

元素機能科学プロジェクト  
平成 28 年度報告書

## 目次

### 1. 成果報告書

|                  |    |
|------------------|----|
| カーボン材料 . . . . . | 1  |
| ケイ素科学 . . . . .  | 6  |
| その他 . . . . .    | 12 |

### 2. 成果一覧

|                  |    |
|------------------|----|
| カーボン材料 . . . . . | 13 |
| ケイ素科学 . . . . .  | 21 |
| その他 . . . . .    | 35 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 3. 国際セミナー報告 . . . . . | 37 |
|-----------------------|----|

|          |                |
|----------|----------------|
| 所属・職名    | 元素科学国際教育研究センター |
| ふりがな     | おざき じゅんいち      |
| 氏名       | 尾崎 純一          |
| 学位・現在の専門 | 炭素材料科学         |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カーボン材料 ケイ素科学 その他)  
カーボンアロイ触媒の構造解明と機能発現に関する研究

2. 研究目的

カーボン材料は主として炭素原子からなる固体材料であり、その調製法に依存して構造や特性が大きく変化する特徴を持つ。さらに異種元素や、異なる混成軌道を持つ炭素原子を導入することで、従来にはない特性を有するカーボン材料が得られるようになる。これをカーボンアロイ材料という。我々はカーボンアロイの手法を用いることで、白金触媒を代替する燃料電池触媒を見出し、これをカーボンアロイ触媒と名付けた。カーボンアロイ触媒の活性発現メカニズムを知ることは、触媒の高性能化、高耐久成果のみならず、従来にないタイプの触媒の開発や、新たな用途への展開につながる。そこで、本研究では、高温 TPD を始めとする表面構造解析手段を用いることで、カーボン表面状態を把握し、触媒活性点を明らかにするとともに、新しい触媒調製や用途開拓につなげることを目的としている。

3. 研究の実施状況

3. 1 固体高分子形燃料電池用カーボンアロイ触媒<sup>1,2)</sup>

ナノシェル (NS) は遷移金属の炭素化反応に対する触媒作用を利用して得られる材料である。添加する遷移金属触媒として、従来用いてきた Fe とともに Cu を加え、NS 触媒を調製したところ、その触媒の ORR 活性は Cu の添加量に対し相乗的な向上を示した。また、Co を触媒とする合成系に窒素とホウ素を複合ドーピングした触媒も検討したところ、ORR 活性が向上した。これらの NS 触媒表面には、湾曲した炭素網面が存在しており、この構造がカーボンアロイ触媒の活性点であると推定した。

3. 2 固体高分子形燃料電池用白金触媒<sup>3)</sup>

カーボンブラックを加熱処理し、これに白金を担持したところ高活性と高耐久性を実現できた。STEM-HAADF 観察より、加熱したカーボンブラック担体上で、白金は原子状に分散された状態で存在することが確認された。これは、加熱処理で炭素網面が拡大する過程で形成したクレバス状の欠陥によりもたらされると推定された。

3. 3 水電解用触媒<sup>4)</sup>

高い水電解活性を持つ準安定相 W<sub>2</sub>C 触媒を、カーボンエッジをリン酸で修飾することで得る方法を開発し、カーボン表面の無機合成の反応場としての有効性を示した。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

論文

- 1) T. Ishii, T. Maie, M. Hamano, T. Kishimoto, M. Mizushiri, Y. Imashiro, J. Ozaki, Synergistically enhanced oxygen reduction activity of iron-based nanoshell carbons by copper incorporation, *Carbon*, **116**, 591–598 (2017).
- 2) Takafumi Ishii, Takuya Maie, Naofumi Kimura, Yuki Kobori, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Available online, ( May 2017)

- 3) Hideo Inoue, Takafumi Ishii, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, Electrochemical Properties of an Atomically Dispersed Platinum Catalyst Formed on a Heat-treated Carbon Support, ChemistrySelect, Volume 1, Issue 12, August 1, Pages 3189–3196, 2016
- 4) Takafumi Ishii, Keita Yamada, Noriko Osuga, Yasuo Imashiro and Jun-ichi Ozaki, Single-Step Synthesis of W<sub>2</sub>C Nanoparticle-Dispersed Carbon Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions Utilizing Phosphate Groups on Carbon Edge Sites, ACS Omega, 1 (4), pp 689–695, 2016

学会発表 国際 3 件 国内 4 件

特許申請 3 件

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| 所属・職名    | 分子科学部門・教授                 |
| ふりがな     | しらいし そうし                  |
| 氏名       | 白石 壮志                     |
| 学位・現在の専門 | 博士（エネルギー科学）・炭素材料科学/工業電気化学 |

1. 研究課題名 （該当する研究分野を○で囲む ○カーボン材料 ケイ素科学 その他）  
高電圧作動型電気化学キャパシタ用カーボン電極の開発

2. 研究目的  
電気二重層キャパシタ（EDLC）は、活性炭などの炭素ナノ細孔体電極（比表面積  $> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）と電解液との界面に形成される電気二重層の誘電体的性質を利用した蓄電器（コンデンサ）である。EDLCは、高い出力密度と優れた充放電サイクル寿命を有するが、エネルギー密度が低い事が欠点である。EDLCの蓄積エネルギー（ $E = CV^2/2$ ）を改善するには、最大充電電圧（V）ならびに活性炭電極の容量（C）の向上が必須である。容量の向上については活性炭電極の細孔構造の最適化だけでは既に限界が見えてきているため、充電電圧を高めることが最近では重要となってきた。従来の活性炭電極では、有機系電解液中で3V以上の充電を行うと電極界面で電気化学的な副反応が生じて容量が急激に低下し劣化してしまうため、高電圧充電に対して優れた耐久性を有する活性炭電極の実現が求められている。

本研究では、活性炭の三次元構造最適化と表面修飾によって、高電圧充電に対しての画期的な耐久性と優れた体積比容量（電極体積あたりの容量）を併せ持つキャパシタ用活性炭電極の実現を目指す。高電圧充電に対する耐久性が向上することは、EDLCのエネルギー密度の改善につながる。

3. 研究の実施状況  
本年度は、三次元多孔性のアルミニウム集電体「発泡アルミニウム集電体（図1）」に着目した。現在、実用のEDLCで使われる活性炭電極は、活性炭粒子をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）系等のバインダーでシート状に成型し、その後、アルミニウム製の集電体箔を接着剤で貼り合わせて製造されている。高電圧充電による容量の低下については、活性炭や電解液そのものだけでなく、電極の電流引き出し部材である「集電体」と活性炭粒子との接触面積にも影響を受ける。発泡アルミニウム集電体を用いると活性炭粒子と集電体との接触面積が増えるため、接触抵抗が増加しにくい構造となる。本研究開始前において、EDLC用の水蒸気賦活炭（YP50F）を充填した発泡Al電極を用いれば70℃下での3.5V・100時間の高電圧充電試験後のEDLCの容量維持率は80%に達することが明らかになってきた（従来の成型電極では同条件で10%程度）。しかし、発泡Al集電体への活性炭粒子の充填が不十分であったため、体積比容量は7.5  $\text{Fcc}^{-1}$ 程度であった（従来電極は約10 $\text{Fcc}^{-1}$ ）。

本研究では、活性炭表面上の電気化学的分解を抑制する効果を有する表面処理、ならびに充填密度を高める目的でバインダーの変更を検討した。具体的には、EDLC用活性炭YP50Fに炭酸アンモニウム法（特許第5817286号）による窒素ドーピングを施し（窒素含有量：約1.4%）、バインダーにはポリビニリデンフロライド（PVdF）を用いた。その結果、70℃下での3.5V・100時間の高電圧充電試験後の容量維持率が96%、体積比容量は9  $\text{Fcc}^{-1}$ を達成することができた。

4. 成果発表事例（論文、学会発表、特許申請など）  
M. Sukekawa, S. Shiraishi, M. Wada, and K. Chiba, Durable Electric Double Layer Capacitor Using Foamed Al Current Collector and Sulfone-based Electrolyte, 2016 International Conference on Advanced Capacitors, June, Otsu (Japan) (2016).

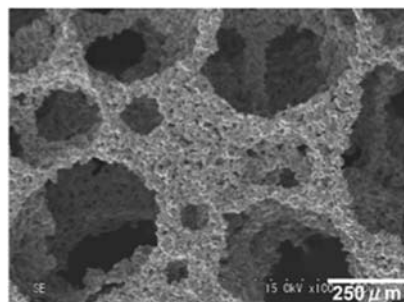


図1 発泡アルミ集電体の走査電子顕微鏡像

|          |                |
|----------|----------------|
| 所属・職名    | 環境創生部門・教授      |
| ふりがな     | なかがわ のぶよし      |
| 氏名       | 中川 紳好          |
| 学位・現在の専門 | 工学博士・反応工学、電気化学 |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カーボン材料 ケイ素科学 その他)

カーบอนを基材とする高活性ナノコンポジット触媒の調整と担体機能の解明

## 2. 研究目的

直接メタノール燃料電池では、アノードでのメタノール酸化反応速度を増大させる、高活性触媒の開発が求められている。Pt 系貴金属触媒に対し、 $\text{TiO}_2$  等の遷移金属酸化物の担体効果を効果的に発揮させる構造として、 $\text{TiO}_2$  等の金属酸化物微粒子をカーボンナノファイバーに埋め込んだコンポジットナノファイバー担体 (TECNF) を我々は提案してきた。 $\text{TiO}_2$  微粒子の粒子径を従来の数十 nm から数 nm に小さくし、 $\text{TiO}_2$  表面上の導電距離を短くすることで更なる高活性が期待できる。そこで、前駆体溶液を付着させた新規な  $\text{TiO}_2$  修飾カーボンナノファイバー担体を調整し、調製条件と触媒活性の関係を調べた。また、コンポジット触媒における相互作用の効果を明らかにするため、調整した PtRu/TECNF と市販の PtRu/C や PtRu/CNF について、ガス流通下における CO パルス吸着、CO-TPD を測定し、比較した。

## 3. 研究の実施状況

約 5 nm 径の  $\text{TiO}_2$  (ルチル) 微粒子を表面に析出させた CNF 担体 (TCCNF) を調整することに成功した。メタノール酸化反応に対する触媒作用の質量活性としては、担持量として Ti で 1.0wt% 程度が最適であることを明らかにした。 $\text{TiO}_2$  の担持量が多すぎると、 $\text{TiO}_2$  が貴金属触媒からの電子伝導を阻害すると考えられる。PtRu/TCCNF のメタノール酸化活性は、電極電位 0.7 V vs RHE 以上では PtRu/TECNF を超えるものであった。しかし、燃料電池の電極電位として重要な 0.3~0.7 V vs RHE の範囲では PtRu/TECNF におよびなかった。Pt/ $\text{TiO}_2$  での CO の酸化活性は  $\text{TiO}_2$  粒子サイズが大きいほど高くなるという報告があることから、 $\text{TiO}_2$  粒子サイズを小さくして活性点は増えたものの、粒子サイズが小さいことから相互作用が強く発揮されなかったと考えられる。この原因については更に検討する必要がある。

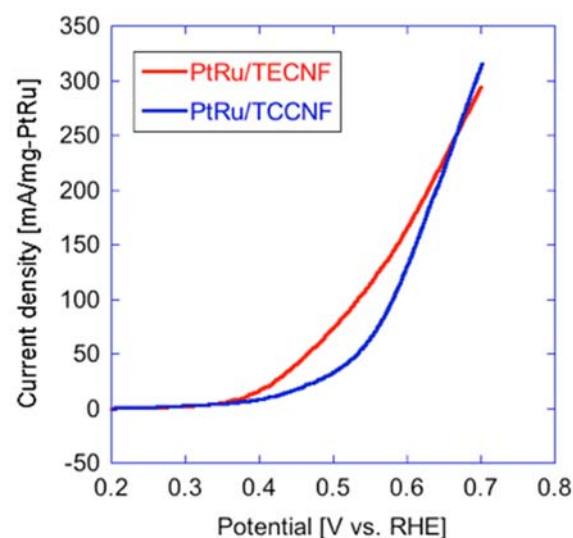


Fig. 1 順方向電位走査時のメタノール酸化電流密度の比較

CO パルス吸着実験において、PtRu/TECNF では CO の吸着と同時に顕著な  $\text{CO}_2$  の発生が観察された。解析の結果、これは  $\text{TiO}_2$  の格子酸素が反応に使われ、酸素空孔が生成していると解釈された。TECNF 担体や Pt/C, PtRu/C では  $\text{CO}_2$  の発生はほとんどなかったことから、PtRu と  $\text{TiO}_2$  の相互作用の結果であることが示唆された。

## 4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) T. Aoyama et al., Effect of embedded  $\text{TiO}_2$  in carbon nanofiber support on Pd catalyst activity for formic acid oxidation, *Key Engineering Materials*, **698** (2016) 41–46. 2) 八木暁ら、PtRu/TECNF における担体の賦活条件が活性におよぼす影響、第 23 回燃料電池シンポジウム、P22, 2016 年 5 月 26–27 日タワーホール船堀 (東京), 3) 山口 凌ら、化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の調査, PA168, 化学工学会 第 82 年会, 2017 年 3 月 6 日 (芝浦工業大学, 東京) 他

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 所属・職名    | 群馬大学理工学研究院・准教授      |
| ふりがな     | ホサイン エムディ ザキール      |
| 氏名       | HOSSAIN MD. ZAKIR   |
| 学位・現在の専門 | 理学博士 元素科学国際教育研究センター |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カーボン材料 ケイ素科学 その他)

**Development of new method for organic functionalization of epitaxial graphene on SiC.**

2. 研究目的

One of the major challenges in realization of graphene-based technology is to tailor its properties through chemical or mechanical means. Because of the bonding nature of C atoms in graphene, it is extremely difficult to directly bind the molecules onto graphene through chemical reaction, which is a real challenge for tailoring the graphene's properties leading to the development of graphene based device and new graphene derivatives. Hence our research is focused on exploring a new chemical approach for direct binding of transient radical species formed in a reaction mixture onto graphene. The outcome of the present research will open a new era of two-dimensional nano-materials that can be exploited in high performance electronic devices such as chemical and biosensors

3. 研究の実施状況

Recently we have developed a two-step reaction approach for organic modification of graphene using Grignard reagent. We found that binding of organic moieties through the two-steps chlorination-alkylation reaction is limited to the concentration of chemisorbed Cl onto the graphene surface, which is relatively low, and selective to the monolayer graphene regions. We realize that a huge number of organic halides do not form stable Grignard reagent, hence, could not bind the respective organic part onto graphene through the two-step reactions procedures. Indeed, the reaction mechanism for formation of Grignard reagent from organic halide R-X (where R = substituted or non-substituted alkyl or aryl group and X = Br or Cl) and Mg metal involves a transient R radical species (shown in figure 1). In the study, we have investigated the capturing of such transient R radical onto epitaxial graphene (EG) on SiC. Using two typical molecules bromopentafluorobenzene (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br) and bromodichloromethane (CHCl<sub>2</sub>Br), we found that transient radical formed by the reaction with Mg subsequently chemisorbs onto the graphene surface. The chemisorbed species on EG on SiC are characterized by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman and scanning tunnelling microscopy and spectroscopy (STM/STS). The present finding is expected to be an important development in graphene chemistry since it opens a common and versatile chemical route for functionalization of graphene using huge numbers of commercially available organic halides.

Figure 1. Reaction mechanism for formation of Grignard reagent.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

i) 論文発表 1 件

ii) 国内学会発表 1 件 国際学会発表 1 件

|          |               |
|----------|---------------|
| 所属・職名    | 理工学府分子科学部門・教授 |
| ふりがな     | あみい ひでき       |
| 氏名       | 網井 秀樹         |
| 学位・現在の専門 | 博士（工学）・有機合成化学 |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カarbon材料 ケイ素科学 その他)

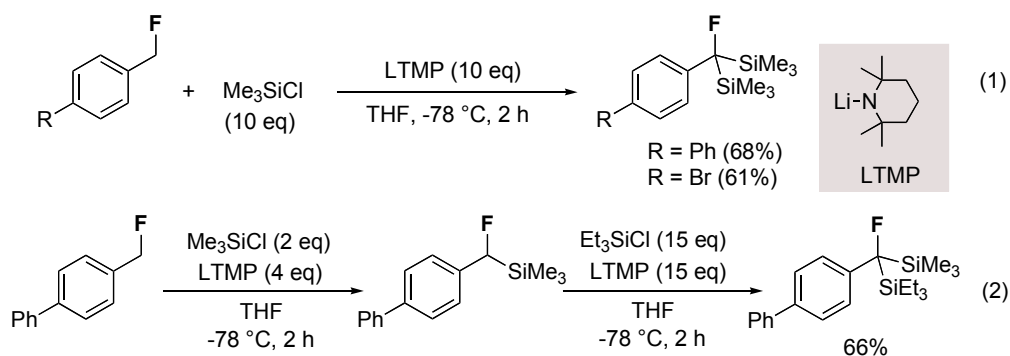
ケイ素官能基の特性を活かした新しい含フッ素合成ブロックの創製

## 2. 研究目的

有機フッ素化合物は、フッ素原子が醸し出す特異な性質により、医薬・農薬、並びに液晶等の機能性材料として注目を浴びている。例えば、フッ素原子の電気陰性度の大きさ（電子的効果）や炭素—フッ素結合の強さから、フッ素を含まない系と比較した場合の生物活性の飛躍的向上、代謝の阻害、材料としての強度増加などの様々な機能の賦与が期待できる。様々な産業で有機フッ素化合物が注目されているにも関わらず、有機フッ素化合物の合成技術の発展が遅く、未熟の域を脱していない状況である。本プロジェクトでは、有機フッ素化合物の先駆的な合成法を開発することを目指とする。今回、ケイ素官能基の多重導入法による新しい含フッ素合成ブロックの創製を目指して、研究を進めた。

## 3. 研究の実施状況

私たちは、これまでにベンジル位脱プロトン化による芳香族モノフルオロメチルアニオン ( $\text{ArCHF}^-$ ) の発生と合成化学的応用を系統的に研究してきた。低温条件下、塩基として LTMP (lithium tetramethylpiperidide) を用いると  $\text{ArCHF}^-$  種が発生し、ヨウ化アルキルとの反応が進行することを見出している。求電子剤として塩化トリメチルシリルを用い、 $\alpha$ -フルオロベンジルシランの合成化学的応用を進めてきた。今回、ケイ素官能基の多重導入反応を試みた。 $\alpha$ -フルオロベンジルアニオン種と塩化トリメチルシリルとの反応を詳細に検討したところ、過剰量の LTMP 塩基と  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  を使用した場合にビスシリル体が良好な収率で得られた (式 1)。



逐次的に異種のシリル基を導入することが可能であることがわかった (式 2)。現在、生成物のビスシリル体のジアニオン等価体としての可能性を探索している。

## 4. 成果発表事例 (論文, 学会発表, 特許申請など)

- 1) N. Shimizu, H. Kondo, M. Oishi, K. Fujikawa, K. Komoda, and H. Amii, Trifluoromethylation of Aryl Iodides Catalyzed by the Copper(I)-Phen Complex, *Organic Syntheses*, **93**, 147-162, (2016).
- 2) H. Amii, Selective Synthesis of *gem*-Difluoromethylene Compounds, 18th European Symposium on Fluorine Chemistry, Kyiv (Ukraine), (2016).
- 3) H. Amii, Recent Progress in Nucleophilic Fluoroalkylations, 14th National Meeting on Fluorine Chemistry, Fuzhou (China), (2016).

|          |             |
|----------|-------------|
| 所属・職名    | 理工学府・教授     |
| ふりがな     | うんの まさふみ    |
| 氏名       | 海野 雅史       |
| 学位・現在の専門 | 理学博士・有機元素化学 |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カarbon材料 ケイ素科学 その他)  
次世代材料の根幹となる新規ケイ素化合物の合成と実用化

2. 研究目的  
本研究では研究代表者・参加者のグループにおいて、これまで培ってきた高度に構造が規制されたシロキサン化合物の合成研究を土台とし、耐熱性や誘電率などターゲットとする物性を定めた、高機能材料開発に必須である新規骨格化合物の合成を目指す。本研究では新規骨格物質の合成にとどまらず、それを材料として実用化するために必要な試みまでを含めて行い、これまでに合成してきた物質群に加え、さらに高機能を示すことが期待される化合物を合成し、グローバルネットワークや産学連携を活用して、新規材料の実用化へと結びつけることを目的とする。

3. 研究の実施状況  
(1) ヤヌスキューブへの無機結合置換基導入  
初年度はヤヌスキューブをハイブリッド材料のリンカーとして用いるために必要な、反応性置換基の導入を検討した。特に、金属ならびに金属酸化物と強い結合を形成できるシラノール部位を導入することができれば、そのまま材料(3Dシランカップリング剤)として使用できるため、まずこの合成を検討した。その結果、本年度報告した従来のヤヌスキューブ合成法とは異なった方法で、前駆体となるヒドロシル部位を有するヤヌスキューブの合成に成功した。今後は、酸化によるシラノールへの変換を検討する。

The reaction scheme shows the synthesis of a Janus-cube octasilsesquioxane. The starting material is a Janus-cube octasilsesquioxane with four *i*-Bu groups and four OH groups. It reacts with  $\text{SiHCl}_2$  to form a Janus-cube octasilsesquioxane with four *i*-Bu groups and four OSiH<sub>2</sub> groups. The final product is a Janus-cube octasilsesquioxane with four *i*-Bu groups and four H atoms.

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

- Y. Egawa, S. Murakami, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Hydrosilyl-substituted Cyclic Siloxane: New Building Block for Materials, *Chem. Lett.*, **45**, 738–739 (2016).
- N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Janus-Cube Octasilsesquioxane: Facile Synthesis and Structure Elucidation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9336–9339 (2016).
- S. Murakami, Y. Egawa, C. Kuramochi, N. Takeda, and M. Unno, Cyclic Silanols with Long Alkyl Chains, *Chem. Lett.*, **45**, 309–311 (2016).
- 特願 2016-232998、海野雅史、江川泰暢、島田茂、佐藤一彦、「反応性置換基を有するシルセスキオキサンの製造方法」、国立大学法人群馬大学、独立行政法人産業技術総合研究所、平成28年11月30日。
- 江川泰暢、小栗直己、武田亘弘、海野雅史、新規ヤヌスキューブ分子の構築、第43回有機典型元素化学討論会、仙台、平成28年12月8日～10日。

|          |                            |
|----------|----------------------------|
| 所属・職名    | 群馬大学大学院理工学府・教授・准教授         |
| ふりがな     | きゅうしん そういちろう・かんの けんいちろう    |
| 氏名       | 久新 莊一郎・菅野 研一郎              |
| 学位・現在の専門 | 理学博士 有機ケイ素化学・博士(理学) 有機金属化学 |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カarbon材料 ケイ素科学 その他)  
「有機ケイ素クラスターの合成、構造、性質」

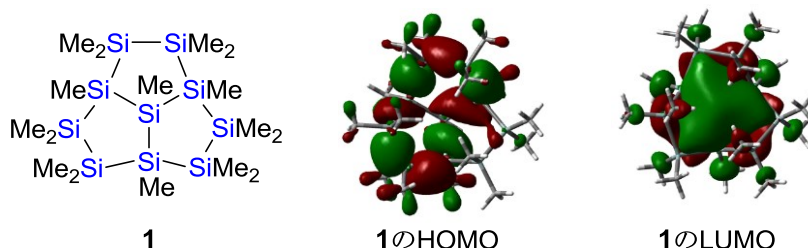
## 2. 研究目的

通常の有機ケイ素化合物は1～数個のケイ素原子を含んだ化合物であり、シリコン半導体は多数のケイ素原子から成る単体であるが、両者の間には大きな隔りがある。ケイ素原子を数10～数100個含んだ有機ケイ素クラスターはどのような化合物であろうか。有機ケイ素化合物やシリコン半導体とは異なる第三の化合物群を形成する可能性があるが、合成的な難しさのためにほとんど研究が行われてこなかった。本研究ではこの未開拓な分野について合成法の開発、構造解析、性質の解明を行う。

## 3. 研究の実施状況

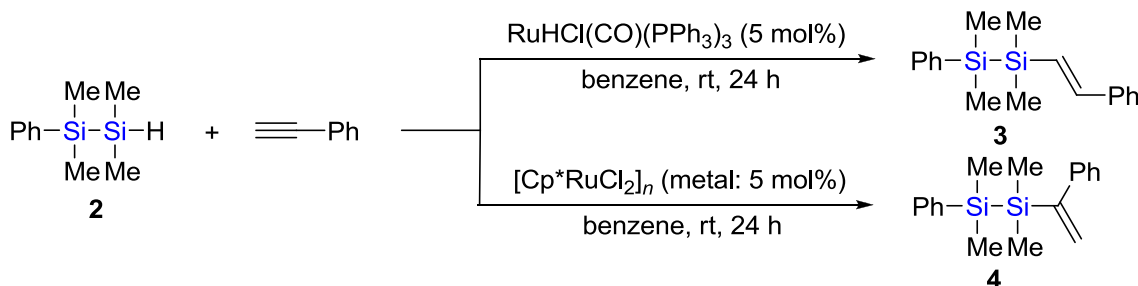
### 曲面σ共役の電子状態の解明

曲面π共役の研究は最近のトピックスであるが、曲面σ共役についてはこれまで研究が行われてこなかった。本研究ではおわん形化合物**1**を合成し、紫外吸収スペクトルの測定と理論計算によって、HOMOは曲面内のσ共役軌道であり、LUMOはおわんの上下面の擬π\*軌道であることを明らかにした。



### ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランとアルキンのヒドロシリル化

ヒドロシリル化は有機ケイ素化合物の有用な合成法であるが、遷移金属触媒を用いるため、ヒドロオリゴシランを用いると、ケイ素-ケイ素結合の開裂が起こることが問題であった。本研究では適切なルテニウム触媒を用いると、化合物**3**と**4**を選択的かつ高収率で合成する方法を見出した。



## 4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) S. Kyushin, in *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*, H. W. Roesky, Ed., Academic Press, Amsterdam, **2016**, Chapter 37. 2) K. Kanno, Y. Aikawa, S. Kyushin, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 9–12. 3) A. Tsurusaki, Y. Koyama, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3982–3985 (cover picture). 4) A. Tsurusaki, A. Kobayashi, S. Kyushin, *Asian J. Org. Chem.*, in press (DOI: 10.1002/ajoc.201700058). 5) A. Tsurusaki, K. Yoshida, S. Kyushin, *Dalton Trans.* (Special Issue: Silicon Chemistry: Discoveries and Advances), in press (DOI: 10.1039/C7DT00395A).

|          |                |
|----------|----------------|
| 所属・職名    | 環境創生部門・教授      |
| ふりがな     | とびしま しんいち      |
| 氏名       | 蔦島 真一          |
| 学位・現在の専門 | 工学博士・電気化学、工業化学 |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カーボン材料 ○ケイ素科学 その他)  
リチウム電池の性能向上に与えるシリコン化合物の効果に関する研究

## 2. 研究目的

リチウム電池にケイ素化合物を使用しリチウム電池の性能向上を図る。ケイ素化合物は電極材料および電解液材料として検討する。

予想される成果：

- 1) 性能向上：電極についてはリチウムとの理論反応料が大きいシリコン (Si) あるいは酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub> 系化合物) を基礎材料として表面处理、複合材料化等の手法を検討しエネルギー密度が高く充放電寿命に優れた負極材料の創出を図る。電解液についてはリチウム負極の充放電性能の向上が期待される。ケイ素化合物を電解液添加剤として使用することにより電極と電解液の界面制御を行い、電解系とリチウムの反応を抑制し充放電性能を改善することが期待される。
- 2) 学問的意義：リチウム電池の高性能化を図る指導原理について学術的な解明は未だ不十分であり本研究で得られると期待される反応機構の解明や高性能化手法の確立は学術的意義は大きい。
- 3) 社会還元：リチウム電池はモバイル機器、電気自動車、発電装置等の社会のインフラであるエネルギーの効率利用、環境保全に必要とされている電池であり本研究テーマである高性能の電池の研究開発の成果が与える社会還元は大きい。

## 3. 研究の実施状況

### 1) シリコン系電極

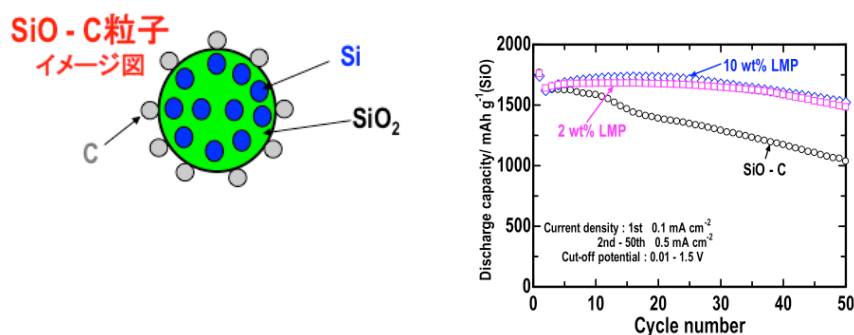


図 1. SiO-C 電極の充放電特性

Si 金属を使用した負極は充放電に伴う大きな体積変化により物理的に破壊され充放電寿命が短いという問題点があった。Si と SiO<sub>2</sub> を複合しさらに表面を炭素処理した電極を使用することによって性能改善を行うことができた。しかし、まだ充放電寿命は不十分で劣化機構の解明とさらなる対策の検討を行っている。本研究では Si と SiO<sub>2</sub> を複合さらに表面を炭素処理した電極(SiO-C)を基礎に電極への添加剤を検討し性能改善を試みた。添加剤としては電気抵抗が高く膨張、収縮を緩和する可能性があるオリビン構造の LiMgPO<sub>4</sub> (LMP)を使用した。LMP 添加によってサイクル容量低下を抑制できることがわかった。この機構は電極と電解液との直接的な接触を防ぐ電極表面が形成され、この表面膜が電解液の分解抑制と電極の膨張・収縮を緩和する緩衝層として機能するためと界面抵抗測定と化学分析結果により推察された。

## 2) 電解液

負極として次世代負極材料の候補の一つであるリチウム金属を用いて充放電効率の改善を目的にシリコン化合物を電解液材料に使用する手法の効果について検討している。シリコン化合物としてカーボネート変成シロキサンを検討した。標準電解液には、リチウムイオン電池用電解液の代表例である 1M LiPF<sub>6</sub>・EC/EMC (体積混合比 3:7)を使用した。この標準電解液を以降 EM と略記する。2032 型コインセル (対極 Li 金属、作用極 SUS) を作成し Li 負極の充放電効率を測定した (充放電電流密度: 0.5 mA cm<sup>-2</sup>、充電容量: 0.5 mAh cm<sup>-2</sup>、放電終止電圧: 1.5 V)。充放電測定結果より、シロキサンを添加すると標準電解液よりリチウムの充放電効率は向上することがわかった。60%添加時に 10~30 サイクルの平均値で最も高い充放電効率 (極大値) を示した。シロキサン添加により Li の充放電効率に変化する機構は下記モデルで説明できると考えられる (図 3)。図 3 (A)のシロキサン無添加では Li による電解液の還元生成物固体成分(リチウムアルキルカーボネートなど)とする表面が粗い厚い SEI を形成する。図 3 (B)の少量添加ではシロキサンが SEI の中に取り込まれたり表面の一部に吸着したりする。図 3 (C)の適度な添加量の際はシロキサンが SEI 表面に分布する。このため電流密度の均一化により表面の平滑性の向上や過剰な SEI 生成を抑制する充放電効率が上昇する。図 3 (D)の添加量が過剰のときは電極表面にシロキサンが過剰に吸着するため抵抗が上昇、このため充放電効率が低下する。

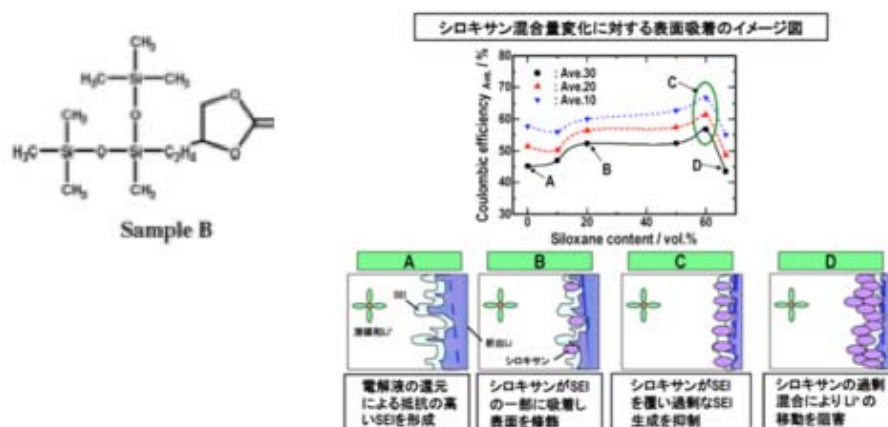


図 2. カーボネート変成シロキサンの構造式とリチウムの充放電効率

## 4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) H.Morimoto, D.Ito, Y.Ogata, T.Suzuki, K.Sakamaki, T.Tsuji, M.Hiruawa, A.Matsumoto, [S.Tobishima](#), Charge-discharge Behavior of Triclinic LiTiOPO<sub>4</sub> Anode Materials for Lithium Secondary Batteries, *Electrochemistry*, **84**, pp.878-881 (2016)

|          |                |
|----------|----------------|
| 所属・職名    | 群馬大学大学院理工学府・教授 |
| ふりがな     | はなや みのる        |
| 氏名       | 花屋 実           |
| 学位・現在の専門 | 理学博士・物性物理化学    |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む カarbon材料 ケイ素科学 その他)  
「有機ケイ素コンセプトによる高性能色素増感太陽電池の創出」

2. 研究目的  
金属酸化物との強固な結合形成能、高い吸光係数を発現する「有機ケイ素色素」は、次世代の太陽電池として期待を集める色素増感太陽電池 (DSSC) の増感色素として、高い可能性をもつことが明らかとなってきた。そこで本研究では、太陽光吸収効率、電子移動効率に優れたアルコキシシリル色素を設計、合成し、その有用性・実用性を明らかにしていく。

3. 研究の実施状況  
光電変換効率を向上させるための手法として、高光電圧化は有効な手段である。そこで、1.2 V を超える光電圧を得ることに成功しているアルコキシシリルクマリン系色素について、より高い光電変換効率と、一般的な乾電池の電圧である 1.5 V を目標に、新たな色素の開発、ならびに Mg-doped TiO<sub>2</sub> 電極、電解液組成の検討を進めた。色素については、 $\pi$  共役系の拡張による HOMO レベルの上昇のために、クマリン骨格にオリゴチオフェンを導入し、また、TiO<sub>2</sub> 電極表面と電解質との接触を阻害し、逆電子移動反応を抑制することを目的に、チオフェン環にアルキル鎖を導入した ADEKA-3 を開発した。Mg-doped TiO<sub>2</sub> については、Mg/Ti のモル比を 0.20 へと増大させて、伝導帯の下端レベル ( $E_{CB}$ ) の上昇を図った。さらに、Mg-doped TiO<sub>2</sub> 電極に対して、酸化マグネシウムに加えて酸化アルミニウムによる表面被覆を施し、逆電子移動反応の抑制を試みた。電解液には、アルコキシシラン色素が吸着した光アノードの高い耐水性を活かして、高い配位能と分子サイズが小さいことにより  $E_{CB}$  の上昇効果が大きいと期待される水を添加剤として加えた。その結果、光電変換効率 3.9%、開放電圧  $V_{oc} = 1.45$  V のセルを作製することに成功した。1.4 V を超える光起電圧は、これまでに報告されている色素増感太陽電池において最高値であるとともに、半導体、化合物型太陽電池を含めた単セル構造の太陽電池においても最高水準にある。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)  
論文発表 : K. Kakiage, H. Osada, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, S. Iwamoto, J. Fujisawa, and M. Hanaya, Achievement of over 1.4 V photovoltage in a dye-sensitized solar cell by the application of a silyl-anchor coumarin dye, *Sci. Rep.* **6**, 35888 (2016) 他 5 件  
国際学会発表 : 3 件 (内、招待講演 2 件)

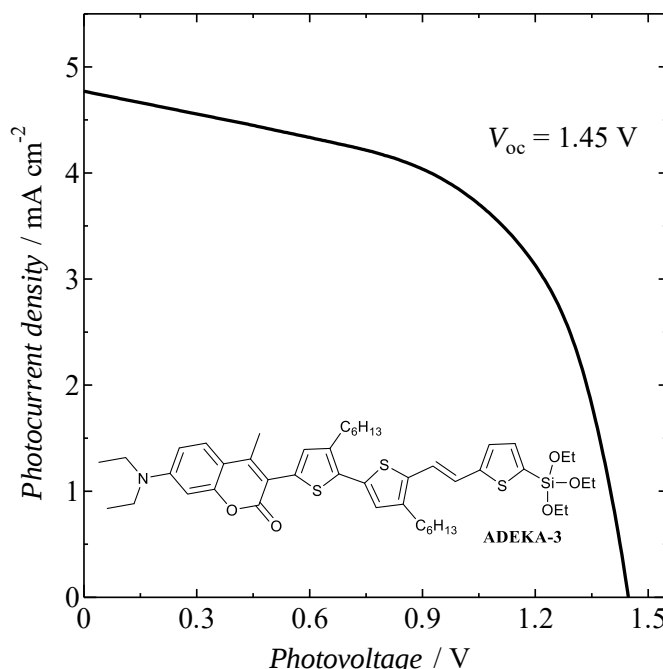


Fig.  $J$ - $V$  properties of the ADEKA-3-photosensitized cell with the  $V_{oc}$  of 1.45 V.

|          |           |
|----------|-----------|
| 所属・職名    | 分子科学部門・教授 |
| ふりがな     | とびたせいじ    |
| 氏名       | 飛田 成史     |
| 学位・現在の専門 | 理学博士・光化学  |

1. 研究課題名 (該当する研究分野を○で囲む)    カーボン材料    ケイ素科学    その他  
イリジウム錯体をプローブとする生体組織内酸素の高分解能計測

2. 研究目的

イリジウム錯体は、脱酸素溶液中で光励起すると、強いりん光を示す稀有な化合物である。りん光は酸素によって顕著に消光され、酸素濃度に依存して発光強度及び発光寿命が変化する。本研究では、この酸素によるりん光消光現象を利用して、イリジウム錯体に基づく生体内酸素プローブを開発するとともに、共焦点顕微りん光寿命イメージング装置を用いて、マウスなどの小動物の腫瘍や臓器の組織内の酸素濃度勾配を、高分解能計測する技術確立することを目的として研究を行う。

3. 研究の実施状況

1) マルチチャンネルスケラーを使った寿命計測システムの製作

従来の時間相関単一光子計数法(TCSPC 法)に代わるりん光寿命測定装置として、マルチチャンネルスケラー(Becker&Hickl, MSA300)を用いた寿命計測システムを製作した。本システムを用いてイリジウム錯体 BTP のりん光減衰を測定したところ、同じピークカウント(1000 カウント)を得るのに要する時間が TCSPC 法では 200 秒掛かったのに対し、マルチチャンネルスケラーでは 7 秒で同様の減衰曲線が得られた。今後、このシステムを細胞や組織に取り込まれたイリジウム錯体のりん光寿命計測に応用していく予定である。

2) 共焦点 PLIM システムの製作と腎臓の酸素計測への応用

共焦点レーザー顕微鏡とりん光寿命測定システムを組み合わせた共焦点 PLIM システムを製作した。マウスの尾静脈からイリジウム錯体 BTPDM1 を投与し、本システムを使って生きたマウスの腎臓の酸素状態を観測した結果を右の図に示す。蛍光寿命画像から尿細管細胞とその周囲の毛細血管、さらに尿道が明瞭に識別できる。りん光寿命画像から、BTPDM1 は尿細管細胞内に取り込まれていることがわかる。この画像の解析から、尿細管細胞の酸素化状態に関する知見が得られることが明らかとなった。

4. 成果発表事例 (論文、学会発表、特許申請など)

1) S. Tobita, T. Yoshihara, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2016**, 33, 39-45.

2) N. Hasebe, Y. Deguchi, S. Murayama, T. Yoshihara, H. Horiuchi, T. Okutsu, S. Tobita, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **2016**, 324, 134-144.

3) T. Yoshihara, Y. Hirakawa, M. Hosaka, M. Nangaku, S. Tobita, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, **2017**, 30, 71-95.

4) 吉原利忠, 飛田成史, *ファルマシア*, **2017**, 53, 220-224.

論文 著者名, 題目, 雑誌名, 巻号, 記載ページ, (西暦)

1. Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki, Mechanochemical Treatment of Precursors of Carbon-Nanoshell-Containing Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, J. Electrochemical Society, 163, H223-H227, 2016
2. Hideo Inoue, Takafumi Ishii, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, Electrochemical Properties of an Atomically Dispersed Platinum Catalyst Formed on a Heat-treated Carbon Support, ChemistrySelect, Volume 1, Issue 12, August 1, Pages 3189–3196, 2016
3. Takafumi Ishii, Keita Yamada, Noriko Osuga, Yasuo Imashiro and Jun-ichi Ozaki, Single-Step Synthesis of W<sub>2</sub>C Nanoparticle-Dispersed Carbon Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions Utilizing Phosphate Groups on Carbon Edge Sites, ACS Omega, 1 (4), pp 689–695, 2016 DOI:10.1021/acsomega.6b00179
4. T. Ishii, T. Maie, M. Hamano, T. Kishimoto, M. Mizushiri, Y. Imashiro, J. Ozaki, Synergistically enhanced oxygen reduction activity of iron-based nanoshell carbons by copper incorporation, Carbon, 116, 591–598 (2017).
5. Takafumi Ishii, Takuya Maie, Naofumi Kimura, Yuki Kobori, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, International Journal of Hydrogen Energy, Available online, ( May 2017)

著書

著者名 (単著, 分担執筆の区別), 書名 (分担の場合、執筆部分名), 出版社名, 記載ページ (単著の場合不要), (出版西暦)  
なし

国際会議

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (西暦)

1. SINGLE-STEP SYNTHESIS OF W<sub>2</sub>C/C ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTIONS UTILIZING PHOSPHATE GROUPS ON CARBON EDGE SITES Takafumi Ishii, Keita Yamada, Jun-ichi Ozaki, Carbon2016, Penn State, USA, July10-15, (2016)
2. Single-step synthesis of W<sub>2</sub>C nanoparticle-dispersed carbon electrocatalysts for hydrogen evolution reactions, Keita Yamada, Takafumi Ishii, Osuga Noriko, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, 2016 Japanese-French Seminar on Carbon Materials, Osaka, Sep 9-10, (2016)
3. Oxygen reduction activity of catalytically carbonized phenol resins with iron and copper phthalocyanines, Takafumi Ishii, Mikiya Hamano, Takuya Maie, Mayumi Mizushiri, Takeaki Kishimoto, Yasuo Imasiro, Jun-ichi Ozaki, 2016 Japanese-French Seminar on Carbon Materials, Osaka, Sep 9-10, (2016)

国内学会発表

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (判れば予稿集記載ページ), (西暦)

1. Fe と Cu を用いて調製したカーボンアロイ触媒の酸素還元反応活性 (群馬大・元素センター, 日清紡 HD) ○浜野 幹也, 真家 卓也, 石井 孝文, 水尻 まゆみ, 岸 本 武亮, 今城 靖雄, 尾崎 純一, 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 2016 年 12 月 7 日～9 日
2. タングステン系カーボンアロイの合成と水素発生反応触媒活性 (群馬大・元素センター, 日清紡 HD2) ○山田 啓太, 石井 孝文, 大須賀 紀子, 今城 靖雄, 尾崎 純一, 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 2016 年 12 月 7 日～9 日

3. 昇温脱離法による Li 二次電池黒鉛負極の表面分析（群馬大・元素センター，豊田中央研究所，東北大・多元研）○石井 孝文，岡 秀亮，水谷 守，近藤 康仁，瀬戸山 徳彦，佐々木 徹，京谷 隆，第 43 回炭素材料学会年会，千葉，2016 年 12 月 7 日～9 日
4. 固体高分子形燃料電池用カーボンアロイカソード触媒の構造解析 (1)昇温脱離法によるエッジ面の定量分析と炭素構造解析（群馬大学・元素センター，日清紡 HD2）○石井 孝文，真家 卓也，小林 義和，窪田 裕次，今城 靖雄，尾崎 純一，第 43 回炭素材料学会年会，千葉，2016 年 12 月 7 日～9 日

#### 特許

発明者，発明の名称，特願番号・特許番号など

1. 尾崎純一，石井孝文，真家卓也，国立大学法人群馬大学 他，炭素触媒、電池電極及び電池，特願 2016-110949，
2. 尾崎純一，真家卓也，草処彩香，国立大学法人群馬大学 他，炭素触媒、電極及び電池，特願 2016-558164
3. 尾崎純一，石井孝文，国立大学法人群馬大学 他，炭素触媒並びにこれを含む電極及び電池，特願 2016-236828

#### 受賞、総説、紀要、その他

賞の名称，受賞者，受賞内容  
なし

#### 共同研究実績

課題名 白金と炭素の相互作用に関する研究

相手先名 非公開

課題名 機能性炭素材料の開発

相手先名 非公開

論文

著者名，題目，雑誌名，巻号，記載ページ，（西暦）

無し

著書

著者名（単著，分担執筆の区別），書名（分担の場合、執筆部分名），出版社名，記載ページ（単著の場合不要），（出版西暦）

S. Shiraishi（単著），Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization (Electrochemical Performance), Elsevier, Chapter 10, 205–226 (2016).

国際会議

発表者名，題目，学会名，開催場所，（西暦）

S. Shiraishi, H. Maita, K. Kamiya, Y. Endo, and H. Tsukada Advanced Seamless Activated-Carbon Electrode for Electrochemical Capacitor, 2016 International Conference on Advanced Capacitors, June, Otsu (Japan) (2016). 招待講演

M. Sukekawa, S. Shiraishi, M. Wada, and K. Chiba, Durable Electric Double Layer Capacitor Using Foamed Al Current Collector and Sulfone-based Electrolyte, 2016 International Conference on Advanced Capacitors, June, Otsu (Japan) (2016).

S. Shiraishi, T. Kawashima, Y. Shiraishi, and H. Fujimoto, Electrochemical Capacitor Using Graphite-fluoride and Alkali Metal, Carbon2016, July, State College (USA) (2016).

国内学会発表

発表者名，題目，学会名，開催場所，（判れば予稿集記載ページ），（西暦）

白石壮志，電気化学キャパシタ用炭素材料～その基礎と将来について～，平成 28 年度溶融塩技術事業化研究会第 2 回研究会，京都，2016 年 5 月 18 日（2016）。招待講演

白石壮志，電気二重層キャパシタ用高耐久性炭素ナノ細孔体電極の開発に向けて，カーボンナノ材料研究会平成 28 年度第 1 回研究会，大阪，2016 年 5 月 19 日（2016）。招待講演

岡野啓介，白石壮志，塚田豪彦，電気二重層キャパシタの高電圧化を目指した表面修飾シーMLS活性炭の開発，第 54 回炭素材料夏季セミナー，長野，2016 年 8 月 29 日 要旨集、P1 (2016).

島袋 出，白石壮志，単層カーボンナノホーン電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性，第 54 回炭素材料夏季セミナー，長野，2016 年 8 月 29 日 要旨集、P3 (2016).

川島 毅，白石壮志，藤本宏之，フッ化黒鉛アルカリ金属一次電池からの電気化学キャパシタの構築，第 54 回炭素材料夏季セミナー，長野，2016 年 8 月 29 日 要旨集、P5 (2016).

白石壮志，電気化学エネルギーデバイス用ポラスカーボン電極～電気化学キャパシタを中心に～，炭素材料学会第 12 回スキルアップセミナー，東京，2016 年 9 月 2 日（2016）。招待講演

## 演

白石壮志, 川島 毅, 白石晏義, 藤本宏之, フッ化黒鉛アルカリ金属キャパシタの特性と充放電機構, 日本学術振興会 117 委員会「炭素材料」第 319 回研究会, 寝屋川, 2016 年 9 月 8 日 要旨集、117-319-C-1 (2016).

島袋 出・白石壮志, ナノカーボン電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性, 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 2016 年 12 月 9 日 要旨集、p.171 (2016).

白石壮志, 眞板裕幸, 相澤和成, 塚田豪彦, シームレス活性炭電極のフロート耐久試験におけるガス発生, 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 2016 年 12 月 9 日 要旨集、p.172 (2016).

川島 毅, 白石壮志, 藤本宏之, 使用済みフッ化黒鉛リチウム一次電池を利用した新規ハイブリッドキャパシタ (II), 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 2016 年 12 月 9 日 要旨集、p.174 (2016).

川島 毅, 白石壮志, 藤本宏之, フッ化黒鉛リチウム一次電池を用いた電気化学キャパシタの開発(II), 平成 28 年度 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日 要旨集、p.31 (2016).

白石壮志, 川島 毅, 片桐規晟, 藤本宏之, フッ化黒鉛アルカリ金属キャパシタの開発と充放電機構の解明, 2017 年度電気化学第 84 回大会, 東京, 2017 年 3 月 26 日 要旨集、2A09 (2016).

## 総説、解説、紀要、講演、その他

発表者名, 題目, 総説・紀要名等, 巻号, 記載ページ, (西暦)

白石壮志, 脱フッ素化法を用いたキャパシタ電極用カーボン材料, 炭素, **2016**, No.273, 75-82 (2016).

## 特許

発明者, 発明の名称, 特願番号・特許番号など

白石壮志, 奈良将法, 坂田健介, 清雲博史, 登之内敬, 「硫黄がドーピングされた蓄電デバイス用活性炭及びその製造方法」, 特開 2014-105119 (特許登録: 特許第 6006624 号) .

塚田豪彦, 恩田公康, 宮地宏, 白石壮志, 遠藤有希子, 「蓄電デバイスの電極用活性炭及び蓄電デバイスの電極用活性炭の製造方法」, 特開 2013-201170, (特許登録: 第 6047799 号) .

## 受賞、総説、紀要、その他

賞の名称, 受賞者, 受賞内容

受賞名称: 第 54 回炭素材料学会夏季セミナー優秀ポスター賞

受賞者: 岡野啓介, 白石壮志, 塚田豪彦

受賞題目: 電気二重層キャパシタの高電圧化を目指した表面修飾シームレス活性炭の開発

#### 共同研究実績

- ・ 共同研究実績：企業との共同研究 4 件、他大学との共同研究 1 件、国際共同研究 1 件
- ・ 共同研究相手先；アイオン株式会社、高分子メーカー、電子部品メーカー、化学メーカー、東京理科大・駒場研究室、スペイン・アリカンテ大（Diego Cazorla 教授）
- ・ 共同研究課題；キャパシタ用シームレス活性炭電極の開発（アイオン）、キャパシタ用新規炭素電極の開発（高分子メーカー・電子部品メーカー・化学メーカー・アリカンテ大）、二次電池用新規炭素電極の開発（東京理科大）

## 論文

著者名，題目，雑誌名，巻号，記載ページ，（西暦）

- 1) H. Ishitobi, A. Ida, . Anayama, and N. Nakagawa, Performances of Cathode Catalyst Layer with Carbon-alloy Nanofiber in Different Length for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **49** (2016) 995–1001.
- 2) H. Ishitobi, Y. Ino, and N. Nakagawa, Enhanced Catalytic Activity of Pt for Electrooxidation of Ethanol by using Silica-Carbon Composite as the Catalyst Support, *Key Engineering Materials*, **698** (2016) 47–52.
- 3) T. Aoyama, Y. Nishio, H. Ishitobi, and N. Nakagawa, Effect of embedded TiO<sub>2</sub> in carbon nanofiber support on Pd catalyst activity for formic acid oxidation, *Key Engineering Materials*, **698** (2016) 41–46.

## 著書

著者名（単著，分担執筆の区別），書名（分担の場合、執筆部分名），出版社名，記載ページ（単著の場合不要），（出版西暦）

無し

## 国際会議

発表者名，題目，学会名，開催場所，（西暦）

H. Ishitobi, Y. Ino, and N. Nakagawa, A performance advance of the direct ethanol fuel cell by using a silica-carbon composite support, *International symposium of Innovative Materials for Energy Systems (IMPRES2016)*, Hotel Villa Diodoro (Taormina, Sicily, Italy) (Oct. 24, 2016) (**Best oral presentation award**)

## 国内学会発表

発表者名，題目，学会名，開催場所，（判れば予稿集記載ページ），（西暦）

- 1) 登丸絢行、石飛宏和、中川紳好、金属間化合物 PtPb を用いたエタノール酸化活性向上、P24, 第23回燃料電池シンポジウム、2016年5月26–27日タワーホール船堀（東京）
- 2) 八木暁、石飛宏和、中川紳好、PtRu/TECNF における担体の賦活条件が活性におよぼす影響、第23回燃料電池シンポジウム、P22, 2016年5月26–27日タワーホール船堀（東京）
- 3) 内藤大樹、石飛宏和、中川紳好、PtRu/TCCNF 触媒を用いた DMFC 発電特性、LP126, 化学工学会第48秋季大会、D201, 2016年9月6–8日、徳島大学（徳島）
- 4) 石飛宏和、「液供給型電池の電極設計に対する化学工学的アプローチ」、化学工学会第48回秋季大会、I313, 2016年9月6–8日、徳島大学（徳島）
- 5) 八木 暁、石飛 宏和、中川 紳好、PtRu/TECNF における担体の賦活条件が活性におよぼす影響、化学工学会福島大会2016、E108, 2016年11月25–26日、コラッセ福島（福島）【奨励賞受賞】
- 6) 山口 凌、中川紳好、石飛宏和、化学吸脱着法を用いた燃料電池触媒の調査、PA168, 化学工学会 第82年会、2017年3月6日（芝浦工業大学、東京）
- 7) 八木 暁、石飛 宏和、中川紳好、TiO<sub>2</sub> 修飾担体を用いたメタノール電極酸化触媒の、PA169, 化学工学会 第82年会、2017年3月6日（芝浦工業大学、東京）
- 8) 登丸絢行、石飛宏和、中川紳好、金属間化合物 PtPb を用いた直接エタノール燃料電池におけるエタノール酸化反応活性向上、PA171, 化学工学会 第82年会、2017年3月6日（芝浦工業大学、東京）
- 9) 石飛宏和、井野友梨奈、中川 紳好、ナノ複合触媒によるエタノール電極酸化の反応促進、L320, 化学工学会 第82年会、2017年3月6日（芝浦工業大学、東京）

#### 総説、解説、紀要、講演、その他

発表者名，題目，総説・紀要名等，巻号，記載ページ，（西暦）

石飛宏和，「多孔質ナノファイバーを実装した燃料電池用の電極触媒」，平成 28 年度東京工業大学科学技術創成研究院 先導原子力研究所 研究交流・発表会，（2016 年 6 月 22 日）  
東京工業大学大岡山キャンパス

#### 特許

発明者，発明の名称，特願番号・特許番号など

無し

#### 受賞、総説、紀要、その他

賞の名称，受賞者，受賞内容

無し

#### 共同研究実績

共同研究相手先：（株）ダイセル

共同研究課題：燃料電池構成材料に関する研究

共同研究相手先：量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所  
先端機能材料研究部

共同研究課題：イオンビーム照射による触媒機能の改良に関する研究

H28 年度分 ( HOSSAIN MD. ZAKIR )

#### 論文

著者名, 題目, 雑誌名, 巻号, 記載ページ, (西暦)

1) Md. Zakir Hossain, Hiyama Yoko, M. A. M. Jusoh – Organic functionalization of epitaxial graphene on SiC through direct binding of transient radicals from the reaction mixture, Chem. Commun. 52, 14380-14383, (2016).

#### 著書

無し

#### 国際会議

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (西暦)

Md. Zakir Hossain, Covalent Grafting of Organic Molecules on Epitaxial Graphene on SiC through Two-step Reactions, 8<sup>th</sup> International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September, Seoul (Korea), (2016).

#### 国内学会発表

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (判れば予稿集記載ページ), (西暦)

Md. Zakir Hossain, Organic functionalization of graphene through binding of radicals generated in reaction mixture, Symposium on Surface Science & Nanotechnology – 25<sup>th</sup> Anniversary of SSSJ Kansai, January, Kyoto (Japan), (2017)

#### 総説、解説、紀要、講演、その他

なし

## 論文

著者名，題目，雑誌名，巻号，記載ページ，（西暦）

- 1) N. Shimizu, H. Kondo, M. Oishi, K. Fujikawa, K. Komoda, and H. Amii, Trifluoromethylation of Aryl Iodides Catalyzed by the Copper(I)-Phen Complex, *Organic Syntheses*, 93, 147-162, (2016).
- 2) Y. Okamoto, T. Motegi, K. Morita, T. Takagi, H. Amii, T. Kanamori, M. Sonoyama, R. Tero, Lateral Diffusion and Molecular Interaction in a Bilayer Membrane Consisting of Partially Fluorinated Phospholipids, *Langmuir*, 32, 10712-10718, (2016).
- 3) T. Shimoaka, Y. Tanaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, T. Hasegawa, Surface properties of a single perfluoroalkyl group on water surfaces studied by surface potential measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, 353-359, (2016).

## 著書

著者名（単著，分担執筆の区別），書名（分担の場合、執筆部分名），出版社名，記載ページ（単著の場合不要），（出版西暦）

無し

## 国際会議

発表者名，題目，学会名，開催場所，（西暦）

- 1) H. Amii, A Convenient Decarboxylative Route to Difluoromethylene Compounds, The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12), Kyoto (Japan), (2016). 招待講演
- 2) A. Takano, Y. Murata, and H. Amii, Highly Controlled Nucleophilic Aromatic Substitution Using a Flow Microreactor, The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12), Kyoto (Japan), (2016)
- 3) T. Sugiishi, D. Kawauchi, M. Sato, T. Sakai, and H. Amii, A Convenient Protocol for Catalytic Aromatic Pentafluoroethylation Using Potassium (Pentafluoroethyl)trimethoxyborate, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), Kyoto (Japan), (2016).
- 4) H. Amii, Selective Synthesis of *gem*-Difluoromethylene Compounds, 18th European Symposium on Fluorine Chemistry, Kyiv (Ukraine), (2016). 招待講演
- 5) H. Amii, Decarboxylative Route to Organofluorine Compounds, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ISPAC), Kuching (Malaysia), (2016). 招待講演
- 6) H. Amii, Recent Progress in Catalytic Aromatic Trifluoromethylation, 3rd International

Conference on Past and Present Research Systems of Green Chemistry, Las Vegas (USA), , (2016). 招待講演

7) A. Iijima, R. Arai, and H. Amii Reductive Carbon-Oxygen Bond Cleavage of Trifluoromethoxybenzene, the International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016), Himeji (Japan), (2016).

8) H. Amii, Recent Progress in Catalytic Aromatic Trifluoromethylation, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), Taipei (Taiwan), (2016). 招待講演

9) K. Ueyama, R. Kasuga, H. Kimura, T. Sugiishi, and H. Amii, Generation and Reactions of Aryldifluoromethyl Radicals, The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10), Awaji (Japan), (2016).

10) H. Amii, Recent Progress in Nucleophilic Fluoroalkylations, 14th National Meeting on Fluorine Chemistry, Fuzhou (China), (2016). 招待講演

## 国内学会発表

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (判れば予稿集記載ページ), (西暦)

1) 小茂田和希, 清水直登, 久保田結衣, 杉石露佳, 芹澤宏希, 相川光介, 三上幸一, 網井秀樹,  $\beta$ -炭素脱離による触媒的芳香族トリフルオロメチル化とペンタフルオロエチル化, 第 71 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (東京農工大シンポジウム), 小金井, 2016 年 5 月 14 日.

2) 中島慧乃, 河内大佑, 佐藤瑞記, 坂井達也, 杉石露佳, 網井秀樹, ホウ素反応剤による有機化合物の触媒的ペンタフルオロエチル化, 第5回JACI/GSCシンポジウム, 神戸, 2016年6月2日.

3) 彦部圭政, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹, トリフルオロメチル化イソベンゾフランを用いた共役系多環化合物の合成, 第 39 回フッ素化学討論会, 佐賀, 2016 年 9 月 29 日.

4) 上山晃平, 春日嶺, 杉石露佳, 網井秀樹, アリールジフルオロメチルラジカルの発生と反応, 第 39 回フッ素化学討論会, 佐賀, 2016 年 9 月 29 日.

5) 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹, フッ素化ベンゾシクロブテノン類の合成と反応, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.

6) 網井秀樹, 脱炭酸反応を活用するジフルオロメチレン化合物の合成, 日本学術振興会フッ素化学第 155 委員会第 107 回定例研究会, 京都, 2017 年 1 月 20 日.

7) 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹, フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の合成と反応,

日本化学会第 97 春季年会，横浜，2017 年 3 月 17 日。

8) 新井 椋介，網井 秀樹，村田 啓幸，永木 愛一郎，吉田 潤一，フローマイクロリアクターを用いた 2,2,2-トリフルオロ-1-(フェニルスルホニル)エチルアニオンの精密反応制御，日本化学会第 97 春季年会，横浜，2017 年 3 月 18 日。

9) 甲谷 渉，杉石 露佳，網井 秀樹，アリールジフルオロメチルアニオン種を用いる炭素-炭素結合形成反応，日本化学会第 97 春季年会，横浜，2017 年 3 月 18 日。

10) 下川 あい，森岡 亮，杉石 露佳，網井 秀樹，官能基を有する芳香族モノフルオロメチル化合物の変換反応，日本化学会第 97 春季年会，横浜，2017 年 3 月 18 日。

#### 総説、解説、紀要、講演、その他

発表者名，題目，総説・紀要名等，巻号，記載ページ，（西暦）

1) 杉石 露佳，網井 秀樹，月刊「化学」，便利！汎用試薬を使うトリフルオロメチル化反応，72, 66-67, (2017)。

#### 特許

特許出願 1 件。

#### 受賞、総説、紀要、その他

賞の名称，受賞者，受賞内容

1) 網井 秀樹，触媒的フッ素官能基導入反応の新設計と応用，Ambitious 物質科学セミナー，北海道大学工学部，2016 年 9 月 5 日。依頼講演。

2) H. Amii, Catalytic Aromatic Trifluoromethylation and the Related Reactions, Seminar at LHFA, Université Paul Sabatier, Toulouse (France), Oct. 20, 2016. 依頼講演。

3) 網井 秀樹，触媒的芳香族トリフルオロメチル化と関連反応の開発，最新化学談話シリーズ，九州大学理学部，2016 年 12 月 8 日。依頼講演。

4) The Most Outstanding Referees for Angewandte Chemie (Among the top 5% of reviewers for Angewandte Chemie), Wiley, 8 March, 2017.

#### 共同研究実績

- ・論文 2 報
- ・特許申請 3 件

#### 共同研究相手先

- ・群馬大学大学院理工学府・園山研究室（A）（C）
- ・京都大学化学研究所・長谷川研究室（A）
- ・豊橋科学技術大学・手老研究室（A）

- ・名古屋工業大学・柴田研究室 (B)
- ・東京工業大学・三上研究室 (B)
- ・京都大学大学院工学研究科・吉田・永木研究室 (C)
- ・名古屋大学大学院理学研究科・渡辺・荘司研究室 (D)
- ・九州大学大学院工学府・久枝研究室 (D)
- ・東京工科大学・原研究室 (D)
- ・仏国トゥールーズ大学・Mézailles 研究室 (D)
- ・米国レイビル大学・Hammond 研究室 (E)
- ・国内企業 3 社 (F)

#### 共同研究課題

- (A) フッ素系膜脂質、フッ素系化合物の物性調査
- (B) フッ素化合物の合成研究
- (C) 中分子戦略を指向するフッ素化合物合成の反応集積化
- (D) 精密制御反応場を用いたフッ素化合物の精密合成
- (E) 金触媒反応の開発
- (F) 企業秘密

## 論文

著者名，題目，雑誌名，巻号，記載ページ，（西暦）

- 1) Y. Egawa, S. Murakami, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Hydrosilyl-substituted Cyclic Siloxane: New Building Block for Materials, Chem. Lett., 45, 738–739 (2016).
- 2) N. Oguri, Y. Egawa, N. Takeda, and M. Unno, Janus-Cube Octasilsesquioxane: Facile Synthesis and Structure Elucidation, Angew. Chem. Int. Ed. 55, 9336–9339 (2016).
- 3) S. Murakami, Y. Egawa, C. Kuramochi, N. Takeda, and M. Unno, Cyclic Silanols with Long Alkyl Chains, Chem. Lett., 45, 309–311 (2016).

## 著書

著者名（単著，分担執筆の区別），書名（分担の場合，執筆部分名），出版社名，記載ページ（単著の場合不要），（出版西暦）

M. Unno and R. Tanaka (分担), Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds, Ed. H. W. Roesky, (Chapter 32 Silanols and Silsesquioxanes), Academic Press, pp.399–440, (2016).

## 国際会議

発表者名，題目，学会名，開催場所，（西暦）

- 1) N. Oguri, Y. Egawa, Y. Kawakami, N. Takeda, and M. Unno, Fluorosiloxanes: Unusual Properties and Application, 47th Silicon Symposium, June, Portland (USA), (2016).
- 2) M. Unno, Y. Egawa, H. Endo, N. Oguri, N. Kumazawa, S. Murakami, C Kuramochi, and N. Takeda, PERCH-CIC Congress IX, June, Pattaya (Thailand). (2016). 招待講演
- 3) P. Yingsukkamol, H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis of Versatile Monomers for Silicone Polymers, 27th International Conference on Organometallic Chemistry, July, Melbourne (Australia). (2016).
- 4) M. Unno, General Silicon Chemistry: Basics and Applications, The 1st International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials (SFM2016), August, Jinan (China). (2016). 招待講演
- 5) M. Unno, A Life as a Researacher, The 1st International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials (SFM2016), August, Jinan (China). (2016). 招待講演
- 6) M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, and N. Takeda, Fluorosiloxanes: Versatile Precursors of Well-Defined Materials, The 2nd International Conference of NanoMaterials, September, Flic en Flac (Mauritius). (2016). 招待講演
- 7) M. Unno, How to Make Well-defined Silicone Materials: Recent New Synthetic Methods, Xing Da Lecture, Peking University, Nov. 19, Beijing (China). (2016). 招待講演

## 国内学会発表

発表者名，題目，学会名，開催場所，（判れば予稿集記載ページ），（西暦）

江川泰暢，小栗直己，武田亘弘，海野雅史，新規ヤヌスキューブ分子の構築，第43回有機典型元素化学討論会，仙台，(2016)。

## 総説，解説，紀要，講演，その他

発表者名，題目，総説・紀要名等，巻号，記載ページ，（西暦）

無し

## 特許

発明者，発明の名称，特願番号・特許番号など

海野雅史，江川泰暢，島田茂，佐藤一彦，「反応性置換基を有するシルセスキオキサン」の製造方法」，国立大学法人群馬大学，独立行政法人産業技術総合研究所，特願 2016-232998

## 受賞，総説，紀要，その他

賞の名称，受賞者，受賞内容

新聞発表等

- 1) 新物質「ヤヌスキューブ」群馬大大学院が新合成法，日本経済新聞，2016/05/28.
- 2) 群馬大が新合成法 新物質「ヤヌスキューブ」，日本経済新聞，電子版，2016/05/28.
- 3) エコタイヤの性能向上 化合物の合成法開発，産経新聞，2016/05/28.
- 4) エコタイヤの性能向上に期待 群大院が「ヤヌスキューブ」合成，産経新聞電子版，2016/05/28.
- 5) エコタイヤの性能向上に期待 群大院が「ヤヌスキューブ」合成法開発，Yahoo ニュース，2016/05/28.
- 6) ヤヌスキューブ簡便合成法 産総研群馬大 有機ケイ素部材に有用，化学工業日報，2016/05/30.
- 7) ヤヌスキューブの簡易合成法を発見 エコタイヤ性能向上期待，上毛新聞，2016/05/30.
- 8) ヤヌスキューブ効率的に合成 群馬大と産総研，日刊工業新聞，2016/06/02.
- 9) ヤヌスキューブ 簡便な合成法開発 詳細な分子構造も解明，桐生タイムス，2016/06/02.
- 10) 「究極のエコタイヤ」へ新手法 ヤヌスキューブ材料の化合物合成効率化，読売新聞，2016/06/03
- 11) ヤヌスの立方体，有機化学美術館・分館，2016/06/06.
- 12) カゴ型シルセスキオキサン「ヤヌスキューブ」合成と構造決定，Chem-Station スポットライトサーチ，2016/06/10.
- 13) ヤヌスキューブ合成 科学新聞社電子版，2016/06/17.

## 論文

- 1) K. Kanno, Y. Aikawa, and S. Kyushin, Ruthenium-Catalyzed Alkoxylation of a Hydrodisilane without Si–Si Bond Cleavage, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 9-12, (2017).
- 2) A. Tsurusaki, Y. Koyama, and S. Kyushin, Decasilahexahydrotriquinacene and Decasilaisotwistane:  $\sigma$  Conjugation on a Bowl Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 3982-3985, (2017) (front cover).
- 3) A. Tsurusaki, A. Kobayashi, and S. Kyushin, Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Dithienosiloles Bearing Bulky Aryl Groups: Conjugation between a  $\pi$ -Electron System and “Perpendicular” Aryl Groups, *Asian J. Org. Chem.*, in press.
- 4) A. Tsurusaki, K. Yoshida, and S. Kyushin, Synthesis and Structures of Lithium Alkoxytris(dimethylphenylsilyl)borates, *Dalton Trans. (Special Issue: Silicon Chemistry: Discoveries and Advances)*, in press.

## 著書

- 1) S. Kyushin (分担執筆), *Organosilicon Synthesis for Construction of Organosilicon Clusters*, in *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*, H. W. Roesky, Ed., Academic Press, Amsterdam, Chapter 37, (2016).

## 国際会議

- 1) S. Kyushin, Y. Morikawa, and A. Tsurusaki, Synthesis and Reduction of 1,1,2,2-Tetrachloro-3,3,5,5-tetraisopropyl-4,4-dimethylcyclopentasilane, 3rd International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu (Japan), (2016).

## 国内学会発表

- 1) 久新莊一郎, 小林篤史, 津留崎陽大, 種々の官能基をもつシクロペンタシランを前駆体とする有機ケイ素クラスターの合成, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島, 2016 年 9 月 2 日, 要旨集 2C03 (2016).
- 2) 相川友美, 菅野研一郎, 久新莊一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素–ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 2016 年 9 月 15 日, 要旨集 P2-95 (2016).
- 3) 森川裕介, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1, 1, 2, 2-テトラクロロ-3, 3, 5, 5-テトライソプロピル-4, 4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元, 第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 2016 年 9 月 16 日, 要旨集 P3-66 (2016).
- 4) 相川友美, 菅野研一郎, 久新莊一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素–ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日, 要旨集 P02 (2016).
- 5) 阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 橋頭位にケイ素–ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日, 要旨集 P04 (2016).

- 6) 小林篤史, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成とそれを用いたケイ素クラスターの合成, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日, 要旨集 P26 (2016).
- 7) 南波健史, 大塚恭平, 根岸佑馬, 菅野研一郎, 石田真太郎, 久新莊一郎, シリル置換  $p$ -テルフェニルの液晶相の構造解析, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日, 要旨集 P46 (2016).
- 8) 森川裕介, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1, 1, 2, 2-テトラクロロ-3, 3, 5, 5-テトライソプロピル-4, 4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日, 要旨集 P66 (2016).
- 9) 津田隼輔, 久新莊一郎, 官能基をもつラダーオリゴシランの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日, 要旨集 P6-067 (2016).
- 10) 南波健史, 大塚恭平, 根岸佑馬, 菅野研一郎, 石田真太郎, 久新莊一郎, シリル置換  $p$ -テルフェニルの液晶相の構造解析, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日, 要旨集 P6-068 (2016).
- 11) 小林篤史, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成とそれを用いたケイ素クラスターの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日, 要旨集 P6-069 (2016).
- 12) 阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日, 要旨集 P6-070 (2016).
- 13) 久新莊一郎, 小山 遊, 津留崎陽大, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 第 43 回有機典型元素化学討論会, 仙台, 2016 年 12 月 10 日, 要旨集 0-45 (2016).
- 14) 森川裕介, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1, 1, 2, 2-テトラクロロ-3, 3, 5, 5-テトライソプロピル-4, 4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-20 (2016).
- 15) 相川友美, 菅野研一郎, 久新莊一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-21 (2016).
- 16) 南波健史, 大塚恭平, 根岸佑馬, 菅野研一郎, 石田真太郎, 久新莊一郎, シリル置換  $p$ -テルフェニルの液晶相の構造解析, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-24 (2016).
- 17) 津田隼輔, 久新莊一郎, 官能基をもつラダーオリゴシランの合成, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-25 (2016).
- 18) 阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-30 (2016).

19) 小林篤史, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成とそれを用いたケイ素クラスターの合成, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日, 要旨集 P-72 (2016).

20) 相川友美, 菅野研一郎, 久新莊一郎, 様々なヒドロオリゴシランを用いた、ケイ素-ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 17 日, 要旨集 2G5-36 (2017).

21) 野口聖矢, 菅野研一郎, 久新莊一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合を切断しないアルキンのルテニウム触媒 Z-選択的ヒドロシリル化反応, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 17 日, 要旨集 2G5-37 (2017).

22) 阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 橋頭位に変換可能な官能基をもつラダーオリゴシランの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日, 要旨集 3G3-39 (2017).

23) 森川裕介, 津留崎陽大, 久新莊一郎, テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日, 要旨集 3G3-44 (2017).

24) 小林篤史, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1, 1-位に官能基をもつシクロペンタシランを用いるケイ素クラスターの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日, 要旨集 3G3-45 (2017).

25) 津田隼輔, 久新莊一郎, 1, 2-ジクロロ-1, 2-ジヒドロジシランの還元による 1, 2, 3, 4, 5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日, 要旨集 3G3-51 (2017).

26) 南波健史, 久新莊一郎, 極性基を導入したシリル置換  $\mu$ -テルフェニルの液晶相の構造解析, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日, 要旨集 3G3-52 (2017).

総説、解説、紀要、講演、その他

無し

特許

無し

受賞、総説、紀要、その他

1) S. Kyushin, Recent Advances in the Chemistry of Organosilicon Clusters, 山東大学講演会, Jinan, 2016 年 4 月 26 日. 依頼講演

2) Spotlights on Recent JACS Publications, First Bowl-Shaped Sigma-Conjugated Oligosilane, J. Am. Chem. Soc., 139, 4583, (2017). 上の論文 2) がスポットライトとして紹介された。

## 共同研究実績

共同研究実績：公益財団法人 特殊無機材料研究所、宇部興産株式会社、株式会社 日本触媒  
共同研究相手先：東北大学大学院理学研究科 石田真太郎准教授、大阪府立大学大学院理学  
研究科 津留崎陽大助教

## 共同研究課題

上記の共同研究実績の三つ：機能性有機ケイ素化合物の研究

上記の共同研究相手先の二つ：有機ケイ素クラスターの合成、構造、性質の研究

H28 年度分（黒田真一）

#### 共同研究実績

課題名 大気圧プラズマによる金属材料への DLC 膜の成膜の研究

相手先名 非公開

課題名 大気圧低温プラズマに関する研究

相手先名 非公開

課題名 大気圧低温プラズマ技術を用いた樹脂表面改質の研究

相手先名 非公開

## 論文

1) H. Morimoto, D. Ito, Y. Ogata, T. Suzuki, K. Sakamaki, T. Tsuji, M. Hiruawa, A. Matsumoto, S. Tobishima, Charge-discharge Behavior of Triclinic LiTiOP04 Anode Materials for Lithium Secondary Batteries, Electrochemistry, 84, pp.878-881 (2016)。

.

## 著書

- 1) 鳶島真一（単著）、リチウムイオン電池の安全性と要素技術、科学情報出版（2016）
- 2) 鳶島真一（分担執筆）、機能性顔料の開発と応用、第 20 章リチウム電池用機能性分散体、シーエムシー出版, pp. 220-232 (2016)
- 3) 鳶島真一（分担執筆）、リチウムイオン二次電池の長期信頼性と性能の確保、第 5 章第 1 節 安全性を損なうメカニズムと事故事例、サイエンス & テクノロジー、pp. 211-242 (2016)

## 国際会議

無し

## 国内学会発表

辻貴広, 倉林貴志, 原澤俊輝, 森本英行, 鳶島真一、熱分析法を用いた硫化物系全固体電池正極複合体の熱挙動の評価、第 57 回電池討論会、幕張、p.428 (2016)

## 総説、解説、紀要、講演、その他

1. 鳶島真一、添加剤配合による電解液の難燃性向上・劣化抑制、技術情報協会セミナー、東京 (2016 年)

## 特許

- 1) 森本英行、鳶島真一正極合剤およびその製造方法、非水電解液二次電池特許第 5958964 号（登録日：平成 28 年 7 月 1 日）
- 2) 森本英行、鳶島真一リチウムイオン二次電池用負極材料、並びにそれを用いた負極及び二次電池、特許第 6022297 号（登録日：平成 28 年 10 月 14 日）
- 3) 森本英行、鳶島真一正極合剤およびその製造方法、非水電解液二次電池特許第 6020892 号（登録日：平成 28 年 10 月 14 日）
- 4) 森本英行、鳶島真一リチウム二次電池およびその製造方法、特許第 6041343 号（登録日：平成 28 年 11 月 18 日）

## 受賞、総説、紀要、その他

無し

## H28 年度分（花屋 実）

論文 著者名， 題目， 雑誌名， 巻号， 記載ページ， （西暦）

- 1) K. Kakiage, H. Osada, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, S. Iwamoto, J. Fujisawa, and M. Hanaya, Achievement of over 1.4 V photovoltage in a dye-sensitized solar cell by the application of a silyl-anchor coumarin dye, *Sci. Rep.*, 6, 35888 (2016).
- 2) K. Kakiage, T. Abe, M. Yamamura, T. Kyomen, M. Unno, and M. Hanaya, Effect of the Introduction of a CF<sub>3</sub> Group to a Silyl-Anchor Azobenzene Dye on Sensitization Property in Dye-Sensitized Solar Cells, *Key Engineering Materials*, 698, 27-31, (2016).
- 3) J. Fujisawa, A. Osawa, and M. Hanaya, A strategy to minimize the energy offset in carrier injection from excited dyes to inorganic semiconductors for efficient dye-sensitized solar energy conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 22244-22253, (2016).
- 4) J. Fujisawa, R. Muroga, and M. Hanaya, Interfacial charge-transfer transitions and reorganization energies in sulfur-bridged TiO<sub>2</sub>-x-benzenedithiol complexes (x: o, m, p), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 22286-22292, (2016).
- 5) J. Fujisawa, S. Matsumura, and M. Hanaya, A single Ti-O-C linkage induces interfacial charge-transfer transitions between TiO<sub>2</sub> and a  $\pi$ -conjugated molecule, *Chem. Phys. Lett.*, 657, 172-176, (2016).
- 6) J. Fujisawa and M. Hanaya, Electronic structures of TiO<sub>2</sub>-TCNE, -TCNQ, and -2,6-TCNAQ surface complexes studied by ionization potential measurements and DFT calculations: Mechanism of the shift of interfacial charge-transfer bands, *Chem. Phys. Lett.*, 653, 11-16, (2016).

## 著書

著者名（単著，分担執筆の区別）， 書名（分担の場合、執筆部分名）， 出版社名， 記載ページ（単著の場合不要）， （出版西暦）

## 国際会議

発表者名， 題目， 学会名， 開催場所， （西暦）

- 1) M. Hanaya, Highly-efficient Dye-sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-anchor and Carboxy-anchor Dyes, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, Osaka (Japan), (2016). Invited
- 2) M. Hanaya, Development of Dye-sensitized Solar Cells with Alkoxysilyl Dyes, CALCON 2016 (The North American Calorimetry Conference 2016), Oahu (USA), (2016). Invited
- 3) K. Kakiage, H. Osada, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, S. Iwamoto, J. Fujisawa, and M. Hanaya, Achievement of Over 1.4 V Photovoltage in a Dye-sensitized Solar Cell by the Application of a Silyl-anchor Coumarin Dye, The 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu (Japan), (2016).

## 国内学会発表

発表者名， 題目， 学会名， 開催場所， （判れば予稿集記載ページ）， （西暦）

- 1) 荻野美香， 藤沢潤一， 花屋 実， アルコキシシリル色素を用いた色素増感太陽電池へのホ

ール輸送性ポリマーの適用, 第 32 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 山梨, 2016 年 9 月 20-21 日 要旨集、2P13 (2016).

総説、解説、紀要、講演、その他

発表者名, 題目, 総説・紀要名等, 巻号, 記載ページ, (西暦)

特許

発明者, 発明の名称, 特願番号・特許番号など

受賞、総説、紀要、その他

賞の名称, 受賞者, 受賞内容

## 論文

- 1) S. Tobita, T. Yoshihara, Intracellular and in vivo oxygen sensing using phosphorescent iridium(III) complexes, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **33**, 39-45 (2016).
- 2) N. Hasebe, Y. Deguchi, S. Murayama, T. Yoshihara, H. Horiuchi, T. Okutsu, S. Tobita, Phosphorescence quenching of neutral and cationic iridium(III) complexes by molecular oxygen and aromatic electron acceptors, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **324**, 134-144 (2016).
- 3) H. Morimoto, A. Fujii, Y. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, J. Kawamata, Biological oxygen sensing via two-photon absorption by an Ir(III) complex using a femtosecond fiber laser, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 092401-1-4 (2016).

## 著書

吉原利忠, 飛田成史, りん光寿命計測による細胞・組織内酸素濃度定量, *ファルマシア*, **53**, 220-224 (2017).

## 国際会議

発表者名, 題目, 学会名, 開催場所, (西暦)

- 1) S. Tobita, S. Nakamura, T. Yoshihara, M. Hosaka, Hypoxic tumor imaging using Ir(III) complexes bearing a cyclic RGD peptide, 2016 World molecular imaging congress, December, New York (USA) (2016).
- 2) T. Yoshihara, M. Hosaka, M. Terata, K. Ichikawa, S. Murayama, S. Tanaka, M. Mori, H. Itabashi, T. Takeuchi, S. Tobita, Quantitative Analyses of Oxygen Levels of Tumor Based on the Phosphorescence Lifetime Measurements of Cationic Iridium(III) Complexes, 2016 World molecular imaging congress, December, New York (USA) (2016).
- 3) T. Yoshihara and S. Tobita, Intracellular and *in vivo* Oxygen Sensing by Using Phosphorescence Lifetime Methods, Frontiers 2016 Symposium, December, Lausanne (Switzerland) (2016). 招待講演

## 国内学会発表

- 1) 飛田成史, 小分子発光プローブを用いた細胞・組織内酸素センシング, 第14回がんとハイポキシア研究会, 岐阜, 2016年11月4日 要旨集 p. 10 (2016). 招待講演
- 2) 安力川真美, 吉原利忠, 飛田成史, 細胞膜透過性を高めたレシオ酸素プローブの開発および細胞内酸素濃度計測, 第14回がんとハイポキシア研究会, 岐阜, 2016年11月4日 要旨集 p. 38 (2016).
- 3) 中村俊介, 吉原利忠, 穂坂正博, 飛田成史, cRGDペプチドを結合させた腫瘍集積性イリジウム錯体の合成と生体酸素プローブへの応用, 第14回がんとハイポキシア研究会, 岐阜, 2016年11月4日 要旨集 p. 47 (2016).

4) 飛田成史, 酸素によるイリジウム錯体のりん光消光と生体酸素プローブへの応用, 有機 EL 討論会 第 23 回例会, 富山, 2016 年 11 月 18 日 要旨集 p. 21 (2016). 招待講演

5) Kiichi Muzukami, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Oxygen Concentration Measurements of Cell Spheroids by Means of Confocal Phosphorescence Lifetime Imaging Microscopy, 第 11 回日本分子イメージング学会学術大会, 神戸, 2016 年 5 月 29 日.

6) Toshitada Yoshihara, Saori Murayama, Seiji Tobita, Developments of Ratiometric Oxygen Probes for Intracellular Oxygen Sensing, 第 11 回日本分子イメージング学会学術大会, 神戸, 2016 年 5 月 28 日.

7) 高橋一平, 水上輝市, 平野翔太, 穂坂正博, 吉原利忠, 飛田成史, 顕微りん光寿命計測に基づく細胞・組織内酸素イメージング, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016 年 9 月 8 日.

8) 山崎莉穂, 安カ川真美, 吉原利忠, 飛田成史, 細胞内移行性を高めたレシオ型生体酸素プローブ, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 船堀, 2016 年 11 月 14 日.

9) 綿貫千優, 吉原利忠, 飛田成史, 水溶性イリジウム錯体を用いた生体内酸素濃度計測用発光プローブの開発, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.

10) 水上輝市, 吉原利忠, 飛田成史, 共焦点 PLIM 法による細胞および細胞スフェロイドの酸素濃度計測, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.

#### 総説、解説、紀要、講演、その他

1) Yoshihara T, Hirakawa Y, Hosaka M, Nangaku M, Tobita S. Oxygen imaging of living cells and tissues using luminescent molecular probes, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev, 30, 71-95 (2017).

#### 特許

1) 吉原利忠, 安カ川真美, 飛田成史, レシオ法を用いた酸素濃度測定試薬, 特願 2016-205799

#### 受賞、総説、紀要、その他

なし

#### 共同研究実績

共同研究相手先: 東京大学大学院医学系研究科腎臓内科 南学正臣研究室

共同研究課題: 腎臓の酸素化状態の高分解能ライブイメージング

共同研究相手先: 群馬大学大学院医学系研究科病態腫瘍薬理学 西山正彦研究室

共同研究課題: がん腫瘍の酸素化状態の高分解能ライブイメージング

共同研究相手先: 群馬大学大学院医学系研究科応用生理学 鯉淵典之研究室

共同研究課題: 酸素感受性錯体プローブの開発による脳虚血評価系の構築

共同研究相手先: 新潟大学大学院医歯学総合研究科生体組織再生工学分野 泉 健次研究室

共同研究課題: 培養口腔粘膜作成における低酸素環境効果の研究

H28年度開催 国際セミナー

5月17日 Prof. Michael Trenary 参加者：18名

「Surface Chemistry of Monolayers and Single Molecules」

10月21日 丸茂 千郷 先生 参加者：27名

「キャパシタとそれを支える炭素材料技術の進展について」

12月6日 Chair Prof. Chi-Chang Hu 参加者：36名

「Designing Graphene-Based Electrode Materials for Electrochemical Applications」

12月19日 砂田 祐輔 准教授 参加者：45名

「ケイ素の特性を活かした触媒・クラスター開発」

3月3日 Prof. Santos Fustero 参加者：30名

「New Strategies for the synthesis of mono fluorinated and trifluoromethylated compounds」

3月6日 村上 賢治 教授 参加者：30名

「感温性高分子/無機化合物複合体の合成とその応用」

3月31日 Dr. Andrea Renzetti 参加者：30名

「Si-CN bond cleavage of silyl cyanides by an iron catalyst」



12/7



12/9



3/3



3/6



3/31