

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年2月14日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21550061

研究課題名（和文）

複核有機金属ヒドリド錯体を用いる水中常圧水素による常圧二酸化炭素固定

研究課題名（英文）

Fixation of Carbon Dioxide with Hydrogen Using Organometallic Hydride Complexes under Atmospheric Pressure in Water

研究代表者

末延 知義 (SUENOBU TOMOYOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90271030

研究成果の概要（和文）：複核有機金属錯体を触媒とする常温、水中におけるギ酸分解による選択的で高効率な水素発生反応系を見出し、高価な水素同位体を選択的に得る手法も開発した。この錯体を用いて、水中の微量溶存酸素を除去する方法も開発した。さらに、光増感剤を水素発生触媒と組み合わせた天然由来ビタミン C からの光水素発生系を構築し、その反応機構を明らかにした。常圧水素によって常圧二酸化炭素をギ酸として還元的に固定できる新規な二酸化炭素固定触媒系も構築した。

研究成果の概要（英文）：The pH-selective decomposition of formic acid (HCOOH) leading to efficient generation of hydrogen was achieved at room temperature in deaerated water using a heterodinuclear iridium–ruthenium complex (**1**) as a catalyst. Hydrogen isotopic gases (HD and/or D₂) were selectively generated using deuterated formic acid (DCOOH) or D₂O in place of HCOOH or H₂O, respectively. The complex **1** is found to act as an efficient catalyst for four-electron reduction of O₂ with formic acid at room temperature in aerated water. Photocatalytic hydrogen evolution occurs at room temperature under visible-light irradiation of an aqueous solution of [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) and ascorbic acid in the presence of **1**. Interconversion between H₂ and formic acid accompanied by CO₂ emission and fixation has been made possible in water at ambient temperature under atmospheric pressure by using a [C,N] cyclometallated organoiridium complex as an efficient catalyst for both directions depending on pH.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：金属錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：触媒・化学プロセス、水素、光物性、地球温暖化、燃料電池、化学燃料、有機金属、水

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策として Cool Earth 2050

(2050年にCO₂排出量半減)を掲げた日本は、化石燃料に依存することの無い、環境と

調和したエネルギー社会への早期の転換が迫られている。化石燃料代替クリーンエネルギー源として、水素(H₂)は最も有望視されている。中でも水素燃料電池は、従来の化石燃料に依存する火力発電などに比べてエネルギー発生効率が極めて高く、早期実用化が期待されている。しかし、極低温まで気体状態であるためエネルギー密度は小さく、常温常圧で爆発性を有するために、安全に貯蔵、運搬することは従来の技術では困難である。水素の貯蔵方法としては、圧縮ガスとしてボンベに詰める方法が広く一般に用いられているが、輸送時の安全性、容器材料の水素脆性等の問題が有る。ギ酸は、貯蔵密度の点では、既存の水素貯蔵材料と同等もしくは凌駕し、貯蔵圧力や吸蔵・放出温度を低下させる適切な触媒を見い出すことさえできれば、理想的で革新的な水素貯蔵材料と言える。ギ酸は、さらに、①温室効果ガスであるCO₂を水素貯蔵に利用するので、貯蔵すればするほどCO₂排出量を削減でき、②有機溶媒フリーで高い環境適合性があり、③ギ酸やギ酸塩は天然にも存在し常温常圧で比較的安全に取り扱える、といった、他の水素貯蔵材料に類を見ないメリットも併せ持つ。

2. 研究の目的

本申請研究では、水中の常圧水素と常温で容易に反応して生成する複核有機金属ヒドリド錯体を用い、常圧水素によって常圧二酸化炭素を還元的に固定できる新規な二酸化炭素固定触媒系の構築を目的とした。本研究の開始当初、水素を温室効果ガスである二酸化炭素を用いてギ酸に変換して化学燃料の形で貯蔵し、触媒を用いてギ酸を分解して必要な時に水素を取り出す技術に世界的に関心が高まっていた。しかし、合金等の不均一系触媒を用いると一酸化炭素が副生して触媒が被毒されてしまう問題があり、一方、均一系分子触媒の場合は、有機溶媒中で比較的高温で反応を行う等の反応条件の制約があり、有機溶媒フリーの効率の良い触媒系の開発が望まれていた。本研究の様に水中の常圧水素で常圧二酸化炭素を1つの分子触媒で固定化しようとする研究は、国の内外で例が無く、CO₂固定の分子機構の基礎を解明し、高効率な実用CO₂固定触媒系の構築に適用しようとする本研究の試みは、未踏域における先駆的研究となり、同時に地球環境エネルギー問題の解決にもつながり、社会貢献が期待できると考えた。

3. 研究の方法

有機金属イリジウム塩化物をトリアクア錯体へと変換し、これを、別途ビス(2,2'-ビピ

リジン)ルテニウムアクア錯体と架橋型配位子とを反応させて得たルテニウム錯体と水中で混合して反応させ、イリジウム-ルテニウム複核アクア錯体を得た。これに水素ガスを流通して反応させて、新規複核金属ヒドリド錯体を得た。2つの金属間を架橋する配位子として、2,2'-ビピリミジンを用いた。また、新規な[C,N]シクロメタル化有機イリジウムアクア錯体も、同様に、有機金属トリアクア錯体と量論量の[C,N]シクロメタル化配位子との反応により得た。錯体の同定は、NMR、IR、ESI-MS、TOF-MS等の既存設備により行なった。ギ酸濃度の定量は¹H-NMRにより行い、発生水素量の定量には窒素をキャリアガスとするGCを用いた。水素同位体の定性・定量分析はGCを用いて行い、カラム部を液体窒素温度で冷却し、キャリアガスとしてキセノンガスを用いた。触媒活性種の過渡分光分析にはストップドフロー分光光度計、ナノ秒レーザー時間分解分光光度計を用いた。

4. 研究成果

(1) イリジウム-ルテニウム複核金属錯体を触媒とする高効率ギ酸分解水素発生と水素発生反応におけるトンネル効果の発見

イリジウム-ルテニウム複核アクア錯体の水溶液に常温においてギ酸(HCOOH)を過剰量添加してpH 3.8で反応させると、目視で明確に確認できる気泡が発生した。GC分析の結果、発生気体には水素と二酸化炭素が1:1のモル比で含まれており、一酸化炭素の生成が確認されなかったことから、ギ酸が選択的に水素に変換されることがわかった。この水素発生速度は、pHに依存して大きく変化し、至適pHはpH 3.8であった。pH 3.8においてTOFは最大(TOF_{max} = 426 h⁻¹)となり、それまで報告されていた均一系錯体触媒の中で最高の活性が得られた。反応溶媒をH₂OからD₂Oに変えることで、298 Kで極めて大きな速度論的同位体効果(KIE = 40)が観測され、アレニウスプロットから、これがトンネル効果によるものであることがわかった。これは水素発生反応において観測されたトンネル効果の最初の例である。

(2) イリジウム-ルテニウム複核金属錯体触媒を用いたギ酸による酸素の4電子還元と水中微量酸素の除去

常温水中において、触媒量のイリジウム-ルテニウム複核アクア錯体存在下、空気飽和水に過剰量のギ酸を添加すると、ギ酸による酸素の還元反応が進行し、同時に、ギ酸分解による水素発生反応も進行した。酸素はギ酸により4電子還元されることがわかった。対応するヒドリド錯体と酸素との反応をスト

ップドフロー法により分光観測した結果、反応中間体である金属酸素活性種が観測された。水中の不要な微量溶存酸素を完全に除去する新しい技術として期待される。

(3) アスコルビン酸を電子源とする水素発生光触媒システム構築と水素発生反応機構

アスコルビン酸/アスコルビン酸ナトリウム水溶液中、イリジウム(III)-ルテニウム複核アキア錯体存在下でトリス(2,2'-ピリジン)ルテニウム(II)錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の可視光定常光照射 ($\lambda > 430 \text{ nm}$) を行うと触媒的に水素が発生した。同条件下で、レーザー光照射 ($\lambda = 455 \text{ nm}$) して過渡吸収スペクトルを観測すると、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ 由来の吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$) の減衰に伴って、イリジウム(II)錯体 ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) 由来の吸収帯の増大が観測された。これらの吸収帯がいずれの場合も二次の速度式に従って減衰したことから、金属(II)錯体 (M^{II}) の不均化により生成する金属(I)錯体 (M^{I}) が H^+ を還元して、 H_2 が発生するという水素発生初期の分子機構を世界で初めて直接観測できた。

(4) 常温常圧水中における pH 選択的なギ酸と水素の相互変換

常温、弱塩基性条件下 (pH 7.5)、[C,N] シクロメタル化有機イリジウムアキア錯体の配位子カルボキシル基からプロトンが解離し、常圧水素と反応してヒドリド錯体を生成した。このヒドリド錯体は、重炭酸イオンを効率よく還元し、ギ酸アニオンを触媒的に生成することを見出した。その触媒回転数は $\text{TON} > 100$ (15 h) であることが分かった。ギ酸生成の至適 pH (8.8) も決定した。一方、酸性条件下では、常温常圧水中、[C,N] シクロメタル化有機イリジウムアキア錯体がギ酸を効率よく触媒的に分解し、 H_2 と CO_2 が等モル発生し、 CO を副生しないことがわかった。この H_2 とギ酸の相互変換反応の向きは pH の選択により制御することができ、単一触媒を用いて、その触媒活性種を同定検出して機構解明を行った上で、常温常圧水中での H_2 とギ酸の相互変換に初めて成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- 1 Hydrogen storage and evolution catalysed by metal hydride complexes, Shunichi Fukuzumi and Tomoyoshi Suenobu, *Dalton Trans.*, **42**, 18-28 (2013). (Perspective)
- 2 Redox-induced reversible metal

assembly through translocation and reversible ligand coupling in tetranuclear metal sandwich frameworks, Tetsuro Murahashi, Katsunori Shirato, Azusa Fukushima, Kohei Takase, Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi, Sensuke Ogoshi, and Hideo Kurosawa, *Nat. Chem.*, **4**, 52-58 (2012).

- 3 Catalytic interconversion between hydrogen and formic acid at ambient temperature and pressure, Yuta Maenaka, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7360-7367 (2012).
- 4 Water-soluble mononuclear cobalt complexes with organic ligands acting as precatalysts for efficient photocatalytic water oxidation, Dachao Hong, Jieun Jung, Jiyun Park, Yusuke Yamada, Tomoyoshi Suenobu, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam, and Shunichi Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7606-7616 (2012).
- 5 Mechanistic Borderline of One-Step Hydrogen Atom Transfer versus Stepwise Sc^{3+} -Coupled Electron Transfer from Benzyl Alcohol Derivatives to a Non-Heme Iron(IV)-Oxo Complex, Yuma Morimoto, Jiyun Park, Tomoyoshi Suenobu, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam, and Shunichi Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **51**, 10025-10036 (2012).
- 6 Efficient catalytic interconversion between NADH and NAD^+ accompanied by generation and consumption of hydrogen with a water-soluble iridium complex at ambient pressure and temperature, Yuta Maenaka, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 367-374 (2012).
- 7 Hydrogen Evolution from Aliphatic Alcohols and 1,4-Selective Hydrogenation of NAD^+ Catalyzed by a [C,N] and a [C,C] Cyclometalated Organoiridium Complex at Room Temperature in Water, Yuta Maenaka, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9417-9427 (2012).
- 8 Formation of a long-lived electron-transfer state in mesoporous silica-alumina composites enhances photocatalytic oxygenation reactivity, Shunichi Fukuzumi, Kaoru Doi,

- Akinori Itoh, Tomoyoshi Suenobu, Kei Ohkubo, Yusuke Yamada, and Kenneth D. Karlin, *Proc. Natl Acad. Sci. U. S. A.*, **109**, 15572-15577 (2012).
- 9 Photocatalytic Production of Hydrogen by Disproportionation of One-Electron-Reduced Rhodium and Iridium-Ruthenium Complexes in Water, Shunichi Fukuzumi, Takeshi Kobayashi, and Tomoyoshi Suenobu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 728-731 (2011).
 - 10 A Vanadium Porphyrin with Temperature-Dependent Phase Transformation: Synthesis, Crystal Structures, Supramolecular Motifs and Properties, Wentong Chen, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, *Chem.-Asian J.*, **6**, 1416-1422 (2011).
 - 11 Catalytic mechanisms of hydrogen evolution with homogeneous and heterogeneous catalysts, Shunichi Fukuzumi, Yusuke Yamada, Tomoyoshi Suenobu, Kei Ohkubo, and Hiroaki Kotani, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2754-2766 (2011). (Perspective)
 - 12 Cupric Superoxo-Mediated Intermolecular C-H Activation Chemistry, Ryan L. Peterson, Richard A. Himes, Hiroaki Kotani, Tomoyoshi Suenobu, Li Tian, Maxime A. Siegler, Edward I. Solomon, Shunichi Fukuzumi, and Kenneth D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1702-1705 (2011).
 - 13 Photocatalytic Generation of a Non-Heme Oxoiron(IV) Complex with Water as an Oxygen Source, Hiroaki Kotani, Tomoyoshi Suenobu, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3249-3251 (2011).
 - 14 Catalytic Mechanism of Water Oxidation with Single-Site Ruthenium-Heteropolytungstate Complexes, Masato Murakami, Dachao Hong, Tomoyoshi Suenobu, Satoru Yamaguchi, Takashi Ogura, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11605-11613 (2011).
 - 15 Combination of visible-light responsive heterogeneous and homogeneous photocatalysts for water oxidation, Shunichi Fukuzumi, Satoshi Kato, and Tomoyoshi Suenobu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17960-17963 (2011).
 - 16 Contrasting Effects of Axial Ligands on Electron-Transfer Versus Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions of Nonheme Oxoiron(IV) Complexes, Shunichi Fukuzumi, Hiroaki Kotani, Tomoyoshi Suenobu, Seungwoo Hong, Yong-Min Lee, and Wonwoo Nam, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 354-361, S354/351-S354/356 (2010).
 - 17 Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water, Shunichi Fukuzumi, Takeshi Kobayashi, and Tomoyoshi Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1496-1497 (2010).
 - 18 Mononuclear Copper Complex-Catalyzed Four-Electron Reduction of Oxygen, Shunichi Fukuzumi, Hiroaki Kotani, Heather R. Lucas, Kaoru Doi, Tomoyoshi Suenobu, Ryan L. Peterson, and Kenneth D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6874-6875 (2010).
 - 19 Formic Acid Acting as an Efficient Oxygen Scavenger in Four-Electron Reduction of Oxygen Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water, Shunichi Fukuzumi, Takeshi Kobayashi, and Tomoyoshi Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11866-11867 (2010).
 - 20 Metallocene bis(perfluoroalkanesulfonate)s as air-stable cationic Lewis acids, Renhua Qiu, Guoping Zhang, Xinhua Xu, Kangbin Zou, Lingling Shao, Dawei Fang, Yinhui Li, Akihiro Orita, Ryosuke Saijo, Hidetaka Mineyama, Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi, Delie An, and Junzo Otera, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 1524-1528 (2009).
- [学会発表] (計 27 件)
- 1 前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 有機イリジウム錯体を触媒とする常温水中における脂肪族アルコールによる NAD⁺ の 4 位選択的還元反応による NADH の生成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 28 日, 慶應義塾大学
 - 2 前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 光照射による [C,N] シクロメタル化有機イリジウム錯体の [C,C] シクロメタル化有機イリジウム錯体への変換と脂肪族アルコールからの触媒的水素発生, 日本化

- 学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 28 日, 慶應義塾大学
- 3 加藤 慧・末延 知義・福住 俊一, 水を電子源とする酸素の光触媒的還元による選択的過酸化水素生成反応におけるルイス酸の加速効果, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学
 - 4 洪 達超・鄭 知恩・PARK, Jiyun・山田 裕介・末延 知義・LEE, Yong-Min・NAM, Wonwoo・福住 俊一, 有機配位子を有する単核コバルト錯体を触媒前駆体とする水の光酸化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学
 - 5 鄭 知恩・加藤 慧・末延 知義・福住 俊一, 有機コバルト錯体触媒を用いた水を電子源とする酸素の光触媒還元反応による過酸化水素の選択的生成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学
 - 6 前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 脂肪族アルコールを還元剤とする常水中での有機イリジウムヒドリド錯体の生成と pH 制御による水素発生, 錯体化学会 第 61 回討論会, 2011 年 9 月 17 日, 岡山理科大学
 - 7 加藤 慧・末延 知義・福住 俊一, 可視光照射下における水を電子源とする酸素の光触媒的還元による選択的過酸化水素生成, 2011 年 光化学討論会, 2011 年 9 月 6 日, 宮崎市民プラザ
 - 8 洪 達超・PARK Jiyun・鄭 知恩・末延 知義・LEE Yong-Min・CHO Jaeheung・NAM Wonwoo・福住 俊一, 単核コバルト錯体を触媒に用いた水の光酸化反応, 2011 年 光化学討論会, 2011 年 9 月 6 日, 宮崎市民プラザ
 - 9 加藤 慧・末延 知義・福住 俊一, 半導体光触媒とルテニウム錯体の可視光励起を用いた水の触媒的酸化反応, 第 23 回 配位化合物の光化学討論会, 2011 年 8 月 5 日, 信州大学繊維学部
 - 10 前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 脂肪族アルコールを還元剤とする C^N シクロメタル化有機イリジウムヒドリド錯体の生成と光水素発生, 第 23 回 配位化合物の光化学討論会, 2011 年 8 月 5 日, 信州大学繊維学部
 - 11 前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 常水中における脂肪族アルコールによる有機イリジウム錯体の還元反応と pH 制御による水素発生, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川大学横浜キャンパス
 - 12 前中 佑太・鄭 知恩・末延 知義・福住 俊一, 有機イリジウム錯体を触媒とする常圧常水中における pH 選択的な NADH からの水素発生と NAD⁺ の水素化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川大学横浜キャンパス
 - 13 加藤 慧・末延 知義・福住 俊一, パナジン酸ビスマスとルテニウム錯体を光触媒とする可視光照射による水の触媒的酸化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川大学横浜キャンパス
 - 14 村上 将人・洪 達超・末延 知義・山口 悟・小倉 尚志・福住 俊一, 単核ルテニウムヘテロポリタングステン酸錯体を触媒とする水の酸化反応機構, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川大学横浜キャンパス
 - 15 T. Maenaka, T. Suenobu, and S. Fukuzumi, pH-Controlled Catalytic Interconversion between Hydrogen and Formic Acid with Organoiridium Complexes in Water under an Atmospheric Pressure at Room Temperature, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議, 2010 年 9 月 27 日, (財) 大阪国際交流センター
 - 16 H. Kotani, H. R. Lucas, K. Doi, T. Suenobu, R. L. Peterson, K. D. Karlin, and S. Fukuzumi, Four-Electron Reduction of Oxygen Catalyzed by a Mononuclear Copper Complex, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議, 2010 年 9 月 27 日, (財) 大阪国際交流センター
 - 17 末延 知義 (招待講演), 金属イオン共役電子移動 -電子と原子は果たして同時に動くのか?-, 第 17 回希土類サマースクール, 2010 年 7 月 29 日, ガーデンホテル金沢
 - 18 小林岳志・末延 知義・福住俊一, 常水中におけるイリジウムルテニウム複核金属錯体触媒を用いたギ酸による酸素の高効率 4 電子還元反応, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学 (東大阪市)
 - 19 前中 佑太・HACK, Daniel・末延 知義・福住 俊一, 有機イリジウム錯体触媒を用いた常圧常水中での水素による高効率炭酸固定, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学 (東大阪市)
 - 20 小林 岳史・前中 佑太・末延 知義・福住 俊一, 有機金属イリジウムおよびロジウム錯体による水中光増感水素発生反応機構, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学 (東大阪市)
 - 21 小谷 弘明・末延 知義・リー ヨンミン・ナム ワンウー・福住 俊一, 非へ

- ム鉄(II)錯体の電子移動酸化による高原子価鉄オキソ種の生成, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 近畿大学 (東大阪市)
- 22 土井 馨・末延知義・福住俊一, ナノサイズ状メソポーラスシリカアルミナに挿入したドナーアクセプター連結カチオン分子の長寿命光電子移動状態の生成と光触媒作用, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 近畿大学 (東大阪市)
- 23 土井 馨・末延 知義・福住 俊一, メソポーラスシリカナノチューブに挿入されたドナー・アクセプター連結分子の長寿命光電荷分離状態の生成とアルキルベンゼン類の選択的酸素酸化反応, 第 42 回酸化反応討論会, 2009 年 11 月 15 日, 東北大学 (仙台市)
- 24 小林岳志・末延知義・福住 俊一, 有機金属複核錯体を触媒とする常温水中でのギ酸分解水素同位体発生反応におけるトンネル効果, 第 59 回錯体化学討論会, 2009 年 9 月 27 日, 長崎大学 (長崎市)
- 25 土井 馨・末延 知義・福住 俊一, ナノサイズメソポーラスシリカ細孔内に挿入したドナーアクセプター連結分子の長寿命光電荷分離, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16 日, 桐生市民文化会館 (桐生市)
- 26 Tomoyoshi Suenobu, Takeshi Kobayashi, and Shunich Fukuzumi, Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H₂ and H/D Exchange with Water-Soluble Metal Complexes in an Aqueous Solution (Invited), International Conference on Green & Sustainable Chemistry (ICGSC 2009), 2009 年 8 月 4 日, Singapore (Singapore)
- 27 Takeshi Kobayashi, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, Photocatalytic Hydrogen Evolution from Ascorbic Acid Using Organorhodium and Ruthenium Complexes in Water at Room Temperature, 18th ISPPCC (配位化合物の光化学討論会), 2009 年 7 月 6 日, シャトレーゼガトーキングダムサッポロ (札幌市)

[図書] (計 1 件)

- 1 水素をギ酸として貯蔵・運搬するシステム, 福住俊一、末延知義, 燃料電池 (燃料電池開発情報センター), Vol. 8, pp 152-157 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- 1 過酸化水素製造方法、過酸化水素製造用キットおよび燃料電池 (国内出願番号: 特願 2011-141280、海外出願番号: PCT/JP2012/066191) 出願日: 平成 23 年 6 月 25 日、発明者: 福住俊一、末延知義、加藤 慧、洪 達超、権利者: 大阪大学
- 2 単核金属錯体、二酸化炭素固定用触媒、ギ酸分解用触媒、ギ酸の製造方法および水素 (H₂) の製造方法 (国内出願番号: 特願 2010-048477、海外出願番号: PCT/JP2011/055148) 出願日: 平成 22 年 3 月 4 日、発明者: 福住俊一、末延知義、前中佑太、権利者: 大阪大学
- 3 重水素 (D₂) および重水素化水素 (HD) の少なくとも一方を製造する方法、並びにこれに使用するギ酸分解用触媒 (国内出願番号: 特願 2009-060187) 出願日: 平成 21 年 3 月 12 日、発明者: 福住俊一、末延知義、小林岳史、権利者: 大阪大学

○取得状況 (計 1 件)

- 1 ギ酸分解用触媒、ギ酸の分解方法、水素製造方法、ギ酸製造および分解用装置、水素貯蔵および発生方法 (特許登録番号: 4572393 号、海外出願番号: PCT/JP2007/060115) 出願日: 平成 18 年 11 月 17 日) 特許取得日: 平成 22 年 8 月 27 日、発明者: 福住俊一、末延知義、小江誠司、権利者: 大阪大学

[その他]

ホームページ等

<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末延 知義 (SUENOBU, Tomoyoshi)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 90271030