

都市環境学部  
分子応用化学コース

2016 年度 アニュアルレポート



# 目次

## 各研究室からの年次報告

川上研究室	.....	1
益田研究室	.....	8
瀬高研究室	.....	13
春田研究室	.....	15
金村研究室	.....	20
高木研究室	.....	26
山口研究室	.....	31
内山研究室	.....	34
久保研究室	.....	40
宍戸研究室	.....	44

特定学術研究	.....	47
--------	-------	----

社会貢献	.....	49
------	-------	----

学位論文	.....	52
------	-------	----

応化コロキウム	.....	55
---------	-------	----

コース・学域プロモーション	.....	56
---------------	-------	----

大学院入試説明会

入学前教育

在籍学生数	.....	58
-------	-------	----

先端機能物質分野 川上研究室

教授 川上 浩良 准教授 朝山 章一郎 准教授 山登 正文 助教 田中学  
 特任助教 窪田 陸 特任助教 Fidelis Simanjuntak

■構成員

川上 浩良(かわかみ ひろよし)教授/工学博士  
 高分子化学、機能性高分子、高分子電解質膜、ナノファイバ  
 ー工学、バイオマテリアル、エピジェネティクス工学、フリーラ  
 ジカル科学  
 9-638号室 TEL:042-677-1111 内線4972  
 kawakami-hiroyoshi@tmu.ac.jp

朝山 章一郎(あさやま しょういちろう)准教授/博士(工学)  
 生体材料化学(バイオマテリアル)、医用高分子、生化学、生  
 体分子工学  
 9-651号室 TEL:042-677-1111 内線4976  
 asayama-shoichiro@tmu.ac.jp

山登 正文(やまと まさふみ)准教授/博士(工学)  
 高分子科学、磁気科学  
 9-137 室 TEL: 042-677-1111 内線4837  
 yamato-masafumi@tmu.ac.jp

田中 学(たなか まなぶ)助教/博士(工学)  
 高分子化学、高分子電解質、ナノファイバー、高分子膜  
 9-639号室 TEL:042-677-1111 内線4586  
 tanaka-manabu@tmu.ac.jp

窪田 陸(くぼた りく)特任助教/博士(工学)  
 超分子化学、錯体化学、触媒化学  
 9-649号室 TEL:042-677-1111 内線4973  
 r-kubota@tmu.ac.jp

Fidelis Simanjuntak(フィデリス シマソジュンタック)特任助教/Ph.D.  
 触媒化学、錯体化学  
 9-649号室 TEL:042-677-1111 内線4973  
 fidelis@tmu.ac.jp

博士後期課程 1名  
 修士課程 15名  
 学部 4年 9名

■研究概要

機能性分離膜に関する研究

川上浩良、山登正文、田中学

地球温暖化の原因とされる温室効果ガス等とその発生源  
 で分離回収することは緊急に確立されるべき研究課題である。  
 我々は含フッ素ポリアイミドや潜在的微多孔高分子(PIM)に表  
 面修飾シリカナノ粒子を添加することで既存膜を上回る優れ  
 た二酸化炭素透過性、選択性が達成可能であることを報告し  
 てきた。

本年度は、新規粒子形状として、特に粒子同士が連結した  
 パールネックレス状ナノ粒子に着目し、世界最高水準の二酸  
 化炭素透過性を有する新規複合膜膜を作製することに成功  
 した(図1)。さらに、キセノン(Xe)ガスをブロープとした <sup>129</sup>Xe

NMR 法やガス吸着測定法を用い、表面修飾ナノ粒子複合膜  
 における気体透過特性向上のメカニズムを解析した。

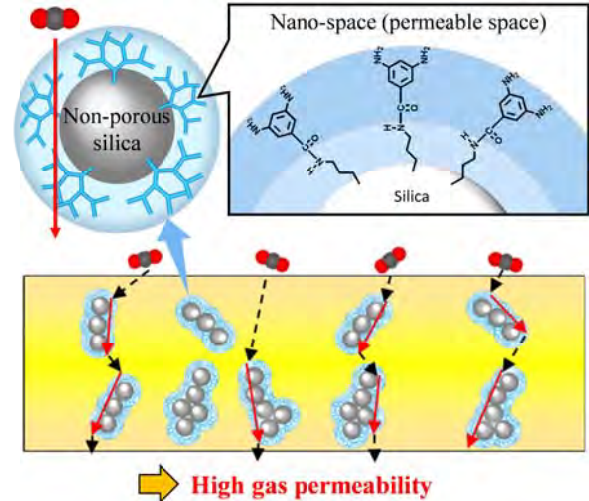


図1. 新規表面修飾パールネックレス状ナノ粒子複合膜

高分子固体電解質膜に関する研究

川上浩良、田中学

固体高分子型燃料電池はクリーンで再生可能なエネルギ  
 ーとして期待されており、その実用化・普及には、特に低加湿  
 条件での高プロトン伝導性が求められている。本研究室では、  
 プロトン伝導性ナノファイバーを複合した電解質膜が優れた  
 燃料電池特性を示すことを明らかにしてきた。特に、フィチン  
 酸をドーブしたポリベンズイミダゾールナノファイバー(PBINF)  
 を基盤とする複合電解質膜は、高いプロトン伝導性と優れた  
 ガスバリア性を有し、従来材料を上回る優れた燃料電池発電  
 特性を示すことを実証してきた。

本年度は、プロトン伝導パスとなりうるナノファイバー表面  
 をさらに活用すべく、ナノファイバーマットの多層表面修飾に  
 よる、複合電解質膜中の効率的なプロトン伝導領域の増大お  
 よび連結性の向上を試みた(図2)。将来的な燃料電池の想定  
 作動条件である低湿度条件において、新規ナノファイバー含  
 有複合膜は、従来のナノファイバー含有複合膜を 10 倍程度  
 上回るプロトン伝導性の向上が達成できた。

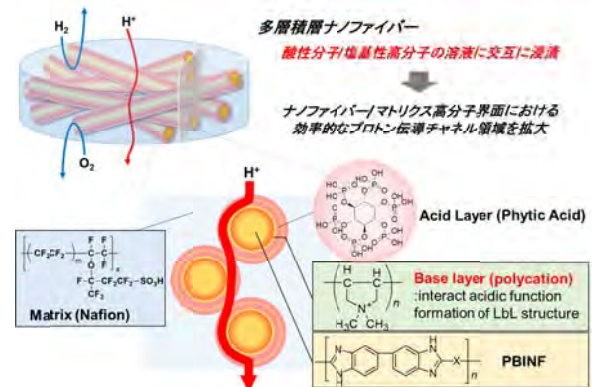


図2. 新規表面多層修飾ナノファイバー複合膜



ナノファイバーに関する研究

川上浩良、田中学

ナノファイバーはナノオーダーでファイバー径を制御できるため、大きな比表面積を有し、ファイバーの配向による機械的強度の向上、さらに従来のファイバーでは見られない新しい物理化学的特性を示すことが知られている。我々はエレクトロスピニング法を用い、ポリマー種や作製条件の最適化により直径 50nm 以下のファイバーを作製することに成功してきた。

本年度はリチウムイオン伝導性高分子ナノファイバーからなる複合電解質膜の作製とその二次電池応用に取り組んだ(図 3)。ナノファイバー複合電解質膜は、ナノファイバーを含まない同一組成の単独膜と比較して、特に低温において優れたリチウムイオン伝導性を示した。これはナノファイバー自体の高い伝導性に加え、ナノファイバーの存在によりマトリクス電解質の結晶化が抑制されていることに由来することを明らかにした。さらに、ナノファイバー複合電解質膜を用いてコインセルを作製し、全固体型二次電池として充放電可能であることを明らかにした。

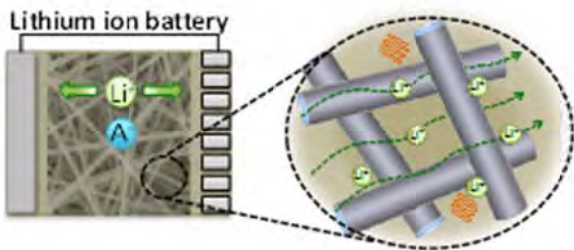


図 3. ナノファイバー複合電解質膜の二次電池応用

超分子システムを用いた触媒機能

川上浩良、窪田陸、Fidelis Simanjuntak

天然の金属酵素は、水中温和な条件下で多彩な化学反応を迅速に引き起こしている。天然の金属酵素の機能を人工的に模倣することは、薬剤応用可能な金属錯体の開発や、環境・エネルギー分野への応用が可能な触媒の開発に繋がる等、様々な分野への応用が期待できる。

本年度は、金属ポルフィリン/金属ピリジン錯体/ククルビット[10]ウリルからなる超分子金属二核錯体を用いた触媒機能評価を行った。超分子金属二核錯体の形成は、様々な置換基構造及び電子状態を有する金属錯体に適用できることが明らかとなった。さらに、超分子金属二核錯体は、電気化学的な水の四電子酸化活性及び二酸化炭素還元活性を示した。今後は、環境・エネルギー分野において重要な他の触媒反応についても検討していく。

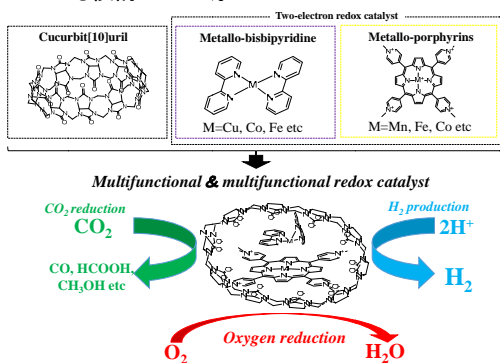


図 4 超分子金属二核錯体による多電子酸化還元反応

エピジェネティクス工学に関する研究

川上浩良、朝山章一郎、窪田陸

エピジェネティクスは DNA 塩基配列によらずに遺伝子発現を制御でき、その発現プロファイルは一度ゲノム上に書き込まれると安定して細胞分裂後も維持できるという特徴を有している。後天性疾患は、塩基配列の変化を伴わない後天的な遺伝子発現制御であるエピジェネティクス異常が強く関与していると考えられ、エピジェネティクスを人為的に制御できれば新しい治療法となり得る(図4)。

本年度は、ヒストン修飾を可能にするエピジェネティクスコントロール(EpC)キャリアによる新しい糖尿病治療の確立と共に、ヒストンを標的とするブロックポリマーによるクロマチン構造弛緩を試みた。その結果、インスリン分泌細胞の増加のための細胞分化制御による糖尿病根治治療、および、様々な疾患を引き起こす不活性遺伝子の再活性化の可能性が示された。

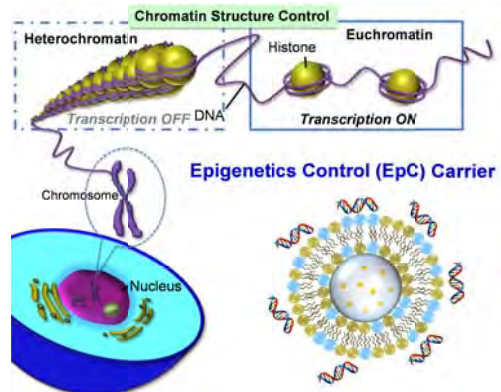


図 5 エピジェネティクスコントロール(EpC)キャリアによる遺伝子発現制御

生体内フリーラジカル制御分子に関する研究

川上浩良、朝山章一郎、窪田陸

生体内に存在するスーパーオキシジスムターゼ(SOD)は細胞内で発生した活性酸素(特に  $O_2^-$ )を特異的に消去する生体防御系酵素として作用している。我々は SOD ミメティックカチオン性マンガン(Mn)ポルフィリン錯体が優れた SOD 活性及び細胞内 ONOO<sup>-</sup>消去活性更に起因する抗酸化活性を示すことを明らかにしてきた。(図5)。

本年度は、両親媒性 Mn ポルフィリン錯体(MnMImP<sub>3</sub>P)を用い、抗酸化能及び遺伝子発現能を有する新規生分解性ナノ粒子を調製した。得られたナノ粒子は、細胞モデルを用いた評価において有意な抗酸化効果を示した。抗酸化効果のメカニズムを検討した結果、Mn ポルフィリン錯体はミトコンドリアへ蓄積し、さらにミトコンドリア膜電位の低下を抑制していることが明らかとなった。

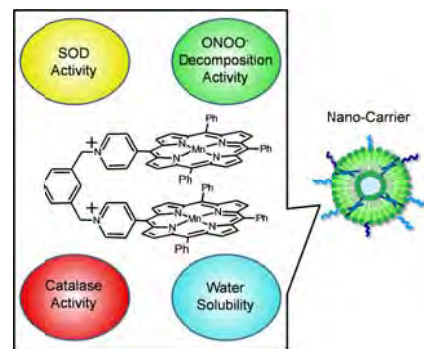


図 6 抗酸化活性を有する Mn ポルフィリン錯体(MnP)と MnP ナノキャリア

## ドラッグデリバリーシステム材料に関する研究

朝山章一郎、川上浩良

人類の健康を維持し生活の質(QOL)を向上させる為に、医薬を特定の部位へ副作用無く効率良く運ぶためのバイオマテリアルを創製し、ドラッグデリバリーシステム(DDS)を開発している。特に、現代医療では治療不可能な疾病に対しての先端かつ均質医療の実現を目指し、核酸(pDNA, siRNA)、タンパク質、 $Zn^{2+}$ キャリア材料を合成してきた(図6)。

本年度は、独自に開発したコレステロール末端修飾 PEG 材料(Chol-PEG)を用いて、液相系(DDS)および固相系(生体適合性付与)バイオマテリアルアプローチにより、非共有結合 PEG 化法の開発を行った。具体的には、前者は糖尿病治療のためのPEG修飾インスリンを用いた動物実験、後者は血液適合性材料設計のためのポリプロピレンの表面修飾を行い、Chol-PEGによるPEG化を確立した。また、独自概念のMIC および  $Zn^{2+}$  デリバリーについても継続展開している。

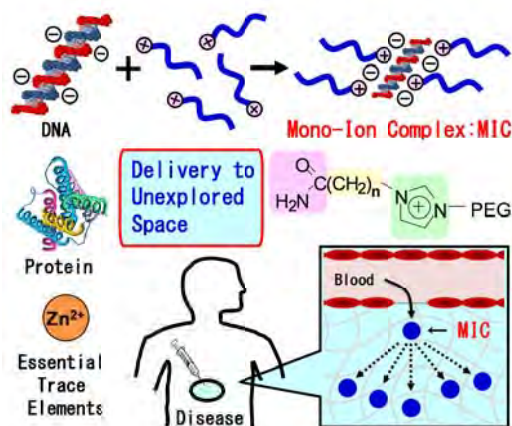


図7 モノイオンコンプレックス(MIC)による生体個体内未踏空間送達

## 反磁性物質の磁気プロセスに関する研究

山登正文

多くの物質が示す反磁性の性質を利用して高次構造を巧みに制御し、材料の特性向上、新規機能発現を目指した研究を行っている。

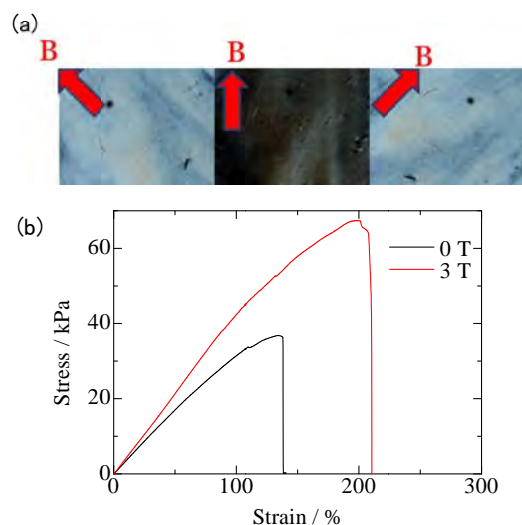


図8. 異方性ハイブリッドゲルの偏光顕微鏡写真(a)とSSカーブ(b)

今年度は異方性有機無機ハイブリッドゲルの作製に関する研究を中心に行った。磁場中で作成したハイブリッドゲルは偏光顕微鏡観察から異方性を有していることが確認された。また、磁場中で作成した異方性を有するゲルは優れた力学特性を示すことが明らかとなった。また、磁場配向しやすいクレイを磁場配向しにくいクレイに混合することで配向を誘起することが可能であることを見出し、多くのハイブリッドゲルの異方性制御を可能とする手法の開発に成功した。

## ■査読付き論文

1. Shoichiro Asayama, Mizuki Sakata, Hiroyoshi Kawakami, "Structure-activity relationship between  $Zn^{2+}$ -chelated poly(1-vinylimidazole) and gene transfection", *Journal of Inorganic Biochemistry*, in press.
2. Motoyuki Matsuho, Riku Kubota, Shoichiro Asayama, Hiroyoshi Kawakami, "Lactoferrin-modified nanoparticle loading potent antioxidant Mn-porphyrin exhibits enhanced antioxidative activity in in vitro intranasal brain delivery model", *Journal of Materials Chemistry B*, in press (DOI: 10.1039/C6TB02599D).
3. Takahito Makinouchi, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami "Improvement in characteristics of a Nafion membrane by proton conductive nanofibers for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, **530**, 65-72 (2017).
4. Manabu Tanaka, Yasushi Takeda, Takeru Wakiya, Yuta Wakamoto, Kaori Harigaya, Tatsunori Ito, Takashi Terao, Hiroyoshi Kawakami, "Acid-doped polymer nanofiber framework: Three-dimensional proton conductive network for high-performance fuel cells", *Journal of Power Sources*, **342**, 125-134 (2017).
5. Tsukasa Watanabe, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, "Anion conductive polymer nanofiber composite membrane: Effects of nanofibers on polymer electrolyte characteristics", *Polymer International*, **66**, 382-387 (2017).
6. Tsukasa Watanabe, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, "Fabrication and electrolyte characterization of uniaxially-aligned anion conductive polymer nanofibers", *Nanoscale*, **8**, 19614-19619 (2016).
7. Yutaro Asaba, Shoichiro Asayama, Hiroyoshi Kawakami, "Design of epigenetics control carrier for simultaneous transfection of histone acetyltransferase with histone deacetylase inhibitor to continuous histone acetylation", *Polymer Journal*, **48**, 561-564 (2016).
8. Gang Wang, Kota Yamazaki, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, "Polymer electrolyte characteristics of Sulfonated block-graft polyimide membranes: Influence of block ratio", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **29**, 259-263 (2016).
9. Takashi Nishiyama, Takayuki Sumihara, Yasutaka Sasaki, Eriko Sato, Masafumi Yamato and Hideo Horibe, Crystalline structure control of poly(vinylidene fluoride) films by the antisolvent addition method, *Polymer Journal*, **48**, 1035-1038 (2016).
10. Yu Nabetani, Akino Uchikoshi, Souki Miyajima, Syed Zahid Hassan, Vivek Ramakrishnan, Hiroshi Tachibana, Masafumi Yamato, Haruo Inoue, Synthesis of double-wall nanoscrolls intercalated with polyfluorinated cationic surfactant into layered niobate and their magnetic alignment, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 12108-12114 (2016).



11. Manabu Tanaka, "Development of ion conductive nanofibers for polymer electrolyte fuel cells", *Polymer Journal*, **48**, 51-58 (2016).

## ■学会発表

### 【招待講演・依頼講演】

- 川上浩良, 水素社会をもたらす未来をのぞいてみよう (都環境局: 都民ホール) (2016年5月)
- 川上浩良, 化学の力で医療に革命を起こす (夢ナビライブ: 東京ビックサイト) (2016年7月)
- 川上浩良, ナノスペースを利用した革新的超高 CO<sub>2</sub> 分離膜の CCS への応用 (技術情報センター: 東京) (2016年6月)
- 川上浩良, 水素社会東京と燃料電池 (早稲田大学特別講演会) (2016年6月)
- Hiro Yoshi Kawakami, Acid-doped polymer nanofiber framework for high-performance fuel cells, EMN Meeting on Power Sources 2016 (Bali, Indonesia) (August 2016)
- 川上浩良, ナノスペースを利用した革新的高分子 CO<sub>2</sub> 分離膜 (高分子討論会: 神奈川大学) (2016年9月)
- Hiro Yoshi Kawakami, Nanofiber Composite Ultra-thin Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells, IGEM2016 (Kuala Lumpur Malaysia) (October 2016.)
- 川上浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーからなる全固体型二次電池用電解質の開発 (技術情報協会: 東京) (2017年3月)
- 朝山章一郎, 薬の宅配便 — ドラッグデリバリーシステム— (依頼講演), 第12回理数アカデミー土曜講習 (東京都教育委員会指定校: 都立富士高等学校・附属中学校) (2016年12月)
- 山登正文, 高分子の熱的・磁気的性質, 2016年度若手社員のための高分子基礎講座 (横浜ゴム湘南セミナーハウス) (2016年10月)
- 山登正文, 磁気プロセスを利用した複合材料の開発, 第60回プラスチックフィルム研究会講座 (東工大) (2017年3月)
- Manabu Tanaka, Ion Conductive Polymer Nanofibers: Fabrication, Characterization, and Fuel Cell Applications, International Symposium on Polymer Chemistry (Changchun, China), IL-3-27 (September 2016)

### 【国内発表・国際会議】

- 窪田 陸, 谷口秀明, 朝山章一郎, 川上浩良, Mn-ポルフィリン錯体を用いた新規超分子抗酸化システムの構築, 第6回ポルフィリン-ALA 学会年会, 講演要旨集, p.32 (2016年4月)
- 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 形状の異なる新規表面修飾ナノ粒子を含有するポリイミド複合膜の気体透過特性評価, 日本膜学会第38年会 (早稲田大学), P-20S (2016年5月)
- 種市 さくら, 朝山 章一郎, 根岸 洋一, 川上 浩良, 超泳動 pDNA/PEG モノイオンコンプレックスの PEG ジレンマ解消, 遺伝子・デリバリー研究会第16回シンポジウム (川崎生命科学・環境研究センター), P-30 (2016年5月)
- Shoichiro Asayama, Atsushi Nohara, Yoichi Negishi, and Hiro Yoshi Kawakami, Plasmid DNA Mono-Ion Complexes with Poly(ethylene glycol) for In Vivo Diffusive Gene Delivery, 10th World Biomaterials Congress, Final Program, p. 158, P.0015 (May, 2016)

- Yutaro Asaba, Risa Shimazaki, Kazuhiko Nakabayashi, Shoichiro Asayama, and Hiro Yoshi Kawakami, Control of Epigenetics Modification by Lipid-Coated Biodegradable Nanoparticles for the Novel Cancer Therapy, 10th World Biomaterials Congress, Final Program, p. 221, P.2148 (May, 2016)
- 山登正文, 高山龍輔, 永直文, Ni 含有ポリプロピレンの高次構造と電気特性, 第65回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場) (2016年5月)
- 檜崎 絵未花, 松帆 志幸, 朝山 章一郎, 川上 浩良, 経鼻投与による脳指向性新規抗酸化ナノキャリアの合成と in vitro 機能評価, 第65回高分子学会年次大会, Polymer Preprints, Japan Vol. 65, No.1, 2G07 (2016年5月)
- 篠原 良輔, 浅羽 祐太郎, 中林 一彦, 島崎 莉沙, 朝山 章一郎, 川上 浩良, エピジェネティクスコントロールキャリアを用いたヒストンアセチル化制御による癌治療, 第65回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場), 2G16 (2016年5月)
- 種市 さくら, 朝山 章一郎, 根岸 洋一, 川上 浩良, 超泳動 pDNA/PEG モノイオンコンプレックスへの生分解性エステル基導入効果, 第65回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場), 3G12 (2016年5月)
- 横川 由麻, 大内 みさき, 中林 一彦, 朝山 章一郎, 川上 浩良  $\beta$ -シクロデキストリン修飾構造の異なるポリアニオンの核内送達とクロマチン構造弛緩, 第65回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場), 2G17 (2016年5月)
- 長嶋 果南, 朝山 章一郎, 川上 浩良, コレステロール末端修飾 PEG を用いた非共有結合による PEGylation, 第32回日本 DDS 学会学術集会 (グランシップ静岡県コンベンションアーツセンター), 予稿集, p.139 (2016年6月)
- 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, Zn<sup>2+</sup>/プラスミド DNA 共送達システムによるインスリンの肝クリアランス抑制, 第32回日本 DDS 学術集会, プログラム予稿集, p.169 (2016年7月)
- 篠原 良輔, 浅羽 祐太郎, 島崎 莉沙, 朝山 章一郎, 川上 浩良, エピジェネティクスコントロールキャリアを用いたヒストンアセチル化誘導による癌転移抑制効果の検討, 第32回日本 DDS 学会学術集会 (グランシップ静岡県コンベンションアーツセンター), 予稿集 P.178 (2016年6月)
- 伊藤 瑛子, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良, PIM 系ポリマーの合成と高分子気体分離膜への応用, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 2P211 (2016年6月)
- 伊藤 瑛子, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良, 表面修飾シリカナノ粒子含有 PIM-1 複合膜の気体透過特性, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 3F05 (2016年6月)
- 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 新規表面修飾シリカナノ粒子の合成とポリイミド複合膜の気体透過特性評価, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 2P212 (2016年6月)
- 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 表面修飾シリカナノ粒子含有ポリイミド複合膜の気体透過特性, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 3F04 (2016年6月)
- 坂口 梨紗, 田中 学, 川上 浩良, プロトン伝導性ブレンドナノファイバー含有複合膜の作製と燃料電池特性評価, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 2F14 (2016年6月)
- 坂口 梨紗, 田中 学, 川上 浩良, 酸/塩基ブレンドポリマーナノファイバーの作製と電解質特性評価, 平成28年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), 2P220 (2016年6月)
- Masafumi Yamato, Shoma Mochizuki, Noriyuki Hirota, Hiro Yoshi Kawakami, Kohki Takahashi, Birefringence of

- Nanocomposite Gels polymerized in a Magnetic Field, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Field, (Providence, USA) (June 2016)
21. Eizo Ushijima, Yuji Iwata, Masafumi Yamato, Patterning of nanoparticles using a magnetic modulator, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Field, June 2016, (Providence, USA) (June 2016)
22. Takahito Makinouchi, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, Development of Proton Conductive Nanofiber Frameworks for Polymer Electrolyte Fuel Cells, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (Nara Kasugano International Forum IRAKA), PO1-011 (July, 2016)
23. Takahito Makinouchi, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, Fabrication and Characterization of Nafion Composite Membrane containing Sulfonated Polyimide Nanofibers for Fuel Cell Applications, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (Nara Kasugano International Forum IRAKA), PO1-017 (July, 2016)
24. Eiko Ito, Yuki Kudo, Manabu Tanaka, Masafumi, Kawakami, High CO<sub>2</sub> permeability of mixed matrix membranes containing surface-modified silica nanoparticles, 2016 AMS-10, PO2-022, Japan(Nara Kasugano International Forum IRAKU), Abstract p.96 (July 2016)
25. 種市 さくら, 朝山 章一郎, 根岸 洋一, 川上 浩良, PEG ジレンマ解消型 pDNA/PEG モノイオンコンプレックスの分子設計, 第 45 回医用高分子シンポジウム(産業技術総合研究所 臨海副都心センター 別館 11 階会議室), P2(2016 年 7 月)
26. 檜崎 絵未花, 松帆 志幸, 朝山 章一郎, 川上 浩良, 抗酸化機能を有するエピジェネティクスコントロールキャリアによるミトコンドリア治療, 第 45 回医用高分子シンポジウム, 講演要旨集, pp.53-54 (2016 年 7 月)
27. 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, Zn<sup>2+</sup>/プラスミド DNA 共送達システムによる糖尿病治療へのアプローチ, 第 45 回医用高分子シンポジウム, 講演要旨集, pp.63-64 (2016 年 7 月)
28. Hideaki Taniguchi, Riku Kubota, and Hiroyoshi Kawakami, Preparation of Polymer-bound Mn-porphyrins with Hydrogen Peroxyde Dismutation Activity, International Seminar on Green Energy Conversion 2016, p.114 (August, 2016)
29. Yuki Kudo, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, Mixed Matrix Membranes Containing Surface-modified Silica Nanoparticles for Gas Separation, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, Japan, Abstract, p10 (August, 2016)
30. Takahito Makinouchi, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, Proton Conductive Nanofiber Frameworks: Development and Characterization for Polymer Electrolyte Fuel Cells, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society (Tokyo Metropolitan University), P11 (August, 2016)
31. 窪田 陸, 高部 大河, 谷口 秀明, 川上 浩良, 新規水溶性超分子錯体による酸素還元反応, 第 66 回錯体化学会討論会(福岡大学) (2016 年 9 月)
32. 山登 正文, 望月 翔馬, 廣田 憲之, 川上 浩良, 磁場内重合したクレイ混合型 NC ゲルの複屈折, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 1T17 (2016 年 9 月)
33. 田中 学, 脇屋 健, 牧之内 貴仁, 小椋 隆廣, 川上 浩良, 連続的なプロトン伝導パスを有するナノファイバーフレームワークの構築と燃料電池応用, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2X08 (2016 年 9 月)
34. 窪田 陸, 川上 浩良, 新規水溶性超分子触媒の水中における酸素還元反応, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), (2016 年 9 月)
35. 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, 各種イオン伝導性ナノファイバーフレームワークの構築とその電解質特性評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2X09 (2016 年 9 月)
36. 工藤 雄貴, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良, 表面修飾シリカナノ粒子を含有した複合膜の CO<sub>2</sub> 透過メカニズムの解析, 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学), 2Pa071, (2016 年 9 月)
37. 島根 拓志, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, リチウムイオン伝導性高分子を用いたナノファイバーフレームワーク複合電解質膜の作製と次世代型二次電池応用, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3Pa049 (2016 年 9 月)
38. 牧之内 貴仁, 田中 学, 川上 浩良, 高プロトン伝導性を指向した表面修飾ナノファイバーフレームワークから成る複合電解質膜の作製と評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3Pb052 (2016 年 9 月)
39. 伊藤 瑛子, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良, PIM 系ポリマーを用いた表面修飾シリカナノ粒子含有複合膜の作製と気体透過特性評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pb072, (2016 年 9 月)
40. 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 表面修飾シリカ粒子含有複合膜の気体透過特性における粒子形状の影響, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pa073 (2016 年 9 月)
41. 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 異形粒子含有複合膜の作製と気体透過特性評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 1M14 (2016 年 9 月)
42. 坂口 梨紗, 田中 学, 川上 浩良, 酸/塩基ブレンドポリマーからなるナノファイバーの作製と燃料電池応用, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3N10 (2016 年 9 月)
43. 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, Zn<sup>2+</sup>/pDNA 共送達システムによるインスリンの肝クリアランス抑制と糖尿病治療への展開, 第 65 回高分子討論会, Polymer Preprints, Japan, Vol. 65, No.2, 3V14 (2016 年 9 月)
44. 篠原 良輔, 朝山 章一郎, 川上 浩良, 一本鎖脂質被覆型生分解性ナノキャリアによるエピジェネティクス制御, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pc109 (2015 年 9 月)
45. 高部 大河, 谷口 秀明, 窪田 陸, 川上 浩良, Cucurbit[10]内部環境を利用した新規水溶性超分子デバイスの触媒活性, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pa089 (2016 年 9 月)
46. 種市 さくら, 朝山 章一郎, 根岸 洋一, 川上 浩良, PEG ジレンマ解消型 pDNA/PEG モノイオンコンプレックスの生体組織内拡散性, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pc101 (2016 年 9 月)
47. 横川 由麻, 朝山 章一郎, 川上 浩良, アミロイドβ凝集阻害及び分解を目指したβ-CD 修飾アニオン性ポリマーの合成とその評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pf108 (2016 年 9 月)
48. 有間 晃平, 濱田 哲史, 中林 一彦, 朝山 章一郎, 川上 浩良, エピジェネティクスコントロールキャリアによるがん細胞内 DNA メチル化制御, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pc103 (2016 年 9 月)
49. 檜崎絵未花, 朝山章一郎, 川上浩良, 抗酸化機能を有するエピジェネティクスコントロールキャリアによるミトコンドリア治療効果, 第 65 回高分子討論会, Polymer Preprints, Japan, Vol. 65, No.2, 2Pc111 (2016 年 9 月)
50. 稲船 勇太, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーを骨格とした複合電解質膜の作製

と全固体型二次電池の多層化検討, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3Pb048 (2016 年 9 月)

51. 小椋 隆廣, 脇屋 健, 田中 学, 川上 浩良, 酸ドーブ型ナノファイバーフレームワーク複合膜の薄膜化と電解質膜特性評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3Pa051 (2016 年 9 月)

52. 竹間 恒佑, 草津 舞, 中林 一彦, 朝山 章一郎, 川上 浩良, エピジェネティクスコントロールキャリアを用いたヒストン脱メチル化誘導による乳がん細胞の増殖・転移抑制, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pd108 (2016 年 9 月)

53. 永倉大賀, 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, Zn<sup>2+</sup>/pDNA 共送達システムによる細胞増殖促進, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pd102 (2016 年 9 月)

54. 中澤 駿, 原 一哲, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, 新規リチウムシングルイオン伝導性ナノファイバーフレームワークの作製と二次電池応用, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 3Pb050 (2016 年 9 月)

55. 三上 寛翔, 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 異種シリカナノ粒子混合複合ポリイミド膜の CO<sub>2</sub> 透過特性評価, 第 65 回高分子討論会(神奈川大学), 2Pb074 (2016 年 9 月)

56. 谷口 秀明, 高部 大河, 窪田 陸, 川上 浩良, 新規水溶性超分子 Fe-ポルフィリン/Fe(bpy)<sub>2</sub>/Cucurbit[10]の合成と触媒への応用, 錯体化学会第 66 回討論会(福岡大学), 1PF-03 (2016 年 9 月).

57. 高部 大河, 谷口 秀明, 窪田 陸, 川上 浩良, Cucurbit[10]内部環境を利用した新規水溶性超分子二核錯体の合成と触媒への応用, 錯体化学会第 66 回討論会(福岡大学), 2PF-17 (2016 年 9 月)

58. 田中 学, 脇屋 健, 小椋 隆廣, 川上 浩良, 緻密化・薄膜化処理した酸ドーブ型ナノファイバーフレームワークからなる複合電解質膜の作製と燃料電池特性評価, 第 57 回電池討論会(幕張メッセ), 1F08 (2016 年 11 月)

59. 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーフレームワーク電解質を用いた全固体型二次電池の作製とその特性評価, 第 57 回電池討論会(幕張メッセ), 1G06 (2016 年 11 月)

60. 島根 拓志, 稲船 勇太, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, 固体高分子電解質ナノファイバーフレームワークの作製と次世代型二次電池応用, 第 57 回電池討論会, 1G05 (2016 年 11 月)

61. 牧之内 貴仁, 坂口 梨紗, 田中 学, 川上 浩良, 内部/表面を利用した高プロトン伝導性ナノファイバーフレームワークの構築及び複合電解質膜の燃料電池特性評価, 第 57 回電池討論会(幕張メッセ), 1F09 (2016 年 11 月)

62. Motoyuki Matsuho, Riku Kubota, Shoichiro Asayama, and Hiroyoshi Kawakami, Lactoferrin-Modified Nanoparticle Loading Potent Antioxidant Mn-Porphyrin Exhibits Enhanced Antioxidative Activity in *in vitro* Intranasal Brain Delivery Model, 23rd Annual Meeting of the Society for Free Radical Biology 2016 (November, 2016)

63. 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, Zn<sup>2+</sup>/pDNA 共送達システムのインスリン肝クリアランス抑制に基づく糖尿病治療への展開, 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2016, 予稿集, p. 219 (2016 年 11 月)

64. 朝山 章一郎, 種市 さくら, 根岸 洋一, 川上 浩良, PEG ジレンマ解消型 pDNA/PEG モノイオンコンプレックスの持続的 *in vivo* 遺伝子発現評価, 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2016(福岡国際会議場), 2P-061(2016 年 11 月)

65. 稲船 勇太, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーを骨格とした固体電解質設計と多

層化検討, 第 85 回武蔵野地区高分子懇話会(高分子討論会), P02 (2016 年 11 月)

66. 小椋 隆廣, 脇屋 健, 田中 学, 川上 浩良, 酸ドーブ型ナノファイバーフレームワーク複合膜の薄膜化による電解質特性への影響, 第 85 回武蔵野地区高分子懇話会(工学院大学), P05 (2016 年 11 月)

67. 中澤 駿, 原 一哲, 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, 新規リチウムシングルイオン伝導性ナノファイバー含有電解質膜の作製と二次電池応用, 第 85 回武蔵野地区高分子懇話会(工学院大学), P12 (2016 年 11 月)

68. 三上 寛翔, 亀山 百合, 田中 学, 川上 浩良, 異種シリカナノ粒子混合複合ポリイミド膜の気体透過特性評価, 第 85 回武蔵野地区高分子懇話会(工学院大学), P16 (2016 年 11 月)

69. 山登 正文, 望月 翔馬, 廣田 憲之, 川上 浩良, モンモリロナイトの磁場配向で形成される制限されたナノ空間を利用した異方性ナノコンポジットゲルの創成, 第 11 回磁気科学会年会(物質・材料研究機構), 予稿集, p.80-81(P-17)(2016 年 11 月)

70. Shoichiro Asayama, Atsushi Nohara, Yoichi Negishi, and Hiroyoshi Kawakami, Mono-Ion Complex for *In Vivo* Plasmid DNA Delivery, 3rd International Conference on Biomaterials Science in Tokyo (ICBS2016), Program, p. 131 (November, 2016)

71. 工藤 雄貴, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良, 表面修飾シリカナノ粒子含有 PIM 複合膜の CO<sub>2</sub> 透過性評価とその解析, 第 54 回高分子と水に関する討論会(東京工業大学), P10 (2016 年 12 月)

72. 牧之内 貴仁, 田中 学, 川上 浩良, 低湿度作動を志向した表面修飾ナノファイバーフレームワークから成る複合電解質膜の作製と燃料電池特性評価, 第 54 回高分子と水に関する討論会(東京工業大学), P13 (2016 年 12 月)

73. 朝山 章一郎, 坂田 瑞希, 川上 浩良, 糖尿病治療を目指した Zn<sup>2+</sup>/pDNA 共送達システムのインスリン肝クリアランス抑制評価, 日本薬学会第 137 年会, 要旨集, 27R-am08 (2017 年 3 月)

## ■特許

1. 特開 2016-130238, 抗酸化機能を有するエピジェネティックコントロールキャリアによる慢性閉塞性肺疾患(COPD)治療, 川上 浩良 朝山章一郎 山口 翔平 松帆 志幸 浅羽 祐太郎

2. 特開 2016-102287, ナノファイバー、ナノファイバー繊維集積体、複合膜、高分子固体電解質およびリチウムイオン電池, 川上 浩良 田中 学 渡辺 司

3. 特願 2017-13942, タンパク質吸着抑制表面処理剤, 朝山 章一郎, 川上 浩良, 長嶋 果南

4. 特願 2016- 82423, 気体分離膜の製造方法, 川上 浩良 田中 学 亀山 百合 大澤 梓 伊左治 忠之 菊池 隆正

5. 特願 2016- 93653, ドラッグデリバリー用脂質単層被覆型ナノ粒子, 川上 浩良 朝山章一郎 浅羽 祐太郎 松帆 志幸 篠原 良輔

6. 特願 2016-110367, 複合ナノファイバーおよび該ナノファイバーを含む電解質膜, 川上 浩良 田中 学 坂口 梨紗

7. 特願 2016-163160, 多電子酸化還元触媒, 川上 浩良 窪田 陸 谷口 秀明 高部 大河

8. 特願 2016-162455, 表面修飾ナノファイバー、電解質膜、電解質膜の製造方法、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池, 川上 浩良 田中 学 牧之内 貴仁



9. 特願 2016-163081, 異形シリカナノ粒子を含有する気体分離膜, 川上 浩良 田中 学 亀山 百合 工藤 雄貴 三上 寛翔 伊左治 忠之 小高 一利 菊池 隆正
10. 特願 2016-211648, 高分子電解質膜及び燃料電池, 発明者, 川上 浩良 田中 学 渡辺 司
11. 特願 2016-162456, 電池材料の製造方法、電解質膜の製造方法及び電池材料, 川上 浩良 田中 学 渡辺 司

## ■著書・総説・解説、報告書

1. 朝山 章一郎(分担執筆), エキスパート応用化学テキストシリーズ, 生体分子化学 - 基礎から応用まで, 講談社 (2017)
2. 山登正文, 放熱・高耐熱材料の特性向上と熱対策技術(2章第6節 磁場によるフィラーの配向制御技術 担当), 情報技術協会, p.p. 66-71 (2017)
3. 山登正文, 磁場を用いたフィラーの配向制御, 工業材料, 64, p.p. 57-61 (2016)
4. 山登正文, 高橋弘紀, 渡辺和雄, 磁性イオン液体を用いたミクロ相分離構造制御, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 27 年度年次報告書, p.p. 156-157 (2016)
5. 森篤史, 山登正文, 高橋弘紀, 配向相転移的観点に基づいた磁場中シリカゲルの構造異方性の解明, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 27 年度年次報告書, p.p.132-134 (2016)
6. 川上浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーからなる全固体型二次電池用電解質の開発, 技術情報協会 (2016)

## ■受賞

1. 朝山 章一郎, the Tokyo U-club「都市に関する研究奨励賞」優秀賞「巨大都市における均質医療実現のためのバイオマテリアルの創製」(2016年5月)
2. 亀山 百合, 学生ポスター賞「形状の異なる新規表面修飾ナノ粒子を含有するポリイミド複合膜の気体透過特性評価」, 日本膜学会第38年会(2016年5月, 早稲田大学)
3. 亀山 百合, 若手優秀ポスター賞「新規表面修飾シリカナノ粒子の合成とポリイミド複合膜の気体透過特性評価」, 平成28年度繊維学会年次大会(2016年6月, タワーホール船堀)
4. 工藤 雄貴, 優秀ポスター賞「表面修飾シリカナノ粒子を含有した複合膜のCO<sub>2</sub>透過メカニズムの解析」, 第65回高分子討論会(2016年9月, 神奈川大学)
5. 牧之内 貴仁, 優秀ポスター賞「高プロトン伝導性を指向した表面修飾ナノファイバーフレームワークから成る複合電解質膜の作製と評価」, 第65回高分子討論会(2016年9月, 神奈川大学)
6. 横川 由麻, 優秀ポスター賞「アミロイドβ凝集阻害及び分解を目指したβ-CD修飾アニオン性ポリマーの合成とその評価」, 第65回高分子討論会(2016年9月, 神奈川大学)
7. 工藤 雄貴, 学生奨励発表 優秀賞「表面修飾シリカナノ粒子含有PIM-1複合膜のCO<sub>2</sub>透過性評価とその解析」, 第54回高分子と水に関する討論会(2016年12月, 東京工業大学)

## ■国内外の大学・行政機関との連携を行った教育

1. (派遣先)東京薬科大学 薬学部 薬物送達学教室 (派遣院生)2名
2. 国立成育医療研究センター(派遣学生)2名
3. 神奈川大学 松本太研究室(派遣学生)4名

## ■先端的・学際的な研究の推進

研究概要で記載した8テーマは全て先端的研究にあたり、高分子材料に関する新しい基礎的知見の発見と、その知見を基にした実デバイスや医療材料への応用を目指して研究を進めている。電池材料デバイス研究においては、神奈川大学、首都大学(金村研)と共同研究を進めており、実用化を視野に入れ研究を推進している。一方、医用系材料では東京薬科大学薬学部や国立成育医療研究センターと共同研究を実施しており、本学では実験が困難である動物実験等を進めている。

## 先端機能物質分野 益田研究室

教授 益田秀樹 准教授 武井 孝

准教授 柳下 崇 助教 近藤敏彰

### ■ 構成員

益田 秀樹 (ますだ ひでき) 教授 / 工学博士  
電気化学, ナノファブ리케이션, 機能性電極  
9-147 室 TEL: 042-677-2843  
masuda-hideki@tmu.ac.jp

武井 孝 (たけい たかし) 准教授 / 博士(工学)  
表面化学, 界面・コロイド科学  
9-136 室 TEL: 042-677-2822 takei-takashi@tmu.ac.jp

柳下 崇 (やなぎした たかし) 准教授/博士(工学)  
材料化学  
9-140 室 TEL: 042-677-1111 (内線 4931)  
yanagish@tmu.ac.jp

近藤 敏彰 (こんどう としあき) 助教/博士(工学)  
電気化学プロセスにもとづくナノ・マイクロ加工, 応用光学  
9-238 室 TEL: 042-677-1111 (内線 4854)  
kondo-toshiaki@tmu.ac.jp

修士課程 14 名  
学部 4 年 8 名

### ■ 研究概要

#### (1) 電気化学プロセスにもとづくナノフィルターの作製に関する研究

益田秀樹, 柳下 崇

アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することにより得られる高規則性ポーラスアルミナの作製と構造制御, 更には環境浄化に寄与する無機系ナノフィルターの作製を目的に, 前年度に引き続き検討を行った。本手法によって得られるフィルターメンブレンは, 細孔径の精密制御が可能であることから, 様々な環境汚染物質を除去するためのフィルターメンブレンや, ガス分離を行うためのメンブレンとして有効である。

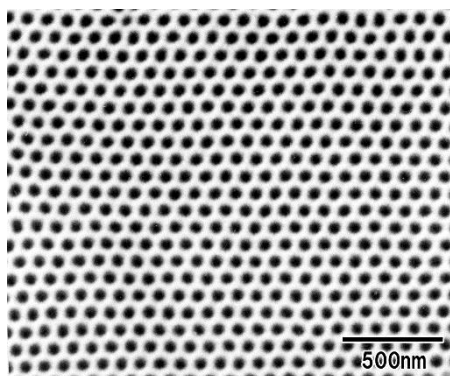


図 高規則性ポーラスアルミナナノフィルター

#### (2) ナノインプリントプロセスにもとづく機能性表面の形成に関する研究

益田秀樹, 柳下 崇

ナノスケールの細孔が規則的に配列した陽極酸化ポーラスアルミナ, または, それを鑄型として作製した Ni 製ネガ型をナノインプリント用モールドに適用し, ポリマーや無機材料からなる規則表面の形成と構造制御について検討を行った。得られた表面の反射防止特性や撥水・撥油特性についても合わせて検討した。このようにして得られる機能性表面は, 例えば太陽電池の高効率化, ディスプレー等の表示素子の省エネルギー化に貢献することができる。

#### (3) 高規則性ポーラスアルミナを用いたエネルギーデバイス構築に関する研究

益田秀樹, 柳下 崇

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる, 単分散ナノ粒子の作製と二次電池用電極材料への応用について検討を行った。微細でサイズの均一な電極活物質微粒子は, 電池特性の向上に寄与することができる。

#### (4) 陽極酸化アルミナセル構造の自己規則化機構

益田秀樹

陽極酸化アルミナの規則化条件に関して, 従来から検討を加えてきたシュウ酸, 硫酸浴に加え, リン酸をはじめとする他の浴に関しても検討を加えた。これらの知見をもとに, 規則化条件, および機構に関しての検討を進めた。

#### (5) 半導体規則ナノ構造の作製とエネルギーデバイスへの応用

益田秀樹, 近藤敏彰

高規則性ポーラスアルミナを基盤材料とした, 各種半導体材料の構造制御について検討した。更には, 得られたナノ材料を用いて, 太陽電池をはじめとする高性能エネルギーデバイス作製への応用について検討した。

#### (6) 窒素吸着法による高規則性ポーラスアルミナの細孔構造評価に関する研究

武井 孝, 柳下 崇, 益田 秀樹

均一な径の円筒状細孔が規則的に配列している高規則性ポーラスアルミナの細孔径分布や表面積を窒素吸着法で評価することを検討した。

### ■ 査読付き論文

1. Takashi Yanagishita, Masahiko Imaizumi, Toshiaki Kondo, and Hideki Masuda, Formation of porous Al particles by anisotropic anodic etching Electrochem. Commun., accepted.
2. Takashi Yanagishita, Atsushi Kato, and Hideki Masuda Preparation of Ideally Ordered Through-Hole Anodic Porous Alumina Membranes by Two-Layer Anodization Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 035202 (2017).

3. Ryoohai Takakura, Tomoya Oshikiri, Kosei Ueno, Toshiaki Kondo, Hideki Masuda, and Hiroaki Misawa  
Water Splitting Using a Three-dimensional Plasmonic Photoanode with Titanium Dioxide Nano-tunnels  
Green Chem., accepted.
4. Takashi Yanagishita and Hideki Masuda  
Facile Preparation of Porous Alumina Through-Hole Masks for Sputtering by Two-Layer Anodization  
AIP Adv., **6**, 085108 (2016).
5. Toshiaki Kondo, Shota Hirano, Takashi Yanagishita, Nhat Truong Nguyem, Patric Schmuki, and Hideki Masuda  
Two-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Porous TiO<sub>2</sub> with Ideally Ordered Hole Arrangement  
Appl. Phys. Express, **9**, 102001 (2016).
6. Toshiaki Kondo, Sanami Nagao, Shota Hirano, Takashi Yanagishita, Nhat Truong Nguyem, Patric Schmuki, and Hideki Masuda  
Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous TiO<sub>2</sub> by Anodization of Pretextured Two-Layered Metals  
Electrochem. Commun., **7**, 100 (2016).
7. Toshiaki Kondo, Sanami Nagao, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda  
Formation of Porous Anodic TiO<sub>2</sub> with Square Nanoholes by Pretexturing Process  
J. Electrochem. Soc., **163**, E206 (2016).
8. Toshiaki Kondo, Naoya Kitagishi, Tatsuro Fukushima, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda  
Fabrication of Aluminum Nanowires by Mechanical Deformation of Al Using Anodic Porous Alumina Molds  
Mater. Express, **6**, 363 (2016).
9. Takashi Yanagishita and Hideki Masuda  
Preparation of ordered Anodic Porous Alumina Through-Hole Membrane and Its Applications  
ECS Transactions, **75**, 21 (2016).
10. Takashi Yanagishita, Takeshi Hidaka, Mari Suzuki, and Hideki Masuda  
Polymer lenses with antireflection structures prepared using anodic porous alumina molds  
J. Vac. Sci. Technol. B, **34**, 021804 (2016).
11. Takashi Yanagishita, Syota Ueno, Keisuke Taniguchi, and Hideki Masuda  
Fabrication of Porous Si Particles by Barrel Anode Etching  
Chem. Lett., **45**, 708 (2016)
12. Takashi Takei, Haruko Miyamoto, Sueo Kagawa, and Hirohisa Yoshida  
Approach to Thermal Analysis of Undergraduate Experiments for Applied Chemistry  
Netsu Sokutei, **43**, 7 (2016)

## 【国際学会での依頼講演】

1. Hideki Masuda, Toshiaki Kondo, Takashi Nakazono and Takashi Yanagishita  
Growth of Ordered ZnO Nanorods Arrays Using Anodic Porous Alumina Templates  
229th ECS Meeting, 2016年5月, サンディエゴ, アメリカ
2. Toshiaki Kondo, and Hideki Masuda  
Formation of Metal Nanostructure Array and Its Application to Plasmonic Devices  
International Workshop on Nanostructure-Based Chemistry and Light-Energy Conversion, 2016年6月, 東京
3. Hideki Masuda, Toshiaki Kondo, and Takashi Yanagishita  
Micro- and Nanostructures for High Efficiency Energy Conversion by Using Anodic Porous Alumina  
11th International symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2016), , 2016年8月, ブリュッセル ベルギー
4. Hideki Masuda, Toshiaki Kondo, Takashi Nakazono, and Hideki Masuda  
Preparation of Ordered Semiconductor Nanorod Arrays Using Anodic Porous Alumina  
Energy, Material & Nanotechnology Meeting on Smart & Multifunctional Material, 2016年8月, ベルリン ドイツ
5. Takashi Yanagishita and Hideki Masuda  
Preparation of Ordered Anodic Porous Alumina Through-Hole Membrane and Its Applications  
PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016年10月, ハワイ アメリカ
6. Hideki Masuda, Takashi Yanagishita, and Toshiaki Kondo  
Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina and Its Applications to Functional Nanodevices  
PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016年10月, ハワイ アメリカ
7. Hideki Masuda  
Functional Optical Devices Based on Anodizing Process  
The 3rd Korea-Japan Joint Symposium for ARS & ESS, 2016年11月, 済州島 韓国

## 【国内での依頼講演】

1. 柳下 崇  
高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによるナノ規則表面の形成と応用  
第7回リソグラフィ将来技術調査専門委員会, 2016年4月, 東京
2. 益田秀樹  
ポーラス型アノード酸化皮膜形成の基礎  
第93回金属のアノード酸化被膜の機能化部会(ARS)例会, 2016年6月, 大阪
3. 柳下 崇  
ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによるナノマイクロ階層構造の形成と超撥水表面への応用



第 94 回金属のアノード酸化被膜の機能化部会 (ARS) 例会, 2016 年 9 月, 東京

4. 柳下 崇、石井 崇之、益田 秀  
二層アノード酸化にもとづく高規則性ポーラスアルミナの形成  
第 33 回金属のアノード酸化被膜の機能化部会 (ARS) 例会熱海コンファレンス, 2016 年 10 月, 静岡
5. 益田秀樹  
陽極酸化による機能性ポーラスアルミナの作製と応用  
工研シンポジウム 2016, 2016 年 10 月, 大阪
6. 近藤敏彰, 益田秀樹  
ナノホールアレイにもとづいた金属ナノ構造配列の形成とプラズモン応用  
第 11 回プラズモン化学研究会シンポジウム, 2016 年 11 月, 東京
7. 柳下 崇  
アノード酸化ポーラスアルミナモールドを用いるロール to ロールナノインプリントプロセス  
第 95 回金属のアノード酸化被膜の機能化部会 (ARS) 例会, 2017 年 2 月, 東京
8. 近藤敏彰  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく微細構造配列の形成と機能性デバイスへの応用  
電気化学会関東支部サイエンスレクチャー, 2017 年 2 月, 東京
9. 益田秀樹, 柳下 崇, 近藤敏彰  
シングル nm デバイス作製に向けた高規則性アノード酸化ポーラスアルミナ  
電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京

## 【国際学会での一般講演】

1. Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda,  
Three-dimensional waveguide obtained using anodic porous alumina  
2016 MRS Fall Meeting, 2016 年 11 月, ボストン, アメリカ

## 【国内学会での一般講演】

1. 大塚雅也, 武井孝, 柳下 崇, 益田秀樹  
窒素吸着法にもとづく陽極酸化ポーラスアルミナの細孔壁微細構造の評価  
第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月, 宮城
2. 加藤敦士, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高効率形成に関する検討  
第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月, 宮城
3. 柳下 崇, 大久保裕樹, 益田秀樹  
高濃度硫酸浴を用いた二層アノード酸化によるポーラスアルミナの開口パターンニング  
第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月, 宮城
4. 田村東子, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポリマースルーホールメンブレンを用いた AI 電解エッチングによるピット位置制御

第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月, 宮城

5. 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした非水系交流電析法による Al ナノワイヤーの形成  
第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月, 宮城
6. 柳下 崇, 田村東子, 益田秀樹  
ナノインプリント法にもとづくポリマースルーホールメンブレンの形成  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月, 新潟
7. 中園貴志, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく規則 ZnO ナノロッドアレイの作製  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月, 新潟
8. 近藤敏彰, 佐野知美, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとした電析法による Al ナノワイヤーアレイの形成と局在表面プラズモン特性  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月, 新潟
9. 山岸翔一, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた低損失同軸ナノケーブルアレイの形成と光伝搬特性評価  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月, 新潟
10. 武井 孝, 大塚雅也, 柳下 崇, 益田秀樹  
Kelvin 式を適用する細孔径算出における等温線の吸着枝と脱着枝の選択  
第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 北海道
11. 花岡樹, 柳下 崇, 益田秀樹  
高規則性ポーラスアルミナを口金とした紡糸プロセスによる無機系ナノファイバーの作製  
第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 北海道
12. 牛山祐介, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる単分散 MgNiMnO<sub>4</sub> 微粒子の形成とマグネシウム二次電池への応用  
第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 北海道
13. 稲田裕美, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた CdS ナノ規則構造の作製  
第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 北海道
14. 齊藤裕樹, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いた膜乳化法による単分散正極活物質微粒子の作製とマグネシウム二次電池への応用  
第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 東京

15. 柳下 崇, 石井崇之, 益田秀樹  
大周期高規則性ポーラスアルミナの作製  
第 135 回表面技術講演大会, 2017 年 3 月, 埼玉
  16. 近藤敏彰, 佐野知美, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした非水系交流電析法による微細 Al ナノワイヤーの形成  
第 135 回表面技術講演大会, 2017 年 3 月, 埼玉
  17. 佐原里香, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによる撥水・撥油表面の形成  
第 135 回表面技術講演大会, 2017 年 3 月, 埼玉
  18. 柳下 崇, 佐原里香, 益田秀樹  
ナノインプリントによるオーバーハング型マイクロピラーアレイの形成  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月, 横浜
  19. 近藤敏彰, 黒沢みずき, 柳下 崇, 益田秀樹  
高アスペクト比テーパー型金属ホールアレイの形成と光学特性評価  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月, 横浜
  20. 柳下 崇, 石井崇之, 益田秀樹  
二層アノード酸化による大周期高規則性ポーラスアルミナの形成  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  21. 佐野知美, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
非水交流電析による Al ナノワイヤー形成  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  22. 田村東子, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
自立ポリマーマスクを用いた Al 異方性電解エッチング  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  23. 大塚雅也, 武井 孝, 柳下 崇, 益田秀樹  
細孔径を変化させた陽極酸化ポーラスアルミナに対する窒素吸着法を用いた細孔径評価  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  24. 唐木田直人, 柳下 崇, 益田秀樹  
膜乳化法による単分散無機系微粒子の作製とLiイオン二次電池への応用  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  25. 廣瀬春人, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを用いた押し込みプロセスによるSnナノワイヤーの作製  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  26. 吉田正弥, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノ・マイクロ細孔中における Li 成長挙動  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  27. 花岡 樹, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを口金とした連続紡糸プロセスによる無機系ナノファイバーの作製  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  28. 黒沢みずき, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくテーパー型同軸ナノケーブルアレイの形成と光伝搬特性  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  29. 大槻亮太, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
Al の異方性アノードエッチングにおける微細ピット配列形成  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京
  30. 高倉 稜平, 押切 友也, 石 旭, 近藤 敏彰, 上野 貢生, 益田 秀樹, 三澤 弘明  
金ナノ粒子担持酸化チタンナノチューブによるプラズモン誘起水分解  
日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 2017 年 3 月, 東京
- 【国内学会でのポスター発表】
1. 高倉稜平, 押切友也, 上野貢生, 近藤敏彰, 益田秀樹, 三澤弘明  
金ナノ粒子担持酸化チタンナノチューブを用いたプラズモン誘起光電変換  
2016 年光化学討論会, 2016 年 9 月, 東京
  2. Takashi Nakazono, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda  
Fabrication of Semiconductor Nanorod Arrays Using Anodic Porous Alumina Templates  
The 1<sup>st</sup> International Symposium on Hydrogen, 2016 年 8 月, 東京
  3. 大塚雅也, 武井孝, 柳下 崇, 益田秀樹  
窒素吸着法を用いた陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径分布評価  
第 33 回 ARS 熱海コンファレンス, 2016 年 10 月, 静岡
  4. 花岡樹, 柳下 崇, 益田秀樹  
ポーラスアルミナを口金とした連続紡糸による無機微粒子含有炭素ナノファイバーの形成  
第 33 回 ARS 熱海コンファレンス, 2016 年 10 月, 静岡
  5. 吉田正弥, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた Li ナノ規則構造の形成  
第 33 回 ARS 熱海コンファレンス, 2016 年 10 月, 静岡
  6. 吉田正弥, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナを用いた微細 Li ナノ規則構造の作製  
第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月, 東京
  7. 川戸遼太郎, 柳下 崇, 益田秀樹  
混酸浴を用いた陽極酸化ポーラスアルミナ形成条件に関する検討  
第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月, 東京
  8. 牛山祐介, 柳下 崇, 益田秀樹

膜乳化法による単分散固体電解質微粒子の形成  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京

- 坂本大河, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく ZnO ナノロッドアレイ  
の形成  
電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月, 東京

## ■特許

4 件出願

## ■著書・総説・解説、報告書

- 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹  
ナノホールアレイにもとづいた金属ナノ構造配列の形成と  
プラズモンデバイスへの応用  
化学工業, **68**, 41(2017)
- 武井 孝  
接触角測定による表面自由エネルギー評価  
表面科学, **37**,96 (2016)
- 柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹  
高規則性アノード酸化ポーラスアルミナにおける最近の  
機能化研究  
表面技術, **67**, 538 (2016).
- 武井 孝(分担執筆)  
熱分析(7.3.2 界面活性剤, ミセル, P342-348)  
講談社サイエンティフィック, 2017年2月
- 武井 孝  
表面エネルギー, 濡れ性, 浸漬熱  
粉体工学会誌, **53**, 450-459 (2016)
- 武井 孝, 藤 正督, 高井千加  
細孔分布測定  
粉体工学会誌, **53**, 655-666 (2016)

## ■受賞

- 花岡 樹 第 33 回 ARS 姫路コンファレンス 優秀ポスター  
賞
- 加藤敦士, 平成 28 年度首都大学東京修士論文発表会  
MIP 賞.



先端物質デザイン分野 瀬高研究室

准教授 瀬高 渉 助教 稲垣 佑亮

■ 構成員

瀬高 渉 (せたか わたる) 准教授 / 博士(理学)  
 物理有機化学、機能分子化学  
 9-336 室 TEL: 042-677-1111 内線 4874  
 wsetaka@tmu.ac.jp

稲垣 佑亮 (いながき ゆうすけ) 助教 / 博士(理学)  
 有機典型元素化学、機能分子化学  
 9-351 室 TEL: 042-677-1111 内線 4887  
 yinagaki@tmu.ac.jp

博士前期課程 6 名  
 学部 4 年生 4 名

■ 研究概要

環境負荷が小さいケイ素を組み込んだ新規な分子の設計、合成、および機能性評価についての実験研究を通して、持続可能な低炭素社会を実現する新しいファインケミカルの開発原理の確立を目指す研究を進めている。

1. 分子機械としての  $\pi$  電子系が回転する分子ジャイロコマ

瀬高 渉、稲垣 佑亮

分子のメカニカルな運動を機能利用する研究が分子機械研究として注目されている。当研究室では、カゴ型分子骨格の内部に有機  $\pi$  電子系が架橋した分子を、構造の類似性から分子ジャイロコマとして設計した。実際に合成し、 $\pi$  電子系の溶液および固体中における回転運動の観察とこれに伴う複屈折性や誘電性など機能性を研究している。

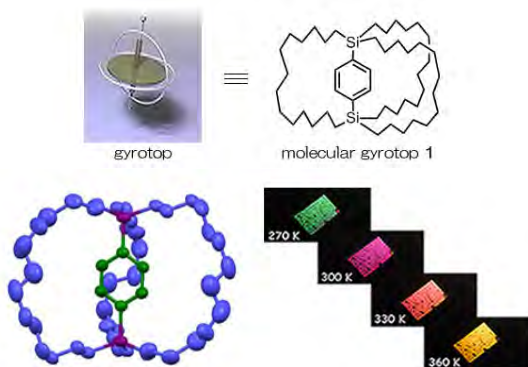


図. 分子ジャイロコマの分子構造と結晶複屈折

2. トリプチセンを歯車とする新規な分子ギア

瀬高 渉、稲垣 佑亮

トリプチセンは3つのベンゼン環が歯車のように配列した有機分子である。これを橋頭で連結すると歯車が互いに噛み合う分子ギアとしての性質が発現することが知られている。当研究室では、連結部位を修飾することにより、ギア回転の制御と機能利用について研究している。

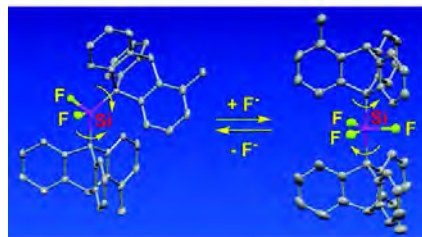


図. 分子ギアのクラッチ-デクラッチ機構

3. 環境応答性分子内電荷移動蛍光を示すフェニルジシラン

瀬高 渉、稲垣 佑亮

電荷移動相互作用に基づく蛍光は、溶媒の種類に応じて発光極大波長が変化するため、これを制御できれば環境応答型分子素子への利用が期待される。ベンゼンにケイ素-ケイ素結合を有するジシラニル置換基を導入すると、局在発光の他に、分子内電荷移動(ICT)蛍光の2重蛍光を示すことが知られていた。本研究では、金属カチオンが配位可能なアミノ基を有するフェニルジシランを合成し、配位のON-OFFに伴う光誘起電子移動のスイッチングを利用した ICT 蛍光強度の制御を実現した。

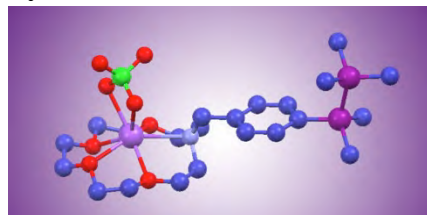


図. 分子内電荷移動蛍光を示すフェニルジシラン

■ 査読付き論文

1. Facile Synthesis of a 2,5-Bis(silyl)selenophene-1,1-dioxide and its Photophysical Properties, T. Masuda, Y. Inagaki, H. Momma, E. Kwon, W. Setaka, *New J. Chem.*, **40**, 8593-8599 (2016).
2. Molecular Gyrotops with a Five-Membered Heteroaromatic Ring: Synthesis, Temperature-Dependent Orientation of Dipolar Rotors inside the Crystal, and its Birefringence Change, T. Masuda, J. Arase, Y. Inagaki, M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ohhara, A. Nakao, H. Momma, E. Kwon, W. Setaka, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4392-4401 (2016).

■ 学会発表

1. 鶴長 都・荒瀬 淳子・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, チオフェンジオキソ架橋カゴ型化合物の合成と誘電特性, 日本化学会第 96 春季年会、横浜、2014.3.16-19 (oral)
2. 佐藤 康平・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, パラベンゾキノン架橋カゴ型化合物の合成と酸化還元特性, 日本化学会第 96 春季年会、横浜、2017.3.16-19 (oral)

3. 高島 英明・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, ルテノセン架橋カゴ型化合物の合成と酸化還元特性, 日本化学会第96春季年会、横浜、2017.3.16-19 (oral)
  4. 吉澤 怜奈・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, ジメチルフルオレン架橋カゴ型化合物の固体発光のカゴサイズ効果, 日本化学会第96春季年会、横浜、2017.3.16-19 (oral)
  5. 岡村和馬・稲垣佑亮・瀬高 渉, 反 Muttterties 則のゲルマニウム5配位化合物における分子内配位子置換反応, 日本化学会第96春季年会、横浜、2017.3.16-19 (oral)
  6. Wataru Setaka, Dielectric Properties of Crystalline Molecular Gyrotops with a Dipolar Rotor, The 2nd International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2017.3.6-7., Hiroshima University, Higashihiroshima, Japan
  7. 岡村和馬・稲垣佑亮・瀬高 渉, ゲルマニウムで架橋した分子ギアおよびその高配位化誘導体の合成と分子運動解析, 第43回有機典型元素化学討論会、仙台市民会館(宮城県仙台市)、2016.12.8-10. (O-39 12/10)  
※優秀講演賞および Chemistry Letters Young Award を受賞
  8. Wataru Setaka, Phenylene-Bridged Macrocage Compounds as Molecular Gyrotops in Crystalline State, The 2016 Asian Crystallographic Association Conference (AsCA), 2016.12.3-8., Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam (MS11.003)
  9. 高島英明・稲垣佑亮・瀬高 渉, フェロセン架橋カゴ型化合物の酸化還元特性に及ぼすカゴサイズ効果, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016.11.14-16. タワーホール船堀(東京都江戸川区)(P3-051 11/14)
  10. 橋本 光・稲垣佑亮・瀬高 渉, *N*-メチルカルバゾール架橋カゴ型化合物の合成と単結晶の蛍光異方性, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016.11.14-16. タワーホール船堀(東京都江戸川区)(P3-054 11/14)
  11. 鶴長 都・荒瀬淳子・稲垣佑亮・山口健太郎・瀬高 渉, チオフェンジオキソ架橋分子ジャイロコマの合成と結晶中における分子運動, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016.11.14-16. タワーホール船堀(東京都江戸川区)(P2-062 11/14)  
※優秀ポスター発表賞を受賞
  12. 稲垣 佑亮, 結晶中における分子の配向制御と熱運動, 第1回有機若手ワークショップ, 2016.11.9-10, 京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)(invited)
  13. 高島 英明・稲垣 佑亮・瀬高 渉, フェロセン架橋カゴ型化合物の合成および酸化還元特性, 第27回基礎有機化学討論会、2015.9.1-3、広島国際会議場(広島県広島市)(3A12 9/3)
  14. Miyako Tsurunaga, Yusuke Inagaki, Wataru Setaka, A Novel Thiophene-Dioxide Bridged Molecular Gyrotop as a Candidate for Dielectric Material, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, 2016.8.26-27, Tokyo Metropolitan University, Japan.
  15. Kohei Sato, Yusuke Inagaki, Wataru Setaka, *p*-Benzoquinone-Bridged Macrocages as Potential Electron Carriers, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, 2016.8.26-27, Tokyo Metropolitan University, Japan.
  16. Wataru Setaka, Synthesis and Structure of a Selenophene-bridged Macrocage as a Molecular Gyrotop, The 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICST-13), 2016.5.23-27, Nagaragawa Convention Center, Gifu, Japan
  17. 瀬高 渉, ナフタレン架橋カゴ型化合物におけるナフタレン環の分子運動と蛍光消光, 新学術領域研究「感応性化学種」第6回公開シンポジウム、2-7 5/20、2015.5.20-21、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)
- 受賞
1. 岡村和馬, 第43回有機典型元素化学討論会、優秀講演賞および Chemistry Letters Young Award を受賞、2016.12.10.
  2. 鶴長 都, 第6回CSJ化学フェスタ2016、優秀ポスター発表賞を受賞、2016.12.19.
- 先端的・学際的な研究の推進
1.  $\pi$ 電子系架橋カゴ型化合物の単結晶中性子回折構造解析 (Order-Disorder Transition of Selenophene Rotor in a Crystalline Molecular Gyrotop Analyzed by Neutron Diffraction Study, proposal#2014B0011)  
 $\pi$ 電子系架橋カゴ型化合物の単結晶内の分子構造解析の目的で大強度陽子加速器施設(J-PARC/MLF)において、中性子線回折実験を行った(2015/4/17-19, BL-18)。X線構造解析同様の構造解析が行え、結晶内の分子構造を明らかにした。研究成果は、本年度学術論文誌上で公開した。[連携機関]大強度陽子加速器施設(J-PARC/MLF)中性子科学センター(CROSS) [研究成果]査読付き論文#2
  2. 有機化合物の構造解析 共同研究  
有機化合物の構造や物性解析において、本学に設置されていない大型分析装置による共同研究実験を行った。[連携機関]徳島文理大学香川薬学部、東北大学大学院理学研究科附属巨大分子解析研究センター [研究成果]査読付き論文#1、2
  3. 分子ジャイロコマにおける分子回転運動の理論と実験 共同研究 (科研費基盤C(特設分野)共同研究)  
分子ジャイロコマはカゴ型分子骨格の内部で $\pi$ 電子系が1軸回転するよう設計された分子である。分子運動について、理論研究を東北大学河野教授・菅野博士が、実験研究を当研究室で担当し、理論と実験の整合性に関する共同研究を進めている。[連携機関]東北大学大学院理学研究科河野研究室

## 先端物質デザイン分野 春田研究室

教授 春田 正毅 助教 竹歳 絢子 特任教授 石田 玉青 特任教授 村山 徹  
 特任准教授 西垣 潤一 特任助教 藤田 隆史 特任助教 吉田 拓也  
 特任助教 LUONG Xuan Dien

### ■構成員

春田 正毅 (はるた まさたけ) 教授/工学博士  
 触媒化学、ナノ材料化学  
 F-204室 TEL: 042-677-2582  
 haruta-masatake@center.tmu.ac.jp

竹歳 絢子 (たけとし あやこ) 助教/博士(工学)  
 触媒化学  
 F-203室 TEL: 042-677-2360  
 taketoshi-ayako@tmu.ac.jp

石田 玉青 (いしだ たまお) 特任教授/博士(工学)  
 触媒化学  
 F-203室 TEL: 042-677-2360  
 tamao@tmu.ac.jp

村山 徹 (むらやま とおる) 特任教授/博士(工学)  
 触媒化学  
 F-203室 TEL: 042-677-2360  
 murayama@tmu.ac.jp

西垣 潤一 (にしがき じゅんいち) 特任准教授/博士(理学)  
 触媒化学  
 F-203室 TEL: 042-677-2360  
 jnishi@tmu.ac.jp

藤田 隆史 (ふじた たかし) 特任助教/博士(理学)  
 触媒化学  
 F-201室 TEL: 042-677-2360  
 t-fujita@tmu.ac.jp

吉田 拓也 (よしだ たくや) 特任助教/博士(理学)  
 触媒化学  
 F-201室 TEL: 042-677-2360  
 tyoshida@tmu.ac.jp

LUONG Xuan Dien 特任助教/博士(理学)  
 触媒化学  
 F-201室 TEL: 042-677-2360  
 dien.luongxuan@hust.edu.vn

学生数

修士課程 1名

研究生 1名

### ■研究概要

(1) 担持金ナノ粒子触媒を用いた気相反応に関する研究  
 村山 徹、吉田 拓也、藤田 隆史、LUONG Xuan Dien、春田 正毅

水熱合成法にて調製した酸化ニオブに、金をナノ粒子として担持した。種々の金の担持手法を検討したところ、コロイド固定化法(SI)により金を直径3nm以下のナノ粒子として酸化

ニオブ上に担持できた。既存の析出沈殿法(DP)、析出還元法(DR)、固相混合法(SG)と比較して金ナノ粒子が小さく、CO酸化反応に対して高い触媒活性を示し(図1)、28℃で転化率が91%であった。

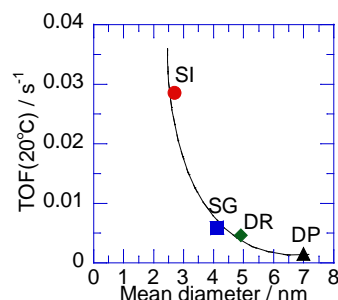


図1. Au/NbO<sub>x</sub>の金粒子径と20℃におけるCO酸化反応のturnover frequency (TOF)との関係

同様に SI 法で調製した Au/Cs<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> について、CO酸化反応に対する金粒子径効果を調べた。金コロイドが2.0、4.2、10.7 nmと大きくなるに従って、CO酸化活性が著しく低下した。Au/Cs<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>が高い触媒活性を示すためには、2 nm以下の金コロイドを固定することが重要である(図2)。

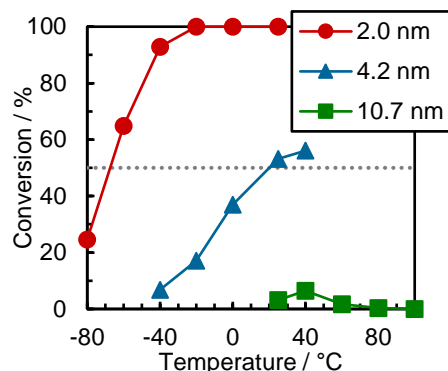


図2. Au/Cs<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のCO転化率曲線

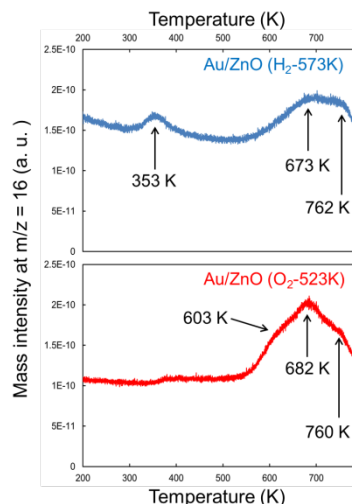


図3. Au/ZnOのO<sub>2</sub>-TPDプロファイル



担持金ナノ粒子触媒の低温 CO 酸化では、金と担体の接合界面近傍に生じる酸素欠陥が重要な役割を担う。酸素欠陥の形成に関与する金と担体の相互作用が触媒活性に与える影響を明らかにするため、金の担持効果が高い ZnO を用いて、触媒の焼成雰囲気の影響を検討した。水素焼成後、酸素雰囲気中で処理した Au/ZnO は、酸素焼成した Au/ZnO と比較して、著しく高い低温活性を示し、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の温度領域では反応機構が変化することを見出した。これは、酸素昇温脱離 ( $\text{O}_2$ -TPD) 測定から、焼成雰囲気の影響を受けた接合界面近傍の表面層の構造が、低温活性の高い酸素種の形成・安定化に寄与しているためであると考えられる(図 3)。

## (2) 担持金ナノ粒子触媒を用いた有機反応に関する研究

石田 玉青、竹歳 絢子、春田 正毅

担持金ナノ粒子触媒を用いたカップリング反応として、Ullmann カップリングにおける担体と金粒子サイズの影響について検討した。担体については、担体自身が酸化触媒活性を示す  $\text{CeO}_2$  や  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  では転化率が低くなった一方で、それ以外の担体では酸性になるほど転化率が高くなる傾向を示した。しかし、酸性担体ではベンゼンが副生し、ビフェニル転化率が低下した結果、両性担体が最もビフェニルを収率よく与えることを明らかにした。また、 $\text{Au/ZnO}$  では金粒子が大きくなると触媒活性が低下したのに対し、 $\text{Au/SiO}_2$ 、 $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  では金粒子が大きくなると触媒活性が高くなり、担体によって最適金粒子径が異なることが分かった(図 4)。

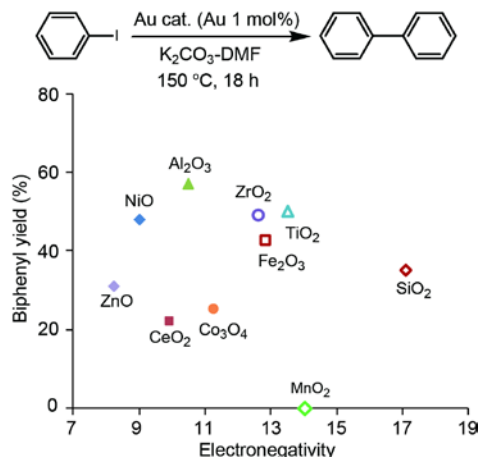
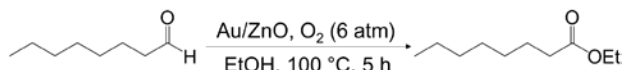


図 4. Ullmann カップリング反応における担体の電気陰性度とビフェニル収率の関係

オクタナールとエタノールからオクタン酸エチルを選択的に得る酸化エステル化を、種々の担持金ナノ粒子触媒を用いて検討した(式 1)。 $\text{ZnO}$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を担体とし、金が 2 nm 以下の粒子で担持された場合に、目的のエステルが高い収率で得られた。また実用化の目安となる高濃度条件でも目的のエチルエステルが得られることがわかった。



式 1. オクタナールからオクタン酸エチルの合成

## (3) 担持金クラスター触媒の調製に関する研究

竹歳 絢子、LUONG Xuan Dien、石田 玉青、春田 正毅

マイクロ波乾燥を用いる金触媒調製法の開発では、X 線吸収分光法を用いて、乾燥後の金の価数、焼成後の金粒子径を調べた。マイクロ波乾燥と従来の電気炉による乾燥、凍結乾燥とを比較した。 $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  ではマイクロ波乾燥や凍結乾燥後、金は全く還元されていなかったが、電気炉による乾燥後は既に約 50%が  $\text{Au}(0)$  に還元されていた。これらを水素還元

すると、いずれも  $\text{Au}(0)$  へと 100%還元された。その金粒子径は FEFF 解析より、マイクロ波乾燥 1.6 nm、凍結乾燥 1.9 nm、電気炉乾燥 2.3 nm となった。これらは TEM 観察により求めた平均粒子直径とも良い一致を示した。マイクロ波乾燥後水素還元したサンプルが最も平均粒子径が小さく、触媒調製法として効果的であることがわかった。

SG 法は金錯体と担体とを磨砕混合後還元するだけの簡便な金触媒調製法であるが、前駆体となる  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$  が入手困難であることから、代替可能な金錯体の検討を行った。その結果、 $\text{Au}(\text{TPy})(\text{TFA})_2$ 、 $\text{Au}(\text{TPy})\text{boroxin}$ 、 $\text{IPrAuOH}$ 、金-チオリンゴ酸錯体などが、金前駆体として利用可能であることを見出した(図 5)。一方、金に直接ハロゲンが配位した  $\text{Au}(\text{TPy})\text{Cl}_2$  では金粒子径が大きくなり、ハロゲンが金粒子凝集の原因となることが分かった。

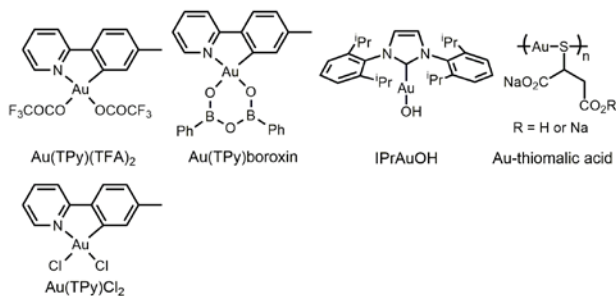
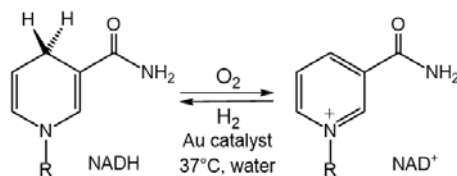


図 5. 固相混合法における有機金錯体の検討

## (4) 生体関連物質と担持金ナノ粒子触媒との相乗作用に関する研究

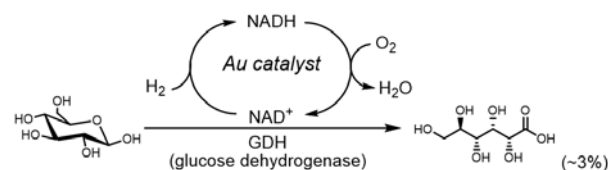
西垣 潤一、藤田 隆史、春田 正毅

金ナノ粒子触媒と生体触媒である酵素を組み合わせることによって相補的・相乗的作用を持つ触媒反応の開発を行った。ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(還元型:  $\text{NADH}$ 、酸化型  $\text{NAD}^+$ )は、生体内の脱水素酵素の活性を発現させる補酵素として機能し、基質の酸化還元反応に使用される。ナノダイヤモンド及び金属酸化物に固定した 1.4–4.2 nm の金ナノ粒子は、酸素を酸化剤として  $\text{NADH}$  を  $\text{NAD}^+$  に酸化する。金触媒をグルコース脱水素酵素等による酸化反応に添加することで、使用済みの  $\text{NADH}$  を  $\text{NAD}^+$  に触媒的に酸素で再生させる省資源・低環境負荷プロセスに変換可能であることを示した(式 2)。今後は反応条件の最適化により収率向上を目指す。



式 2. 金触媒を用いた  $\text{NADH}$  から  $\text{NAD}^+$  への触媒的変換

加えて、塩基性担体であるハイドロタルサイト等に金ナノ粒子を固定した場合には  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  という酵素反応と同様の条件下で、逆反応である  $\text{NAD}^+$  の水素化反応を触媒することを明らかにしており、酵素による基質の還元反応にも応用できる可能性を示した。これにより脱水素酵素を利用した幅広い有機合成反応の開発に新たな可能性が示された(式 3)。



式 3. グルコース脱水素酵素(GDH)によるグルコース酸化反応における金触媒を用いた  $\text{NAD}^+$  から  $\text{NADH}$  への水素化

担持金ナノ粒子触媒のナノメディシンへの応用展開のため、HeLa 細胞(ヒト子宮頸がん由来細胞株)に対して、種々の担持金触媒の細胞毒性を調査した。SiO<sub>2</sub> はほとんど細胞毒性を示さなかったが、金を担持することによって細胞毒性が増加した。一方でTiO<sub>2</sub>は、金担持の有無に関わらず、細胞毒性に大きな変化はなかった。担体種によって、金ナノ粒子の担持が細胞毒性に与える影響に差異があることがわかった。今後、触媒表面の酸塩基特性などとの関連性を議論する予定である。

## ■査読付き論文

1. T. Murayama, W. Ueda, M. Haruta, "Deposition of Gold Nanoparticles on Niobium Pentoxide with Different Crystal Structures for Room-Temperature Carbon Monoxide Oxidation", *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2620–2624.
2. T. Fujita, M. Horikawa, T. Takei, T. Murayama, M. Haruta, "Correlation between catalytic activity of supported gold catalysts for carbon monoxide oxidation and metal-oxygen binding energy of the support metal oxides", *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 1651–1655.
3. T. Murayama, M. Haruta, "Preparation of gold nanoparticles supported on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by deposition precipitation and deposition reduction methods and their catalytic activity for CO oxidation", *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 1694–1701.
4. H. Arai, T. Yoshida, E. Nagashima, A. Hatayama, S. Horie, S. Matsunaga, K. Nomiya, "Silver- and Acid-Free Catalysis by Polyoxometalate-Assisted Phosphanegold(I) Species for Hydration of Diphenylacetylene", *Organometallics* **2016**, *35*, 1658–1666.
5. E. Nagashima, T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, "The effect of counteranions on the molecular structures of phosphanegold(I) cluster cations formed by polyoxometalate (POM)-mediated clusterization", *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13565–13575.
6. T. Ishida, K. Kume, K. Kinjo, T. Honma, K. Nakada, H. Ohashi, T. Yokoyama, A. Hamasaki, H. Murayama, Y. Izawa, M. Utsunomiya, M. Tokunaga, "Efficient Decarbonylation of Furfural to Furan Catalyzed by Three-Atom Palladium Clusters supported on Zirconia", *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3441–3447.
7. 安東宏晃, 川本大祐, 大橋弘範, 小林康浩, 石田玉青, 岡上吉弘, 徳永信, 横山拓史, 「担持金触媒前駆体の金とニッケルのキャラクタリゼーション」, *X 線分析の進歩* **2016**, *47*, 111–118.
8. Z. Zhang, Q. Wu, T. Hashiguchi, T. Ishida, H. Murayama, M. Tokunaga, "Allylic C–H acetoxylation of terminal alkenes over TiO<sub>2</sub> supported palladium nanoparticles using molecular oxygen as the oxidant", *Catal. Commun.* **2016**, *87*, 18–22.
9. D. Kawamoto, H. Ando, H. Ohashi, Y. Kobayashi, T. Honma, T. Ishida, M. Tokunaga, Y. Okaue, S. Utsunomiya, T. Yokoyama, "Structure of a Gold(III) Hydroxide and Determination of Its Solubility", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1385–1390.
10. T. Murayama, K. Nakajima, J. Hirata, K. Omata, E. J. M. Hensen, W. Ueda, "Hydrothermal Synthesis of a

- Layered-type W-Ti-O Mixed Metal Oxide and its Solid Acid Activity", *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 243–250.
11. S. Ishikawa, D. Jones, S. Iqbal, R. Christian, D. J. Morgan, D. J. Willock, P. Miedziak, J. K. Bartley, J. Edwards, T. Murayama, W. Ueda, G. J. Hutchings, "Identification of the catalytically active component of Cu-Zr-O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone", *Green Chem.* **2017**, *19*, 225–236.
  12. Y. Goto, K.-i. Shimizu, K. Kon, T. Toyao, T. Murayama, W. Ueda, "NH<sub>3</sub>-efficient ammoxidation of toluene by hydrothermally synthesized layered tungsten-vanadium complex metal oxides", *J. Catal.* **2016**, *344*, 346–353.
  13. S. Ishikawa, T. Murayama, M. Kumaki, M. Tashiro, Z. Zhang, A. Yoshida, W. Ueda, "Synthesis of Trigonal Mo–V–M<sup>3rd</sup>–O (M<sup>3rd</sup> = Fe, W) Catalysts by Using Structure-Directing Agent and Catalytic Performances for Selective Oxidation of Ethane", *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1477–1488.
  14. T. Murayama, B. Katryniok, S. Heyte, M. Araque, S. Ishikawa, F. Dumeignil, S. Paul, W. Ueda "Role of crystalline structure in allyl alcohol selective oxidation over Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> complex metal oxide catalysts", *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2415–2420.
  15. Z. Zhang, S. Ishikawa, Y. Tsuboi, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, "New crystalline complex metal oxides created by unit-synthesis and their catalysis based on porous and redox properties", *Faraday Discuss.* **2016**, *188*, 81–98.
  16. T. Murayama, N. Kuramata, W. Ueda, "Hydrothermal Synthesis of W-Ta-O Complex Metal Oxides by Assembling MO<sub>6</sub> (M = W or Ta) Octahedra and Creation of Solid Acid", *J. Catal.* **2016**, *339*, 143–152.
  17. Z. Zhang, H. Yoshikawa, Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, Y. Inoue, W. Ueda, K. Awaga, M. Hara, "Synthesis of Vanadium-Incorporated, Polyoxometalate-Based Open Frameworks and Their Applications for Cathode-Active Materials", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1242–1250.
  18. Y. Goto, K.-i. Shimizu, T. Murayama, W. Ueda, "Hydrothermal synthesis of microporous W-V-O as an efficient catalyst for ammoxidation of 3-picoline", *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, *509*, 118–122.
  19. Q. He, S. J. Freakley, J. K. Edwards, A. F. Carley, A. Y. Borisevich, Y. Mineo, M. Haruta, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, "Population and hierarchy of active species in gold iron oxide catalysts for carbon monoxide oxidation", *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12905.

## ■学会発表

### 【国内発表(口頭発表)】

1. 村山 徹, 春田正毅, 「金ナノ粒子担持触媒の基礎および実用化研究～造粒と触媒活性～」, TIRI クロスミーティング 2016, 東京都産業技術研究センター, 2016.6.10
2. 美濃 真, 村山 徹, 春田正毅, 「酸化バナジウムを用いた NO の低温 NH<sub>3</sub> 触媒的選択還元」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.21
3. 石田玉青, 春田正毅, 「金触媒による芳香族ハロゲン化合物を基質とするカップリング反応」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.21

4. 西垣潤一, 春田正毅, 「金クラスター触媒を用いた補酵素再生系の構築-NADH の酸素酸化-」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.21
5. 吉田拓也, 春田正毅, 「ポリオキソメタレートに担持した金クラスター触媒—金のサイズ効果とポリオキソメタレートの対カチオン効果—」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.22
6. 村山美乃, 長谷川貴之, 山本裕典, 刀禰美沙紀, 石田玉青, 本間徹生, 奥村光隆, 徳永 信, 「金アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法による金ナノ粒子担持における配位子と担体間相互作用の影響」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.22
7. 竹歳絢子, 石田玉青, 本間徹生, 春田正毅, 「金属酸化物担持金クラスター触媒の調製時におけるマイクロ波乾燥の効果」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.23
8. 村山徹, 春田正毅, 「酸性酸化物( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )への金ナノ粒子担持」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.23
9. 村山 徹, 「金ナノ粒子触媒の産業利用に向けた R&D」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2016.11.14
10. 村山美乃, 長谷川貴之, 刀禰美沙紀, 山本裕典, 石田玉青, 本間徹生, 山本英治, 徳永信, 「金アミノ酸錯体を用いた活性炭への金ナノ粒子担持と構造解析」, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應大学, 2017.3.19
11. 村山 徹, N. Kumar Gupta, 中島清隆, 福岡 淳, 春田正毅, 「Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒を用いた気相・液相酸化反応における結晶相および酸性質の影響」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
12. 西垣潤一, 春田正毅, 「金クラスター触媒による NADH と NAD<sup>+</sup> の酸化還元反応」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
13. 藤田隆史, 春田正毅, 「酸化亜鉛担持金ナノ粒子触媒による CO 酸化に対する焼成雰囲気の効果」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
14. 吉田拓也, 村山 徹, 春田正毅, 「ポリオキソメタレートに担持した金クラスター触媒による CO 酸化反応」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
15. 張 振中, 隈元勇也, 橋口大真, 万場鉄矢, 村山美乃, 山本英治, 石田玉青, 本間徹生, 徳永 信, 「担持パラジウム触媒による酸フリー条件下でのワッカー酸化」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22

## 【国内発表(ポスター発表)】

1. 張 振中, 橋口大真, 隈元勇也, 石田玉青, 村山美乃, 徳永 信, 「担持パラジウム触媒を用いた非強酸条件下でのワッカー酸化」, 第 28 回万有福岡シンポジウム, 福岡, 2016.4.23
2. 万場鉄矢, 張 振中, 村山美乃, 石田玉青, 本間徹生, 山本英治, 徳永信, 「担持パラジウム触媒を用いた末端アルケンの酸化的水和反応」, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2016.7.2
3. 本間徹生, 久米くるみ, 万場鉄矢, 中田謙吾, 石田玉青, 村山美乃, 徳永 信, 「液相 in-situ XAFS および XANES シミュレーションによる高活性脱カルボニ化触媒の構造解析」, 第 19 回 XAFS 討論会, 名古屋, 2016.9.4
4. 隈元勇也, 橋口大真, 張 振中, 万場鉄矢, 村山美乃, 山本英治, 石田玉青, 本間徹生, 徳永 信, 「担持 Pd(0) ナノ粒子触媒を用いたワッカー酸化反応」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2016.11.14
5. 万場鉄矢, 張 振中, 村山美乃, 石田玉青, 本間徹生, 山本英治, 徳永 信, 「新規パラジウム錯体固定化触媒を用いたブタジエンの酸化的ジヒドロキシ化反応」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2016.11.14
6. 刀禰美沙紀, 村山美乃, 山本裕典, 長谷川貴之, 山本英治, 石田玉青, 磯谷敦子, 藤井 力, 本間徹生, 奥村光隆, 藤谷忠博, 徳永 信, 「担持金属ナノ粒子を用いた日本酒の老香成分の 選択的吸着とそのメカニズム解明」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2016.11.14
7. 中田謙吾, 久米くるみ, 万場鉄矢, 本間徹生, 石田玉青, 村山美乃, 徳永 信, 「ZrO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub> 表面 Pd 吸着の構造安定性と XANES スペクトルの理論計算」, 第 30

## 【国際会議(口頭発表)】

1. H. Murayama, Y. Yamamoto, T. Hasegawa, M. Tone, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, T. Fujitani, T. Honma, M. Tokunaga, "Adsorptive Reduction of Dimethyl Trisulfide from Japanese Sake by Supported Noble Metal Nanoparticles", FUJIHARA Seminar-70, International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties 70, Fukuoka, 2016.4.20
2. T. Fujita, "CO oxidation on metal oxide-supported gold catalysts: Correlation between the catalytic activity and metal-oxygen binding energy of supports", TMU-Yantai Univ. Joint Workshop, Tokyo Metropolitan University (TMU), 2016.10.5
3. T. Yoshida, "Low Temperature CO Oxidation over Polyoxometalate-Supported Gold Clusters", TMU-Yantai Univ. Joint Workshop, TMU, 2016.10.6
4. J. Nishigaki, "Oxygen Oxidation of NADH by Au Cluster Catalyst for Biocatalyst-hybrids Systems", TMU-Yantai Univ. Joint Workshop, TMU, 2016.10.6
5. H. Murayama, Y. Yamamoto, T. Hasegawa, M. Tone, E. Yamamoto, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, T. Fujitani, T. Honma, M. Tokunaga, "Removal of Aged Odor from Japanese Sake with Supported Gold and Silver Nanoparticles by Chemical Adsorption", C&FC2016 (International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016), Taipei, Taiwan, 2016.11.12
6. T. Murayama, M. Haruta, "Development of Gold Nanoparticulates Catalyst Deposited on Metal Oxides Synthesized by Hydrothermal Process", International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, Baltimore, USA, 2017.2.22



7. A. Taketoshi, T. Ishida, M. Haruta, "Oxidative Esterification of Octanal by Gold Nanoparticulate Catalysts", TMU-Yantai Univ. Joint Workshop, Yantai, China, 2017.3.15
8. T. Murayama, M. Haruta, "Gold Nanoparticulate Catalysts deposited on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", TMU-Yantai Univ. Joint Workshop, Yantai, China, 2017.3.15

## 【国際会議(ポスター発表)】

1. H. Murayama, T. Hasegawa, M. Tone, Y. Yamamoto, T. Ishida, T. Honma, M. Tokunaga, "Silica supported Au nanoparticles prepared by impregnation method using Au amino acid complexes", The French Conference on Catalysis 2016 (FCCat16), Frejus, France, 2016.5.25-26
2. T. Murayama, M. Haruta, "Deposition of gold nanoparticles on "solid acid" metal oxide", The 16th International Congress on Catalysis (ICC-16), Beijing, China, 2016.7.5
3. J. Nishigaki, M. Haruta, "Oxidation of NADH by Supported Au Clusters for Biocatalyst-hybrid Systems", The 16th International Congress on Catalysis (ICC-16), Beijing, China, 2016.7.7
4. T. Fujita, M. Horikawa, T. Takei, T. Murayama, M. Haruta, "Effect of metal oxide support in gold catalysts for CO oxidation", The 1<sup>st</sup> International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, TMU, 2016.8.27
5. M. Mino, T. Murayama, M. Haruta, "NH<sub>3</sub>-SCR of NO on Vanadium Oxides at Low Temperature", International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, Baltimore, USA, 2017.2.23

## 【依頼・招待講演】

1. 石田玉青, 「金ナノ粒子の触媒機能」, 福島大学, 2016.7.25
2. 石田玉青, 「担持金触媒を用いた有機反応」, 産総研東北センター, 2016.10.20
3. T. Ishida, "Oxidation Reactions of Organic Compounds Catalyzed by Gold Nanoparticles", Dalian Institute of Chemical Physics, China, 2017.3.13

## ■特許

1. 特許第 6077190 号, 火力発電システム, 清永英嗣, 引野健治, 盛田啓一郎, 春田正毅, 村山徹, 美濃真
2. 特願 2017-042768, 金複合材料の製造方法, 春田正毅, 石田玉青, ルーン スオン ディエン

## ■著書・総説・解説・報告書

1. T. Ishida, H. Koga, M. Okumura, M. Haruta, "Advances in Gold Catalysis and Understanding the Catalytic Mechanism", *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2278–2293.
2. K. Nomiya, T. Yoshida, S. Matsunaga, "Formation of Phosphanegold(I) Cluster Cations Mediated by Polyoxometalates, Molecular Structures and Catalysis for Organic Transformations", in: Aaron P. Roberts (Eds.), *Polyoxometalates: Properties, Structures and Synthesis*, Nova Science Publishers, New York, 2016, pp. 213–242.
3. 張 振中, 吳 祺勳, 橋口大真, 石田玉青, 村山美乃,

山本英治, 徳永 信, 「酸化チタン担持パラジウム触媒を用いるアルケンの酸化的アリル位アセトキシ化反応」九州大学中央分析センター報告 2016, 第 34 号, pp. 1–9.

4. 村山美乃, 徳永 信, 万場鉄矢, 隈元勇也, 本間徹生, 川本大祐, 横山拓史, 石田玉青, 大橋弘範, 井澤雄輔, 2016A SPring-8 産業利用課題実施報告書, 課題番号: 1521, 実験課題名: フルフルール脱カルボニル化反応におけるパラジウムクラスター触媒活性種の in-situ XAFS による解析
5. 村山美乃, 徳永 信, 生武侑也, 仲嶋 公, 本間徹生, 新城智央, 石田玉青, 大橋弘範, 清水英雄, 田中和也, 2016B SPring-8 産業利用課題実施報告書, 課題番号: 1573, 実験課題名: ジルコニア担持ルテニウム触媒のオレフィン不斉水素化反応における活性種の構造解析
6. 竹歳絢子, 「変わる環境, 変わらぬ思い」, 化学と工業 **2017**, *70*(4) 印刷中

## ■国内外の大学・行政機関との連携を行った教育

日本大学文理学部化学科・藤森裕基教授の研究室所属学部 4 年生 2 名を受け入れ、研究指導を行った。

## ■先端的・学際的な研究の推進

(1) 東京都・新大都市リーディングプロジェクト基金支援プロジェクトにおいて、中国煙台大学・Caixia Qi 教授と金ナノ粒子触媒の長寿命化に関する共同研究を行った。春田研究室で調製した金ナノ粒子触媒を Qi 研究室で長時間の CO 酸化活性試験を行った。その結果、担体の種類により金ナノ粒子触媒の寿命が異なることを明らかにした。

(2) 東北大学多元物質科学研究所・本間 格教授と酸化物担持金ナノ粒子触媒のリチウムイオン電池への応用にに向けた共同研究を行った。

エネルギーデバイス分野 金村研究室

教授 金村 聖志 准教授 梶原 浩一 助教 棟方 裕一

■構成員

金村 聖志 (かなむらきよし) 教授/工学博士  
工業無機化学, エネルギー化学, 電気化学  
9-247号室 TEL: 042-677-2828 kanamura@tmu.ac.jp

梶原 浩一 (かじはらこういち) 准教授/博士(エネルギー化学)  
無機化学, 機能物質化学, 無機材料・物性  
9-246号室 TEL: 042-677-2827 kkaji@tmu.ac.jp

棟方 裕一 (むなかたひろかず) 助教/博士(工学)  
電気化学, 無機材料化学, 蓄電池・燃料電池  
9-233号室 TEL: 042-677-2826 munakata@tmu.ac.jp

博士後期課程 x8 名 (うち社会人 4 名)  
修士課程 x17 名  
学部 4 年 x 8 名

■研究概要

蓄電池に関する研究  
金村 聖志, 棟方 裕一  
エネルギーの有効利用に基づく持続可能な社会の実現を目指し、安全でエネルギー密度に優れた蓄電池の開発を進めた。特に容量密度に優れたリチウム金属を負極に用いる検討を進めた。電解液を用いる従来の電池にとらわれることなく、不燃性のセラミック電解質を用いた全固体電池(図 1)など、新しい電池の可能性を探究しながら電池研究に取り組んだ。



図 1 セラミック電解質を用いて試作した全固体電池

マグネシウムイオンの伝導を利用した次世代電池の開発にも取り組み、本学術分野の発展に貢献した(図 2)。

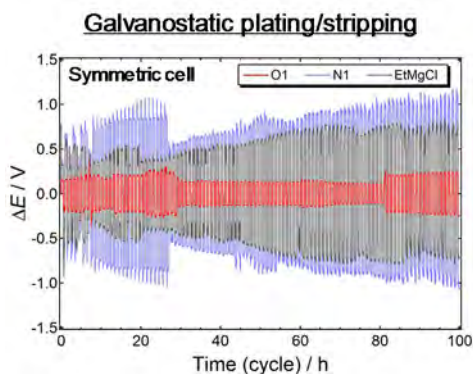


図 2 マグネシウムイオン電池のための電解液の探索

燃料電池に関する研究

金村 聖志, 棟方 裕一  
水素社会の実現へ向けて、小型でより高効率なエネルギー変換が可能な中温無加湿燃料電池の開発に取り組んだ。新規な電解質膜として、多孔質ポリイミド膜を基材に用いた複合電解質膜を開発し、燃料電池の中温無加湿作動へ向けて最適化を進めた。燃料電池を試作し、従来の電解質膜では実現できなかった、無加湿 160°C の環境下での発電に成功した(図 3)。

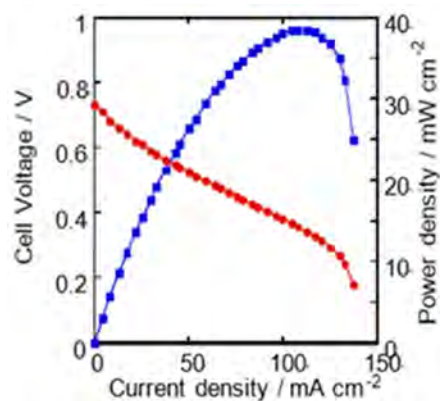


図 3 試作した燃料電池の無加湿 160°Cでの動作試験

無機酸化物系材料の光・電子物性に関する研究

梶原 浩一  
無機酸化物系材料を機能材料として活用するため、主にそれらの合成法の開発と、光・電子物性を把握し機能化する研究を行っている。本研究室ではケイ素系有機-無機ハイブリッド材料の原料として有望なポリシルセスキオキサン(PSQ)液体を低環境負荷合成できる無共溶媒合成法を開発している。PSQ 液体の無共溶媒合成には熟成が必要なが分かってきたが、今回、熟成中の液-液相分離は必須ではないことが明らかとなった(図 4)。また、照射耐性に優れたシリカ系材料の開発に必要な高純度シリカ中の真性欠陥反応に関する基礎研究の一環として、合成シリカガラス中での塩素分子等の反応や発光特性を調べ、新種の格子間塩素酸化物 ClClO を見出した(図 5)。



図 4 ポリシルセスキオキサン合成経路。熟成中に液-液相分離が起こらなくとも PSQ 液体が得られる

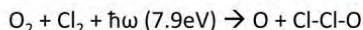
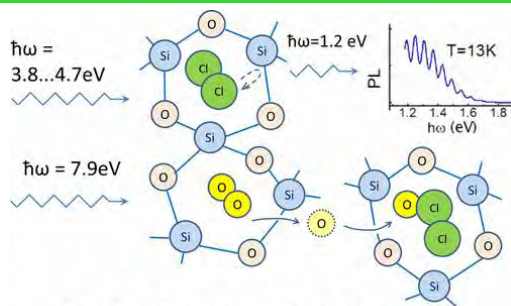


図5 合成シリカガラスにおける格子間塩素種の反応

■ 査読付き論文

1. Wenchao Yan, Jicheng Jiang, Wei Liu, Deye Sun, Erqing Zhao, Yongcheng Jin, Kiyoshi Kanamura, Effect of precipitators on the morphologies and electrochemical properties of  $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$  via rapid nucleation and post-solvothermal method, *Electrochimica Acta*, 224, 2017, pp 161–170.
2. Kei NISHIKAWA, Nobuyuki ZETTSU, Katsuya TESHIMA, Kiyoshi KANAMURA, Intrinsic Electrochemical Characteristics in the Individual Needle-like  $LiCoO_2$  Crystals Synthesized by Flux Growth, *Electrochemistry*, 85, 2017, pp. 72–76.
3. Toshihiko Mandai, Yasuhiro Akita, Shunsuke Yagi, Minato Egashira, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, A key concept of utilization of both non-Grignard magnesium chloride and imide salts for rechargeable Mg battery electrolytes, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 2017, pp. 3152–3156.
4. Jungo WAKASUGI, Hirokazu MUNAKATA, Kiyoshi KANAMURA, Thermal Stability of Various Cathode Materials against  $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$  Electrolyte, *Electrochemistry*, 85, 2017, pp. 77–81.
5. Yuta Maeyoshi, Shohei Miyamoto, Yusaku Noda, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Effect of organic additives on characteristics of carbon-coated  $LiCoPO_4$  synthesized by hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 337, 2017, 92–99.
6. Hidetoshi Abe, Masaaki Kubota, Miyu Nemoto, Yosuke Masuda, Yuichi Tanaka, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, High-capacity thick cathode with a porous aluminum current collector for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 334, 2016, 78–85.

7. Kiyoshi KANAMURA, Yuto YAMADA, Koji ANNAKA, Natsuko NAKATA, Hirokazu MUNAKATA, Electrochemical Evaluation of Active Materials for Lithium Ion Batteries by One (Single) Particle Measurement, *Electrochemistry*, 84, 2016, pp. 759–765.
8. Erqing Zhao, Furui Ma, Yongcheng Jin, Kiyoshi Kanamura, Pechini synthesis of high ionic conductivity  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  solid electrolytes: The effect of dispersant, *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 2016, pp. 646–653.
9. Wenchao Yan, Jicheng Jiang, Wei Liu, Xiao Yan, Deye Sun, Yongcheng Jin, Jing Wang, Lan Xiang, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Synthesis and Evaluation of Microspherical  $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$  through Carbon Dioxides-assisted Co-precipitation Method for Lithium-ion Battery, *Electrochimica Acta*, 212, 2016, pp. 16–24.
10. Shaoyin Zhu, Yanqing Wang, Jicheng Jiang, Xiao Yan, Deye Sun, Yongcheng Jin, Gewen Nan, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Good Low-Temperature Properties of Nitrogen-Enriched Porous Carbon as Sulfur Hosts for High-Performance Li-S Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 2016, pp. 17253–17259.
11. Shaoyin Zhu, Jiaojiao Yu, Xiao Yan, Erqing Zhao, Yanqing Wang, Deye Sun, Yongcheng Jin, Kiyoshi Kanamura, Enhanced electrochemical performance from cross-linked polymeric network as binder for Li-S battery cathodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46, 2016, pp. 725–733.
12. 川上総一郎, 棟方裕一, 秋田康宏, 金村聖志, Si ナノ粒子電極の電気化学特性ならびに電極の最適化, *Electrochemistry*, 84, 2016, pp. 243–253.
13. Mao Shoji, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura, Fabrication of All-Solid-State Lithium-Ion Cells Using Three-Dimensionally Structured Solid Electrolyte  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  Pellets, *Frontiers in Energy Research*, 4, 2016, article 32.
14. Yuko Fukuda, Koichi Kajihara, Shiori Kakinoki, Junhyeok Jang, Hirohisa Yoshida, Kiyoshi Kanamura, Poly(*n*-alkylsilsesquioxane) liquids prepared by cosolvent-free hydrolytic polycondensation of *n*-alkyltrialkoxysilanes: effects of liquid-liquid phase separation during aging and alkyl chain length on structure and viscosity, *Dalton Trans.* 45, 2016, 15532–15540.



15. Linards Skuja, Koichi Kajihara, Krisjanis Smits, Andrejs Silins, Hideo Hosono, Luminescence and Raman detection of molecular Cl<sub>2</sub> and ClClO molecules in amorphous SiO<sub>2</sub> matrix, J. Phys. Chem. C 121, 2017, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13095.

## ■学会発表

### 【国内発表】

1. 金村聖志, ポストリチウム～革新電池の技術動向, 第 24 回バッテリー技術シンポジウム 2016, 2016 年 4 月, 幕張メッセ・国際会議場, 千葉.
2. 若杉淳吾, 棟方裕一, 金村聖志, Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> に対する正極活物質の適応性の評価, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 2016 年 6 月, 日本化学会会館, 東京.
3. 菊池翔二郎, 橋詰修平, 棟方裕一, 金村聖志, 中温・無加湿燃料電池用イオン液体含有多孔質ポリイミドコンポジット電解質膜の作製, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 2016 年 6 月, 日本化学会会館, 東京.
4. 山田悠登, 棟方裕一, 金村聖志, 単粒子測定法を用いた Si コンポジット粒子の電気化学特性解析, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 2016 年 6 月, 日本化学会会館, 東京.
5. 金村聖志, 規則配列多孔性材料の蓄電池・燃料電池材料への展開, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月, 岩手大学, 岩手.
6. 棟方裕一, 小塚恭子, 新田慶子, 庄司真雄, 木村豪志, 金村聖志, エアロゾルデポジション法を用いた酸化物系固体電解質上への正極層の形成, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月, 広島大学, 広島.
7. 棟方裕一, 若杉淳吾, 金村聖志, 固体電解質 Li<sub>6.25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> に対する各種正極活物質の焼結過程における安定性評価, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月, 広島大学, 広島.
8. 梶原浩一, 須田真優, 金村聖志, シリカ-(Gd,Pr)PO<sub>4</sub> 透明結晶化ガラスにおける狭帯域 UVB 発光, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月, 朱鷺メッセ・新潟.
8. 万代俊彦, 秋田康広, 江頭 港, 棟方裕一, 金村聖志, 2 種類のマグネシウム塩を含む混合電解質の電気化学特性解析と二次電池への適用, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
9. 若杉淳吾, 棟方裕一, 金村聖志, 固体電解質 Li<sub>6.25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> / Li 負極の界面形成に及ぼす金属薄膜層

の効果, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.

10. 長崎素子, 西川 慶, 増田卓也, 棟方裕一, 金村聖志, Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> を用いた Li 金属二次電池における金属リチウム負極の表面解析, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
11. 前吉雄太, 宮本祥平, 棟方裕一, 金村聖志, 粒子設計および電極助剤の最適化によるリチウムイオン電池用高電位正極 LiCoPO<sub>4</sub> のサイクル特性の向上, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
12. 生原雅貴, 大内研也, 棟方裕一, 金村聖志, ポリマー球状粒子を鋳型に用いた 3DOMPI セパレータの作製と特性評価, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
13. 山田悠登, 棟方裕一, 金村聖志, 単粒子測定法によるバインダーを含んだ Si 粒子の電気化学特性解析, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
13. Linards Skuja, 梶原浩一, Jurgis Grube, 細野秀雄, 結晶性 SiO<sub>2</sub> における酸素ダングリングボンドの発光, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月, パシフィコ横浜, 神奈川.
14. 高橋 遼, 加藤宏彦, 梶原浩一, 金村聖志, シリカ ゼオライト DDR の水熱合成 における温度効果, 2017 年年会日本セラミックス協会, 2017 年 3 月, 日本大学駿河台キャンパス, 東京.
15. 梶原浩一, 櫻木新, 五十嵐雄太, 金村聖志, 無共溶媒法による親水性ポリシルセスキオキサン液体の合成, 2017 年年会日本セラミックス協会, 2017 年 3 月, 日本大学駿河台キャンパス, 東京.
16. 梶原浩一, 福田祐子, 柿木菜, Junhyeok Jang, 吉田博久, 金村聖志, 無共溶媒法による親水性ポリシルセスキオキサン液体の物性とアルキル鎖長依存性, 2017 年年会日本セラミックス協会, 2017 年 3 月, 日本大学駿河台キャンパス, 東京.
17. 長埜隼人, 辻田孝興, 梶原浩一, 金村聖志, 金属マグネシウム電極を用いた Mg<sub>0.5-x</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> セラミックスの高温直流伝導度測定, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.
18. 菊池 翔二郎, 于 潔, 棟方裕一, 金村聖志, プロトン性イオン液体を用いた中温・無加湿燃料電池用電解質膜の作製, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.



19. 柴田喜行, 浅井隆宏, 高木利哉, 棟方裕一, 金村聖志, 3D 電池の特性向上を目指した半固体複合電解質の開発, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.
20. 本田健斗, 庄司真雄, 棟方裕一, 道畑日出夫, 金村聖志,  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  を用いた全固体リチウム硫黄電池の作製, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.
21. 清水雄斗, 生原雅貴, 棟方裕一, 金村聖志, リチウム溶解析出挙動に及ぼす 3 次元規則配列多孔ポリイミドセパレータの孔径効果, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.
22. 青柳重夫, 金村聖志, 松岡 涼, 松本尚志, 松平昌昭, 高橋康史, 熊谷明哉, 井田大貴, 棟方裕一, 珠玖 仁, 末永智一, 高解像度電気化学イオンコンダクタンス顕微鏡によるアルミダイストの腐食特性の検証, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京, 東京.

## 【国際学会】

1. K. Kanamura, T. Kimura, M. Shoji, and H. Munakata, All Solid State Battery with LLZ Solid Electrolyte and Li Metal Anode, IMLB2016 International Meeting on Lithium Battery, June 2016, Chicago, Illinois, USA.
2. Mao Shoji, Takashi Narushima, Takeshi Kimura, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Investigation of Li source influence on the sinterability of garnet-type solid electrolyte  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 229th ECS MEETING, May 2016, San Diego, USA.
3. Takeshi KIMURA, Kyoko KOZUKA, Naoto SAITO, Mao SHOJI, Takashi NARUSHIMA, Hirokazu MUNAKATA, Kiyoshi KANAMURA, Formation of  $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_3\text{BO}_3$  Composite Cathode on Al doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid-State electrolyte by Aerosol Deposition Method, 229th ECS MEETING, May 2016, San Diego, USA.
4. L. Skuja, K. Kajihara, K. Smits, H. Hosono, Interstitial Chlorine Molecules in  $\text{SiO}_2$  Glass, 11th International Symposium on  $\text{SiO}_2$ , Advanced Dielectrics and Related Devices, June 2016, Nice, France
5. M. Suda, K. Kajihara, K. Kanamura, Sol-gel-derived silica-(Gd,Pr) $\text{PO}_4$  transparent glass-ceramics applicable to narrow-band UVB phosphors, The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-9), September 2016, Tokyo, Japan
6. H. Yamashita, T. Ogami, K. Kanamura, Effects of the carbon sources on the electrochemical properties of  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  for lithium-ion batteries, The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-9), September 2016, Tokyo, Japan
7. K. Nishikawa, C. Li, K. Kanamura, Advanced Single Particle Measurement Technique for Fundamental Study of First Charging Mechanism of One Silicon Particle, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
8. S. Lim, Y. Yamada, S. S. Kim, K. Kanamura, Electro Chemical Properties of Hard Carbon Single Particles for Anode in Sodium Ion Batteries, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
9. Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, and K. Kanamura, Electrochemical Characterization of Carbon-Coated  $\text{LiCoPO}_4$  Synthesized By Hydrothermal Method Using Various Carbon Sources, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
10. J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura, Formation of an Intermediate Layer Between Lithium Metal and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  to Reduce Its Interfacial Resistance, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
11. M. Haibara, K. Ouchi, H. Munakata, K. Kanamura, Preparation of Polyimide Separator with 3-Dimensionally Ordered Macroporous Structure Using Polystyrene Sphere Template for Lithium Metal Secondary Battery, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
12. K. Kozuka, K. Nitta, M. Shoji, T. Kimura, H. Munakata, K. Kanamura, Formation of Positive Composite Electrode By Aerosol Deposition Method for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
13. S. Kikuchi, S. Hashizume, H. Munakata, K. Kanamura, Preparation of Electrolyte Membrane Composite Composed of Ionic Liquid and Porous Polyimide for Non-Humidified Intermediate-Temperature Fuel Cell, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
14. K. Sasaki, H. Munakata, and K. Kanamura, Investigation of Various Factors for Capacity Fading of Li-Rich Solid Solution Cathode, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.

15. S. Miyamoto, Y. Noda, H. Munakata, K. Ohira, S. Yoshida, D. Shibata, K. Kanamura, Cycle Performance of Metal-Substituted  $\text{LiCoPO}_4$  of Coarse Particles, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
16. T. Omura, Y. Yamada, Y. Noda, S. Miyamoto, H. Munakata, K. Ohira, S. Yoshida, D. Shibata, K. Kanamura, Evaluation of Fe Substitution Effect on the Electrochemical Properties of  $\text{LiMnPO}_4$  By Single Particle Measurement, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
17. H. Abe, M. Nemoto, M. Kubota, K. Imazawa, H. Munakata, K. Kanamura, Importance and Possibility of the First Discharge for High Energy Lithium Metal Anode Rechargeable Battery, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
18. H. Inoue, Y. Akita, H. Munakata, K. Kanamura, Investigation of Discharge Products of Mg-Air Battery with Non-Aqueous Ether-Based Electrolytes, PRiME2016 230th ECS Meeting, October 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
19. 金村聖志, Development of Next Generation Batteries with Li Metal Anode, IMSE2016, October 2016, 青島科学技術大学, 青島, 中国.
20. K. Honda, H. Munakata, K. Kanamura, Characteristic Evaluation of the Cathode for Lithium Sulfur Battery and Its Application to Magnesium Sulfur Battery, IMSE2016, October 2016, 青島科学技術大学, 青島, 中国.
21. Y. Shibata, S. Kondo, T. Asai, T. Takagi, H. Munakata, K. Kanamura, Development of Quasi-solid Composite Electrolytes for Improving Electrochemical Properties of 3D-structured Batteries, IMSE2016, October 2016, 青島科学技術大学, 青島, 中国.
22. Jie Yu, Shojiro Kikuchi, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Development of proton-conducting ionic liquid /three-dimensionally ordered macroporous polyimide composite membrane for non humidified intermediate temperature fuel cells, 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月, 幕張メッセ, 千葉.
23. K. Kajihara, S. Yamaguchi, M. Suda, K. Kanamura, Highly-transparent efficient silica- $\text{REPO}_4$  glass-ceramic phosphors prepared by cosolvent-free sol-gel method, CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies, November 2016, Kyoto, Japan
24. H. Munakata, K. Kozuka, K. Nitta, M. Shoji, T. Kimura, K. Kanamura, Cathode Fabrication on  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte by Aerosol Deposition Method, The 8th Ge-It-Jp Meeting of Electrochemists, Decemember 2016, Chiba, Japan.
- 【招待講演】
1. 金村聖志, ALCA-SPRING での次々世代電池の研究開発, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 日本化学会会館, 東京, 2016 年.
  2. 金村聖志, 革新電池における Li 金属負極の研究開発, 第 56 回 電気化学セミナー, 京都教育文化センター, 京都, 2016 年.
  3. 金村聖志, ALCA-SPRING における革新電池研究の進展, 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点 公開シンポジウム, 京都大学 桂キャンパス, 京都, 2016 年.
  4. 金村聖志, ALCA-Spring の現状, 電気化学セミナー-1, 最先端電池技術, 2017 年 1 月, タワーホール船堀, 東京.
  5. K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kanamura, Cosolvent-free sol-gel synthesis of monolithic silica glasses and highly-transparent silica- $\text{REPO}_4$  glass-ceramics, 11th International Symposium on  $\text{SiO}_2$ , Advanced Dielectrics and Related Devices, June 2016, Nice, France
  6. 金村聖志, Aero-sol Deposition Process for All Solid State Battery, ICMAP2016, September 2016, Dream Center, Gyeongju, Korea.
  7. K. Kanamura, T. Omura, Y. Yamada, Y. Noda, S. Miyamoto, H. Munakata, Investigation of electrochemical properties of  $\text{LiMnPO}_4$  and Fe-substituted  $\text{LiMnPO}_4$  by single particle measurement, INESS2016 4th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, August 2016, Almaty, Kazakhstan.
  8. H. Munakata, S. Kikuchi, S. Hashizume, K. Kanamura, Development of non-humidified intermediate-temperature fuel cells using ionic liquid / porous polyimide composite membranes, INESS2016 4th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, August 2016, Almaty, Kazakhstan.
  9. K. Kanamura, H. Inoue, Y. Akita, H. Munakata, In-situ FT-IR Analysis of Deposition and Dissolution of Mg in Tetrahydrofuran Containing Grignard Reagents, 11th Japan-France Joint Seminar on Batteries, September 2016, Nantes, France.

10. H. Munakata, K. Kozuka, K. Nitta, M. Shoji, T. Kimura, K. Kanamura, Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> Composite Electrode on Li<sub>6.25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Solid Electrolyte by Aerosol Deposition Method, 11th Japan-France Joint Seminar on Batteries, September 2016, Nantes, France.
11. K. Kanamura, T. Omura, Y. Yamada, Y. Noda, S. Miyamoto, H. Munakata, Electrochemical Properties of LiMnPO<sub>4</sub> and Fe-substituted LiMnPO<sub>4</sub> by One Particle Measurement, The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-9), September 2016, Tokyo, Japan.
12. K. Kanamura, K. Kozuka, M. Shoji, T. Kimura, H. Munakata, S. Kiriwara, Interface Formation and Design of All-solid-state Rechargeable Lithium Batteries, Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy 2017 (MCARE 2017), February 2017, Jeju, Korea.

## 【依頼講演】

1. 金村聖志, リチウムイオン 2 次電池開発の現状と展望並びに次世代電池について, 光機能材料研究会 第 58 回講演会, 2016 年 5 月, 東京理科大学森戸会館, 東京.
2. 金村聖志, 革新電池の開発現状と課題, 第 157 回電子セラミック・プロセス研究会, 2016 年 7 月, 万国橋会議センター, 横浜.
3. 棟方裕一, 橋詰修平, 秋田康弘, 金村聖志, その場赤外分光法を用いた電池反応のメカニズム解析, 第 98 回新電池構想部会講演会, 2016 年 11 月, 東京理科大学森戸記念館, 東京.
4. 金村聖志, リチウム金属負極を用いる革新電池, 第 384 回電池技術委員会, 2016 年 12 月, 京都ガーデンパレス, 京都.

## ■著書・総説・解説、報告書

1. 金村聖志, 第 3 章 第 7 節 電気泳動における材料プロセス, 材料表面の親水・親油の評価と制御設計, 2016 年 7 月, pp.145-148.
2. 金村聖志, 基礎講座 電池とは何か, 現代化学 7 月号 No.544, 2016 年 7 月, pp.18-23.
3. 金村聖志, 特集 フレキシブルデバイス用小型電源, 月刊ファインケミカル VOL.45 No.8 2016 年 8 月, pp.51-57.
4. 金村聖志, 特集 無機製品の歴史と経年変化 電池材料の経年劣化 Journal of the Society of Inorganic Materials Japan, Vol.23, 2016 年 11 月, pp.354-358.

5. 棟方裕一, ウェアラブルセンシング最新動向 第 4 章第 1 節第 2 項 三次元構造化リチウムイオン電池の作製と特性解説, 第 4 章第 1 節第 3 項 高安全性実現のための全固体リチウムイオン電池の開発, 情報機構, 2016 年 11 月 24 日.
6. 棟方裕一, 金村聖志, リチウム二次電池における無機リン材料の展開, PHOSPHORUS LETTER, 2016 年 6 月 第 86 号, pp. 77-85.
7. 熊谷明哉, 高橋康史, 三浦千穂, 渡邊徹弥, 猪又宏貴, 棟方裕一, 珠玖 仁, 金村聖志, 末永智一, ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた電極表面の局所電気化学測定, 表面科学, 37, 2016, 494-498.
8. 梶原浩一, 無共溶媒ゾル-ゲル法による希土類ドーブシリカガラスの合成・配位環境制御と発光特性, 光学 46, 60-67 (2017).

## ■受賞

1. Mayu Suda, Sol-gel-derived silica-(Gd,Pr)PO<sub>4</sub> transparent glass-ceramics applicable to narrow-band UVB phosphors, Young Scientist Presentation Award, The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, ISIPM-9, Sep. 25-28, 2016, Tokyo Metropolitan University, Tokyo

環境分子化学分野 高木研究室

教授 高木慎介 助教 嶋田哲也

■ 構成員

高木 慎介 (たかぎ しんすけ) 教授/博士(工学)  
光化学、光機能材料化学、粘土科学  
9-446号室 TEL:042-677-2839  
takagi-shinsuke@tmu.ac.jp

嶋田 哲也 (しまだ てつや) 助教/博士(工学)  
物理化学、分光計測  
9-445号室 TEL:042-677-1111 内線4897  
shimada-tetsuya@tmu.ac.jp

博士後期課程 1名  
修士課程 13名  
学部 4年 8名

■ 研究概要

植物による光合成においては、精緻な分子配置が高度な化学反応の実現において重要な役割を果たしている。分子を並べることは究極のナノテクノロジーの一つであり、これまでの化学では不可能だったナノ材料の開発や、精緻な化学反応系の構築が可能となる。独自に見出した分子配列技術を用いて、有機合成を基盤とした機能性色素材料の開発や、人工光合成モデルの研究を行っている。光合成反応は分子配列を巧みに利用している理想的なエネルギー変換反応であり、人工光合成を実現できれば、環境問題、エネルギー問題に大きく貢献することができる。一方、極短パルスレーザーを用いた超高速時間分解分光測定、導波路分光測定などにより学理を追求し、科学の発展につながる新たな法則、原理の発見を目指している。さらに進んではナノ構造化学と光化学研究を結びつけることにより新たな学問領域の創成に向けて研究を進めている。このような研究方針のもと、本年度は下記の研究を進展させた。

人工光捕集系の開発に関する研究

高木慎介、嶋田哲也

無機ナノシート上に配列させた色素集合体を用いて、異種色素間での光エネルギー移動反応において高効率な系を見出してきた。本年度は、用いる色素の種類や、色素の混合比率などを調整することにより、ほぼ100%の効率でのエネルギー移動反応を実現した。

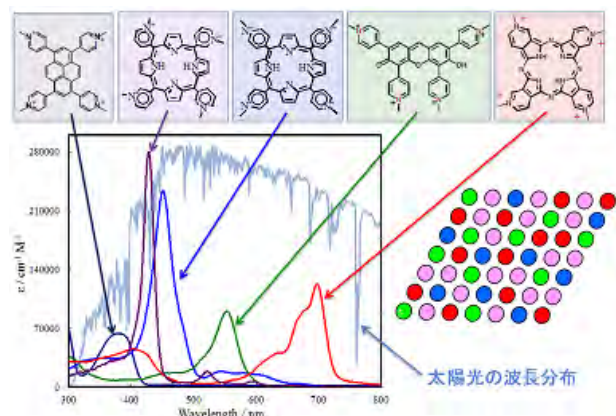


図1. 相補的光吸収を持つ色素分子の組合せにより、太陽光(薄青色)の可視光全域を高効率に有効利用する光捕集システム

また、時間分解蛍光測定により、エネルギー移動反応のメカニズムを詳細に検討し、ナノシート上における色素分子の吸着分布に関して詳細に検討した。さらに進んでは、フタロシアニン系の色素を用いることで、多数の分子から一つの分子に光エネルギーを集めることが可能であることを明らかとした。

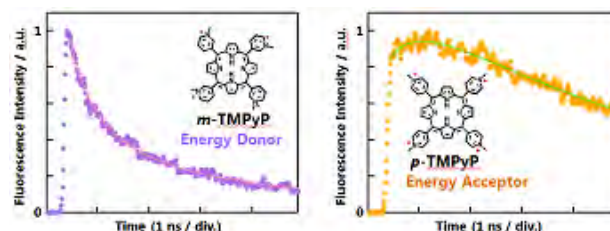
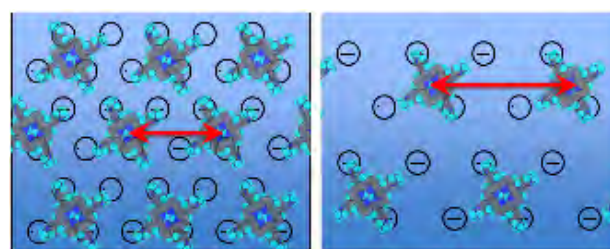


図2. 高速分光測定により実時間観測した粘土上における2分子間エネルギー移動過程

無機ナノシート上における分子配列技術に関する研究

高木慎介、嶋田哲也

これまでに、独自の無機ナノシート上における分子配列技術を見出してきたが、無機ナノシート上の負電荷間距離と、ゲスト色素分子内正電荷間距離の一致が重要である事 (Size-Matching Effect : SME)を明らかとしてきた。本研究では、負電荷間距離の異なるナノシート材料を合成することにより、ゲスト色素であるポルフィリン分子の精密な分子間距離制御を試みた。特に、無機ナノシート骨格の異なる位置で電荷を発生させた際のゲスト吸着挙動への影響について明らかとした。また、末端修飾粘土の利用により、エネルギー移動反応をプローブとした色素の吸着構造の直接的観測を行った。その結果、色素の種類により吸着分布が異なることを見出した。また、全く新規な吸着種として中性分子を用いたところ、中性分子であっても、十分に複合体形成が可能であり、興味深い光化学的性質を示すことを明らかとした。さらには、蛋白質の吸着挙動についても検討し、ナノシート上では蛋白質の構造に興味深い変化が現れることを見出した。



平均分子間距離 2.3~3.0 nm

図3. 精密に設計に基づき合成した異なる負電荷間距離を持つ粘土シートにより、分子間隔を自在にコントロール

光機能性粘土透明膜の作成に関する研究

高木慎介、嶋田哲也

粘土鉱物を透明な膜とすることができれば環境にやさしい光機能性材料が構築出来ると期待される。本研究では、濾過転写法を用いることで透明、かつ、色素分子が会合しない複合膜を作成できることを明らかとした。また、得られた膜は、



湿度や温度、溶媒蒸気などの環境に応じて色調が変化するベンゾクロミズムなどの機能を有することがわかった。



図 4. 湿度によって色調が変化する透過性複合膜

半導体ナノシート-色素複合体の作成に関する研究

高木慎介、嶋田哲也

粘土鉱物は絶縁体であるために、それ自体は電子移動活性を有しない。そこで、新規に半導体ナノシートを設計、合成し、色素との複合体形成挙動を検討した。その結果、粘土鉱物ナノシートと同様に、色素の高密度、無会合吸着構造を実現できることを明らかとした。このことにより、太陽電池、人工光合成系の構築に向け、新たな知見を得た。

## ■査読付き論文

1. Photophysical Properties and Adsorption Behaviors of Novel Tri-Cationic Boron(III) Subporphyrin on Anionic Clay Surface, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7522–7528 (2016).
2. Kinetic analysis by laser flash photolysis of porphyrin molecules' orientation change at the surface of silicate nanosheet, M. Eguchi, T. Shimada, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 7428–7434 (2016).
3. Room Temperature Phosphorescence from a Guest Molecule Confined in Restrictive Space of an Organic-Inorganic Supramolecular Assembly, Y. Ishida, T. Shimada, E. Ramasamy, V. Ramamurthy, S. Takagi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **15**, 959–963 (2016).
4. Sequential energy and electron transfer in a three-component system aligned on a clay nanosheet, T. Fujimura, E. Ramasamy, Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5404–5411 (2016).
5. Supramolecular surface photochemistry: cascade energy transfer between encapsulated dyes aligned on a clay nanosheet surface, T. Tsukamoto, E. Ramasamy, T. Shimada, T. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **32**, 2920–2927 (2016).
6. Photo-induced morphological winding and unwinding motion of nanoscrolls composed of niobate nanosheets with a polyfluoroalkyl azobenzene derivative, Y. Nabetani, H. Takamura, A. Uchikoshi, S. Z. Hassan, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, D. Masui, Z. Tong, H. Inoue, *Nanoscale*, **8**, 12289–12293 (2016).
7. Energy Transfer among Three Dye Components in a Nanosheet-Dye Complex: An Approach To Evaluating the Performance of a Light-Harvesting System, Y. Ohtani, S. Kawaguchi, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2052–2058 (2017).
8. Adsorption And Photochemical Behavior Of Mono-Cationic Porphyrin Onto Synthetic Saponite, S. Wakayama, S. Takagi, T. Shimada, *Clay Science*, **20**, 1–3 (2017).
9. Trapping of excess energy in a nano-layered microenvironment to promote chemical reactions, V. Ramakrishnan, Y. Nabetani, D. Yamamoto, T. Shimada, H.

Tachibana, H. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4734–4740 (2017).

10. Unique Fluorescence Behavior of Dyes on the Clay Minerals Surface: Surface Fixation Induced Emission (S-FIE), D. Tokieda, T. Tsukamoto, Y. Ishida, H. Ichihara, T. Shimada, S. Takagi, *J. Photoch. Photobio. A* (Invited Feature Article), *in press*.
11. “Size-Matching Effect” in Cationic Porphyrin-Titania Nanosheet Complex, A. Sonotani, T. Shimada, S. Takagi, *Chem. Lett.*, *in press*.
12. Photoinduced electron transfer in layer-by-layer thin solid films containing cobalt oxide nanosheets, porphyrin, and methylviologen, R. Sasai, Y. Kato, W. Soontornchaiyakul, H. Usami, A. Masumori, W. Norimatsu, T. Fujimura, S. Takagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *in press*.

## ■学会発表

### 【招待講演・依頼講演・受賞講演】

1. Unique Photochemical Behavior of Dyes on the Inorganic Surfaces and Their Application to Artificial Photosynthesis, S. Takagi, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June, Invited lecture, 2016.
2. Sequential Energy and Electron Transfer Reaction in Organic Capsule Molecules - Inorganic Nanosheet Complexes, S. Takagi, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, Rayong (Thailand), June, Invited lecture, 2016.
3. Construction of Nano Structured Materials Aiming at Artificial Light Harvesting System, S. Takagi, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, Tokyo (Japan), June, Invited lecture, 2016.
4. Surface-Fixation Induced Emission of Dyes on Inorganic nanosheets, S. Takagi, HKUST Department of Chemistry Symposium, Hong Kong (China), November, Invited lecture, 2016.
5. Nanostructure Control and Photochemistry of Nanosheet-dye Complexes, 高木慎介, 2016 年光化学討論会, 受賞講演, 東京, 2016.
6. Photochemical Epoxidation With Light Harvesting Functionality On The Inorganic Surfaces, S. Takagi, T. Tsukamoto, D. Tatsumi, T. Shimada, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Kyoto (Japan), March, Invited lecture, 2017.
7. Environment-responsive materials composed by dyes and layered compounds, S. Takagi, The 1st International Workshop on Chromogenic Materials and Devices, Tsukuba (Japan), March, Invited lecture, 2017.
8. 微小不均一反応場における色素の光化学挙動, 高木慎介, 第 48 回ナノ・バイオテクノロジー研究会, 招待講演, 愛知, 2016.

### 【国際会議】

1. A construction of artificial light-harvesting system with energy migration functionality of xanthene derivative on the inorganic nano-sheet, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka (Japan), April, 2016.
2. How to control collision reactions on the clay surface for hydrogen production, N. Morita, Y. Ohtani, T.

- Shimada, S. Takagi The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, Tokyo (Japan), August, 2016.
3. Surface-fixation induced emission (S-FIE) of dyes on the clay surface, S. Takagi, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November, 2016.
  4. Enhanced emission of stilbazolium derivatives on an anionic clay surface, N. Kudo, D. Tokieda, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, The 3rd Asian Clay Conference (ACC-2016), Guangzhou (China), November, 2016.
  5. Enhanced Emission of Dyes on an Anionic Clay Surface: Surface-fixation Induced Emission (S-FIE), S. Takagi, T. Shimada, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December, 2016.
  6. Construction of Clay-dye Membrane Aiming at Environment Responsive Light-harvesting System, H. Nishina, S. Hoshino, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December, 2016.
  7. Novel Photo-oxygenation Reaction with Light-harvesting Functionality Through the Active Species Transfer on the Clay Surface, S. Suzuki, D. Tatsumi, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, Asian Photochemistry Conference (APC), Nanyang (Singapore), December, 2016.
  8. The construction of inorganic-organic complexes by semiconductor nanosheets, K. Sano, A. Sonotani, D. Tatsumi, T. Shimada, S. Takagi, H. Inoue, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Kyoto (Japan), March, 2017.
- 【国内発表】**
1. 新規 Ru ポルフィリン-ナノシート複合体における光物質変換反応, 高木慎介・嶋田哲也, 新学術領域「人工光合成」第 4 回公開シンポジウム, 東京, 2016 年 1 月.
  2. 粘土鉱物による Cs<sup>+</sup>固定化メカニズムの解明に向けて, 高木慎介・嶋田哲也・山本崇裕・瀧川具明, JAEA 公開シンポジウム「福島環境回復における安心・安全を支える科学を考える」, 東京, 2016 年 2 月.
  3. 無機ナノシート上における新規カチオン性 BODIPY 誘導体の光化学挙動, 中本昇吾・大谷優太・本橋稔・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月.
  4. 環境応答性光捕集系を目指した粘土-ポルフィリン複合膜の構築, 仁科遥・星野昭太・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月.
  5. 粘土表面を反応場とした金属ポルフィリンによるアルケンの光酸化反応, 鈴木駿平・塚本孝政・立見大地・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月.
  6. ナノシートを反応場とした光捕集-光物質変換連結系の構築, 高木慎介・塚本孝政・立見大地・嶋田哲也, 新学術領域「人工光合成」第 5 回合同班会議, 宮城, 2016 年 8 月.
  7. 粘土ナノシートを反応場として用いた光捕集/光物質変換連結系の構築, 立見大地・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  8. 粘土上における活性種移動を利用した新規光捕集増感酸化反応, 鈴木駿平・立見大地・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  9. 環境応答性光捕集系を目指した粘土-ポルフィリン複合膜の層間エネルギー移動反応, 仁科遥・星野昭太・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  10. 可視光による粘土ナノシート上光誘起電子移動反応, 熊坂充弘・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  11. 粘土ナノシート上におけるメチルピリジニウム誘導体の蛍光挙動, 本橋稔・本間理紗子・大谷優太・中本昇吾・工藤奈々・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  12. 粘土ナノシート上における新規カチオン性 BODIPY 誘導体の光化学挙動, 中本昇吾・大谷優太・工藤奈々・本橋稔・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  13. 色素修飾粘土ナノシートの合成と光エネルギー移動反応, 水野淳也・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  14. 半導体ナノシート-色素複合体の光化学的性質および電子移動反応, 園谷周・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  15. 粘土ナノシート上におけるスチルバゾリウム誘導体の光化学挙動: Surface-Fixation Induced Emission, 工藤奈々・時枝大貴・中本昇吾・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月.
  16. ナノシート材料における超分子化学、そしてその先は?, 高木慎介, 2016 年度光科学おかやま研究会, 岡山, 2016 年 9 月.
  17. 粘土ナノシート上におけるタンパク質の光化学的挙動の検討, 佐藤百合菜・森田菜月・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 60 回粘土科学討論会, 福岡, 2016 年 9 月.
  18. 粘土ナノシート上におけるシアニン誘導体の発光増強, 工藤奈々・時枝大貴・塚本孝政(首都大院都市環境)・嶋田哲也・高木慎介, 第 60 回粘土科学討論会, 福岡, 2016 年 9 月.
  19. 長波長域光捕集を指向した粘土ナノシート上での活性種移動反応, 鈴木駿平・立見大地・本名涼・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 第 60 回粘土科学討論会, 福岡, 2016 年 9 月.
  20. 粘土ナノシート上におけるカチオン性ポルフィリン誘導体の吸着配向, 仁科遥・星野昭太・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 60 回粘土科学討論会, 福岡, 2016 年 9 月.
  21. 粘土ナノシート上におけるシアニン誘導体の発光増強, 工藤奈々・時枝大貴・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 第 60 回粘土科学討論会, 福岡, 2016 年 9 月.
  22. メチルピリジニウム誘導体の粘土ナノシート上における吸着挙動~分子内カチオン間距離の効果~, 本橋稔・本間理紗子・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2016 年 9 月.
  23. エネルギー移動反応をプローブ反応とした粘土ナノシート上における色素吸着挙動の解明, 水野淳也・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2016 年 9 月.
  24. 粘土ナノシート/水界面におけるミオグロビンの吸着挙

- 動とその支配因子の解明, 佐藤百合菜・森田菜月・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2016 年 9 月.
25. 半導体ナノシート-色素複合体の吸着挙動の評価, 園谷周・和歌山彰太・嶋田哲也・高木慎介, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道, 2016 年 9 月.
  26. スチルバゾリウム色素の粘土ナノシート上における特異的な発光挙動~色素の置換基効果~, 工藤奈々・時枝大貴・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 5 回サマーセミナー, 島根, 2016 年 9 月.
  27. 粘土ナノシート上における中性分子の吸着挙動の解明, 中里亮介・本橋稔・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 5 回サマーセミナー, 島根, 2016 年 9 月.
  28. ミオグロビンの酸変性に与える粘土ナノシートの効果, 田淵大裕・佐藤百合菜・森田菜月・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 5 回サマーセミナー, 島根, 2016 年 9 月.
  29. 半導体ナノシートを用いた新規無機-有機複合体の構築, 佐野奎斗・園谷周・立見大地・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 5 回サマーセミナー, 島根, 2016 年 9 月.
  30. ミオグロビンと粘土鉱物ナノシートの複合化挙動の検討, 佐藤百合菜・森田菜月・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月.
  31. The energy transfer of clay-porphyrin membrane aiming at the environment-responsive light-harvesting system, 仁科 遥・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月.
  32. 粘土上における活性種移動を利用した新規光捕集増感酸化反応, 鈴木駿平・立見大地・塚本孝政・嶋田哲也・高木慎介, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月.
  33. 半導体ナノシート-色素複合体の吸着挙動の評価, 園谷 周・和歌山彰太・嶋田哲也・高木慎介, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月.
  34. ナノシート上における光捕集機能を備えた光エポキシ化反応, 高木慎介・立見大地・嶋田哲也, 新学術領域「人工光合成」第 5 回最終公開シンポジウム, 東京, 2017 年 1 月.
  35. 粘土ナノシート上における光誘起電子移動反応の評価, 熊坂充弘・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
  36. 色素修飾粘土ナノシートの合成とエネルギー移動反応を分子定規とした色素吸着分布の解明, 中山亜裕美・水野淳也・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
  37. チアゾールオレンジの粘土上での会合挙動, 門馬実乃里・時枝大貴・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
  38. 粘土鉱物の電荷密度に応じたメチルビリジウム誘導体の吸着挙動変化, 本橋稔・本間理紗子・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
  39. 新規二価カチオン性ポルフィリンの粘土ナノシート上における光化学的挙動, 大崎穰・鈴木駿平・立見大地・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
  40. 新規半導体ナノシート - 色素複合体の形成, 園谷周・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月.
- 著書・総説・解説・報告書
1. 二次元物質の科学—グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界 (第 11 章 光化学の舞台としての無機ナノシート), 高木慎介, 化学同人 (2016)
  2. Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (Chapter 1.&14.), S. Takagi, Springer (2017)
  3. 層状無機化合物と光化学, 高木慎介, 化学と工業 70 (2017)
- 受賞
1. 園谷周, The 67th Divisional Meeting on Colloid & Interface Chemistry, International Symposium Best Poster Award, "Adsorption Behavior of Semiconductor Nanosheets-Dye Complex", 2016 年 9 月.
  2. 工藤奈々, 日本粘土学会学術振興基金賞, 2016 年 9 月.
  3. 鈴木駿平, 日本粘土学会学術振興基金賞, 2016 年 9 月.
  4. 仁科遙, 日本粘土学会学術振興基金賞, 2016 年 9 月.
  5. 工藤奈々, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 5 回サマーセミナー優秀講演賞, "スチルバゾリウム色素の粘土ナノシート上における特異的な発光挙動~色素の置換基効果~", 2016 年 9 月.
  6. 佐野奎斗, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 5 回サマーセミナー優秀ポスター賞, "半導体ナノシートを用いた新規無機-有機複合体の構築", 2016 年 9 月.
  7. 田淵大裕, 日本化学会低次元系光機能材料研究会第 5 回サマーセミナー優秀ポスター賞, "ミオグロビンの酸変性に与える粘土ナノシートの効果", 2016 年 9 月.
  8. 高木慎介, 首都大学東京都市環境科学研究科 主幹教授, 2016 年 11 月.
  9. 佐野奎斗, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, Excellent Poster Award, "The Construction of Inorganic - Organic Complexes by Semiconductor Nanosheet", 2017 年 3 月.
- 国内外の大学・行政機関との連携を行った教育
1. 共同研究による学生短期派遣, 派遣先: University of Miami, Department of Chemistry, Ramamurthy 研, 派遣学生数: M2 学生 1 名.
  2. 特別講義「ナノシート上における吸着配向の物理化学 (基礎) と人工光合成系の構築 (応用)」(高木)、早稲田大学、2016 年 7 月.
  3. 模擬講義「人間生活と原子力とエネルギー」(高木)、桜修館高校、2016 年 10 月.
  4. 模擬講義「人間生活と原子力とエネルギー」(高木)、研究説明(嶋田)、都留高校(連携協定校)、2016 年 12 月.
  5. 研究発表「ナノシート上における蛋白質の吸着挙動」(B4 田淵大裕)、第 48 回ナノ・バイオテクノロジー研究会、愛知、2016 年 12 月.

### ■先端的・学際的な研究の推進

日本化学会研究会における役員として、ナノシート材料の学際的利用を促進した。

Asian Photochemistry Association の理事として、光化学のアジアにおける学際的普及を促進した。



環境分子化学分野 山口研究室

教授 山口 素夫 准教授 佐藤 潔

■ 構成員

山口 素夫 (やまぐち もとお) 教授 / 工学博士  
 応用錯体化学, 酸化触媒, 機能性錯体  
 9-542号室 TEL: 042-677-2849  
 yama@tmu.ac.jp

佐藤 潔 (さとう きよし) 准教授 / 博士(工学)  
 複素環化学, 分子認識化学, 構造有機化学  
 9-542号室 TEL: 042-677-2848  
 sato-kiyoshi@tmu.ac.jp

修士課程 6名  
 学部4年 2名 (留学生1名)

■ 研究概要

(1) 光機能性ルテニウム錯体の開発

山口 素夫

a) 配位子の光解離反応のスイッチング: 配位子にスイッチング部位として, 酸塩基の添加によりプロトンが可逆的に付加・脱離するイミダゾール基を導入したターピリジン誘導体を有する混合配位型ルテニウム錯体を合成し, その配位子光解離反応の制御を検討した. 酸塩基の添加によりプロトンが可逆的に付加脱離することを確認し, さらにアセトン中で光配位子置換反応を検討した結果, 塩基添加時には反応速度が約100分の1に抑制され, 高い反応速度制御が可能であることが分かった. このように, 配位子に導入されたイミダゾール基は酸塩基の添加により容易に変換可能なスイッチであり, その性能の著しい向上が実現された. 今後種々の光機能性材料への応用が期待される.

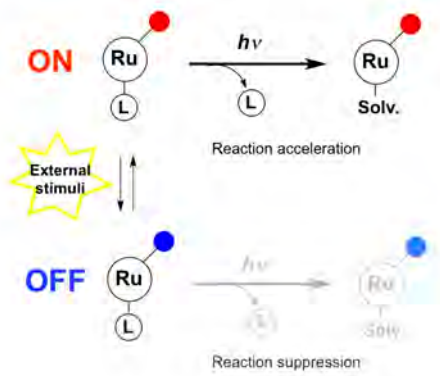


図1 外部因子による配位子光解離反応の制御

b) ルテニウム-ランタニドヘテロ二核錯体の合成とその光化学: 架橋配位子を有するルテニウム錯体を用いて, ランタニド元素であるネオジウムとのヘテロ二核錯体を合成し, その性質を調査した. ランタニド錯体には紫外光照射により強い発光を示すものがある. ネオジウムの単核錯体に紫外光を照射して励起すると, 近赤外領域に発光が観測されるが, 可視光を照射しても発光はしない. 一方, 二核錯体を紫外光で

励起すると近赤外にネオジウムの発光が観測され, 可視光で励起するとルテニウムが近赤外発光を示すことが分かった. アセトン中では二核錯体は解離して単核錯体に平衡が偏っていると考えられるため, 今後, 架橋配位子を探索し, 二核錯体が溶液中で安定に存在する錯体の合成を目指す.

c) 環状多核錯体の合成とその包接挙動および光触媒への応用: 三座配位子に架橋配位子として 4,4'-ビピリジンを組み込んだ単核ルテニウム錯体をユニットして, 自己集合により効率的に環状三核錯体(分子トライアングル)および環状四核錯体(分子スクエア)が得られることを見出した. 分子スクエアには2分子の芳香族化合物が包接されることをすでに見出しているが, カチオン性アントラセンアミド誘導体が包接されることを見出した. さらにアントラセンアミド誘導体の可視光による光二量化反応を検討したところ, 光捕集性ホストである分子スクエアが触媒として光二量化反応を促進し, 触媒回転数は 200 を超えることを見出した. アントラセンは可視光では励起されないため, ルテニウム環状四核錯体が増感剤として働いていると考えられ, 分子スクエアが包接効果だけでなく光触媒としても機能する光捕集性ホストであることが明らかとなった.

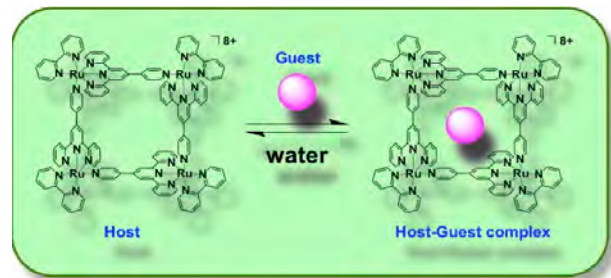


図2 環状四核錯体(分子スクエア)の空孔への包接

d) 環状四核錯体の合成と包接挙動: 三座配位子に架橋配位子としてピラジンを組み込んだ単核ルテニウム錯体をユニットして, 自己集合により環状四核錯体(分子スクエア)のみが選択的に得られることを見出した. 反応条件を検討した結果, 溶媒として 2-メトキシエタノールを用い 120°Cで自己集合を行うことで収率よく環状四核錯体を得ることに成功した. また, この環状四核錯体の空孔内に, チオシアン酸イオンやアジドイオンなど柱状アニオンや球状のハロゲンイオンを用い, その包接挙動をプロトンNMRスペクトルやDOSYスペクトルにより検討したところ, 塩化物イオンや臭化物イオンがよく包接されることを見出した. また CV や DPV により電気化学的検討を行い, この環状四核ルテニウム錯体が3段階で逐次的に酸化されることを見出した. さらにゲストとなるアニオン存在下で DPV 測定を行い, 包接された塩化物イオンや臭化物イオンは電極酸化から保護されることを見出した.

(2) 環境応答型のイオン性凝集誘起発光材料の開発

佐藤 潔

近年有機機能性材料の中で凝集誘起発光性を示す有機色素が新しい発光材料として注目されている. しかしながら, そ

の蛍光発色団としてイオン性のπ電子系化合物を利用した系はまだ僅かである。本研究では、イオン性複素環であるイミダゾリウム環やピリジニウム環の周囲にフェニル基を取り付けることで、水をはじめとする極性溶媒への高い溶解性と、分子の集合状態と分散状態に応じて蛍光発光の強度や色調が可逆的に変化する特性を併せ持つ新規なクロミック発光材料の構築を行った。今回の検討では、ペンタフェニルイミダゾリウム塩が単分子状態よりも集合状態において蛍光強度が増大する要因についてフェニル基の数や置換位置を変えた類縁体との比較や粘性および極性を変えた媒体中での発光挙動および理論計算を用いた解析などから明らかにした。また、対アニオンの種類によって固体の発光色が異なる現象に関しても、Br<sup>-</sup>塩の単結晶構造解析およびIRスペクトルにおけるC-H伸縮振動の解析から妥当なモデルを提案した。一方、ピリジニウム環に様々な置換基を有する4つのアリアル基を結合した色素類を合成して、それらの発光挙動について比較検討した。その結果、架橋によるアリアルユニットの固定化やパラ位を電子供与性基で置換すると、光反応に対する耐性の向上や溶液状態と凝集状態の量子収率比の増大が生じることを見出した。さらに、アニオン性ポリマーとの複合化により集合体発光増強の誘起にも成功した。以上の色素類は、発光型の環境応答センサー試薬や省エネルギー型発光材料への応用が期待できる。

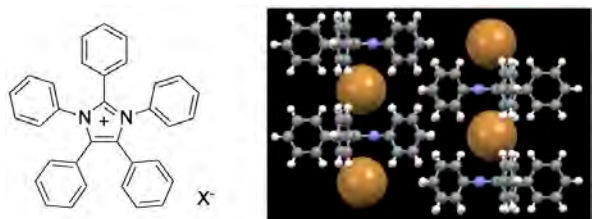


図3 イオン性凝集誘起発光色素の結晶構造

(3) 多重光閉環反応による縮合多環アゾニア芳香族化合物の合成と性質

佐藤 潔

縮合多環芳香族化合物の橋頭位炭素を四級窒素で置換した「縮合多環アゾニア芳香族化合物」は、貴金属を使わない低コスト燃料電池用正極材料や省エネルギー型発光材料として有望視されている窒素ドーパノグラフェン的一种である。本研究では、1,2,6-トリフェニルピリジニウム(または1,2,4,6-テトラフェニルピリジニウム)の二重光閉環という効率的な合成法の適用範囲の拡張により、新規な縮合多環アゾニア芳香族化合物の合成経路開発を検討した。分子中央のピリジニウム環と2,6-位フェニル基を長さが異なるアルキル鎖で架橋したピリジニウム塩の光閉環では、鎖長により閉環反応の進行度が異なることが判明した。特にエチレン鎖で架橋した場合に二重閉環後さらに片方のエチレン鎖からの脱水素反応が生じ、7つの芳香環が縮環した新規化合物の新規合成法を見出した。いずれの光反応生成物も含窒素縮合多環芳香族化合物に特徴的な強い蛍光発光特性を有することから、各種発光材料などへの応用が期待される。

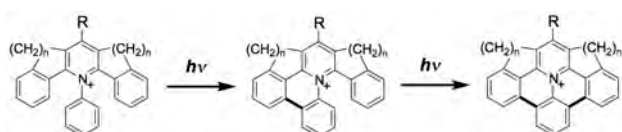


図4 1,2,6-トリフェニルピリジニウムの二重光閉環反応

■査読付き論文

1. Reinvestigation of the Photoreaction of 1,4-Bis(2,4,6-triphenylpyridinio)benzene: Synthesis of a Diazonia Derivative of Hexabenzoperylene by Multiple Photocyclization, K. Sato, Y. Seki, S. Suga, Y. Ikeda, M. Yamaguchi, *J. Photochem. Photobiol., A*, **331**, 8–16 (2016)

■学会発表

【国際会議】

1. Sakurako TAMAI, Kiyoshi SATO, Motowo YAMAGUCHI, Synthesis of Ruthenium–neodymium Dinuclear Complex and Control of the Ligand Exchange, International Symposium on Lanthanide Coordination Chemistry (ISLCC) 2016年6月, 青山学院大, 相模原
2. Motowo YAMAGUCHI, Synthesis, Inclusion Behavior, and Sensitizing Ability of Macrocyclic Tetranuclear Ruthenium Complexes: Light-harvesting Host, 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016) 2016年7月, プレスト, フランス
3. Motowo YAMAGUCHI, Photofunctional Ruthenium Complexes: Catalyst, Switching, and Light-harvesting Host, The 23rd International SPACC Symposium 2016年11月, 岡山理科大, 岡山

【国内発表】

4. 青嶋 健仁, 濱崎 彩, 佐藤 潔, 山口 素夫, ピラジン架橋環状四核ルテニウム錯体の包接挙動と電気化学的性質, 第66回錯体化学討論会 2016年9月, 福岡大, 福岡
5. 柴田 翔太, 森山 良太, 佐藤 潔, 山口 素夫, 環状四核ルテニウム錯体をホストとするアントラセン誘導体の包接挙動と光二量化反応, 第66回錯体化学討論会 2016年9月, 福岡大, 福岡
6. 玉井 桜子, 佐藤 潔, 山口 素夫, ルテニウム–ネオジム二核錯体の合成と発光挙動, 第66回錯体化学討論会 2016年9月, 福岡大, 福岡
7. Motowo YAMAGUCHI, Ako KOBAYASHI, Tomofumi EGUCHI, Taiga MASANO, Kiyoshi SATO, Switching of photochemical ligand release on ruthenium complexes by acid and base(英語講演), 第66回錯体化学討論会 2016年9月, 福岡大, 福岡
8. 木村 幸雄, 山口 素夫, 佐藤 潔, ペンタフェニルイミダゾリウム塩の固体および凝集状態における蛍光発光, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月, 広島大, 広島
9. 鳥井 萌, 山口 素夫, 佐藤 潔, 多重光閉環反応によるアゾニアヘキサベンゾペリレン類の合成と性質, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月, 広島大, 広島
10. 野崎 健吾, 山口 素夫, 佐藤 潔, 2,6-アリアル置換ピリジニウムの合成と光物理的特性, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月, 広島大, 広島
11. 鳥井 萌, 山口 素夫, 佐藤 潔, 非平面型構造を有する縮合多環アゾニア芳香族化合物の合成と性質, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016年11月, 船堀, 東京
12. 野崎 健吾, 山口 素夫, 佐藤 潔, テトラフェニルピリジニウムの固体蛍光発光における置換基および架橋鎖の影響, 第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016年11月, 船堀, 東京
13. 木村 幸雄, 佐藤 潔, 山口 素夫, ペンタアリアルイミダゾリウム塩の凝集誘起発光および固体蛍光発光, 日本化学会 第97春季年会, 2017年3月, 慶応大, 横浜

14. 鳥井 萌, 山口 素夫, 佐藤 潔, 非平面型構造を有する縮合多環アゾニア芳香族化合物の合成と性質, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 慶応大, 横浜
15. 野崎 健吾, 武居 由利子, 山口 素夫, 佐藤 潔, 合理的な分子設計に基づいた 1,2,4,6-テトラフェニルピリジニウム誘導体の蛍光発光, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017 年 3 月, 慶応大, 横浜



## 分子計測化学分野 内山研究室

教授 内山 一美 准教授 中嶋 秀 准教授 加藤 俊吾  
 助教 乗富 秀富 助教 曾 湖烈 特任准教授 孫 萌  
 学生実験担当 香川 末雄 学生実験担当 宮本 治子

### ■ 構成員

内山 一美(うちやま かつみ) 教授/博士(薬学)  
 分析化学, マイクロ化学, マイクロ TAS, レーザー分光分析  
 9-339 室 TEL: 042-677-1111 内線 4877  
 Uchiyama-katsumi@tmu.ac.jp

中嶋 秀(なかじま ひずる) 准教授/博士(工学)  
 分析化学, マイクロ化学分析システム, クロマトグラフィー,  
 電気泳動, 化学センサ, バイオセンサ  
 9-343 室 TEL: 042-677-1111 内線 4882  
 nakajima-hizuru@tmu.ac.jp

加藤 俊吾(かとう しゅんご) 准教授/博士(工学)  
 大気化学, 分析化学, 地球化学  
 9-338 室 TEL: 042-677-1111 内線 4875  
 shungo@tmu.ac.jp

乗富 秀富(のりとも ひでたか) 助教/博士(工学)  
 コロイド化学, 生体触媒化学, 化学工学  
 9-148 室 TEL: 042-677-1111 内線 4838  
 noritomi@tmu.ac.jp

曾 湖烈(ぜん ふーりえ) 助教/博士(PhD)  
 分析化学, マイクロ化学分析システム  
 9-344 室 TEL: 042-677-1111 内 4883  
 zeng-hulie@tmu.ac.jp

孫 萌(そん めん) 特任准教授/博士(PhD)  
 分析化学  
 9-344 室 TEL: 042-677-1111 内 4883  
 sunmeng@tmu.ac.jp

香川 末男(かがわ すえお) 学生実験担当  
 9-290 室 TEL: 042-677-1111 内線 4872  
 kagawa@tmu.ac.jp

宮本 治子(みやもと はるこ) 学生実験担当  
 9-291 室 TEL: 042-677-1111 内線 4873  
 miyamoto-haruko@tmu.ac.jp

博士後期課程: 2 名  
 博士前期課程: 7 名  
 学部 4 年: 9 名

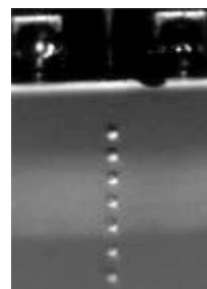
### ■ 研究概要

#### (1) インクジェットマイクロチップを用いる超微量試料導入法の開発

内山一美, 曾 湖烈

微小な液滴を吐出できるインクジェット技術は, プリンターのみならず化学や材料の分野で広く利用されている。本研究

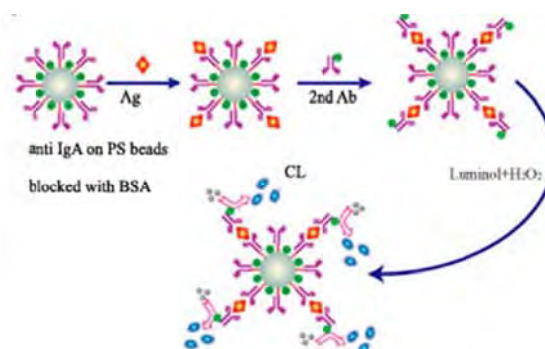
ではこの技術を分析化学に応用し, インクジェットマイクロチップを用いるキャピラリーガスクロマトグラフィーおよびキャピラリー電気泳動用新規試料導入法を開発した。現在この研究をさらに発展させ, インクジェットを用いたオンライン濃縮法や液液抽出法について検討している。



#### (2) インクジェットマイクロチップを用いる微量液滴 ELISA の開発

内山一美, 曾 湖烈

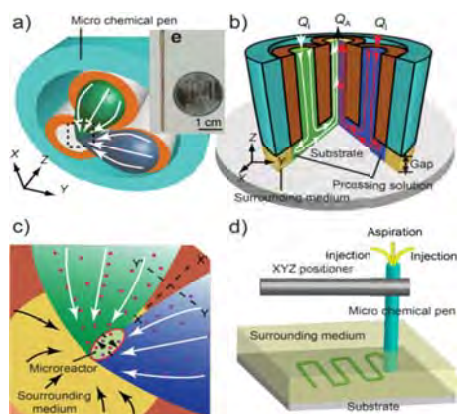
酵素免疫測定法(ELISA)は抗原抗体反応を利用したタンパク質の高感度測定法の一つであり, 医療検査に広く用いられている。ELISA では 96 穴マイクロプレートを反応場として用いることにより多成分同時測定や多検体同時測定を可能にしている。しかし, 測定に煩雑な操作が必要なうえ, 測定に長時間を要するという問題がある。そこで, インクジェットを用いて形成した微量液滴を反応場とする ELISA を開発した。これにより, ELISA の迅速化と試料量の大幅な削減を実現した。



#### (3) マイクロケミカルペンの開発

内山一美

任意の材料表面の任意の位置に, 微小化学修飾を可能とするツール(マイクロケミカルペン)を開発した。マイクロケミカルペンは溶媒中に固定した材料表面に, 反応試薬と触媒を送液し, 数 10 ナノ~数マイクロメートルの反応領域を形成する。マイクロケミカルペンを材料表面で走査することにより反応領域が移動し, 結果的に微小化学修飾パターンが形成される。本ツールは分子機械の配置及びその機能発現場の形成, マイクロマシンの高機能化, マイクロ化学分析の高度化など多くの応用が期待される。



(4) コンパクトディスク型マイクロチップを用いるマイクロ化学分析システムの開発

中嶋秀

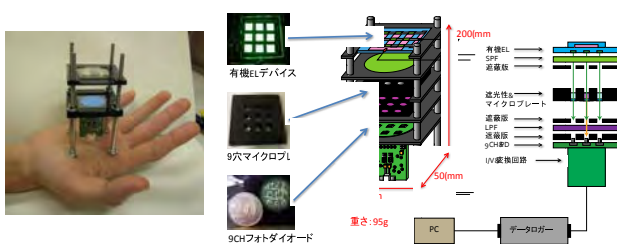
マイクロチップを用いて多成分同時測定や多検体同時測定を行う場合、多数のポンプとバルブが必要となるので、システム全体が大型化してしまう問題がある。そこで、コンパクトディスク(CD)上に、多数の溶液溜めと微細流路(マイクロチャネル)を作製し、CDの回転による遠心力を利用してマイクロチャネル内に試薬及び試料を導入する送液法を考案した。これを表面プラズモン共鳴(SPR)センサ、蛍光検出システムおよび電気化学検出システムに適用し、ポンプレス、バルブレスな小型分析システムを開発することに成功した。



(5) 有機 EL を用いる蛍光検出システムの開発

中嶋秀

マイクロ化学分析システムでは、試料量が極微量であるため、超高感度な検出法が必要不可欠である。一般的に、レーザー誘起蛍光法や熱レンズ法が用いられているが、レーザーや顕微鏡などの周辺機器がマイクロチップそのものにくらべて極めて大きいため、オンサイトで測定は事実上不可能である。そこで、有機 EL 素子をマイクロチップ上に作製し、これを光源とする新規マイクロチップ用小型蛍光検出システムを開発した。これにより、分析システム全体を小型化することに成功した。

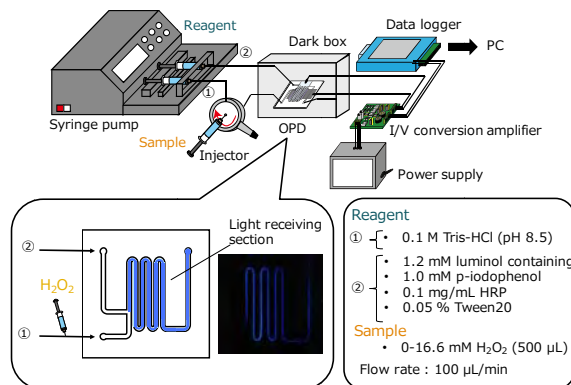


(6) 有機フォトダイオードを用いる化学発光分析システムの開発

中嶋秀

化学発光法は励起光源が不要であるため、光源に由来する迷光や変動が原因で生じるバックグラウンドノイズの影響

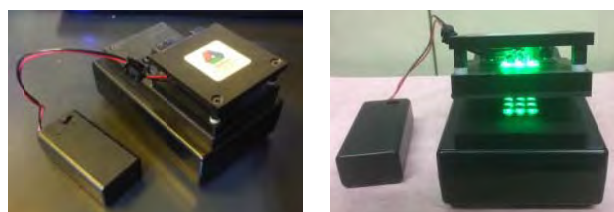
がなく、測定対象物質の超高感度検出が可能である。しかし、光検出器として一般的に用いられている光電子増倍管が大型かつ高価であるため、これをオンサイト測定に適用することは困難である。そこで、有機フォトダイオードをマイクロチップ上に作製し、これを光検出器とする新規化学発光分析システムを開発した。このシステムを用いて、ルミノールの増強化学発光に基づく過酸化水素の定量に成功した。



(7) 携帯型感染症検査装置の開発

中嶋秀

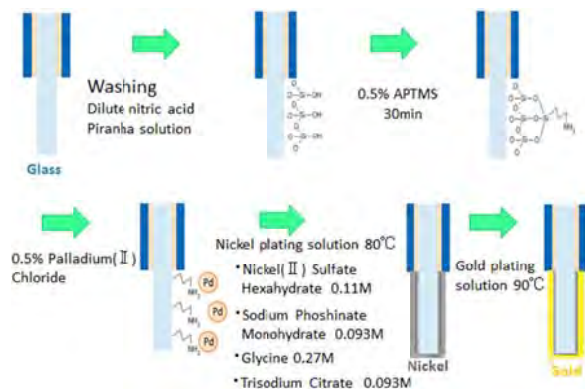
デング熱などの熱帯地域特有の感染症がグローバル化により容易に国境を超えて伝播し、全世界の脅威となりつつある。このような感染症による被害を最小限に食い止めるためには、感染症発生の早期検知と拡散防止が極めて重要である。しかし、熱帯地域の途上国では経済的基盤が不十分ことから、その対策が十分に行われていない。そこで、現場で、誰もが、簡便かつ迅速にウイルス抗体検査が可能で、小型で安価な携帯型検査装置を開発した。これを用いてベトナム国立フェイ医科大学にて麻疹および風疹の抗体検査を実施し、従来法と同様の検査結果が得られることを実証した。



(8) 無電解めっき光ファイバーを用いる SPR センサの開発

中嶋秀

光ファイバー型 SPR センサは、プリズムやレンズが不要なので、装置の小型化や取り扱いが容易であるなどの利点を有している。しかし、SPR センサ用の光ファイバーを作製するためには、光ファイバーのコア表面に金属薄膜を形成するための回転機構を備えた特別な真空蒸着装置が必要なので、SPR センサ用の光ファイバーを低コストかつ精度よく作製することは困難である。そこで、無電解めっき法を用いて光ファイバー表面に金属薄膜を簡便かつ安価に形成する方法を開発した。この方法により作製した光ファイバーを用いて、試料溶液の屈折率変化を市販の SPR センサと同等の感度で測定することに成功した。



## (9) 都市域の揮発性有機化合物の動態に関する研究

加藤俊吾

都市域(東京理科大・神楽坂)および郊外域(南大沢)において揮発性有機化合物の測定を行い、都心および郊外での濃度、発生源、オキシダント生成への寄与の違いを調べた。

## (10) 山岳地域での大気汚染物質濃度変動に関する研究

加藤俊吾

富士山頂にある富士山測候所において、夏季に一酸化炭素、オゾンおよび二酸化硫黄の濃度測定を行った。夏季には国内で放出された火山性ガスが頻繁に検出されることを明らかにし、防災の観点からも有用な情報が得られることが分かった。

## (11) 郊外森林域での大気汚染物質沈着に関する研究

加藤俊吾

都市郊外の小規模森林(FM 多摩丘陵、東京農工大学)において、フラックスタワーを用いた大気微量成分の高度分布測定を行い、これらの森林への沈着挙動などについて調べた。



## (12) リモート地域での大気微量成分の濃度変動に関する研究

加藤俊吾

近傍の発生源の影響を受けない沖縄県辺戸岬、石川県珠洲および北海道母子里において、大気中の一酸化炭素、オゾン、揮発性有機化合物の観測を行い、長距離越境汚染輸送の影響について検討を行った。

## (13) バイオマス炭のタンパク質ストレス耐性への応用に関する研究

乗富秀富

温室効果ガス排出削減を目指して、カーボンニュートラルな林地残材などを原料としたバイオマス炭を調製し、バイオマス炭のタンパク質担体として機能について検討を行った。その結果、バイオマス炭は、タンパク質の熱や有機溶媒ストレスに対する脆弱性を著しく改善できることを見出した。この

成果は、バイオセンサやバイオリアクター、バイオ燃料電池などへ応用可能である。

## ■査読付き論文

1. 陳鳳明, Luyao Lin, Jie Zhang, Ziyi He, 内山一美, 林金明  
Single-Cell Analysis Using Drop-on-Demand Inkjet Printing and Probe Electro spray Ionization Mass Spectrometry  
*Anal. Chem.*, 2016, 88, pp 4354–4360
2. 楊建民, 片桐大輔, 毛思鋒, 曾湖烈, 中嶋秀, 加藤俊吾, 内山一美  
Inkjet printing based assembly of thermoresponsive core-shell polymer microcapsules for controlled drug release  
*Journal of Materials Chemistry B*, 2016,4, pp.4156–4163
3. Jie Zhang, 陳鳳明, Ziyi He, Yuan Ma, 内山一美, 林金明  
A novel approach for precisely controlled multiple cell patterning in microfluidic chips by inkjet printing and the detection of drug metabolism and diffusion  
*Analyst*, 2016, 141, pp2940–2947
4. 加藤俊吾, 塩原靖弘, 内山一美, 三浦和彦, 大河内博, 小林拓, 畠山史郎  
Atmospheric CO, O<sub>3</sub>, and SO<sub>2</sub> Measurements at the Summit of Mt.Fuji during the Summer of 2013  
*Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16, pp.2368–2377
5. Jie Zhan, 古井孝志, 中嶋秀, 金木則明, 石松亮一, 中野幸二, 今任稔彦, 辺見彰秀  
Development of a Portable Surface Plasmon Resonance Sensor with Multi-Sensing Points Based on the Linear CCD Sensor  
*Analytical Sciences*, 2016, 32(6), pp.673–679
6. 曾湖烈, 片桐大輔, 荻野泰佑, 中嶋秀, 加藤俊吾, 内山一美  
Droplet Enhanced Fluorescence for Ultrasensitive Detection Using Inkjet  
*Analytical Chemistry*, 2016, 88 (12), pp 6135–6139
7. 乗富秀富, 栗原駿一, 遠藤信行, 加藤覚, 内山一美  
Effect of adsorption condition on thermal stability of proteins adsorbed onto biomass charcoal powder  
*International Journal of GEOMATE*, 2016, Vol.11, Issue23, pp.2123–2128
8. 毛思鋒, 佐藤知穂, 鈴木悠午, 楊建民, 曾湖烈, 中嶋秀, 楊明, 林金明, 内山一美  
Microchemical Pen: An Open Microreactor for Region-Selective Surface Modification  
*ChemPhysChem*, 2016,17, pp.3155–3159
9. 張煒飛, 毛思鋒, 楊建民, 曾湖烈, 中嶋秀, 加藤俊吾, 内山一美  
The use of an inkjet injection technique in immunoassays by quantitative on-line electrophoretically mediated microanalysis  
*Journal of Chromatography A*, 1477 (2016) pp.127–131
10. Xiangnan Dou, Yongzan Zheng, 内山一美, 林金明  
Fluorescent Carbon Nanoparticle: Mimic of Hydrogen Peroxide Property for Chemiluminescence System  
*Chem. Commun*, 2016, 52, pp.14137–14140



11. 伊永 章史, 陳 鳳明, 李 海芳, 内山 一美, 林 金明  
Inkjet automated single cells and matrices printing system for matrixassisted laser desorption/ionization mass spectrometry  
Talanta, 162(2017) pp.474-478
12. 乗富 秀富, 西上 純平, 遠藤 信行, 加藤 寛, 内山 一美  
Organic solvent-resistant properties of proteins adsorbed onto biomass charcoal powder  
International Journal of GEOMATE, 2017, Vol. 12, Issue 30, pp.140-145
13. 井田 明, 岡島 美咲, 岸本 伊織, 呉 偉嘉, Ramasamy Sathiyamurthi, 中嶋 吉弘, 加藤 俊吾, 茶谷 聡, 横内 陽子, 奥村 智恵, 梶井 克純  
スギから放出される揮発性有機化合物の OH 反応性測定及び化学分析  
大気環境学会誌, 2016, Vol.51, No.2, pp.132-143
14. Sathiyamurthi Ramasamy, 井田 明, Charlotte Jones, 加藤 俊吾, 鶴丸 央, 岸本 伊織, 川崎 梓央, 定永 靖宗, 中嶋 吉弘, 中山 智喜, 松見 豊, 持田 陸宏, 鏡味 沙良, Yange Deng, 小川 修平, 川名華織, 梶井 克純  
Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014  
2016, Atmospheric Environment, 131, pp.41-54
15. 島田 幸治郎, 高見 昭憲, 加藤 俊吾, 梶井 克純, 長谷川 就一, 伏見 暁洋, 清水 厚, 杉本 伸夫, C. K. Chan, Y. P. Kim, N. H. Lin, 畠山 史郎,  
Characteristics of carbonaceous aerosols in large-scale Asian wintertime outflows at Cape Hedo, Okinawa, Japan, Journal of Aerosol Science, 2016, 100, pp.97-107

## ■学会発表

1. 毛 思鋒, 佐藤 知穂, 鈴木 雄馬, 楊 建民, 曾 湖烈, 中嶋 秀, 楊 明, 林 金明, ○内山 一美  
マイクロ流体をベースとした化学ペン  
第83回日本分析化学会 有機微量分析研究懇談会 第101回計測自動制御学会 力学量計測部会 第33回合同シンポジウム, いわて県民情報交流センター(アイーナ), 岩手大学工学部復興祈念銀河ホール, O-08
2. ○東海林 敦, 佐坂 徳成, 内田 大貴, 中村 邦彦, 森田 健司, 中島 美優, 辺見 彰秀, 中嶋 秀, 内山 一美, 柳田 顕郎  
無電解メッキの real-time 膜厚変化観察法と光ファイバー表面プラズモン共鳴センサーの作製への応用  
日本分析化学会第 76 回分析化学討論会, 岐阜薬科大学本部大学院・岐阜大学, B2021
3. ○森岡 和夫, 中嶋 秀, 辺見 彰秀, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 内山 一美  
有機 EL と有機フォトダイオードを用いる蛍光検出システムの開発  
日本分析化学会第 76 回分析化学討論会, 岐阜薬科大学本部大学院・岐阜大学, E1022
4. ○中島 美優, 東海林 敦, 辺見 彰秀, 柳田 顕郎, 中嶋 秀, 内山 一美  
無電解金めっき技術に基づく光ファイバー表面プラズモン共鳴センサーの構築  
日本分析化学会第 76 回分析化学討論会, 岐阜薬科大学本部大学院・岐阜大学, Y1082
5. ○高橋 遼, 森岡 和夫, 中嶋 秀, 辺見 彰秀, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 内山 一美  
コンパクトディスク型マイクロチップを用いる蛍光検出システムの開発と感染症検査への応用  
日本分析化学会第 76 回分析化学討論会, 岐阜薬科大学本部大学院・岐阜大学, Y1090
6. ○乗富 秀富, 甲斐 龍太郎, 栗原 駿一, 遠藤 信行, 加藤 寛, 内山 一美  
廃棄小豆粉炭のタンパク質への熱ストレス耐性の賦与  
廃棄物資源循環学会 平成 28 年度春の研究発表会, 川崎市産業振興会館, P-021
7. ○加藤俊吾  
富士山頂での夏季の O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>2</sub> 観測  
第 1 回大気科学シンポジウム, ポルタ神楽坂
8. ○車 裕輝, 中山 智喜, 松見 豊, 鶴丸 央, Ramasamy Sathiyamurthi, 坂本 陽介, 入江 学, 井田 明, 加藤 俊吾, 中嶋 吉弘, 松田 和秀, 梶井 克純  
異なる大気環境下での新粒子生成 : 京都市内と東京多摩丘陵での観測の比較  
日本地球惑星科学連合年会, 千葉市幕張メッセ, AAS12-P14
9. ○吉末 百花, 岩本 洋子, 足立 光司, 加藤 俊吾, 三浦 和彦, 植松 光夫  
太平洋とその縁辺海で得られた海洋性エアロゾルの個別粒子分析  
日本地球惑星科学連合年会, 千葉市幕張メッセ, AAS12-19
10. ○土橋 直弥, 永淵 修, 中澤 暦, 加藤 俊吾, 横田 久里子, 西田 友規, 吉田 明史  
2015 年富士山頂で観測された大気中水銀とガス状物質の特徴  
日本地球惑星科学連合年会, 千葉市幕張メッセ, MGI20-P02
11. ○定永 靖宗, 川崎 梓央, 鶴丸 央, Sathiyamurthi Ramasamy, 坂本 陽介, 伊東 賢介, 藤井 富秀, 加藤 俊吾, 中山 智喜, 松見 豊, 中嶋 吉弘, 松田 和秀, 梶井 克純  
2015 年夏季フィールドミュージアム多摩丘陵での光化学オゾン生成速度直接測定  
日本地球惑星科学連合年会, 千葉市幕張メッセ, AAS12-P09
12. ○片桐 大輔, 曾 湖烈, 中嶋 秀, 内山 一美  
Inkjet printing based assembly of thermoresponsive core-shell polymer microcapsules for controlled drug release  
2016 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2016), Wuyi University, Wuyishan, China, P18
13. ○張 永, 毛 思鋒, 曾 湖烈, 中嶋 秀, 内山 一美  
Synthesizing polymer lines with a microfluidic mixing-based chemical pen  
2016 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2016), Wuyi University, Wuyishan, China, P12
14. ○張 焯飛, 毛 思鋒, 楊 建民, 曾 湖烈, 中嶋 秀, 内山 一美  
The use of an inkjet injection technique in immunoassays by quantitative on-line electrophoretically mediated microanalysis (EMMA)  
2016 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2016), Wuyi University, Wuyishan, China, P28
15. ○Xiangnan Dou, 内山 一美, 林 金明



- Fluorescent Carbon Nanoparticle:Mimic of Hydrogen Peroxide Property for Chemiluminescence System  
2016 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2016), Wuyi University, Wuyishan, China, P06
16. 【依頼講演】  
○曾 湖烈, 片桐大輔, 中嶋 秀, 内山 一美  
Droplet Enhanced Fluorescence for Ultrasensitive Detection Using 2 Inkjet  
2016 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2016), Wuyi University, Wuyishan, China, K08
17. ○佐藤 知穂, 毛 思鋒, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 中嶋 秀, 内山 一美  
The development of micro-fluidic chemical pen for region selective modification  
RSC Tokyo International Conference 2016, Makuhari-Messe, Chiba, C09
18. ○中島 美優, 植野 琴美, 森岡 和夫, 東海林 敦, 辺見 彰秀, 柳田 顕郎, 中嶋 秀, 内山 一美  
無電解金めっき技術に基づく光ファイバー表面プラズモン共鳴センサーのイムノアッセイへの応用  
日本分析化学会第 65 年会, 北海道大学, G1023
19. ○森岡 和夫, 長嶋 萌子, 中嶋 秀, 辺見 彰秀, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 内山 一美  
オンサイト分析を指向した携帯型化学発光測定システムの開発  
日本分析化学会第 65 年会, 北海道大学, Y2040
20. ○浅田 麻帆, 森岡 和夫, 中嶋 秀, 辺見 彰秀, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 内山 一美  
DVD-R を用いる表面プラズモン共鳴センサの開発  
日本分析化学会第 65 年会, 北海道大学, Y2042
21. 【依頼講演】  
○内山 一美  
インクジェットの実験化学的応用  
日本分析化学会第 65 年会, 北海道大学, D1006
22. ○乗富 秀富, 西上純平, 遠藤 信行, 加藤 寛, 内山 一美  
バイオマス炭によるタンパク質の有機溶媒耐性化  
第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学旭川校, 1E14
23. ○片岡 良太, 三浦 和彦, 岩本 洋子, 矢吹 正教, 加藤 俊吾  
富士山における新粒子の生成・成長のエアマス由来別特徴  
第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 大阪府立大学, YP15
24. ○定永 靖宗, 川崎 梓央, 鶴丸 央, Sathiyamurthi Ramasamy, 坂本 陽介, 伊東 賢介, 藤井 富秀, 加藤 俊吾, 中山 智喜, 松見 豊, 中嶋 吉弘, 松田 和秀, 梶井 克純  
2015 年夏季フィールドミュージアム多摩丘陵における光化学オゾン生成速度の直接観測  
第 57 回大気環境学会年会, 北海道大学, 1A1030
25. ○和田 龍一, 定永 靖宗, 加藤 俊吾, 勝見 尚也, 大河内 博, 岩本 洋子, 三浦 和彦, 小林 拓, 鴨川 仁, 松本 淳, 米村 正一郎  
富士山頂における NO<sub>y</sub> 濃度の変動とその要因の解明  
第 57 回大気環境学会年会, 北海道大学, 2B0945
26. ○中村 恵, 大河内 博, 緒方 裕子, 勝見 尚也, 皆已 幸也, 小林 拓, 三浦 和彦, 加藤 俊吾  
富士山頂を利用した自由対流圏および大気境界層の雲水化学特性の解明(2)  
第 57 回大気環境学会年会, 北海道大学, P-015
27. ○米持 真一, 廣川 諒祐, 大石 沙紀, 加藤 俊吾, 田中 仁志, Ki-ho Lee, Young-ju Kim, Chul-goo Hu  
2015 年夏季に富士山頂及び韓国済州島で採取した PM2.5 の化学組成と起源  
第 57 回大気環境学会年会, 北海道大学, 3D0915
28. ○車 裕輝, 中山 智喜, 松見 豊, 鶴丸 央, Ramasamy Sathiyamurthi, 坂本 陽介, 入江 学, 井田 明, 加藤 俊吾, 中嶋 吉弘, 松田 和秀, 梶井 克純  
イソプレンによる新粒子生成抑制: 京都市内と東京多摩丘陵での観測の比較  
日本気象学会 2016 年秋季大会, 名古屋大学, B351
29. ○加藤俊吾  
富士山頂でのガス状 SO<sub>2</sub> 測定  
第 22 回大気化学討論会, 北海道大学, P-34
30. ○車 裕輝, 中山 智喜, 松見 豊, 鶴丸 央, Ramasamy Sathiyamurthi, 坂本 陽介, 入江 学, 井田 明, 加藤 俊吾, 中嶋 吉弘, 松田 和秀, 梶井 克純  
京都市内と東京多摩丘陵での新粒子生成比較 : イソプレンによる抑制効果  
第 22 回大気化学討論会, 北海道大学, K-1-2
31. ○定永 靖宗, 石山 絢菜, 高治 諒, 松木 篤, 加藤 俊吾, 佐藤 啓市, 長田 和雄, 坂東 博  
能登半島珠洲におけるガス状有機硝酸の濃度変動要因解析  
第 22 回大気化学討論会, 北海道大学, P-35
32. ○乗富 秀富, 西上 純平, 遠藤 信行, 加藤 寛, 内山 一美  
Organic Solvent Resistance of Proteins Adsorbed Biomass Charcoal Powder  
Second International Conference on Science, Engineering and Environment (SEE-Osaka2016), Osaka International House Foundation, Osaka city, 2654
33. ○吉田 清重, 滝沢 麻緒, 和田 龍一, 車 裕輝, 中山 智喜, 鶴丸 央, 坂本 陽介, 梶井 克純, 定永 靖宗, 中嶋 吉弘, 加藤 俊吾, 松見 豊  
レーザー誘起蛍光法を用いた NO 計測手法検討と野外交渉への適用  
日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎量子応用研究所
34. ○佐野 亘, 加藤 俊吾, 三浦 和彦, 大河内 博, 小林 拓, 鴨川 仁  
富士山頂におけるガス状二酸化硫黄の観測  
認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 10 回成果報告会(2017 年 3 月 5 日), 東京理科大学神楽坂キャンパス, O-09
35. ○和田 龍一, 定永 靖宗, 加藤 俊吾, 勝見 尚也, 大河内 博, 岩本 洋子, 三浦 和彦, 小林 拓, 鴨川 仁  
富士山頂における反応性窒素酸化物(NO<sub>y</sub>)の計測  
認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 10 回成果報告会(2017 年 3 月 5 日), 東京理科大学神楽坂キャンパス, O-08
36. ○三浦 和彦, 岩本 洋子, 永野 勝裕, 速水 洋, 加藤 俊吾, 小林 拓, 矢吹 正教, 青木 一真  
富士山頂を利用したエアロゾルの気候影響の研究—新粒子生成・成長・雲生成—  
認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 10 回成果報告会(2017 年 3 月 5 日), 東京理科大学神楽坂キャンパス, O-12

37. 中村 恵, 大河内 博, 小林 新, 緒方 裕子, 名古屋 俊士, 勝見 尚也, 皆己 幸也, 小林 拓, 三浦 和彦, 岩本 洋子, 永野 勝裕, 加藤 俊吾, 植松 光夫  
富士山体を利用した自由対流圏の雲水化学特性の解明  
認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 10 回成果報告会(2017 年 3 月 5 日), 東京理科大学神楽坂キャンパス, P-13
38. 村本 慎仁, Indra Chandra, 猪股 弥生, 東 秀恵, 大谷 吉生, 瀬戸 章文, 三浦 和彦, 岩本 洋子, 加藤 俊吾  
富士山体におけるナノ粒子の流径分布の測定  
認定 NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 10 回成果報告会(2017 年 3 月 5 日), 東京理科大学神楽坂キャンパス, P-14
39. 森岡 和夫, ○中嶋 秀, 辺見 彰秀, 曾 湖烈, 加藤 俊吾, 内山 一美  
Development of Portable Fluorescence Detection System Using an Organic Photodiode Array Detector  
PITTCON2017, Chicago, USA, 230-30P
40. 【依頼講演】  
○内山 一美  
マイクロ化学ペンによるナノ・マイクロ化学構造体の作製  
2017 年電気化学第 84 回大会「S12. 化学センサの新展開(第 61 回化学センサ研究発表会)」, 首都大学東京南大沢キャンパス, 特 3U10

## ■著書・総説・解説、報告書

1. 内山 一美  
インクジェットによる超微小液滴生成とクロマトグラフィーへの応用  
分析化学総合論文年間特集「超」vol.65, No.1, pp.1-11(2016)
2. 加藤 俊吾  
山岳オゾン、一酸化炭素の測定—富士山など—  
理大科学フォーラム, 2016 年 8 月号(通巻 387 号), 6-7 ページ

## ■受賞

1. 浅田 麻帆(博士前期課程 2 年)  
学生審査員特別賞  
「DVD-R を用いる表面プラズモン共鳴センサの開発」  
日本分析化学会第 65 年会(北海道大学工学部)
2. 高橋 遼(博士前期課程 2 年)  
トピックス  
「コンパクトディスク型マイクロチップを用いる蛍光検出システムの開発と感染症検査への応用」  
日本分析化学会第 76 回分析化学討論会(岐阜薬科大学本部大学院・岐阜大学)

## ■国内外の大学・行政機関との連携を行った教育

フランス Orleans 大学のインターンシップ研究として学生 1 名を受け入れ、4 ヶ月間研究活動指導を行った。

分子計測化学分野 久保研究室

教授 久保由治 准教授 Mulyana Yan 助教 西藪隆平

■ 構成員

久保由治 (くぼゆうじ) 教授 / 工学博士  
有機合成化学, 超分子化学, 機能性色素  
9-539 室 TEL:042-677-3134 yujik@tmu.ac.jp

MULYANA J. Yan (ムリヤーナヤン) 准教授 / Ph D  
錯体化学, 光化学  
9-149 室 TEL:042-677-2823 ymulyana@tmu.ac.jp

西藪隆平 (にしやぶりゅうへい) 助教 / 工学博士  
超分子化学, 有機合成化学, 材料化学  
9-438 室 TEL:042-677-1111(内線 4941) ryuhei@tmu.ac.jp

学生数  
博士後期課程: 3 名  
博士前期課程: 13 名  
学部生: 7 名

■ 研究概要

1) 色素増感太陽電池用増感色素の合成と評価  
久保由治  
低炭素社会の実現にむけた取り組みのひとつとして, 太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換するための増感剤としてはたらく色素の合成をおこなっている。特に, 資源の枯渇が懸念される貴金属に頼らないメタルフリー色素の合成に取り組んでおり, 優れた光吸収特性および安定性を持つジピロメテンホウ素錯体(BODIPY)を基本骨格に採用した色素を色素増感剤に用いた色素増感太陽電池の高効率化を目指している。

2) カルコゲン含有  $\pi$  共役分子の開発  
久保由治  
カルコゲン含有  $\pi$  共役分子は, その原子に由来した光学特性の発現が期待される。本研究では, 優れた光吸収特性および安定性を持つジピロメテンホウ素錯体(BODIPY)にセレンフェンを導入した色素の合成をおこなった。合成された色素が光線力学的治療や有機合成で有用な一重項酸素の発生における増感剤としてはたらくことを見出した。

3) 太陽光の高効率利用を指向したフォトン・アップコンバージョンの構築  
久保由治  
三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)は低強度で非コヒーレントな励起光でも達成されることから, 既存の太陽電池や光触媒の高効率化, 布怒リスイッチングデバイスなどへの応用が期待されている。本研究では, ポルフィリンプラチナ錯体とジフェニルアントラセンからなる TTA-UC 系において, コバルト錯体の添加が TTA-UC 過程に摂動を与え, その結果, 発光色の変化を導くといった興味深い発光色スイッチングが見出された。



図. ポルフィリンプラチナ錯体とジフェニルアントラセンからなる分子系における三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン

4) ジアザボリン  $\pi$  共役系化合物の合成  
久保由治, 西藪隆平  
含ホウ素系  $\pi$  共役化合物は, ホウ素の空の p 軌道を  $\pi$  共役系に組み込むことから, 既存の芳香族炭化水素系にはない特異な光物性が期待される。なかでも, C=C と等電子構造である B-N を含む  $\pi$  電子系は機能性探求の観点から興味深い。本研究では, B-N 複素環であるベンゾジアザボリンが直接ナフタルイミドに結合した新規化合物を合成した。当該色素は溶媒に依存してアニオンに対する光学応答が変化する興味深い光物性が見出された。



図. 合成されたジアザボリン  $\pi$  共役系化合物のアニオンに対する光学応答

5) 過酸化水素に対する化学線量計として機能する亜鉛配位型ポロネートジピリンの合成  
久保由治, 西藪隆平  
ピロールとアザフルベンから構成されるジピリンは種々の金属イオンのみならず典型元素とも錯体を形成でき, その  $\pi$  共役系との協働による多彩な機能化が期待できる。今回, 化学反応型ケモセンサー開発の一環として, ピナコールボリル基を有するジピリン誘導体を設計・合成した。当該色素の溶液に, 亜鉛イオン存在下, 当該色素に過酸化水素を添加すると, 溶液の色が赤色から青色に変化した。さらに, 当該色素を用いることで, 過酸化水素の蒸気を検出できる試験紙型の化学線量計を開発した。

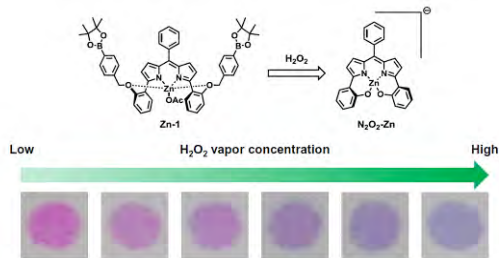


図. 過酸化水素の蒸気を検出できる試験紙型化学線量計

6) 凝集誘起発光 (AIE) 特性を利用した不斉認識センサーの提案

久保由治

凝集誘起発光 (AIE) 特性をもつ  $\pi$  共役分子は、従来の発光性分子と異なる機能創出ができる点で盛んに研究されている。ボロン酸会合系に不斉情報を組み込む試みをおこない、構造が単純な不斉認識センサーの提案を検討した。

7) Photoelectrochemical cells for hydrogen generation

MULYANA J. Yan, 久保由治

There is an urgent need for creating new energy materials capable of producing hydrogen fuel from water as an alternative to the use of fossil fuels. Our research is concerned with creating bio-inspired energy materials, namely photo electrochemical (PEC) cells, which are capable of harvesting light energy to drive the water splitting process. The construction of the devices involves the synthesis of organic and inorganic materials, which can be assembled with appropriate semiconductors such as titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and indium tin oxide (ITO) nanoparticles.



図. 光電気化学セルを用いた水素発生実験

8) ボロン酸を表面修飾剤に用いた機能性多孔質材料の開発

久保由治, 西藪隆平

多孔質構造は吸着材や分離材, 触媒などさまざまな機能性材料の母材として有用であり, これらの機能は表面の化学修飾により導かれる。本研究では, ポリビニルアルコールからなるスポンジの表面修飾において, ボロン酸をアンカー部位にもつ化合物を化学修飾剤に適用し, 特定の金属イオンに対して蛍光応答できるスポンジや三次元細胞培養ができるスポンジを開発した。

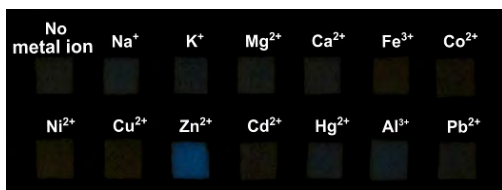


図. 亜鉛(II)イオンを選択的に検出できるポリビニルアルコールスポンジ

■査読付き論文

- R. Nishiyabu, S. Iizuka, S. Minegishi, H. Kitagishi, and Y. Kubo, Surface modification of polyvinyl alcohol sponge with functionalized boronic acid to develop porous materials for multicolor emission, chemical sensing and 3D cell culture, *Chem. Comm.*, accepted. DOI: 10.1039/C7CC00490G
- K. Sakakibara, Y. Takahashi, R. Nishiyabu and Y. Kubo, A  $\text{Zn}^{2+}$ -coordinated boronatedipyrin as a chemodosimeter toward hydrogen peroxide, *J. Mater. Chem. C*, accepted. DOI: 10.1039/C7TC00405B (2017 Journal of Materials Chemistry C HOT papers)
- Y. Satta, R. Nishiyabu, T. D. James and Y. Kubo, A 1-hydroxy-2,3,1-benzodiazaborine-containing  $\pi$ -conjugated system: synthesis, optical properties and solvent-dependent response toward anions, *Tetrahedron*, accepted.
- Y. Kubo and R. Nishiyabu, White-light emissive materials based on dynamic polymerization in supramolecular chemistry, *Polymer*, in press. DOI:10.1016/j.polymer.2016.12.082
- R. Nishiyabu and A. Shimizu, Boronic acid as an efficient anchor group for surface modification of solid polyvinyl alcohol, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 9765–9768. (Inside back cover)
- T. Minami, F. Emami, R. Nishiyabu, Y. Kubo and P. Anzenbacher, Jr., Quantitative analysis of the modeled ATP hydrolysis in water by a colorimetric sensor array, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 7838–7841.
- 2,3-Naphtho-fused BODIPYs as near-infrared absorbing dyes, S. Yamazawa, M. Nakashima, Y. Suda, R. Nishiyabu, Y. Kubo, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 1310–1315.
- Water-dispersible boronate nanoparticles as support materials for noble metals in the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone, Y. Kubo, D. Kakizaki, M. Kogo, Y. Magatani, *Supramol. Chem.* (Special Issue of Supramolecular Chemistry in Honor of Jonathan Sessler's 60th Birthday), **2016**, 28, 91–97.

■学会発表

【国内発表】

- 過酸化水素に対して比色応答するポロネートジピリンセンサー, 榊原圭織・善積貴也・久保由治, 2B-01, 第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 高知城ホール, 高知, 2016 年 6 月 5 日
- 超分子のアプローチに基づく白色発光粒子の調製と機能化, 杉野康行, 小澤歩未, 西藪隆平, 久保由治, 2G03, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 東京, 2016 年 6 月 9 日
- Photoelectrochemical water splitting using organic dyes, O. Suryani・Y. Mulyana・Y. Kubo, P1, The 1st International Symposium on Hydrogen-based Society, August 27, 2016, Hachioji
- New ruthenium complex for dye-sensitized photo electrochemical water splitting, I. Purnama, Y. Mulyana, Y. Kubo, P2, The 1st International Symposium on Hydrogen-based Society, August 27, 2016, Hachioji
- ボロン酸をアンカー部位に用いるポリビニルアルコール固体表面の色素修飾, 西藪隆平・清水藍・久保由治, 1B04, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 広島, 2016 年 9 月 1 日



6. ポロネート会合体に基づく蛍光性キラルセンサー, 川合名子・久保由治, 2P104, 光化学討論会, 東京大学(駒場第一キャンパス), 東京, 2016年9月7日
  7. 近赤外線吸収特性を有する 2,3-ナフト縮合型 BODIPY 色素の合成, 中島美香・山澤翔・西藪隆平・久保由治, 2P105, 光化学討論会, 東京大学(駒場第一キャンパス), 東京, 2016年9月7日
  8. Photoelectrochemical water splitting using organic dyes, O. Suryani・Y. Mulyana・Y. Kubo, 3A06, 光化学討論会, 東京大学(駒場第一キャンパス), 東京, 2016年9月8日
  9. New ruthenium complex for dye-sensitized photo electrochemical water splitting, I. Purnama, Y. Mulyana, Y. Kubo, 3P075, 光化学討論会, 東京大学(駒場第一キャンパス), 東京, 2016年9月8日
  10. Organic and inorganic materials for light-powered hydrogen production from water, Y. Mulyana, Y. Kubo, 3A07, 光化学討論会, 東京大学(駒場第一キャンパス), 東京, 2016年9月8日
  11. ボロン酸をアンカー部位に用いるポリビニルアルコールの固体表面修飾, 西藪隆平・清水藍・久保由治, 1N05, 第65回高分子討論会, 神奈川大学(横浜キャンパス), 神奈川, 2016年9月14日
  12. ボロン酸をアンカー部位に用いるポリビニルアルコール固体表面の化学修飾, 1B11, 西藪隆平・清水 藍・久保由治, 第67回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学旭川校, 旭川, 2016年9月22日
  13. ボロン酸グラフト型ポリビニルアルコールスポンジに基づく蛍光性多孔質材料の調製, 西藪隆平・○飯塚俊介・久保由治, P-10, 第43回有機典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2016年12月9日
  14. 過酸化水素に対して比色センシングする亜鉛配位型ポロネートジピリン, 榊原主織・高橋由希・西藪隆平・久保由治, P-88, 第43回有機典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2016年12月9日
  15. 2,3,1-ベンゾジアザポリニン系 D- $\pi$ -A 分子の合成と溶媒誘導型アニオンセンシング, 薩埵雄介・西藪隆平・Tony D. James・久保由治, O-55, 第43回有機典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2016年12月9日
  16. 近赤外線吸収特性をもつローダニン含有ジベンゾ BODIPY の合成と光電気化学セルへの適用, 東野悠太・SURYANI Okta・MULYANA Yan Jacob・久保由治・金子昌巖・紫垣晃一郎, 2E4-43, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月17日
  17. Water-Dispersible Boronate Microparticles for Aiming at Preparation of Chemosensors with Multicolor Fluorescence Emission, PRATOMO Uji・NISHIYABU Ryuhei・KUBO Yuji, 2B6-36, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月17日
  18. Synthesis of a Phenothiazine-Dibenzo-BODIPY Conjugate Applicable to Dye-Sensitized Solar Cells, Şule Erten-Ela, Takuro Asaba, Yuji Kubo, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月17日
  19. Visible light-Induced Water Splitting with Rhodanine Containing Dibenzo-BODIPY, Okta Suryani, Yuta Higashino, Jacob Yan Mulyana, Yuji Kubo, Masayoshi Kaneko, Koichiro Shigaki, 3A6-06, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月18日
  20. 三重項-三重項型アップコンバージョン系における酸化活性型 Co(II)錯体の添加効果, 上田雄也・松本寛人・久保由治, 3F8-48, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月18日
  21. テトラフェニルエチレンを有するポロネート大環状化合物の合成と自己集合挙動, 金子尚義・久保由治, 3F9-35, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月18日
  22. キラル分子をグラフト化させたポロネートマイクロ粒子の調製と不斉反応への適用, 永坂友佳・中西雄大・久保由治, 2B6-37, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月17日
  23. セレノフェン置換 BODIPY の合成と性質, 中島美香・飯塚啓太・久保由治, 4F6-04, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月19日
  24. ナフト[1,3,2]オキサザポリニン系近赤外線吸収色素の合成とその物性, 上野恵英・飛永駿・久保由治・山本達也・青竹達也, 4F6-13, 日本化学会第97春季年会(2017), 慶應義塾大学(日吉キャンパス), 神奈川, 2017年3月19日
- 【招待講演等】
1. A Boronatedipyrin-based chemosensors for visual detection of hydrogen peroxide, Y. Kubo, O12B, 2nd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, Lisbon, Portugal, September 5, 2016.
  2. Materials, medicine and energy: measuring the versatility of metal complexes, J. Yan Mulyana, 11th Joint Conference of Chemistry in conjunction with the 4th Regional Biomaterials Scientific Meeting, Plenary Session II, Purwokerto, Central Java, Indonesia, 16 September 2016.
  3. ボロン酸ユニットを利用した発光性超分子の調製と機能化, 久保由治, 1113, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会で招待講演, 豊橋技術科学大学, 愛知, 2016年11月5日
  4. ボロン酸に基づく階層的自己組織化とその機能化; 創発性発現に向けた取り組み, 久保由治, 小槻日吉三先生退官記念行事記念講演会, 高知大学, 2017年3月11日
- 特許
1. 特願 2016-105091, ボロン酸誘導体を化学修飾剤のアンカー部位に用いた固体化ポリビニルアルコール(ポパール)の表面修飾, 西藪隆平
  2. 特許出願(見込み), ジベンゾピロメテンホウ素キレート化合物、近赤外光吸収色素、光電変換素子、近赤外光センサー及び撮像素子、久保由治、青竹達也、薬師寺秀典、山本達也
  3. 特許出願(見込み)、水分解光電気化学セル、並びにそれを用いた水素製造装置及び過酸化水素製造装置, 久保由治, ヤンムリヤーナ、紫垣晃一郎、金子昌巖
  4. 特開 2016-47801、色素増感太陽電池用増感剤としてのトリフェニルアミン結合型ジベンゾピロメテン系色素、久保由治、金子昌巖、紫垣晃一郎
  5. 特開 2016-159247、ボロン酸エステル型高分子を担体とする触媒及びそれを用いた $\gamma$ -バレロラクトン等の製造、久保由治、西藪隆平、萬ヶ谷康弘
  6. 特開 2016-166284、新規な有機化合物およびその利用、久保由治、西藪隆平、井内俊文、山本達也、薬師寺秀典

## ■ 著書・総説・解説、報告書

1. 分子認識用色素; 蛍光センサーの開発動向と利用、久保由治、機能性色素の新規合成・実用化動向 (第 3 章医療分野)、シーエムシー出版、PP. 197–207.
2. Boronate microparticles: preparation, characterisation, and functionalization, Y. Kubo, R. Nishiyabu, Boron; Sensing, Synthesis and Supramolecular Self-Assembly, Monograph in Supramolecular Chemistry, M. Li, J. S. Fossey, T. D. James (Eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016, p.p. 361–388.

## ■ 受賞

1. 榊原圭織 (博士前期課程 1 年), 2017 Journal of Materials Chemistry C HOT papers (Sakakibara, Y. Takahashi, R. Nishiyabu and Y. Kubo, A  $Zn^{2+}$ -coordinated boronatedipyrin as a chemodosimeter toward hydrogen peroxide, *J. Mater. Chem. C*, accepted. DOI: 10.1039/C7TC00405B)

## ■ 国内外の大学・行政機関との連携を行った教育

1. 派遣留学生経済支援制度 (部局中長期分), 飛永駿 (博士前期課程 1 年), 派遣国: 英国, 派遣先: バーミング大学

環境調和化学分野 宍戸研究室

教授 宍戸 哲也 助教 三浦 大樹

■構成員

宍戸 哲也(ししど てつや)教授/博士(工学)  
触媒化学、表面化学、固体酸塩基、選択酸化、その場分析  
9-551 号室 TEL : 042-677-2850 内線 4963 shishido-tetsuya@tmu.ac.jp

三浦 大樹(みうら ひろき)助教/博士(工学)  
触媒化学、固体酸塩基、有機合成化学、有機金属化学  
9-550 号室 TEL : 042-677-2851 内線 4962 miura-hiroki@tmu.ac.jp

Deng Lidan(デン リダン)特任助教/博士(工学)  
触媒化学  
9-538 号室 TEL : 042-677-2851 内線 4958 deng-dan@tmu.ac.jp

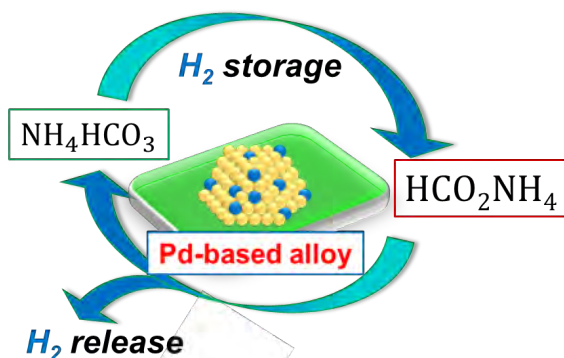
博士後期課程 1 名  
修士課程 14 名  
学部 4 年 9 名

■研究概要

水素発生・貯蔵に有効な担持合金ナノ粒子触媒の開発に関する研究

宍戸哲也、三浦大樹・Deng Lidan

近年、クリーンかつ高いエネルギー効率を持つ水素燃料電池が注目を集めている。しかし、体積当たりのエネルギー密度が小さいため、水素のより安定な運搬貯蔵を可能とする水素キャリアシステムの構築が必要とされている。本年度は、炭酸水素アンモニウム水素化/ギ酸アンモニウム脱水素の可逆的の反応に対する触媒活性を検討したところ、活性炭担持 AuPd 合金触媒が優れた触媒活性を示すことを見出した。またこれらの触媒がアンモニアボランのメタノリシスにも有効であることを明らかにした。種々の分光学的解析により Pd から Au への電荷移動が確認され、さらに Pd 原子近傍の立体環境が触媒活性に大きな影響を与えることを明らかにした。

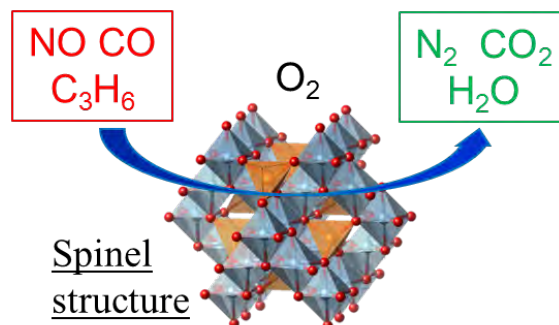


自動車排ガスの浄化に有効な金属酸化物触媒の開発に関する研究

宍戸哲也、三浦大樹

自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素は、貴金属を含む三元触媒によって無害な N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O へ浄化されているが、元素戦略の観点から貴金属使用量の低減や代替が求められている。また、高い熱安定性や酸素過剰存在下での NO<sub>x</sub> 還元活性の向上も重要である。本年

度は、高い熱安定性を有するスピネル型複合酸化物を種々調製し、それらの NO 還元活性を検討した。その結果、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒が酸素過剰領域において高い NO 還元活性を示すことを明らかにした。さらにそれに Pd を担持した Pd/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を調製し、活性評価したところ酸素不足領域から量論条件における NO 還元活性が NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒と比較して大幅に向上し、汎用的な担持金属触媒である Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より高い NO 還元活性を示すことが分かった。



遷移金属触媒を用いる環境調和型分子変換反応に関する研究

三浦大樹・宍戸哲也

遷移金属触媒を用いる選択的 C-C 結合生成反応は、医薬・農業中間体等に含まれる複雑な炭素骨格を精密かつ高効率に構築することが可能な重要な手法である。本年度は、ルテニウム触媒によるベンズアミド誘導体の内部アルキンへの付加反応によるイソインドリノン誘導体の合成について検討を行った。最適反応条件においてベンズアミド誘導体と内部アルキンの適用範囲を検討した結果、様々な基質が適用可能であり、対応するイソインドリノン誘導体がそれぞれ良好な収率で得られた。また、担持 PdAu 触媒を用いることにより、内部アルキン、不飽和ケトン、末端アレンのヒドロシリル化がそれぞれ室温で進行し、対応する生成物が高収率で得られることも見出した。

■査読付き論文

1. Supported Palladium–Gold Alloy Catalysts for Efficient and Selective Hydrosilylation under Mild Conditions with Isolated Single Palladium Atoms in Alloy Nanoparticles as the Main Active Site, H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, T. Shishido, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1543–1553.
2. Ruthenium-catalyzed Addition of Aromatic Amides to Internal Alkynes and Subsequent Intramolecular Cyclization for the Atom-Economical Synthesis of Isoindolinones, H. Miura, S. Terajima, K. Tsutsui, T. Shishido, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1231–1289.
3. Iridium-Catalyzed Synthesis of Acylpyridines by [2+2+2] Cycloaddition of Diynes with Acyl Cyanides, T. Hashimoto, K. Kato, R. Yano, T. Natori, H. Miura, R. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5393–5400.
4. Intermolecular [2+2+1] Carbonylative Cycloaddition of Aldehydes with Alkynes, and Subsequent Oxidation to Gamma-Hydroxybutenolides by a Supported



Ruthenium Catalyst, H. Miura, K. Takeuchi, K.; Shishido, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 278.

- Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles with Plate Morphology Utilizing Solvothermal Reaction and Their Performances for Selective Photooxidation, K. Tamai, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, *Appl. Catal. B*, **2016**, 182, 469.

## ■学会発表

### 【国内発表】

1. メタノールの水蒸気改質反応に有効な Cu 系触媒の開発 久保裕真・三浦大樹・宍戸哲也, 石油学会第 59 回年会 2016 年 5 月 24 日(火) タワーホール船堀
2. 担持 Cu 触媒を用いるアルコールの脱水素カップリング 中原花梨・三浦大樹・宍戸哲也, 石油学会第 59 回年会 2016 年 5 月 24 日(火) タワーホール船堀
3. 担持 Pd 触媒を用いた炭酸水素アンモニウムの水素化反応 中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也, 石油学会第 59 回年会 2016 年 5 月 24 日(火) タワーホール船堀
4. 担持 Pd 触媒によるグリセロールの選択的水素化分解 相原健司・小林隼人・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回触媒化学ワークショップ 藤沢, 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
5. 担持 Cu 触媒によるアルコールの脱水素カップリング, 中原花梨・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回触媒化学ワークショップ 藤沢, 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
6. 低温でのメタノールの水蒸気改質に有効な Cu 系触媒の開発, 久保裕真・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回触媒化学ワークショップ 藤沢, 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
7. 担持 PdAu 合金触媒を用いるアルキンのヒドロシリル化 小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回ワークショップ 藤沢, 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
8. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CO-O<sub>2</sub> 反応, 西尾昂大・正岡薫門・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
9. グリセロール選択的水素化分解に有効な担持 Pd 触媒の開発, 相原健司・小林隼人・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
10. 担持 PdAu 合金触媒によるアルキンのヒドロシリル化の活性に対する Pd/Au 比の影響, 小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
11. 担持 Cu 触媒によるメタノール酸化的改質, 久保裕真・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
12. Ru 触媒による芳香族アミドの内部アルキンへの付加反応, 寺島幸恵・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
13. 担持 Pd 触媒を用いた炭酸水素アンモニウムの水素化反応, 中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
14. 担持 Cu 触媒によるアルコールの脱水素カップリング, 中原花梨・三浦大樹・宍戸哲也, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日(水)~23 日(金) 岩手大学
15. グリセロール選択的水素化分解に有効な担持 Pd 触媒の開発, 相原健司・小林隼人・三浦大樹・宍戸哲也, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14 日(月)~16 日(水) タワーホール船堀
16. 担持 PdAu 合金触媒を用いるアルキンのヒドロシリル化 小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14 日(月)~16 日(水) タワーホール船堀
17. 低温でのメタノール水蒸気改質に有効な銅系触媒の開発, 久保裕真・三浦大樹・宍戸哲也, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14 日(月)~16 日(水) タワーホール船堀
18. 担持 Pd 触媒を用いた炭酸水素アンモニウムの水素化反応, 中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016 年 11 月 14 日(月)~16 日(水) タワーホール船堀
19. グリセロール水素化分解に対する Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒調製法の影響, 小林隼人・三浦大樹・宍戸哲也, 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016 年 11 月 17 日(木)~18 日(金) 京都リサーチパーク
20. 微量 Pt 添加 Ni/TiO<sub>2</sub> 触媒による選択的水素化, 野口啓太郎・三浦大樹・宍戸哲也, 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016 年 11 月 17 日(木)~18 日(金) 京都リサーチパーク
21. アルキンのヒドロシリル化に高活性を示す担持 PdAu 合金触媒の構造, 三浦大樹・小川亮一・遠藤圭介・宍戸哲也, 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016 年 11 月 17 日(木)~18 日(金) 京都リサーチパーク
22. Ru 触媒を用いる芳香族ホスフィン酸の内部アルキンへの付加反応, 寺島幸恵・三浦大樹・宍戸哲也, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 慶應義塾大学 日吉キャンパス
23. WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるグリセロール脱水反応, 浅妻 克弥・三浦大樹・宍戸哲也, 日本化学会第 97 春季年会 (2017), 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 慶應義塾大学 日吉キャンパス
24. 担持 Pt-Sn 合金触媒による n-ブタンの脱水素反応, 大久保智世・鄧黎丹・三浦大樹・宍戸哲也, 日本化学会第 97 年会(2017), 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 慶應義塾大学 日吉キャンパス
25. エステル加水分解におけるスルホ基含有ゲル触媒の表面官能基の影響, 亀山周太郎・三浦大樹・宍戸哲也 日本化学会第 97 春季年会(2017), 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 慶應義塾大学 日吉キャンパス
26. Cu 系触媒と固体酸触媒によるジメチルエーテル水蒸気改質, 河合絵梨佳・久保裕真・Deng Lidan・三浦大樹・宍戸哲也, 日本化学会第 97 春季年会(2017), 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 慶應義塾大学 日吉キャンパス
27. 担持 PdAu 合金触媒を用いたヒドロシリル化反応における担体及び Pd/Au 比が与える影響に対する速度論的検討, 小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス
28. 低温でのメタノール水蒸気改質に有効な銅系触媒の開発, 久保裕真・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2016 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス
29. 炭酸水素アンモニウム/ギ酸塩を基盤とする水素発生/貯蔵に有効な担持 Pd 触媒, 中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス



30. Cu/ZrO<sub>2</sub> によるアルコールの脱水素カップリング, 中原花梨・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス
31. リン酸ニオブ担持 Rh 触媒による NO の選択的還元, 今井進介・西尾昂大・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス
32. アンモニアボランからの水素発生に有効な担持 Pd 触媒の開発, 富永光宏・中嶋健悟・三浦大樹・宍戸哲也, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21 日(火)~22 日(水) 首都大学東京 南大沢キャンパス

## 【国際会議】

1. Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol, Hayato Kobayashi, Takeshi Aihara, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, The International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (ISCCB-2016), June 27-30, 2016, Taipei, Taiwan
2. Hydrogenation of ammonium bicarbonate over supported Pd catalysts, K. Nakajima, H. Miura, T. Shishido, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, August 26- 27, 2016, Tokyo, Japan
3. Development of the Cu-based catalysts efficient for steam reforming of methanol, Y. Kubo, H. Miura, T. Shishido, The 1st International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, August 26-27, 2016, Tokyo, Japan
4. 1,4-hydrosilylation of unsaturated ketones over supported PdAu catalysts, K. Endo, R. Ogawa, H. Miura, T. Shishido, 6th IUPAC International Conference on Green Chemistry (ICGC-6), September 4-8, 2016, Venezia, Italy
5. Intermolecular [2+2+1] Carbonylative Cycloaddition of Aldehydes with Alkynes by CeO<sub>2</sub>-supported ruthenium catalysts, H. Miura, K. Takeuchi T. Shishido, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan
6. Photocatalytic synthesis of heterocyclic compounds over layered niobium oxides, S. Shimada, H. Miura, T. Shishido, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan
7. Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol by Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aiko Nagao, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan
8. Ru-catalyzed [4+1] cycloaddition of aromatic amides with internal alkynes, S. Terajima, H. Miura, T. Shishido, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan
9. Dehydrogenative coupling of alcohols over supported Cu catalysts, K. Nakahara, H. Miura, T. Shishido, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan

## 【依頼講演】

1. “Selective C-N and C-O coupling reactions over niobium oxide photocatalyst”, T. Shishido, A. Noda, Y. Ohno, S. Shimada, H. Miura, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry (2016 IUPAC Photochem), April 4-8, 2016, Osaka, Japan
2. “Photo-induced electron transfer between a reactant molecule and semiconductor photocatalyst – “*in situ doping*””, T. Shishido, 8th Singapore Catalysis Forum, May 14-15, 2016, Singapore, Singapore
3. “担持合金ナノ粒子触媒による選択的物質変換 Pd-Au 合金ナノ粒子によるヒドロシリル化を例にして” 宍戸哲也 2016 年 8 月 24 日 大分大学
4. “固体酸塩基触媒” 宍戸哲也 触媒学会西日本地区触媒道場 2016 年 8 月 30-31 日 辰口温泉 まつさき
5. “担持合金触媒の構造と触媒作用 Pt-Sn 合金触媒による脱水素” 宍戸 哲也 第 9 回 ESICB 公開シンポジウム、 2016 年 10 月 31 日、京都大学
6. “Supported platinum/gold alloy nanoparticles catalyst for selective hydrosilylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones and alkynes” T. Shishido, K. Endo, R. Ogawa, H. Miura, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November 10-14, 2016, Taipei, Taiwan
7. “担持合金触媒の構造と触媒作用” 宍戸 哲也 ポスト「京」重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第 1 回連携推進ワークショップ: 触媒元素戦略研究との連携を求めて、 2016 年 11 月 29-30 日、北海道大学
8. “有用化成品合成を指向した酸化物担持ルテニウム触媒の開発” 三浦大樹 JPIJS 関東地区討論会「石油産業の役割と若手エンジニアの未来像」2016 年 12 月 9 日 成蹊大学
9. “担持合金ナノ粒子の構造と触媒作用 選択的物質変換と水素製造” 宍戸哲也 2016 年度第 3 回人工光合成研究拠点 講演会 2016 年 2 月 20 日 大阪市立大学

## ■受賞

1. 優秀ポスター発表賞 “担持 PdAu 合金触媒を用いるアルキンのヒドロシリル化”小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回ワークショップ 藤沢 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
2. 優秀ポスター発表賞 “担持 Cu 触媒によるアルコールの脱水素カップリング” 中原花梨・三浦大樹・宍戸哲也, 第 14 回触媒化学ワークショップ藤沢 2016 年 8 月 1 日(月)~3 日(水) 湘南ミサワホーム不動産 オザワビル貸会議室
3. 優秀ポスター発表賞 “担持 PdAu 合金触媒を用いる内部アルキンのヒドロシリル化” 小川亮一・遠藤圭介・三浦大樹・宍戸哲也, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (タワーホール船堀)
4. Best C&FC 2016 Poster Presentation Award “Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol by Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”Aiko Nagao, Hiroki Miura, and Tetsuya Shishido, The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), November. 10-14, 2016, Taipei, Taiwan

## ■川上研

- 寄付金による研究 2件  
産学共同研究費による研究 3件  
提案公募型研究費による研究 1件  
1) 東京都「経済交流促進のプラットフォーム」共同研究  
研究代表者 川上浩良  
イオン伝導性ナノファイバーフレームワークから構成される次世代型固体電解質膜の開発  
文部科学省科学研究費による研究 5件  
1) 文部科学省科学研究費 挑戦的萌芽研究  
研究代表者 川上浩良  
CCU を目指した次世代型 CO<sub>2</sub> 分離回収膜システムの創製  
2) 文部科学省科学研究費 基盤研究(B)  
研究代表者 朝山章一郎  
環状 DNA 単分子の高密度凝縮化技術による生体個体内未踏空間送達システムの創製  
3) 文部科学省科学研究費 挑戦的萌芽研究  
研究代表者 朝山章一郎  
血糖降下ホルモン血中濃度を遠隔操作する四元亜鉛核酸複合体による糖尿病治療革新  
4) 文部科学省科学研究費 挑戦的萌芽研究  
研究代表者 山登正文  
クレイの磁場配向による異方性ナノコンポジットゲルの創製  
5) 文部科学省科学研究費 基盤研究(C)  
研究代表者 田中 学  
有機ナノイオニクスに基づくリチウムイオン伝導性高分子ナノファイバーの創製

## ■益田研

- 寄付金による研究 1件  
産学共同研究費による研究 8件  
提案公募型研究費による研究 1件  
1) 益田秀樹, 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)特別重点技術領域/ナノ・マイクロ構造制御にもとづく正極活物質の高性能化  
文部科学省科学研究費による研究 4件  
1) 益田秀樹, 基盤研究(A)/シングルnmスケールアノード酸化ポーラス構造の形成と電子・光局在デバイスへの応用  
2) 益田秀樹, 挑戦的萌芽/陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく負屈折率物質の作製とスーパーレンズへの応用  
3) 柳下 崇, 基盤研究(C)/二層陽極酸化プロセスにもとづくポーラスアルミナスルーホールメンブレンの形成  
4) 近藤敏彰, 若手研究(B)/自己組織化材料にもとづいた高効率ナノ集光デバイスの開発

## ■瀬高研

- 文部科学省科学研究費による研究 3件  
1. 新学術領域研究(公募)(研究代表者 瀬高 渉)  
「カゴ化合物による感応性化学種の保護効果」  
2. 若手研究(B)(研究代表者 稲垣 佑亮)  
「高周期14族元素を含む3次元拡張π電子系化合物の創成」  
3. 基盤研究(C)(特設分野)(研究分担者 瀬高 渉)  
「結晶性分子ジャイロスコープの光駆動高速内部回転制御:理論設計・合成・観測」

## ■春田研

- 寄付金による研究 1件  
産学共同研究費による研究 2件  
提案公募型研究費による研究 2件  
1. JST-ALCA(研究分担者 春田正毅)

- 「水の分離コスト削減を目指したエステル不可逆型加水分解およびアルケンの直接的変換」  
2. 東京都新大都市リーディングプロジェクト基金支援プロジェクト(研究代表者 春田正毅)  
「金ナノ粒子触媒の長寿命化技術と成形技術の研究開発」  
文部科学省科学研究費による研究 2件  
1. 若手研究(B)(研究代表者 竹歳 絢子)  
「酸化担持金クラスター触媒の開発と分子状酸素による高選択的官能基変換への適用」  
2. 基盤研究(C)(研究代表者 石田玉青)  
「金ナノ粒子触媒の新機能開拓によるグリーンファインケミカル合成」

## ■金村研

- 寄付金による研究 1件  
産学共同研究費による研究 17件  
提案公募型研究費による研究 6件  
1. 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)特別重点技術領域(研究代表者 金村聖志)「新原理に基づく金属負極を有する高性能新電池の創製」  
2. 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)特別重点技術領域(研究代表者 梶原浩一)「セラミックス系固体電解質の開発」  
3. 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)特別重点技術領域(研究代表者 棟方裕一)「全固体リチウム空気二次電池の開発」  
4. SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)革新的設計生産技術/フルイディック材料創製と3D プリンティングによる構造化機能材料・デバイスの迅速開発(研究分担者 金村聖志)「3次元Li電池の開発」  
5. 医療分野研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム-超高解像度電気化学イオンコンダクタンス顕微鏡の開発(研究分担者 金村聖志)「超高解像度電気化学イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた電池材料の評価技術開発」  
6. 経済交流プラットフォーム事業(研究代表者 金村聖志)「液体燃料の改質を用いた新し電池システムの開発」

## ■高木研

- 文部科学省科学研究費による研究 4件  
科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)  
研究代表者 高木慎介  
光物質変換系との連結を目指したナノシート型光捕集系の構築  
科学研究費補助金 基盤研究(B)  
研究代表者 高木慎介  
粘土鉱物をホスト材料とした人工光捕集系の開発  
科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究  
研究代表者 高木慎介  
粘土鉱物-色素複合体を用いた強発光材料の開発  
日本学術振興会 特別研究員研究費  
研究代表者 大谷優太  
高効率な太陽光利用を目指したナノシート積層型人工光捕集系の構築

## ■内山研

- 文部科学省科学研究費による研究 3件  
挑戦的萌芽研究(研究代表者 内山一美)  
「位置選択的表面化学修飾のための微小化学描画装置」  
基盤研究(C)(研究代表者 中嶋 秀)  
「コンパクトディスク型マイクロチップを用いる感染症検査システムの開発」  
特別研究員奨励(研究代表者 森岡和夫)

「CD 型マイクロチップと検出システムが一体化して回転する  
新規分析デバイスの開発」

### ■久保研

産学共同研究費による研究 1 件

文部科学省科学研究費による研究 2 件

- 1) 基盤(B)(一般), (研究代表者 久保由治)  
「含ホウ素自律組織体を協働性担体とする金ナノクラスター触媒の開発」
- 2) 挑戦的萌芽研究, (研究代表者 久保由治)  
「有機系太陽電池への適用を指向した近赤外光増感アップコンバージョン分子系の創製」

### ■宍戸研

産学共同研究費による研究 3 件

文部科学省科学研究費による研究 1 件

- 1) 基盤(B)(一般), (研究代表者, 宍戸哲也)  
「構造を制御した担持合金ナノ粒子触媒の調製と必須化学資源合成への展開」

## ■川上 浩良

- (1) 国際専門誌の Associate Editor: Polymer International
- (2) 国際専門誌の Associate Editor: Applied Membrane Science & Technology
- (3) 国内専門誌の Associate Editor: Porphyrins
- (4) 高分子学会医用高分子研究会 運営委員会委員
- (5) 高分子学会燃料電池研究会 運営委員会委員
- (6) 高分子分子学会武蔵野地区 運営委員会委員
- (7) 日本人工臓器学会 評議委員
- (8) 日本酸化ストレス学会 評議委員
- (9) 日本膜学会 評議委員
- (10) 日本バイオマテリアル学会 評議委員
- (11) 国内学会、国際学会の企画、主催（約 10 件）など
- (12) 東京都 労働産業局 ライフサイエンスベンチャースタートアップ支援事業 委員
- (13) 経済産業省 産業技術環境局 『二酸化炭素回収・貯留分野審査委員会』委員
- (14) 経済産業省 産業技術環境局 『二酸化炭素大規模地中貯留の安全管理技術開発事業』審査委員
- (15) 文部科学省『大学入学希望者学力評価テスト(仮称)』検討・準備グループ委員会』委員
- (16) 独立行政法人大学入試センター『新テスト実施企画委員会』委員
- (17) 公立大学協会 第 2 委員会 WG 委員

## ■朝山章一郎

- (1) 日本バイオマテリアル学会 評議委員
- (2) 日本バイオマテリアル学会 将来構想委員会委員
- (3) 高分子学会 武蔵野地区懇話会幹事
- (4) 都立富士高等学校・都立富士高等学校附属中学校 理数アカデミー運営委員

## ■山登正文

- (1) 高分子学会 武蔵野地区懇話会運営委員
- (2) 高分子学会 関東支部代表会員
- (3) 高分子学会 関東支部常任幹事
- (4) 応用物理学会 磁気科学研究会 代表
- (5) 日本磁気科学会 高分子・プロセス分科会会長
- (6) 電気化学会第 84 回大会 実行委員
- (7) 第 65 回高分子討論会 運営委員
- (8) 電気学会 強磁界下での材料プロセッシングと生体効果調査専門委員会 委員

## ■田中 学

- (1) 高分子学会 関東高分子若手研究会 世話人
- (2) 平成 28 年度繊維学会年次大会 実行委員
- (3) 第 65 回高分子討論会 会場責任者
- (4) 第 57 回電池討論会 実行委員
- (5) 電気化学会第 84 回大会 実行委員
- (6) 早稲田大学非常勤講師

## ■益田秀樹

キャパシタ技術委員会運営委員,  
日本化学会電気化学ディビジョン幹事,  
表面技術協会金属のアノード酸化の機能化研究会代表幹事,  
PRiME2016 Pits&Pore Organizer

## ■武井 孝

日本化学会 関東支部代表正会員  
日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 事業企画委員

日本粉体工業技術協会 造粒分科会副コーディネーター

日本セラミックス協会 関東支部代議員

日本表面科学会 編集委員

電気化学会 第 84 回大会実行委員

第 119 回触媒討論会実行委員

東京農工大学非常勤講師

学術論文審査

## ■柳下 崇

電気化学会編集委員

表面技術協会編集委員

表面技術協会評議委員

表面技術協会アカデミー実行委員会委員

表面技術協会金属のアノード酸化皮膜の機能化部会会計幹事

電気化学会 第 84 回大会実行委員

第 57 回電池討論会実行委員

## ■近藤敏彰

電気化学会 第 84 回大会実行委員

電気化学会関東支部 幹事

## ■瀬高 涉

1. 都市環境学部ダイバシティー企画「理系女子進学応援プロジェクト」責任者
2. 学術論文審査担当 (ACS, RSC)
3. 学会座長および学会ポスター賞審査員

## ■稲垣佑亮

1. 電気化学会第 84 回大会 実行委員
2. 学会座長

## ■春田正毅

Royal Society of Chemistry Fellow

Visiting Professor for Senior International Scientists of the Chinese Academy of Sciences

Director of Gold Catalysis Research Center for Dalian Institute of Chemical Physics (DICP)

Member, Advisory Board of State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, China

Advisor, the Chinese Journal of Catalysis

## ■石田玉青

日本化学会誌「化学と工業」編集委員

第 6 回 CSJ 化学フェスタ実行委員

第 119 回触媒討論会実行委員

## ■村山 徹

第 119 回触媒討論会実行委員

FM さがみ 取材対応

## ■竹歳絢子

第 119 回触媒討論会実行委員

## ■金村聖志

さきがけ(エネルギー高効率利用と相界面), 領域アドバイザー

第 57 回電池討論会 実行委員会 実行委員長

電気化学会第 84 回大会 実行委員会 実行委員長

JST A-STEP プログラムオフィサー

文部科学省「平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰審査委員会若手科学者賞審査部会」委員



防衛装備庁 安全保障技術研究推進委員会 委員

■梶原浩一

日本セラミックス協会行事企画委員会秋季小委員会主査  
応用物理学会学術講演会プログラム編集委員  
Program Committee, International Congress on Glass  
(ICG) Annual Meeting 2018  
Steering Committee, The 13th Pacific Rim Conference on  
Ceramics and Glass Technology (PACRIM13) 2019

■棟方裕一

燃料電池開発情報センター 編集委員  
日本無機リン化学会 編集委員  
化学電池材料研究会 幹事  
電気化学会 編集幹事  
電気化学会 大会学術企画委員会 委員  
電気化学会 関東支部 幹事  
第 57 回電池討論会 実行委員会 事務局長  
第 58 回電池討論会 実行委員  
2016 年電気化学日米合同大会「PRIME 2016」幹事委員  
電気化学会第 84 回大会 実行委員会 実行委員兼事務局

■高木慎介

・日本粘土学会 評議員、常務委員  
・Clay Science誌 Editor in chief  
・粘土科学誌編集委員  
・アメリカ化学会Langmuir 誌AdvisoryEditorial Board  
・日本化学会 研究会 企画委員  
・光化学協会 理事  
・J. Photochem.Photobiol.C誌 Editor  
・Asian and Oceanian Photochemistry Association(アジア  
光化学協会) Councilor

■嶋田 哲也

1. 学術会議実行委員  
2. 論文審査

■山口素夫

・先端錯体工学研究会 理事  
・SPACC23 シンポジウム 実行委員

■佐藤 潔

・日本化学会 関東支部代議員

■内山 一美

・日本分析化学会 副会長 2016.4~2018.4  
・日本化学会化学だいきクラブ委員  
・日本分析機器工業会 高校生のための最先端分析機器体  
験講座  
(JAIMA-サマーサイエンススクール SSS) 発起人 委員  
2012.4.1~現在  
・Editorial Board Member of 'Journal of Pharmaceutical  
Analysis' 2011.2.1~現在  
・独立行政法人 日本学術振興会 創造機能化学第 116 委  
員会 幹事委員 2011.4.1~現在  
・China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry  
International Advisory Board 2010~現在  
・IUPAC: International Conference on Analytical Chemistry,  
International advisory board. 2016~

■中嶋 秀

・日本分析化学会論文誌「分析化学」編集幹事 2011~現在

・学術論文審査

■加藤 俊吾

・大気環境学会英文誌「Asian Journal of Atmospheric  
Environment」編集委員  
・日本分析化学会 幹事 2015.4~現在  
・認定 NPO「富士山測候所を活用する会」理事 2016.7.1~  
現在  
・大妻女子大学非常勤講師  
・学術論文審査

■乗富 秀富

・Editorial Board Member of 'Journal of Engineering'  
2012.7.1~現在  
・若手口頭講演賞審査員(第 67 回コロイドおよび界面化学討  
論会) 2016.9  
・ポスター発表審査委員(第 6 回 CSJ 化学フェスタ 201  
6)2016.11  
・国際会議座長(Second International Conference on  
Science, Engineering & Environment) 2016.11  
・青山学院大学非常勤講師(化学工学通論) 1997.10.1~現  
在  
・学術論文審査

■曾 湖烈:

・2014 - present, Editor board of the Austin Journal of  
Analytical & Pharmaceutical chemistry.  
・学術論文審査

■久保由治

1) 早稲田大学非常勤講師  
3) 企業との共同研究  
4) 国際学術誌「Supramolecular Chemistry」の編集委員会  
メンバー(Editorial Board Member)  
5) 学術論文審査  
6) 学会でのポスター賞や講演賞の審査委員

■J. Y. Mulyana

The member of the Editorial board of the conference

■西藪隆平

1) 2016 年度 首都大学東京 1 日体験化学教室 課題(ルミノ  
ール反応)担当  
2) 学術論文審査 (Chemical Communications, New  
Journal of Chemistry, Physical Chemistry Chemical  
Physics, Dyes and Pigments, Journal of Materials  
Chemistry A, Chemistry A European Journal, Tetrahedron  
など)

■穴戸哲也

1) 日本学術振興会書面審査員  
2) 利用研究課題審査委員会XAFS分科会委員  
3) Royal Society of Chemistry フェロー  
4) Royal Society of Chemistry Catalysis Science and  
Technology 誌 Associate Editor  
5) 企業との共同研究  
6) 学術論文審査  
7) 東京都中小企業振興公社「次世代イノベーション創出プロ  
ジェクト2020助成事業」書面審査委員  
8) 触媒学会東日本地区幹事  
9) 学会でのポスター賞や講演賞の審査委員

- 10) 触媒討論会実行委員
- 11) 電気化学会第 84 回大会実行委員

### ■三浦大樹

- 1) 学術論文審査
- 2) 学会での座長や講演賞の審査委員
- 3) 触媒学会若手会委員
- 4) 触媒討論会実行委員
- 5) 電気化学会第 84 回大会実行委員

## 学位論文リスト

### 博士論文

毛 思鋒

「Development of micro chemical pen and its applications (マイクロ化学ペンの開発とその応用)」

Syed Zahid Hassan

「Photo-induced morphological change of Azobenzene/Niobate hybrid (アゾベンゼン/ニオブ酸複合体の光誘起形態変化)」

Arun Thomas

「Artificial Photosynthesis sensitized by Tin Porphyrins (錫ポルフィリン類による人工光合成)」

阿部 英俊

「Study on the Improvement of Energy Density for the Lithium Secondary Battery (リチウム電池の高エネルギー密度化に関する研究)」

前吉 雄太

「Synthesis of Carbon-coated LiCoPO<sub>4</sub> by Hydrothermal Method and Application to High-Voltage Lithium Ion Batteries (水熱法によるカーボン被覆 LiCoPO<sub>4</sub> の合成と高電位リチウムイオン電池への応用)」

若杉 淳吾

「Investigation of Fabrication Process for Realizing of All Solid State Lithium Battery using Garnet Oxide Type Solid Electrolyte (ガーネット型酸化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の実現に向けた作製プロセスの検討)」

渡辺 司

「Electrolyte characterization of ion conductive polymer nanofiber composite membrane (イオン伝導性ナノファイバー複合膜の電解質特性)」

大谷 優太

「Control of Energy Transfer Reaction on the Inorganic Nano-Sheet for Artificial Light-Harvesting System (人工光捕集系を目指した無機ナノシート上におけるエネルギー移動反応制御)」

修士論文

- 新田 慶子 エアロゾルデポジション法による  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  ペレット上への正極層形成と全固体電池への応用
- 井上 裕基 金属空気電池のための電解質の設計と評価
- 宮本 祥平 水熱法を用いた金属ドーブ  $\text{LiCoPO}_4$  粒子の設計とリチウムイオン電池への適用
- 森田 菜月 静電場としての粘土表面における衝突反応に関する考察
- 西尾 昂大  $\text{NO}_x$  浄化に有効な複合酸化物触媒の開発
- 牧之内 貴仁 多層表面修飾ナノファイバーフレームワークからなる複合電解質膜の燃料電池特性評価
- 永尾 藍子 バイオマス由来化合物の選択的水素化分解触媒  
—テトラヒドロフルフリルアルコールからのペンタンジオール直接合成—
- 嶋田 沙和子 層状酸化ニオブ光触媒を用いる複素環化合物の合成
- 美濃 真 低温で作用するアンモニアによる  $\text{NO}_x$  選択還元触媒の研究
- 柿崎 大樹 貴金属担持型ポロネートナノ粒子を触媒利用したレブリン酸の水素化反応
- 松本 寛人 三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン系における酸化活性型コバルト(II)錯体の添加効果
- 山澤 翔 近赤外光吸収特性を有するポロンジベンゾピロメテン系色素の合成と性質
- 中澤 駿也 グリセロール脱水によるアクロレイン生成に有効なニオブ系固体酸触媒の開発
- 小林 隼人 グリセロール水素化分解による C3 化合物合成に有効な固体酸担持白金触媒の開発
- 遠藤 圭介  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応に有効な担持 PdAu 合金触媒
- 竹内 一輝  $\text{ZrO}_2$  薄層で修飾したメソポーラスシリカの合成とその触媒担体としての応用
- 手塚 直人 リチウムクロロホウ酸塩系イオン伝導性結晶化ガラスの合成と評価
- 佐々木 謙 大容量リチウムイオン電池の実現にむけたリチウム過剰固溶体正極の合成と評価
- 大村 智洋 リチウムイオン電池用オリビン型電極活物質への金属ドーブ効果の検証
- 長埜 隼人 マグネシウムイオン伝導性固体酸化物の合成と評価
- 中本 昇吾 エネルギーマイグレーションを指向した新規カチオン性 BODIPY 誘導体を用いた光捕集系の構築
- 山岸 翔一 同軸ナノケーブルアレイの形成と局所反応場への応用
- 中藪 貴志 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく ZnO ナノロッド規則配列の形成
- 本間 理紗子 粘土膜内におけるポルフィリンの配向変化挙動とそれを利用したナノ空間制御
- 小又 悠右 無共溶媒法で合成した SH 基含有ポリシルセスキオキサン液体の特性評価と応用
- 綱島 かおり ポーラスアルミナ細孔内に拘束された物質の相転移挙動
- 谷口 秀明 金属ポルフィリン/金属ビピリジン/ククルビット[10]から構成される水溶性超分子の合成とその機能評価
- 立見 大地 粘土ナノシートを反応場として用いた光捕集-光物質変換連結系の構築
- 野口 啓太郎 極微量の貴金属添加による担持遷移金属触媒の水素化能の制御に関する研究
- 青嶋 健仁 ピラジン架橋環状四核ルテニウム錯体の包接挙動と電気化学的性質
- 柴田 翔太 環状四核ルテニウム錯体をホストとするアントラセン誘導体の包接挙動と空孔内における光二量化反応
- 時枝 大貴 粘土ナノシート上におけるカチオン性色素の発光増強因子の解明
- 島根 拓志 全固体二次電池への応用を目指したリチウム伝導性ナノファイバーフレームワーク



## の開発

- |       |   |
|-------|---|
| 蛭田 圭一 | 無共溶媒ゾル-ゲル法によるシリカ薄膜の合成と成膜溶液の評価                     |
| 工藤 雄貴 | 表面修飾シリカナノ粒子を含有した PIM 複合膜の気体透過特性と透過機構解析            |
| 平野 翔太 | 希薄 HF 電解液中における Si のアノード酸化挙動                       |
| 木村 幸雄 | アリアル置換イミダゾリウム塩の凝集誘起発光および固体発光特性                    |
| 片桐 大輔 | インクジェット技術を用いたコアシェル型高分子微粒子の生成と薬物放出制御への応用           |
| 高橋 遼  | コンパクトディスク型マイクロチップを用いる蛍光検出システムの開発                  |
| 岡村 和馬 | ゲルマニウム架橋ジトリプチル分子ギアおよび高配位化誘導体の合成と構造                |
| 吉澤 怜奈 | フルオレン架橋カゴ型化合物の合成と構造および固体発光特性                      |
| 島崎 莉沙 | ヒストン修飾制御型エピジェネティクスコントロールキャリアによる糖尿病治療              |
|       |   |
| 浅羽 拓郎 | 色素増感太陽電池への適用を指向したフェノチアジン誘導型<br>ボロンジベンゾピロメテン系色素の合成 |
| 斉藤 裕樹 | 膜乳化法による無機系単分散微粒子の作製とマグネシウム二次電池への応用                |
| 山口 宏樹 | ヒストンを標的とするブロックポリマーによるクロマチン構造弛緩                    |
| 加藤 敦士 | 二層アノード酸化プロセスによるポーラスアルミナスルーホールメンブレン<br>の高効率形成      |
| 飯塚 俊介 | ボロン酸を化学修飾剤として用いた機能性スポンジ材料の調製                      |
| 浅田 麻帆 | DVD-R を用いる表面プラズモン共鳴センサの開発                         |
| 曾 徳剣  | ソフトモールドを用いたナノインプリント法による微細パターンの形成                  |
| 長嶋 果南 | コレステロール末端修飾 PEG による非共有結合 PEG 化法の開発                |
| 佐藤 知穂 | 微小位置選択的修飾デバイスの開発とその応用                             |
| 佐藤 康平 | パラベンゾキノ架橋カゴ型化合物の合成と酸化還元特性のカゴ効果                    |

- 第 363 回            2016/4/11  
Chris Pursell (Trinity University in San Antonio, Texas, United States)  
“CO Oxidation and Preferential Oxidation by Gold Catalysts: the Role of Water”
- 第 364 回            2016/6/30  
Vladimir Golovko (University of Canterbury, New Zealand)  
“Uncovering structure-property relationships: from studies of pure and supported metal clusters and colloids to their use in catalysis and sensing”
- 第 365 回            2016/7/29  
松本 太 (神奈川大学)  
「固体高分子形燃料電池用金属間化合物ナノ粒子電極触媒の合成と電極触媒活性の向上」
- 第 366 回            2016/8/24  
John S. Fossey (School of Chemistry, University of Birmingham, United Kingdom)  
“Catalysis and Sensing: Click to Proceed”
- 第 367 回            2016/12/2  
野村 淳子 (東京工業大学)  
「メソポーラスシリカ基板上に調製した遷移金属酸化物薄膜」
- 第 368 回            2016/12/2  
Dominique Guyomard (IMN-CNRS, University of Nantes, France)  
“MULTI-DIRECTION OPTIMISATION OF SI-BASED NEGATIVE ELECTRODES FOR LI-ION BATTERIES”

## 大学院入試説明会（外部対象）

2016年度は、大学院入試説明会（外部対象）を下記の通り、2度開催した。

- ・5月14日（土）13:30～17:00 場所：本学南大沢キャンパス（参加者：11名）
- ・6月4日（土）13:30～17:00 場所：本学南大沢キャンパス（参加者：9名）



### 大学院入試説明会用スライド表紙とスケジュール

#### ☆分子応用化学域の沿革：

東京都立大学開学時から、現在の首都大学東京に至るまで、分子応用化学域の沿革を説明する。さらに、首都大学東京のタイムズ世界ランキングについて紹介する。

#### ☆分子応用化学域の構成：

都市環境科学研究科としての分子応用化学域の研究対象および研究室構成を紹介する。

#### ☆研究室紹介：

各研究室主宰教員の作成したスライドを用いて、研究室毎に研究内容を紹介する。

#### ☆入学試験に関する説明：

事務的な説明を行う。特に、学外受験者の筆記試験免除制度に関する手続きの詳細を説明する。

#### ☆研究室の見学：

説明会参加申し込み時に希望した研究室を見学して、指導予定教員からの直接の説明を受ける。

## 入学前教育

多様な選抜合格者(一般・指定校推薦・化学グランプリ入試・グローバル人材育成入試)合格者の入学前教育を行っている。推薦入試では、11月下旬から12月上旬までに合格が決定される。

12月下旬から3月にわたって、全5回にわたる入学前教育プログラムを組み、入学までの学習をサポートしている。毎年、第1回(ガイダンス・模擬講義)、第2回(大学入試センター試験受験)、第3回(特別研究発表会見学)、第4回(プレゼンテーション)、第5回(TOEIC 受験)などのプログラムを実施している。これらのプログラムを通じて、推薦合格者がスムーズに大学での学習に適応できるよう配慮している。

### 実施概要

#### <第1回>

午前中の全学・コース別ガイダンスの後、午後からコース長による模擬講義を受講する。コース長の専門の最先端の分子応用化学の研究内容をわかりやすく解説する。その後、茶話会にて、担当教員と入学予定生徒同士親睦を深めている。

#### <第2回>

大学入試センター試験を受験する。大学入学後の基礎知識の定着を図る。

#### <第3回>

大学4年生が卒業論文を執筆するために1年間遂行した特別研究の成果発表会を見学する。4年後の将来像を確認し、入学後に受講する講義に臨む意識を高める。また、高校生と大学生の違いを認識し、生徒から学生への意識改革を行う。

#### <第4回>

「4年生に進級したら行いたい研究」に関するショートプレゼンテーションを行う。ショートプレゼンテーション方法は、パソコンを用いて、プロジェクターで投影する。分子応用化学コースの研究への理解を深めると共に、他人に分かりやすく説明するプレゼンテーション能力を身に付ける。

#### <第5回>

1年生の必修科目である分子応用化学基礎ゼミナールの単位取得要件の一つである TOEIC を受験する。大学4年生からは、研究室に所属し、英語の論文を読むため、理系としての英語の重要性を認識する。



## 在籍学生数

博士後期課程： 16名

博士前期課程： 111名

学部4年生 : 70名

学部3年生 : 65名

学部2年生 : 66名

学部1年生 : 61名



2016年度 アニュアルレポート

首都大学東京 都市環境学部 分子応用化学コース 編集・発行

2017年4月発行