

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04117

研究課題名(和文) 低環境負荷型物質・エネルギー変換触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Environment-friendly Catalysts Converting Materials and Energies

研究代表者

増田 秀樹 (Masuda, Hideki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50209441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸素、窒素、炭酸ガスを有用化合物やエネルギーへ変換する触媒を開発した。酸素については、平面性Co(II)錯体を用い、酸素を活性化し、水素引き抜き反応を見出した。窒素については、Mo(0)錯体を用い、マイルドな酸化剤で窒素が切断される事を見出した。炭酸ガスについては、イオン液体修飾金電極を用い、炭酸ガスをメタノールに高効率で変換できる事を見出した。また、特異な反応場としてイオン液体修飾電極及びシデロフォア修飾電極反応場を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素、窒素、炭酸ガスは、持続可能社会の形成を考えたとき、いずれも低環境負荷条件下で有用性物質やエネルギーに変換する触媒の開発が期待されている。そのため、これらの気体を常温常圧下で変換する触媒を開発することは極めて重要な研究である。本研究では、低エネルギーで窒素を高効率にアンモニアに変換、高効率高選択的に酸化生成物の生成、そして低エネルギーかつ選択的に炭酸ガスを有用性化合物に変換する触媒を合成することに成功した。また、それらの変換メカニズムについても明らかにすることができた。これらは人類及び地球、環境の持続のため、これら研究のさらなる発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have studied on development of catalyses and catalytic materials that convert oxygen, nitrogen, and carbon dioxide to their useful materials and/or energies under mild conditions. (i) For oxygen, the square-planar Co(II) complex reacted with O₂ to generate Co(IV)=O species, which catalyzed the proton abstraction reaction of hydrocarbons. (ii) For nitrogen, the classic Mo(0) complexes reacted with mild oxidant to easily cleave N₂ and form Mo(IV)=N species. (iii) For carbon dioxide, the Au electrode modified with ionic liquid converted CO₂ to methanol at a lower over potential. And also we develop a unique reaction field, ionic liquid-modified electrode and siderophore-modified electrode.

研究分野：生物無機化学

キーワード：窒素固定 炭酸ガス固定 酸素活性化 イオン液体修飾電極反応場 シデロフォア修飾電極反応場

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高効率・高選択的な物質・エネルギー変換反応を可能とする触媒の開発は、有機合成化学、有機工業化学、触媒化学などの分野における重要な研究課題として長年活発に検討されてきた。特に近年、エネルギー収支の向上や反応廃棄物の抑制などの必要性から、環境に負荷を与えないクリーンな触媒の開発が益々強く望まれるようになってきた。我々は、生体内に存在する金属酵素が酸化還元反応、酸素化反応、電子移動反応、加水分解反応、官能基転移反応などの様々な化学反応を、水溶液中、常温常圧下で達成していることに着目し、それを範とする触媒開発を生物無機化学や錯体化学、触媒化学の面から研究を推進してきた。これまで国内外で進められてきた研究は多くの場合、反応活性種の構造/機能モデル系を目指した研究や、単純な金属錯体を用いた構造・機能モデルであり、低環境負荷型物質変換素子の開発にまで目指した例はない。我々は最近、イオン液体やナノ細孔やナノデバイス等の特殊な環境下にある反応場を利用して不安定化合物を安定化し反応を効率よく進行させることを、酸素の4電子還元や常温常圧下での窒素固定などの反応を見出してきており、本研究ではマイルドな環境下で反応する触媒反応システムを構築することを目指している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、生体系において物質・エネルギー変換に関わる金属酵素の活性中心周辺の第一配位圏を模した金属錯体を合成し、さらに基質を誘導あるいは安定化するための多重相互作用反応場を第二配位圏として導入した生物模倣型金属錯体を構築することである。そして生物系で見られる反応活性種の本質を明らかにし、触媒反応システムの創製を行う。また、特異なイオン液体を導入した低環境負荷物質・エネルギー変換触媒システムを構築する。具体的には、①酸素の活性化による物質・エネルギー変換触媒の開発、②常温常圧下で空中窒素からアンモニアを合成する低環境負荷アンモニア合成システムの開発、③炭酸ガス固定を触媒する金属錯体の構築、④不安定反応中間体を安定化し触媒的反応を促進させる反応場システムとして、イオン液体や多孔性材料を利用した特異な反応システムの構築および反応デバイスの開発を行う。

3. 研究の方法

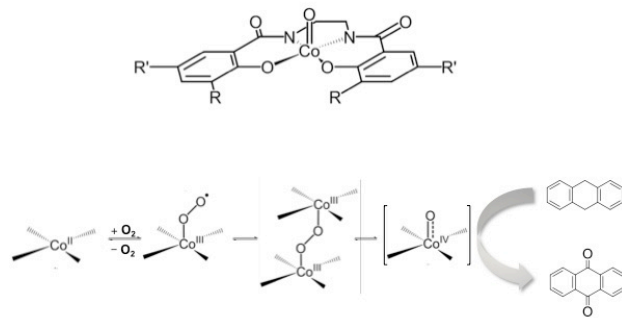
本研究では、生体系において物質・エネルギー変換に関わる高機能な金属酵素等の活性中心構造に着目し、金属周辺の第一配位圏および第二配位圏の重要な階層構造を精密に設計し、それら反応活性種および多重相互作用空間を人工的に合成・構築する。そして、イオン液体を用いたナノ技術との融合により、高効率な物質・エネルギー変換デバイスの創成を目指し、次の5つのテーマについて遂行する。①酸素種の活性化による物質・エネルギー変換触媒材料の開発、②空中窒素と水中プロトンからアンモニアを合成する低環境負荷型システムの開発、③炭酸ガス固定を触媒する金属錯体の構築、④微生物の機能を活用したバイオリクターデバイスの構築、⑤イオン液体を修飾した電極反応場の開発を行う。

4. 研究成果

本研究では、生体系において物質・エネルギー変換に関わる高機能な金属酵素等の活性中心構造に着目し、金属周辺の第一配位圏および第二配位圏の重要な階層構造を精密に設計し、それら反応活性種および多重相互作用空間を人工的に合成・構築する。そして、イオン液体を用いたナノ技術との融合により、高効率な物質・エネルギー変換デバイスの創成を目指し、次の5つのテーマについて遂行する。(1)酸素種の活性化による物質・エネルギー変換触媒材料の開発、(2)空中窒素と水中プロトンからアンモニアを合成する低環境負荷型システムの開発、(3)炭酸ガス固定を触媒する金属錯体の構築、(4)微生物の機能を活用したバイオリクターデバイスの構築、(5)イオン液体を修飾したナノインターフェース電極反応場の開発を行う。

(1) 酸素種の活性化による物質・エネルギー変換触媒材料の開発

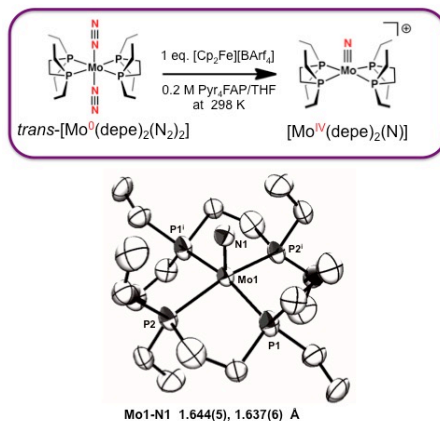
酸素の活性化は物質・エネルギー変換の重要なプロセスである。本研究では、酸素の活性化に関わる酵素モデルとして、メタンをメタノールに変換するメタンモノオキシゲナーゼ機能を有する異種原子価銅二核錯体触媒の設計・合成と、非常に珍しいコバルトを用いた酸素の活性化・切断によるコバルト(IV)=O 錯体の合成と反応性についての研究を遂行した。前者は、異なる酸化数を有する銅二核錯体の合成に挑戦した。そして Cu(II,III)および Cu(I,II)錯体の合成を確認した。前者はメタンモノオキシゲナーゼの活性種モデルとして非常に珍しいものであり、その形成確認を行なった。後者については、酸素分子を切断した金属-酸素錯体は、前周期元素では容易に形成され、酸化反応の研究はなされるものの、後周期元素ではなかなか合成できず、**oxo-wall** と言われ、反応の検討は少ない。本研究では、平面四配位コバルト(II)錯体を用い酸素との反応を遂行したところ、酸素との反応を通して Co(IV)=O あるいは Co(III)-O・錯体の形成が確認された。そして、その酸化反応性についても検討することに成功した。その結果、酸素が Co(II)に結合し、スーパーオキシド Co(III)種を経て二核化し、できたパーオキシドが切断され、Co=O が形成される(図1)。この活性種は共鳴ラマン、質量分析、酸化反応性から判断して Co(III)-O・であると結論付けた。



(図1) 平面性 Co(II)錯体と酸素との反応により活性種が形成される推定反応機構

(2) 空中窒素と水中プロトンからアンモニアを合成する低環境負荷型システムの開発

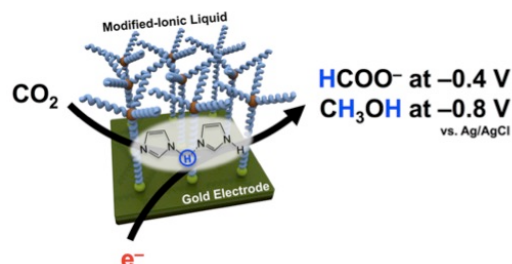
窒素分子からアンモニアへの変換反応機構は、ラジカル反応と酸化還元反応の大きく2つに分けられる。前者は現在の工業的手法であるハーバー・ボッシュ法であり、後者は天然の窒素固定菌であるニトロゲナーゼが触媒している反応機構である。しかし前者は、高温・高圧という環境負荷の極めて高く厳しい反応条件を必要とするため、多くのエネルギーを必要とするだけでなく、もう一つの原料として化石燃料由来の水素に依存している。そのため、ハーバー・ボッシュ法に替わる、環境に対する負荷の少ない、新たな窒素固定化プロセスの開発が求められている。ここで開発した技術は還元反応利用したもの、もう一つは酸化反応を利用したものである。前者は、イオン液体の特性を利用するもので、疎水環境でマイルドな反応を促進でき、触媒には窒素分子を還元できる金属錯体を用い活性化エネルギーを下げ、低い過電圧で窒素の電気化学的還元を行うものである。即ち、イオン液体にチタノセン(II)を溶解し、水中で電気化学的に窒素を還元するもので、水素源としてプロトンを用いる。有機溶媒中で電気化学還元した場合に比べて50倍もの高い電流効率を示すことが分かり、実用化に向けて展開中である。後者は、酸化反応を利用するものである。これは古くから知られるモリブデン錯体を用いている。即ち、 Mo(0)(dppe)_2 錯体を合成し、これにマイルドな酸化剤であるアセチルフェロセンを1当量添加するもので、これによりモリブデンは0価から一気に4価まで酸化反応が進行し、窒素の $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合が切断され、窒素の活性種である $\text{Mo(IV)}\equiv\text{N}$ が生成されるというものである(図2)。ここで用いられたモリブデン錯体は50年も前から知られている錯体であり、しかも窒素分子が酸化反応で切断されるという画期的な反応であり、現在新しいアンモニアへの変換反応の検討が進められている。



(図2) $\text{Mo(0)(N}_2)_2$ 錯体から1電子酸化反応で進行する窒素の切断の推定反応機構と得られた結晶構造

(3) 炭酸ガス固定を触媒する金属錯体の構築

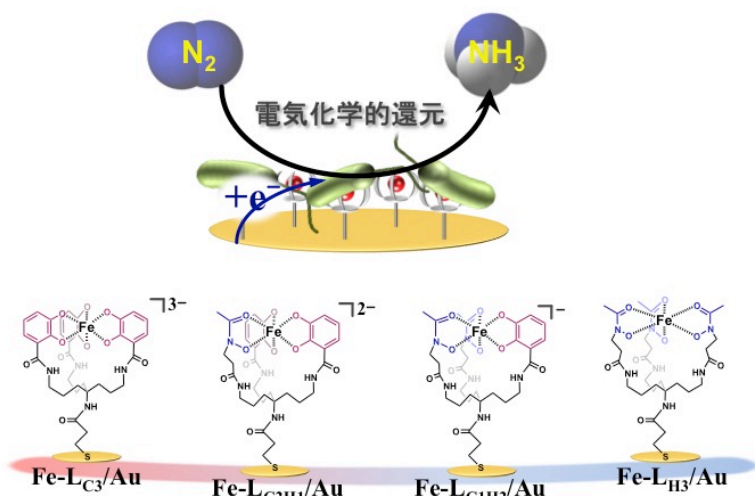
光合成の主たる機能は光-化学変換、水から酸素発生、炭酸ガスをブドウ糖に変換等種々あるが、中でもブドウ糖の合成は重要である。しかしこれを達成した研究者はいない。また、炭酸ガスを中心とする地球温暖化液体化することで極めて濃い濃度問題を考えると炭酸ガスの有用性物質への変換は極めて重要と言える。我々はイオン液体修飾金電極を用い、ここへイミダゾール等の有機分子を担持し、炭酸ガスと電気化学的に還元したところ、メタノー



(図3) イオン液体修飾電極にイミダゾールを担持、 CO_2 の電気化学的還元の推定図

ルを電流効率 30%と極めて高効率で進行し、しかも過電圧を 0.23 V も低減することに成功した (図 3). 更に、電極として $\text{Cu}(\text{OH})_2$ という銅電極を用いた系では、エチレンやエタノールを生成することが分かった. これはこの反応系では C—C 結合を形成することを示しており、光合成に一步でも近づく、画期的な発見である.

(4) 微生物の機能を活用したバイオリクターデバイスの構築



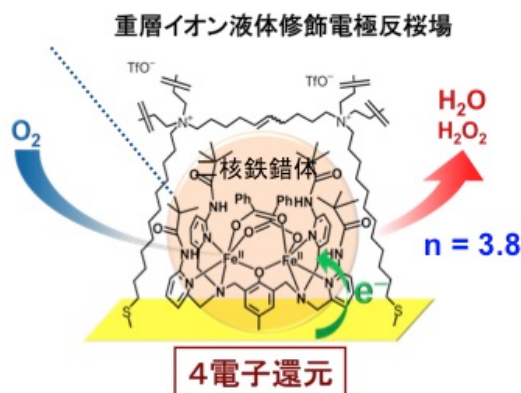
(図 4) 合成した 4 種類のシデロフォア鉄錯体 (下) とこれを電極表面に修飾し、アゾトバクターを捕捉し、 N_2 から NH_3 に変換

ところ、予想通り微生物等の細胞を選択的に捕捉することに成功した. 本研究では、シデロフォアとしてカテコール型(C3 型)、ヒドロキサム酸型(H3 型)、そしてこれらをハイブリッドしたシデロフォア(C2H 型、CH2 型)の計 4 種類を合成した. そしてこれらを基板上に修飾し、バイオリクターとして利用することとし、20 種類以上の微生物についてシデロフォア特異性を検討し、シデロフォアの微生物特異性の観察に成功した. 中でも、空中窒素を固定化することで知られるアゾトバクターが C2H 型シデロフォアにより選択的に捕捉されることがわかり、これを用いて窒素のアンモニアへの変換反応を検討したところ、9 億 4 千万回転/時間/細胞という高い反応効率で反応が進行することがわかった (図 4). 他にもニトリルをアミンに変換するニトリルヒドラターゼについても反応を検討した結果、極めて高効率で変換反応が進行することが分かった. ここで構築したシデロフォア修飾基板を活用することにより、ある種の微生物を選択的に捕捉でき、微生物の有する物質・エネルギー変換機能を発現させたことになり、バイオリクターとして物質・エネルギー変換触媒のデバイス化を可能とするものである.

あらゆる細胞にとって鉄は重要な生命必須金属である. しかし鉄は溶解度が極めて低いため、鉄を細胞内に取り込むことは極めて困難である. そのため生物はこの鉄を自身の細胞内に供給するために、自分自身あるいは環境中に存在するシデロフォアという有機分子を用いて鉄を摂取している. 鉄はこのシデロフォアと錯形成し、細胞のチャネルを通過して細胞内に取り込まれている. この鉄-シデロフォア錯体を基板上に修飾することにより、鉄を摂取しようとする生物や細胞を捕捉することができると考え、基板上に修飾したと

(5) イオン液体を修飾したナノインターフェース電極反応場の開発

我々は、以前、生物模倣型金属錯体触媒として、酸素を可逆的に脱着できるヘムエリスリンモデルを合成した. 本研究では、イオン液体修飾金電極基板上にこのモデル錯体を担持することで酸素から水への 4 電子還元成功した. 酸素との反応は、モデル錯体では、有機溶媒中で進行し、かつ不安定のため、低温下で過酸化水素が生成するという反応であった. しかし、イオン液体修飾電極反応場にモデル錯体を担持した場合、水中で、かつ室温で進行し、しかも水にまで 4 電子還元されるという画期的な機能の向上が見られた (図 5). 更にこの時、酸素の活性化の過電圧は 0.5 V も低減されるという結果となった. これは燃料電池のカソードへの応用が可能であり、エネルギー変換材料として期待できる. また、オリジナルなイオン液体を開発することにより、通常の溶液中では想定できない反応が見つかってきており、イオン液体の技術を当研究室が開発してきた反応系へ展開し、更なる高機能なイオン液体の開発を行う予定である.



(図 5) 呼吸酵素のモデル錯体をイオン液体内に担持し、酸素を吹き込み電気化学的に還元したところ、酸素の 4 電子還元が進行.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 13件）

1. 著者名 Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, and H. Masuda	4. 巻 57
2. 論文標題 Dinitrogen Fixation by Vanadium Complexes with a Triamidoamine Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorg. Chem	6. 最初と最後の頁 11884-11894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takuma Yano, Yuko Wasada-Tsutsui, Tomohiro Ikeda, Tomonori Shibayama, Yuji Kajita, Tomohiko Inomata, Yasuhiro Funahashi, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 57
2. 論文標題 Co(III) Complexes with N2S3-Type Ligands as Structural/Functional Models for the Isocyanide Hydrolysis Reaction Catalyzed by Nitrile Hydratase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorg. Chem	6. 最初と最後の頁 4277-4290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b02324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Suzuki, Keisuke Fujimoto, Yoshiyuki Takemoto, Yuko Wasada-Tsutsui, Tomohiro Ozawa, Tomohiko Inomata, Michael D. Fryzuk, and Hideki Masuda	4. 巻 8
2. 論文標題 Efficient Catalytic Conversion of Dinitrogen to N(SiMe3)3 Using a Homogeneous Mononuclear Cobalt Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3011-3015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b04351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Go Iijima, Tatsuya Kiatagawa, Akira Katayama, Tomohiko Inomata, Hitoshi Yamaguchi, Kazunori Suzuki, Kazuki Hirata, Yoshimasa Hijikata, Miho Ito, and Hideki Masuda	4. 巻 8
2. 論文標題 CO2 Reduction Promoted by Imidazole Supported on a Phosphonium-Type Ionic Liquid-Modified Au Electrode at a Low Overpotential	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 1990-2000
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b03274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Tatsuya, Masuda Hideki, Fryzuk Michael D.	4. 巻 46
2. 論文標題 Variable coordination geometries via an amine-tethered-enamidophosphinimine ligand on cobalt	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Trans	6. 最初と最後の頁 6612 ~ 6622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7dt00930e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yasuhiro Ohta, Tomokatsu Hayakawa, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 46
2. 論文標題 Temperature Dependency of Photoluminescence Emitted with Heat-treatment of Nano-Boehmite Intercalated with Monoethanolamine Derivatives	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 722-725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhiro Ohta, Tomokatsu Hayakawa, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 46
2. 論文標題 A Blue Photoluminescent Nano Boehmite Prepared by a Solvothermal Reaction of Aluminam Hydroxide Gel and Alminum Hydrogel in Monoethanolamine at low Temperature	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 32-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160819	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Katayama Akira, Inomata Tomohiko, Ozawa Tomohiro, Masuda Hideki	4. 巻 46
2. 論文標題 Ionic liquid promotes N2 coordination to titanocene(iii) monochloride	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7668 ~ 7671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT01063J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohta Yasuhiro, Hayakawa Tomokatsu, Inomata Tomohiko, Ozawa Tomohiro, Masuda Hideki	4. 巻 19
2. 論文標題 Novel Nano Boehmite prepared by Solvothermal reaction of aluminum hydroxide gel in Monoethanolamine	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Nanoparticle Research	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11051-017-3918-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akira Katayama, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 4
2. 論文標題 Electrochemical Evaluation of Titanocenes in Ionic Liquids with Non-coordinating and Coordinating Anions and Application for NH ₃ Synthesis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 3053-3060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.20170557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iijima Go, Kitagawa Tatsuya, Katayama Akira, Inomata Tomohiko, Yamaguchi Hitoshi, Suzuki Kazunori, Hirata Kazuki, Hijikata Yoshimasa, Ito Miho, Masuda Hideki	4. 巻 8
2. 論文標題 CO ₂ Reduction Promoted by Imidazole Supported on a Phosphonium-Type Ionic-Liquid-Modified Au Electrode at a Low Overpotential	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1990 ~ 2000
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b03274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Tatsuya, Fujimoto Keisuke, Takemoto Yoshiyuki, Wasada-Tsutsui Yuko, Ozawa Tomohiro, Inomata Tomohiko, Fryzuk Michael D., Masuda Hideki	4. 巻 8
2. 論文標題 Efficient Catalytic Conversion of Dinitrogen to N(SiMe ₃) ₃ Using a Homogeneous Mononuclear Cobalt Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3011 ~ 3015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b04351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yano Takuma, Wasada-Tsutsui Yuko, Ikeda Tomohiro, Shibayama Tomonori, Kajita Yuji, Inomata Tomohiko, Funahashi Yasuhiro, Ozawa Tomohiro, Masuda Hideki	4. 巻 57
2. 論文標題 Co(III) Complexes with N2S3-Type Ligands as Structural/Functional Models for the Isocyanide Hydrolysis Reaction Catalyzed by Nitrile Hydratase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4277 ~ 4290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b02324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Kitagawa, T. Yano, T. Inomata, T. Ozawa, and H. Masuda	4. 巻 45
2. 論文標題 Immobilization of a Cobalt(III) Complex Possessing a Selective Nitric Oxide Capturing Ability onto an Ionic Liquid-modified Au Electrode: Reactivity of the Electrode toward Nitric Oxide	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 436-438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.151199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nagata, T. Hatanaka, T. Inomata, T. Ozawa, K. Tsuge, H. Masuda, and Y. Funahashi	4. 巻 45
2. 論文標題 Tricopper(I) Complexes Encapsulating a {Cu3X3} Core Structure (X = Cl, Br, and I) in a Polyaza Cryptand	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 541-543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kitagawa, T. Inomata, T. Ozawa, and H. Masuda	4. 巻 52
2. 論文標題 Immobilization of a non-heme diiron complex encapsulated in ammonium type ionic liquid layer modified on a Au electrode: Reactivity of the electrode for O2 reduction	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 4780 - 4783
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c5cc10263d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Katayama, T. Inomata, T. Ozawa, and H. Masuda	4. 巻 67
2. 論文標題 Electrochemical Conversion of Dinitrogen to Ammonia Induced by a Metal Complex-supported Ionic Liquid	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Electrochem. Commun.	6. 最初と最後の頁 6-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2016.03.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Nakane, Tatsuaki Tagami, Tomohiko Inomata, Yuki Ichikawa, Akiko Nakada, Tetsuya Ozeki, and Hideki Masuda	4. 巻 45
2. 論文標題 Dissolution of Water-insoluble Curcumin by Femtosecond-laser Ablation in the Presence of Cyclodextrins and Its Cytotoxic Bioactivity against Lung Cancer Cells	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1072-1074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhiro Ohta, Tomokatsu Hayakawa, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 46
2. 論文標題 A Blue Photoluminescent Nano Boehmite Prepared by a Solvothermal Reaction of Aluminam Hydroxide Gel and Alminum Hydrogel in Monoethanolamine at low Temperature	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 32-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160819	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhiro Ohta, Tomokatsu Hayakawa, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda	4. 巻 46
2. 論文標題 Temperature Dependency of Photoluminescence Emitted with Heat-treatment of Nano-Boehmite Intercalated with Monoethanolamine Derivatives	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 722-725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 H. Masuda
2. 発表標題 Electrochemical activation of small molecules induced by ionic liquids: The cases of O ₂ , N ₂ and CO ₂
3. 学会等名 The 3rd Small Molecule Activation Chemistry Symposium (FUSION) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Masuda
2. 発表標題 Spectroscopic study on the activation of CO ₂ and N ₂ in an ionic liquid
3. 学会等名 Biophysics Symposium (Biophysics Symposium-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Masuda
2. 発表標題 Preparation of Co(III) Complexes Showing Selective Binding Ability Toward Nitric Oxide and Its Application to DDS
3. 学会等名 The International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増田秀樹
2. 発表標題 選択的酸素活性化を指向した分子制御と機能開拓
3. 学会等名 石油学会中国四国地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増田秀樹
2. 発表標題 イオン液体中における小分子活性化の分光学的アプローチ
3. 学会等名 生物物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 ELECTROCHEMICAL FOUR ELECTRON REDUCTION OF DIOXYGEN BY DIIRON COMPLEX ENCAPSULATED IN AN IONIC LIQUID MODIFIED ON AU ELECTRODE
3. 学会等名 The 11st Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 Diiron Complex-Catalyzed Electrochemical Four-Electron Reduction of Dioxygen in an Ionic Liquid
3. 学会等名 Mini-symposium on Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistry by Molecular Metallic Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 Electrochemical Dioxygen Activation by the Diiron(II) Complex Supported in an Ionic Liquid-Modified Au Electrode
3. 学会等名 The 8th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 ELECTROCHEMICAL FOUR ELECTRON REDUCTION OF DIOXYGEN BY DIIRON COMPLEX ENTRAPPED IN IONIC LIQUID MODIFIED ON AU ELECTRODE
3. 学会等名 The 13th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC 13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 Electrochemical Dioxygen Activation by the Diiron(II) Complex Supported in an Ionic Liquid-Modified Au Electrode
3. 学会等名 The 8th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC VIII) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Masuda
2. 発表標題 Diiron Complex-Catalyzed Electrochemical Four-Electron Reduction of Dioxygen in an Ionic Liquid"
3. 学会等名 Mini-symposium on Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistry by Molecular Metallic Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 矢野卓真、増田秀樹、江龍修	4. 発行年 2018年
2. 出版社 名古屋工業大学産業文化研究会「Trans/Actions」	5. 総ページ数 103-119
3. 書名 新しい価値の創造と設計	

1. 著者名 増田秀樹	4. 発行年 2016年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 33
3. 書名 フロンティア生物無機化学	

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 ペーマイト複合体およびその製造方法	発明者 太田康博, 木戸健二, 河合刀記夫, 猪股智彦, 小澤智宏,	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-058833	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 蛍光体及びその製造方法	発明者 太田康博, 木戸健二, 河合刀記夫, 猪股智彦, 小澤智宏,	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-160295	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 イオン液体修飾チタニア電極	発明者 猪股智彦, 増田秀樹, 小澤知宏, 松永彩花	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-080217	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 イオン液体修飾基板	発明者 猪股智彦, 小澤知宏, 北川竜也, 増田秀樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-084167	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 水素添加方法, 及び有機化合物の製造方法	発明者 川瀬広樹, 梶谷昌弘, 伊藤正也, 増田秀樹, 小澤知宏, 猪	権利者 日本特殊陶業(株), 名古屋工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-038189	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 アンモニア製造方法及びアンモニア製造装置	発明者 増田秀樹, 松本純, 小川崇彦, 片山精, 島崎龍司, 佐藤彰倫	権利者 トヨタ自動車株式会社, 名古屋工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特許第5966762	取得年 2016年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

名古屋工業大学増田研究室
<http://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/masuda/Japanese/>
 増田研究室
<http://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/masuda/Japanese/>
 増田研究室
<http://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/masuda/Japanese/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	猪股 智彦 (Inomata Tomohiko) (40397493)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	
研究分担者	小澤 智宏 (Ozawa Tomohiro) (70270999)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903)	
研究協力者	和佐田 祐子 (Wasada-Tsutsui Yuko)	名古屋工業大学・大学院工学研究科・協力研究者 (13903)	
研究協力者	中根 大輔 (Nakane Daisuke)	名古屋工業大学・大学院工学研究科・協力研究者 (13903)	