、検出したインパルスの経時的な発生数を知るために、単位時間ごとのインパルス数をカウントし、いわゆる積分応答として記録する方法がしばしば用いられる。一般に、このように記録した味応答は、味刺激直後に発生する一過性応答 (phasic response) とその後続く持続性応答 (tonic response) から成っている。ウシガエルの舌咽神経束から記録した積分応答は味質の違いによって応答の形状に違いが見られる。例えば、苦味物質は一過性応答だけが現れ持続性応答はほとんど現れないが、NaCl や CaCl<sub>2</sub> の塩応答には一過性応答と持続性応答が現れる。

## 3. NaCl の持続性応答

味応答をほとんど引き起こさない 1 M 尿素やスクロース (非味物質) と 0.5 M NaCl を同時に舌に与えると、刺激直後の一過性応答はほとんど変化しないのに対し、持続性応答は増大する (図 1 B)。これらの塩応答の増強が引き起こされる最小浸透圧濃度を調べた。NaCl を 0.2 M に固定して、共存する尿素やスクロースの濃度を変化させると、NaCl 応答は尿素やスクロースが 0.2 M 以上になると増大した。このことより、舌上の浸透圧濃度が 0.6 Osm/L 以上になると NaCl の持続性応答が増大することがわかった。さらに、各種の一価塩応答に対する 1 M 尿素の効果を調べたところ、陽イオンと陰イオンの組み合わせによって持続性応答に対する増強の程度が異なることがわかった。この増強効果は、LiCl のように陽イオンと陰イオンの移動度の差が大きい塩では大きく、KCl のように陽イオンと陰イオンの移動度の差が小さい塩では小さいことが分かった。塩の作る拡散電位はイオン移動度の差に依存する。したがって、本実験における塩応答に対する浸透圧の増強効果には、味刺激液や間質液に含まれるイオンが作り出す拡散電位が寄与することを示唆する。

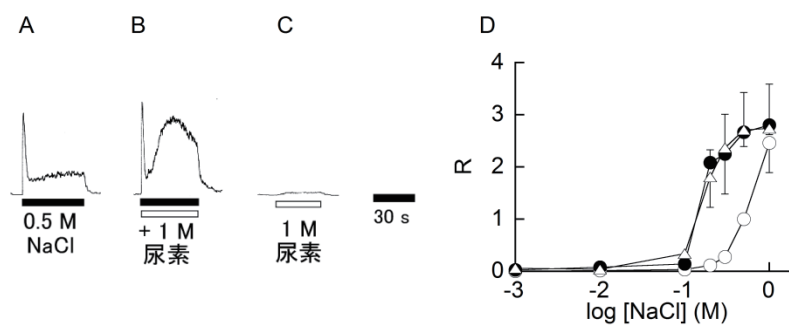


図1 0.5 M NaCl (A), 1 M 尿素を添加した 0.5 M NaCl (B), 1 M 尿素(C)に対するウシガエル積分味神経応答, および NaCl 持続性応答の濃度-応答曲線(D)。○, NaCl ; ●, NaCl + 1 M 尿素 ; △, NaCl + 1 M ショ糖。

#### 4. NaCl の一過性応答

浸透圧効果は, 持続性応答がベル型に変化するようになり, 時間依存的であった。あらかじめ舌表面を高浸透圧下に十分な時間置くと, 一過性応答も変化する可能性がある。たしかに, 0.5 M NaCl の一過性応答に対する 1 M 尿素の増強効果は, 順応時間 20 秒以上で発現し, 30 秒でピークに達した後, 減少した。

#### 5. タイトジャンクションの開閉

蛍光色素, ルシファーイエローCH は, 細胞膜不透過性であり, タイトジャンクションの開閉などによって生じる細胞間通路の指標として利用される。そこでルシファーイエローCH の味覚器内部への拡散を調べた。この結果, 尿素存在下でのみルシファーイエローCH は味覚器内部へ拡散すること, 他の非味物質も同様な拡散を引き起こすことから, 高浸透圧下で味覚器にあるタイトジャンクションが開閉することがわかった (図2)。

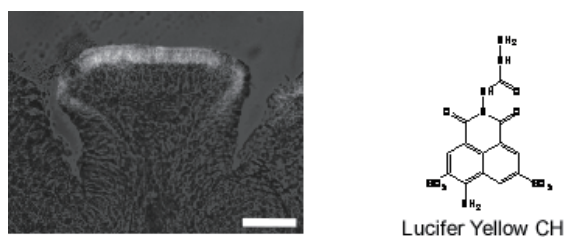


図2 味覚器内部へのルシファーイエローCH の拡散。透過光画像と蛍光画像の重ね合わせ。ウシガエル舌に 1.4 M 尿素存在下で 0.1 mM ルシファーイエローCH を与え, ホルマリン固定後, 味覚器のスライス標本を作製した。

#### 6. おわりに

浸透圧の増大は, 味上皮膜において, イオンだけではなくルシファーイエローCH のような分子の透過性も増大させた。このことは, 浸透圧の効果を利用すれば, ナノ微粒子が上皮膜を透過できる可能性を示唆する。タイトジャンクションを形成するクローデインには多様性があり, タイトジャンクションのイオン選択性や障壁機能は動物種や発現部位によって異なっている。このため, 浸透圧感受性もクローデイン間で異なっているかもしれない。ほ乳類の味覚器における浸透圧効果を検討する必要がある。

# 磁性ナノ微粒子の育毛および皮膚疾患治療への応用

熊澤 隆・巨 東英

埼玉工業大学, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

## 1. はじめに

近年、医療に関連した科学技術の進展に伴い、医薬品に対する概念が変わりつつあり、標的細胞に対して薬剤をより選択的に投与する新しいドラッグ・デリバリー・システム (DDS) が次々と提案されている。これらは、生体内機能の情報を基に薬剤の体内動態を精密に制御し、選択的かつ望む濃度・時間パターンで投与した薬剤を少量で標的部位に移行させ、副作用を最小限に抑えることを目指している。本研究では、直径 10 nm 以下の磁性を有する超微粒子を DDS に利用することを目指し、育毛効果と皮膚疾患治療効果について検討した。

## 2. 磁性ナノ微粒子の調製

塩化鉄混合液 (0.5 M FeCl<sub>2</sub>, 1 M FeCl<sub>3</sub>) に所定の方法で NaOH 水溶液を滴下することによってマグネタイトコロイドを得た (式 1)。この磁性ナノ微粒子に SiO<sub>2</sub> コーティングを施した。

## 3. 育毛効果

実験には毛周期が休止期にある 8~11 週令のメスの C3H マウスを用いた。動物用バリカンと除毛クリームで背部を除毛し、この除毛箇所を育毛成分をコーティングした磁性ナノ微粒子を 1 日 1 回、3 週間塗布し、毛の再生過程を観察し、育毛効果について検討した。

育毛剤投与群とコントロール群とも発毛の前兆である皮膚の黒化が 10 日目に始まり、14 日目には背部の全範囲で発毛が確認できた。17 日目で 50%，21 日目でほぼ元の長さまで成長した。毛の伸長においては育毛剤投与群とコントロール群の間に差は認められなかった (図 1)。

毛が元の長さまで成長した後のマウスの毛根部を観察すると、コントロール群では毛球部が細く未発達であった。これに対して育毛剤投与群では毛球部がよく発達していることがわかった。

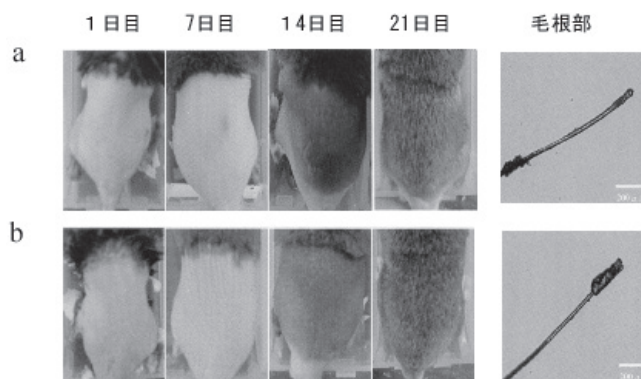


図 1 育毛効果。a はコントロールマウス，b は育毛剤投与マウスを示す。右の毛根部の写真は上がコントロールマウス，下は育毛剤投与後 14 日目のマウスのもの。

#### 4. 皮膚疾患治療効果

実験には、オスのヌードマウス (BALB/cAJcl-nu/nu) を用いた。アトピー性皮膚炎治療薬をコーティングした磁性ナノ微粒子の塗布実験を行い、ヌードマウスの背部に化学的に発症させた皮膚炎の治療効果を検討した。皮膚炎は 1% 2,4,6-Trinitrochlorobenzene アセトン溶液をマウス背部に 1 ヶ月間塗布することによって皮膚炎を発症させた。この患部に皮膚炎治療薬を付与した磁性ナノ微粒子を 10~20 日間塗布した。マウスの皮膚切片を観察すると、発症後は皮膚の免疫細胞数が異常に増殖し、表皮が厚くなり、典型的アトピー性皮膚炎の病状が現れていた。この皮膚炎を発症させたマウスに治療薬をコーティングした磁性ナノ微粒子を塗布すると、アトピー性皮膚炎症状の軽減に伴って免疫細胞数が顕著に減少し、治療薬塗布後 40 日目の表皮は正常値まで薄くなることがわかった。

#### 5. 安全性試験

3-(4,5-ジメチル-2-チアゾリル)-2,5-ジフェニルテトラゾリウムブロミド (MTT) 試薬反応を用いた吸光度測定により、磁性ナノ微粒子及び SiO<sub>2</sub> コーティング磁性ナノ微粒子投与後の表皮細胞の生存率を測定した (表 1)。生存率はどちらも 70% 以上であり、安全性の高いことが確認できた。同様に、皮膚炎治療薬をコーティングした磁性ナノ微粒子の安全性も確認した。

表 1 表皮細胞の生存率

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
生存率 (%)	78.2	77.4

#### 6. おわりに

本研究では、磁性ナノ微粒子を水に分散させた磁性流体の DDS への応用を目指し研究を行った。表皮細胞を用いた安全試験より、育毛剤またはアトピー性皮膚炎治療薬をコーティングした磁性ナノ微粒子 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 粒子) の安全性が確認できた。また、除毛したマウス背部に育毛剤をコーティングした磁性ナノ微粒子を与えると、育毛効果が認められた。同様に、アトピー性皮膚炎モデルマウスに磁性ナノ微粒子を塗布し、皮膚の表面状態と切片観察を行った結果、アトピー性皮膚炎の症状軽減が確認された。以上、本研究より、磁性ナノ微粒子が経皮投与する薬剤の輸送担体として応用可能であることが明らかとなった。



# 安定なバイオセンサ構築のための好熱菌由来酸化還元酵素 遺伝子の大腸菌内での大量発現に関する研究

石川 正英

埼玉工業大学工学部生命環境化学科, 〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

【緒言】 バイオセンサには酵素を電極に固定し基質の濃度を測定するものがある。しかし、使用される酵素は熱に弱く失活しやすく電極部分が使いついてしまっている。そこで、当研究室では高度好熱菌由来の酵素を用いた熱に強く安定なバイオセンサの構築を目指し、これまでに限界生育温度が 85 °C である高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB8 および至適生育温度が 40-50 °C である好熱菌 *Deinococcus geothermalis* 由来のリンゴ酸脱水素酵素(malate dehydrogenase, MDH)遺伝子をクローニングし、大腸菌内での大量発現に成功している。その際、開始コドン上流の 10 塩基を GAAATTA ACT に改変した[P]では、野生型の AACACAATTC である[N]に比べて大腸菌内での発現量が著しく向上することがわかっている。そこで本研究では、開始コドン上流の 10 塩基の改変が発現量に与える影響を、詳しく検討することを目的とする。

【結果と考察】 PCR 法により *Thermus thermophilus* HB8 由来の MDH 遺伝子の開始コドン上流の塩基配列を種々に改変し発現ベクター pKK223-3 へ組み込み、大腸菌 *E. coli* JM109 株中での MDH 遺伝子の発現量を SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) によって比較した。その結果、MDH 遺伝子の開始コドン上流の改変した 10 塩基中、1 塩基目の G に改変するだけで(Fig.1 [SD1])、発現量が大きく増大することを見出した。その理由として以下のように考えた。大腸菌内で遺伝子が発現する翻訳段階では、DNA から転写された mRNA にリボソームが結合し、mRNA 上を移動しながら mRNA の塩基配列を読み取りタンパク質が生合成される。その際、リボソームの 30S サブユニット中の 16S rRNA の 3'末端の配列と mRNA の開始コドン上流に存在する SD 配列が塩基対を形成することにより 30S サブユニットと mRNA が結合することが知られている。そのため、1 塩基目を G に改変することで mRNA と 16S rRNA 間の相補性が増加するため、翻訳が起りやすくなり発現量が増大したと考えた。そこで次に、Fig.1 のように、SD 配列 AGGA 以降の 10 塩基を 1 塩基ずつ 4 塩基まで 16S rRNA に相補的な塩基配列へと改変し SD 配列をさらに 1 塩基ずつ延長した、[SD2]、[SD3]、[SD4] および前述の[SD1]と [N] における MDH 遺伝子の発現量を SDS-PAGE によって比較した。その結果、Fig.2 に示すように 10 塩基中 3 塩基目まで SD 配列を延長した [SD3] においては MDH の発現量が著しく増加するが、4 塩基目まで延長した [SD4] では発現量が抑制されることがわかった。

	SD 配列	開始コドン
[N]	5'- AGGA AACACAATTC	ATG-gene-3'
[P]	5'- AGGA GAAATTA ACT	ATG-gene-3'
[SD1]	5'- AGGA <u>G</u> ACACAATTC	ATG-gene-3'
[SD2]	5'- AGGA <u>GG</u> CACAATTC	ATG-gene-3'
[SD3]	5'- AGGA <u>GGT</u> AACAATTC	ATG-gene-3'
[SD4]	5'- AGGA <u>GGTG</u> CAATTC	ATG-gene-3'
	3' <sub>HO</sub> AU UCCU CCACUAG---5'	16S rRNA

Fig.1 改変した塩基配列と 16S rRNA の 3'末端の配列

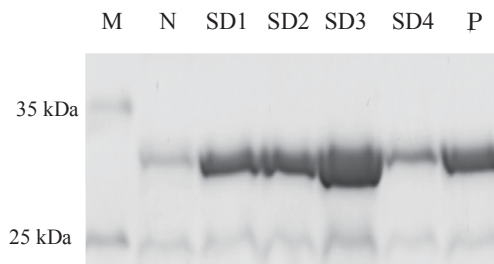


Fig.2 SDS-PAGE による発現量の比較 1  
M : サイズマーカー MDH : 約 35 kDa

[SD1]～[SD3]における発現の増大及び[SD4]における発現の抑制が、16S rRNA に相補的な配列に変化したことによるものなのかを確かめるため、16S rRNA と非相補的な配列に改変して発現量の比較を行うことにした (Fig.3)。その結果、Fig.4 に示すように、[SD1]、[SD3]のそれぞれの改変した配列の1塩基目と3塩基目を非相補的な配列に改変した場合、相補的な配列と比較して発現量の増大は見られなかった。逆に、[SD4]の4塩基目を非相補的な配列に改変すると発現量の増大が見られた。

[SD1]	5'-AGGA	<b>G</b>	ACACAATTC	ATG-3'
[N]	5'-AGGA	<b>A</b>	ACACAATTC	ATG-3'
[SD1C]	5'-AGGA	<b>C</b>	ACACAATTC	ATG-3'
[SD1T]	5'-AGGA	<b>T</b>	ACACAATTC	ATG-3'
[SD3]	5'-AGGA	<b>GGT</b>	ACAATTC	ATG-3'
[SD3C (SD2)]	5'-AGGA	<b>GGC</b>	ACAATTC	ATG-3'
[SD3A]	5'-AGGA	<b>GGA</b>	ACAATTC	ATG-3'
[SD3G]	5'-AGGA	<b>GGG</b>	ACAATTC	ATG-3'
[SD4]	5'-AGGA	<b>GGTG</b>	CAATTC	ATG-3'
[SD4A (SD3)]	5'-AGGA	<b>GGTA</b>	CAATTC	ATG-3'
[SD4T]	5'-AGGA	<b>GGTT</b>	CAATTC	ATG-3'
[SD4C]	5'-AGGA	<b>GGTC</b>	CAATTC	ATG-3'
16S rRNA	3' <sub>ho</sub> AUCCU	<b>CCACUAG</b>	---	5'

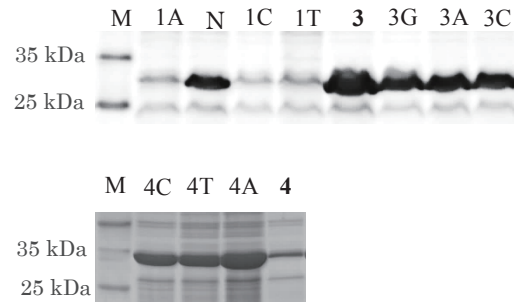


Fig.4 SDS-PAGE による発現量の比較 2

Fig.3 非相補的な配列への改変  
太字 : SD 配列

以上の結果から、[SD1]、[SD3]における発現量の増大と[SD4]における発現量の抑制は、16S rRNA に相補的な配列へ改変し SD 配列を延長したことによって起こることが示唆された。

次に、*Deinococcus geothermalis* 由来の MDH 遺伝子においても、開始コドン上流の塩基配列を改変することで、高度好熱菌と同様の結果が得られるのかを確かめることにした。その結果、Fig.5 に示すように、[P]と[SD3]において最も MDH 遺伝子が発現し、[SD4]では発現が抑制されることがわかった。[SD1]から[SD3]までは発現量が増大しているため、高度好熱菌と同様に SD 配列以降を 16S rRNA と相補的な配列に改変することで発現量が増大することが示唆された。また、高度好熱菌と同様に[SD4]ではほとんど発現されなかった。また、[P]と[SD3]の発現量に大きな差がみられず、*Deinococcus geothermalis* 由来の MDH 遺伝子においては SD 配列だけではなく [P]の配列も発現量の増大に影響があると考えられる。

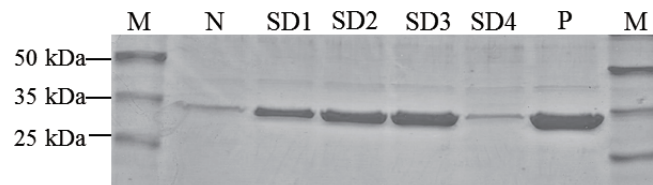


Fig.5 SDS-PAGE による発現量の比較 3

**【結論】** 好熱菌由来の MDH 遺伝子の*大腸菌*内での発現量は、2年前の中間報告の段階では、遺伝子から転写されたメッセンジャーRNA の二次構造が重要であると考えられたが、その後の研究により、今回報告するように、16S rRNA に相補的な SD 配列の長さが大きく影響していることがわかった。特に、SD 配列の長さを3塩基延長したときに、最も発現量が最大になることがわかった。

今後、その他の遺伝子についても同様の現象が見られるのか調べる予定である。