堂免一成 (東京工業大学・教授)

「エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築と機能」

研究期間:平成10年12月1日~平成15年11月30日

1.研究実施の概要

本研究は、エネルギー変換機能を有する反応系を無機化合物をベースとして構築する ことを目的とした。目的反応は水の水素と酸素への分解反応である。光エネルギーの化 学エネルギーへの変換を行う光触媒の開発を主目的として研究を推進したが、本プロジ ェクト開始前に発見していた力学エネルギーの化学エネルギーへの変換を行うメカノ キャタリシスの研究も当初並行して行った。メカノキャタリシスに関しては、粒径効果 に関する検討、反応が触媒粒子と石英またはパイレックスの反応管の間で起こること等 から、この反応の初期段階が水中での摩擦静電気によるものであろうと推測し、一応本 研究課題における研究は終了とした。

水を水素と酸素に分解する光触媒に関する研究は、参加した各グループが本研究開始 以前から行っておりそれぞれの実績を有していたが、それらの光触媒は全てTi⁴⁺、Nb⁵⁺ やTa⁵⁺のd⁰型の電子配置を有する前周期遷移金属イオンを含む酸化物であった。本研究 では5年間という比較的長い研究期間が設定されていることもあり、各グループが独自 のアイデアで「新規な触媒材料の探索・開発」を積極的に行い、水分解光触媒の高活性 化および可視光応答化を達成しようと考えた。これは研究開始段階で水分解光触媒の研 究分野、特に可視光応答化に対してやや停滞感があり、思い切った研究によりプレイク スルーが必要と考えたためである。

まず、紫外光駆動型の触媒における新規光触媒開発の成果について簡単に紹介する。 工藤グループは、Ta系の光触媒開発を行いLaをドープしたNaTaO3をNiO(水素生成サイ ト)で修飾することにより、波長270nmにおいて量子収率56%という極めて高い活性で 水を分解できる光触媒を開発した。また、海老名グループはイオン交換能を有する層状 酸化物CsCa2Nb3O10等を用いて、一度層剥離を行い層間に水素生成サイトとなるRuO2を 導入し、層構造を再構築するという手法によって水の全分解できる光触媒系の構築に成 功した。このようなイオン交換能を有する層状酸化物材料は水を分解できるポテンシャ ルを有することはわかっていたが、水の全分解は達成されていなかった材料群である。 また、研究代表者のグループは、メソポーラス構造を有する光触媒を開発した。具体的 には2次元ヘキサゴナル構造のメソポア構造を有するMgTa₂O₆は、非晶質であるにもか かわらず、結晶化したバルク体よりもはるかに高い光触媒活性で水を分解することを示 した。このような紫外光駆動型光触媒開発で最も大きなインパクトのあった研究成果は 井上グループにより行われたd¹⁰型典型金属を含む複合酸化物光触媒群の発見である。従 来知られていた光触媒としてはたらく材料には、先に述べたd⁰型の材料のほかにd¹⁰型の 典型金属イオンを含む酸化物、ZnOやIn₂O3などが知られていた。しかしながらこのよう な材料、例えばZnOを用いて水を分解しようとすると、水の酸化の代わりにZnO自体が 酸化分解してしまうので、水の光分解には用いられないと考えられていた。ところが d¹⁰型の電子配置を持つ典型金属イオンを含む複合酸化物例えばCaIn₂O₄をRuO₂で修飾す ると、安定に水を水素と酸素に分解できる光触媒となることを見出した。さらにこのタ イプの光触媒材料の探索を行った結果Ga³⁺、In³⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺、Sb⁵⁺というd¹⁰型の電子配 置を持つ典型金属イオンを含む複合酸化物の中に、水を全分解できる多様な光触媒材料 群が存在することを立証した。この研究は光触媒材料の選択の幅を大きく広げ、後に述 べる研究代表者らのグループとの非酸化物系光触媒開発の共同研究へと繋がった。

可視光応答性光触媒開発にも各グループが独自のアイデアで取り組んだ。水分解光触 媒の可視光応答化には、いくつかの方法が考えられる。先にも述べたように本研究開始 段階で知られていた水を分解できる光触媒材料は限られた遷移金属酸化物のみであり、 全て紫外光しか吸収しない。まず、これらの酸化物光触媒を修飾し可視光応答性をもた せる方法が考えられる。一つは可視光を吸収する金属錯体や有機色素等とハイブリッド する方法であり、もう一つは金属イオン等をドーピングする方法である。当初研究代表 者らのグループは、イオン交換能を有する光触媒とRu錯体をハイブリッドする方法を 検討した。しかし水の全分解という大きなエネルギー変換型の反応の場合、逆反応を押 さえるための水素生成サイトと酸素生成サイトの分離が難しいこと、水の酸化と並行し ておこる触媒系自体の酸化分解を抑えることが難しいこと、さらに後に述べる非酸化物 系光触媒がより有望であると判断したこと、などの理由から1年程度で研究を停止した。 金属イオン、特にd電子を有する遷移金属のドーピングは古くから行われていたが、い ずれも可視領域に若干の活性が出るものの、ドープしないものよりも全体の活性が著し く低下するということが知られていた。研究代表者のグループも層状光触媒に同様なド ープを試みたが、類似の結果であったので1年程度でこの方向の検討も終了した。ただ、 工藤グループ(東京理科大)は価数の異なる元素を共ドープする方法を試み比較的良好 な結果を得ている。具体的には、例えばSrTiO₃にCr³⁺とTa⁵⁺を共ドープした系であり、 可視光領域に吸収を有し、犠牲材存在下でかなりの水素生成活性をしめす。若干の酸素 生成活性もあり水の全分解も試みられたが、水素および酸素の同時生成には至っていな い。(ただし、工藤グループは、最近このような可視光駆動型の2種類の光触媒を組み 合わせた、いわゆるZスキーム型の反応系で水の全分解を報告している。これは本CRE ST研究とは別のプロジェクトの成果である。)

可視光応答型酸化物光触媒開発の別の手法は、酸素の2p軌道と比較的近いポテンシャ ルエネルギーを持つs電子を有する金属イオンを用いる手法である。具体的にはAg⁺、 Pb²⁺やBi³⁺のようなd¹⁰s²型の電子配置を有する金属イオンを導入し、O2p軌道とハイブリ ッドすることにより、価電子帯の幅を広げバンドギャップを縮めようという手法である。

- 2 -

この試みは、井上グループと工藤グループにより種々の材料について試みられた。例え ばBiVO4は可視光照射下で銀イオンを酸化剤とすることにより効率よく酸素を生成で きるが、プロトンの還元能力が無い。また、Pb²⁺を含む複合酸化物の中には水分解のポ テンシャルを有するようにみえる材料も存在するが活性が低く、全分解の達成にはこれ までのところ至っていない。

研究代表者のグループが可視光応答型光触媒開発をおこなうためにとった戦略は、非 酸化物系光触媒材料の開発であり、本CREST研究のなかで最も大きな部分を占める。先 に述べたように酸化物系の光触媒の可視光応答化は長年試みられているが多くの困難 がある。一方、カルコゲナイド系の光触媒材料、例えばCdSやCdSeは可視光領域に十分 な吸収を持ちバンドギャップも水分解を行える位置に存在するが、不安定である。そこ で種々の非酸化物系材料の中で水を分解できるポテンシャルを有しかつ安定な材料を 系統的に探索することにした。最初に注目したのが、d⁰型の電子配置を有する前周期遷 移金属イオンTi⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺を含むオキシナイトライド、ナイトライド、オキシサル ファイド系である。その結果、LaTiO₂NやTaON等のオキシナイトライドやTa₃N₅のよう なナイトライド、さらにはSm,Ti,S,O,のようなオキシサルファイドが可視光領域に十分 な吸収を持ち、また水を分解できる位置にバンドギャップを有する材料であることを初 めて見出した。さらにこれらの材料が水を酸化しても安定な材料であることが判明し、 水の可視光全分解を実現できると考え様々な検討を行った。しかしながらこのような光 触媒材料を用いた水の全分解はこれまでのところ実現していない。その理由は、これら の材料群がプロトンを水素に還元できる位置に伝導帯のポテンシャルを有しているに もかかわらず、水素生成活性が非常に低いためである。この原因は、バルクおよび表面 における欠陥構造特に窒素欠陥による可能性と、水素および酸素生成サイトが適切に導 入されていないためと考えられる。したがってこの材料の精密な調製法および活性化エ ネルギーの低い水素と酸素の生成サイトの構築法の開発が必要であり、現在もこの方針 で研究が進行中である。

もう一つの考えられる非酸化物系材料は、d¹⁰型の典型金属を含む材料群である。この 系の検討はd¹⁰型の酸化物系に豊富な経験を有する井上グループとd⁰型の非酸化物系の 調製に多くの経験を有する研究代表者のグループとの共同研究として行った。まず、 Ge₃N₄を用いてRuO₂あるいはNiOで修飾した光触媒を用い紫外光照射下で水の全分解反 応を試みたが、驚いたことに水素と酸素が共に生成することがわかった。さらに修飾を NiOとCr₂O₃で行ったところ活性が一桁向上し、従来のd⁰型の酸化物光触媒に匹敵する活 性が得られることがわかった。これは非酸化物系の光触媒で水を全分解した最初の例で ある。ただしGe₃N₄の吸収端は約340nmの紫外部であり、可視光で水を分解したわけで はない。そこでd¹⁰型の窒化物系をさらに検討し可視光領域に吸収のある材料を探索した。 その中でGaNとZnOの複合系が可視領域に吸収を持つことを見出した。この材料の正確 な組成や構造は現在検討中であるが、亜鉛の含有量によって吸収端すなわちバンドギャ ップが変化する。典型的には吸収端は480nm程度である。この新規な材料を、NiOや RuO₂を用いて修飾し水の全分解を行ったところ、可視光(>400nm)照射下で水素と酸 素を2:1で定常的に生成することができた。これは研究代表者の知る限り、バンドギ ャップ3.0eV未満の可視光領域の吸収を持つ単一の材料で水の全分解を行った世界で最 初の例である。 2.研究構想

本研究開始以前に研究代表者のグループは既に水を水素と酸素に全分解する光触媒 の開発を20年近く行っていた。その結果、紫外光照射下で作動する酸化物光触媒に関し てはかなりの知見を有していた。特にイオン交換能を有する層状酸化物を用いるとかな り高い量子収率が得られることがわかっていた。そこで研究開始時においては、水素と 酸素の生成サイトをサブミクロンオーダーで空間的に分離した構造異方性を有する光 触媒系の構築による高活性化をねらった。そのために層状構造だけでなくメソポーラス 構造を有する光触媒材料の開発にも着手した。

研究開始段階で最も大きな課題は、やはり可視光応答型光触媒の開発であった。この 時点での主要なアイデアは、層状光触媒の層空間を反応場としてうまく利用しようとい うものであった。すなわち層空間に可視光を吸収する遷移金属錯体等を導入し、ハイブ リッド型の光触媒系(無機超分子系)を構築しようというものである。具体的には、ル テニウム錯体を用いた系の開発を行った。

上記のような方向の検討を1~2年程度行ったが、可視光で水を全分解するための決定 的なブレイクスルーは得られなかった。そのような段階で、酸化物系での可視光応答型 光触媒による水の全分解反応系の達成は非常に難しいと判断し(これは過去20年間の検 討でも感じていたことであるが)、完全な方向転換を図ることとした。すなわち、それ まで水の全分解反応には全く用いられていなかった非酸化物系材料の探索である。この ような材料系がそれまで用いられていなかった理由は、水の酸化あるいは還元に対して 光触媒材料自体が不安定であるということである。そこで水を酸化して酸素を生成して もあるいは還元して水素を生成しても、触媒自体は安定な材料の開発に重点をおいた。

その結果、d⁰型前周期遷移金属イオンTi⁴⁺,Nb⁵⁺,Ta⁵⁺を含むオキシナイトライド、ナ イトライド、オキシサルファイドが水素および酸素発生能力を持ち基本的に安定な材料 であることを見出した。これらの材料群を見出した時点で、水の可視光全分解は時間の 問題と考えていたが、意外?なことに水素生成活性が低く思わぬ苦戦を強いられること となった。この原因は材料自体に窒素や硫黄の欠陥がかなり存在し、それが伝導帯から プロトンへの直接の電子移行を妨げているのではないかと推察した。また、酸化物光触 媒のときに有効であった水素生成サイトや酸素生成サイトの導入法が、非酸化物系材料 ではあまり有効で無いということも原因である。このような事情があり、この材料系に よる水の全分解は本研究終了時点では達成されていない。

d⁰型の材料系で水の全分解に苦闘しているときに、井上グループからd¹⁰型材料の非酸 化物系を共同開発しようという提案があった。代表者本人は実はこの系は不安定であり、 水の全分解は難しいのではないかと考えていた。(これは結果的に浅はかな先入観であ った。)驚くべきことに、この種の材料はあまり苦労も無く、d⁰型非酸化物系ではこれ までに実現できていない水素と酸素の同時生成が確認された。ただしd¹⁰型のナイトライドやオキシナイトライドは必ずしも可視光領域にバンドギャップをもっているわけではない。実際最初に水の分解を確認したGe₃N₄のバンドギャップは紫外部にある。しかしいくつかの系を検討したところ、GaNとZnOの固溶体と考えられる材料は可視光領域にバンドギャップを有し、かつ水を全分解できることを確認した。

以上のような可視光材料の開発と並行して、メソポーラス光触媒の開発も進めた。さ らに、メソポーラス光触媒を非酸化物系へ発展させようという試みも行ったが、これま でのところうまく行っていない。また、層状光触媒系でもオキシナイトライド型の材料 の開発を行ったが、今のところ安定性の問題が解決していない。ただし、層状光触媒の 層を剥離したナノシートは、固体酸触媒として非常に興味深い性質を有することがわか ったので、その方向の検討も行った。この延長として炭素系固体強酸という全く新しい 固体酸触媒系の開発も行った。

他のグループの役割等については、以下のとおりである。

- 小林グループ(倉敷芸科大):密度汎関数法を用いた、各種光触媒の電子状態の計算を行った。これにより、研究代表者グループ、井上グループ、工藤グループの光 触媒開発を側面からサポートした。
- 井上グループ(長岡技科大):新規な光触媒、特にd¹⁰電子状態を有する光触媒の開発を行った。さらに、d¹⁰電子状態を有する非酸化物系光触媒の開発は、研究代表者のグループと共同で行った。
- 工藤グループ(東京理科大):新規な光触媒の開発を行った。高活性なTa系酸化物 光触媒の開発、また、Ag⁺やBi³⁺等のd¹⁰s²型の金属イオンを含む可視光応答型光触媒、 TiO₂やSrTiO₃への共ドープによる可視光応答性の付与、可視光応答型カルコゲナイ ド系光触媒の開発等を行った。
- 酒多グループ(山口大):硫酸チタンより調製したTiO₂にCu⁺やCr³⁺を導入することにより可視光照射下で水素を生成する光触媒の開発を行った。さらに、研究代表者らのグループと共同で、液体アンモニアを用いるd⁰型(オキシ)ナイトライド系光触媒の開発を行った。
- 海老名グループ(物材機構):イオン交換能を有するd⁰型の層状遷移金属酸化物を、
 層剥離 再構築過程を用いて修飾し、水の全分解用光触媒系の構築を行った。
- 稲垣グループ(豊田中研):メソポーラス構造を有する新規な材料系の開発を行った。
- Can Liグループ(大連化学物理研究所):研究代表者のグループと共同でd⁰型の非 酸化物系光触媒の開発を行った。
- 田中グループ(ニコン):研究代表者のグループの光触媒調製のサポートを行った。

3.研究成果

3.1 "**アニオン置換型光触媒 - (オキシ)ナイトライド、オキシサルファイ ド**(堂免グループ)"

(1)研究内容

(i)はじめに

光触媒による水の分解は太陽光で水を水素と酸素に分解することによって、太陽エネルギ ーを効率よく水素エネルギーに変換することを究極のゴールとしている。水素は貯蔵・輸送 が容易であり、燃焼によって膨大なエネルギーを放出する。このエネルギーは燃料電池等を 通して電力に変換できる。また燃焼によって生じる水は環境に全く影響を与えない。従って 水素は今我々が必要としている理想的なエネルギーといえるが、現状ではほとんどの水素が 化石燃料から製造されているため、有限かつ貴重なものである。しかし、光触媒による太陽 光の水素への変換が大規模に行うことができるなら無尽蔵の水素をエネルギー源として 我々が直面している危機を打開することができる。

地表に到達する太陽光の大部分は可視光であり、波長500~600 nm付近で最大の強度を示 す。従って光触媒による水の分解によって太陽光を効率的にH2に変換するためにはこの波長 より長波長の光で作動する光触媒が必要となる。これまでかなりの努力が水分解光触媒の研 究に向けられてきたが、満足な光触媒はいまだ開発されていない。本項では水の可視光分解 用光触媒の開発を報告する。

これまで図1のグループ1に属するようなTi、 やTaをベースとした金属酸化物を用いれば紫 外光照射下で水が水素と酸素に完全分解する ことが多くの研究者らから報告されている¹。 また触媒の構造制御により数十%の量子収率 で反応が進行するレベルまで開発されている²。 しかしこれらはバンドギャップが大きく紫外 光しか利用できないため太陽光の効率的な利 用は望めない。バンドギャップが2.8 eVで可視 光を吸収できるWO₃(グループ2)は伝導体の



図1 代表的な半導体光触媒のバンド位置

下端がH⁺/H₂より正に位置するため水の完全分解は進行しない。これらの遷移金属酸化物光 触媒が紫外光を必要とするのはそのバンド構造に起因する。これらの遷移金属酸化物では伝 導体が金属の空のd軌道、価電子帯は酸素の2p軌道から構成されている。価電子帯はO2p軌 道で共通しており、いずれの酸化物でも価電子帯の上端はNHEに対して3eV付近に位置する。 よってこれらの酸化物で水素生成が可能な位置に伝導体がある場合はバンドギャップは必 然的に3eV以上になり紫外光が必要となる。グループ3に属するようなCdSは水素および酸 素の生成が可能なバンド構造を有しているが、光照射下で触媒自身が分解するため実際に光 触媒として用いることはできない。本プロジェクト開始当初は可視光で水を分解するための 必要条件を兼ね備えた光触媒材料は見出されていなかった。

可視光で水を分解するための光触媒の開発の第一の指針は上記のことを踏まえると、上記の酸化物の伝導体のレベルを保ったまま価電子帯の上端を負の方向にシフトさせることである。そのためには他の元素を組み込むことによりO2pで構成される価電子帯の上側に新たなエネルギー準位を形成するのが妥当な手段と考えられる。様々な遷移金属や典型金属を組み込みそれらのd電子やs電子を価電子帯上部の構成成分とすることにより可視光化を試み、Cr、Pb、Biなど一部の元素においては効果が見られたものの、満足な新規光触媒材料は見出されなかった。

次にTa⁵⁺、Ti⁴⁺、Nb⁵⁺の金属酸化物光触 媒、すなわち、d⁰の電子配置をもつ遷移金 属酸化物の酸素の一部、あるいは全てをN ³⁻やS²⁻等のアニオンで置き換えて、価電子 帯の上端をO2pより高いエネルギー準位 にあるN2pあるいはS3pで構成することに よって可視光で水を分解するのに適した 材料を作れると考えた。(図2)その回答



図2 金属酸化物光触媒と(オキシ)ナイトライド、 オキシサルファイドのバンド構造模式図

の一つが金属–窒素・酸素結合をもつ「(オキシ)ナイトライド」、金属 - 硫黄・酸素結合をもつ「オキシサルファイド」である。

(オキシ)ナイトライドは一般的に金属酸化物をアンモニア気流中で加熱することによっ て得られる金属-窒素、金属-酸素結合をもつ化合物であり、最近になってその物性が研究さ

れるようになった。(オキシ) ナイトライド、オキシサルフ ァイド共にこれまでその光触 媒作用は調べられたことがな い。図3にTa⁵⁺の(オキシ) ナイトライド、TaON、Ta₃N₅、 及びTi⁴⁺のオキシナイトライ ドLaTiO₂N、オキシサルファ イドSm₂Ti₂O₅S₂の構造模式図 を示す。単斜晶形のTaONはZrO₂ と同様の構造をもつ。またTa₃N₅



図3 TaON、Ta₃N₅、LaTiO₂N、Sm₂Ti₂S₂O₅の構造模式図

は歪んだTaN₆のオクタヘドラルで構成されている。Ti⁴⁺オキシナイトライドLaTiO₂NはLa³⁺ とTiOxNy (x+y=6)オクタヘドラルからなるペロブスカイト型化合物である。また、Ti⁴⁺オキ シサルファイドSm₂Ti₂O₅S₂はRuddlesden-Popper型の層状ペロブスカイト金属酸化物と同様の 構造をもち、層はS-(TiO₂)-O-(TiO₂)-Sのオクタヘドラルからなる。これらの(オキシ)ナイト ライド、オキシサルファイドのUV-visスペクトルを図4に示した。TaON、Ta₃N₅、LaTiO₂N、 Sm₂Ti₂O₅S₂の最長吸収波長は500~650 nmに達し、バンドギャップエネルギーはそれぞれ2.5、 2.1、2.1、2.0 eVと見積もられた³⁻⁶。これらのバンド構造を密度汎関数法によって計算した結 果、価電子帯の上端はTaON、Ta₃N₅では主としてN2p軌道で、またSm₂Ti₂O₅S₂ではS3p軌道で 構成されていることが明らかになり、O2pより高いエネルギー準位にあるN2pあるいはS3pで 構成された価電子帯が可視光を吸収できる小さなエネルギーギャップの原因となっている ことが確認された。

ある材料が水の分解光触媒のポテンシャルをもっているかどうか調べる簡単な方法があ る。それは電子供与及び電子受容犠牲剤存在下でのH⁺の還元、あるいは水の酸化反応である。 今、ある光触媒を電子供与犠牲剤であるメタノールを溶解した水溶液に分散し、光を照射し た場合を考える。光触媒の伝導帯がH⁺の還元電位より負の位置にあるなら、励起電子はH⁺を H₂に還元する一方、ホールはメタノールを酸化する。全体の反応は

$CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$

であり、H₂が生成する。AgNO3のような電子受容犠牲剤を溶解した水溶液の場合、光触媒の 価電子帯が水の酸化電位より正であるなら、光照射によって生じた励起電子はAg⁺を還元し、 ホールはH₂OをO₂に酸化する。全体の反応は

 $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^-$

である。この2つの反応を光照射下で行える材料は水の光分解触媒のポテンシャルをもつ と言える。これは必要条件であり、両反応が起きる全ての材料が水を光分解できるわけでは ないが、全ての水の光分解触媒ではこれらの反応が起こる。





図4 TaON、Ta₃N₅、LaTiO₂N、Sm₂Ti₂S₂O₅の 紫外可視拡散反射スペクトル



図5 可視光照射下でのTaONからのO₂の生成 触媒: TaON 0.4 g, 0.01 M AgNO₃水溶液, 光源: 300 W Xeランプ(入> 420 nm)

の経時変化を示す。光を照射しない場合、気体の生成は見られないが、可視光の照射と共にO $_2$ が生成した。O₂の最大生成速度は約600 µmol h⁻¹であり、量子収率は30%に達した。反応時間 と共に水溶液中のAg⁺イオン濃度が減少し、触媒表面がAg⁺の還元によって生成する金属Ag で覆われるためO₂生成は徐々に減少する。しかし、O₂がほとんど生成しなくなるまでに生成 したO₂の総量は反応開始前に水溶液中に存在したAg⁺が量論的に還元されたときに生成する O₂量と一致した。その後、水溶液にAgNO₃を加え、反応系を排気してから再び可視光を照射 したところ再び酸素の生成が確認された。XRDからTaONの構造は反応によって変化せず、安 定であることが確認された。これらの結果はTaONが可視光照射下で安定かつ高効率な光触 媒として水を酸化していることを示している。反応初期にはN₂が生成しているが、1~2時間 程度で停止し、その生成量は少ない。このことから、反応初期に表面のTaONの一部は分解 するものの、この分解反応は進行しないと考えられる。

図6にH2生成助触媒Ptを坦持したTaONをメタノール水溶液に分散し、420 nm以上の可視 光を照射したときのH2生成の経時変化を示す。可視光の照射と同時に生成するH2は伝導帯に 励起された電子がH⁺をH2に還元することを示している。光照射 排気のサイクルを何回か繰 り返してもH2生成の活性低下は見られなかった。従ってTaONは可視光照射下で安定な光触

媒としてH⁺をH₂に還元している。これ らの結果はTaONにおける伝導帯の下端 はH⁺の還元電位より負であり、価電子帯 の上端は水の酸化電位より正であるこ とを意味しており、TaONは可視光照射 下で水をH₂とO₂に分解する光触媒とし てのポテンシャルをもつことを示して いる。

波長カットオフフィルターで照射光 の最長波長を変化させたとき、TaONか ら生成するH₂あるいはO₂の生成速度を 図7に示す。上述のようにH₂生成はPtを 坦持したTaONをメタノール水溶液に分 散して測定し、O₂生成はTaONを分散し たAgNO₃水溶液中で行った。なお、生成 速度は反応開始後1~3時間で生成する 気体量から求めた。双方の生成速度はカ ットオフ波長が長くなるにつれてフォ トン数が少なくなるため減少するが、



図6 可視光照射下でのTaONからのH₂の生成 Pt担持(3 wt%)TaON 0.4 g, 10 vol&メタノール水溶液, 300 W Xeランプ(入> 420 nm)



図7 TaONにおけるH₂及びO₂生成速度の照射光波長依存性 カットオフフィルター使用 H₂生成: Pt担持(3 wt%)TaON 0.4 g, 10 vol%MeOHaq O₂生成: TaON 0.4 g, 0.01 M AgNO₃水溶液

500 nm程度までH₂あるいはO₂の生成が確認された。この値はTaONの最長吸収波長と一致しており、TaONからのH₂あるいはO₂の生成はバンド間遷移によっておきていることがわかる。

図8に犠牲剤存在下、可視光を 照射したTaON、Ta₃N₅、LaTiO₂N、 Sm₂Ti₂O₅S₂からのH₂あるいはO₂生 成をまとめた。いずれの材料もバ ンドギャップエネルギーより大き いエネルギーをもつフォトンの照 射によってメタノールの存在下で はH₂を生成する一方、AgNO₃の存 在下ではO₂を生成した。これらは 反応条件下で安定であり、反応に



伴う構造変化は見られなかった。従ってこれらの(オキシ)ナイトライド、オキシサルファ イドナイトライドは水の可視光分解光触媒としてのポテンシャルをもっている。興味深いこ とはオキシサルファイドSm₂Ti₂O₅S₂が水の酸化反応条件下で非常に安定なことである。硫化 物半導体CdSはバンドギャップエネルギーが2.5 eV程度であり、そのバンド構造は水の可視 光分解に理想的であるが、実際には水分解光触媒として機能しない。これは価電子帯に生じ たホールが水を酸化することができずにS²⁻をS⁰に酸化してしまい、CdS自体が分解(光溶解) するためである。しかし、水の酸化反応後のSm₂Ti₂O₅S₂では表面、バルク共にS²⁻の酸化、す なわち、触媒の分解は起きていないことが確認されており、この結果はチタン - 酸素のオク タヘドラルに取り込まれたS²⁻は水の酸化条件下でも安定であることを示している。

これまでの研究から多くのアニオン変換型の材料が水の可視光全分解のポテンシャルを もつ光触媒となることがわかってきたが、これらの材料で水の可視光全分解は未だに達成さ れていない。これは前記図6に見られるようにH2の生成効率が低いためである。これまでい くつかの貴金属、金属酸化物が金属酸化物光触媒のH2生成助触媒として有効であることが報 告されてきたが、いずれの助触媒も(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイドのH2生成 活性を大きく向上させることはなかった。これらの材料の表面は従来の金属酸化物光触媒と は大きく異なっており、(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイド表面に適した表面修 飾がH2生成の高効率化に必要不可欠である。現在、この点を踏まえて材料の表面修飾を行っ ており、(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイドによる水の可視光全分解を目論んで いる。

(iii) d¹⁰電子配置を有する金属オキシナイトライドによる水の完全分解

d[®]遷移金属オキシナイトライド、オキシサルファイドではこれらが水分解のための3つの必要条件を満たしているのにもかかわらず水の完全分解は達成されていない。実際、水の完全分

解を可能にするにはそれ以外に様々な条件が要求されるのは確かであるが、十分条件に当たる ものは明確ではない。現在のところ、水分解に好ましいと考えられる条件を幾つか挙げてみる。

十分な結晶性有しそれぞれが孤立した微小な触媒粒子。

逆反応が起こらず半導体粒子との必要な電荷移動が起こりやすい助触媒。

水の還元および酸化に対してある程度エネルギー的に余裕のあるバンド構造。

を考慮した場合、オキシナイトライドのようにバンドギャップがある程度小さくなると水 分解には不利なものとなり、約3eV以上のバンドギャップをもつ酸化物以外で水分解が本当に 可能かという疑問が出てくる。これに対して肯定的な結果があるグループの光触媒材料の探索 を行った上で得られた。それはd¹⁰金属をベースとした(オキシ)ナイトライドである。当初、井 上グループからこの系統の材料で水分解が進行するという情報を受け、共同で研究を進めた。

図9にGe₃N₄の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。Ge₃N₄には350nmまでの紫外領域の吸 収と700 - 800nmまでなだらかに延びる可視領域の吸収がある。光吸収は合成(窒化)条件によ って状態が変ってくる。XRDから800 、850 ではαおよびβ - Ge₃N₄の混合物ができ、900 ではβ - Ge₃N₄単相になり、さらに高温ではGeに還元されることがわかった。 図10に様々な温 度で合成したGe₃N₄にRuO₂を担持したものの紫外光照射下での水分解活性をそれぞれ示す。 800 では酸素の生成は見られず水素と窒素が生成する。850 では水素と酸素が同時に生成 するものの窒素も生成する。900 では水素と酸素がほぼ2:1で生成し窒素の生成もほぼ 抑えられる。これよりβ-Ge₃N₄が水の完全分解に適した材料であることが示された。次に Ge₃N₄に様々な金属酸化物を担持したものの活性を検討し、高活性を得るために適切な助触 媒を調べた。Table1に示すようにRuO2以外にFe2O3、Co3O4およびNiOを助触媒として用いた ときも水素と酸素が生成する。特にFe₂O₃、Co₃O₄で水素と酸素の生成が見られたのは本系が 初めてである。さらに驚くべきことは、Cr2O3のみ担持した場合には活性がないのに対して、 NiOもしくはCo₃O₄とCr₂O₃を共担持することにより活性が一桁程向上することである。ここ で得られた活性はK₄Nb₆O₁₇やK₂La₂Ti₃O₁₀のような酸化物光触媒の活性に匹敵するものであり、 ナイトライドも十分高活性な光触媒となり得ることがわかった。ただしGe₃N₄は可視光照射 下では水の完全分解は進行しなかった。これはGeaNaの可視領域の吸収は真のバンドギャッ



プ励起ではなく不純物間の励起に基づくものである ためと考えられる。よって可視領域にバンドギャッ プを有する新規光触媒材料を開発しなければならな いが、ここでのGe₃N₄の発見はその後の加速的な発 展に大きく貢献する。

図11および図12にZnOとGeO₂およびZnOとGa₂O₃ の混合粉末をアンモニア気流中下で所定の温度で焼 成することにより得られたオキシナイトライドの紫 外可視拡散反射スペクトルを示す。Ge₃N₄、GaNは共 に紫外領域(不純物由来の吸収を除くと)に吸収端が ありバンドギャップは3.5eVおよび3.4eVである。し かしながらZnOと混合し窒化した場合はいずれの場



図11 Ga-Zn系化合物の紫外可視拡散反射スペクトル

表1様々な助触媒を担持したGe₃N₄の光触媒活性

| 助触媒 | 気体生成速度(µ mol/h) | | |
|--|-----------------|----------------|----------------|
| | H₂ | 0 ₂ | N ₂ |
| 無担持 | 2.3 | 0 | 0 |
| RuO ₂ | 268.5 | 70.3 | 6.5 |
| Cr ₂ O ₃ | - | 0 | 0.8 |
| Mn ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 19.2 | 2.8 | 1.1 |
| Co ₃ O ₄ | 100.5 | 23.5 | 1.0 |
| NiO | 91.9 | 24.7 | 1.2 |
| CuO | 38.1 | 0 | 18.4 |
| ZnO | 5.4 | 0 | 1.6 |
| Co ₃ O ₄ +Cr ₂ O ₃ * | 386.5 | 175.5 | 0.1 |
| NiO+Cr ₂ O ₃ * | 1167.6 | 614.9 | 0 |

担持量:1wt%(*のCr₂O₃は0.05wt%)

触媒 0.5 g, 反応溶液 純水 400ml, 光源 450W高圧水銀灯(λ>190 nm)



図12 Ge-Zn系化合物の紫外可視拡散反射スペクトル

合も吸収端が長波長側にシフトし可視光を吸収できるようになる。次に生成物のXRDパター ンを図13および図14[a]に示す。Zn-Ge系では窒化時間により組成が変わり(ZnO)_xZnGeN₂→Zn GeN₂となる(x 0.7)。ZnGeN₂はZnOと同様にウルツ鉱型の結晶構造を有しており、(ZnO)_x ZnGeN₂ではZnOとZnGeN₂が固溶し、これもまたウルツ鉱構造になる。Ga系ではGa₂O₃のみを 窒化したもの(GaN)およびGa₂O₃とZnOの混合粉末を窒化したものはともに同様の回折パタ ーンを示し、全てウルツ鉱型に帰属できる(図15)。ただし(100)面の回折ピーク位置、すな わち面間隔がシフトしていることよりZnOとGaNの固溶体がえられることがわかる[b](以下 (ZnO)_x(GaN)_{1-x}と表記する)。ここでの組成はZn_{0.05}Ga_{0.95} O_{0.05}N_{1.95}となりZn:Ga = 2:1の仕込み 比にもかかわらず生成物はZn:Ga = 1:19になる。窒化条件下ではZnOは還元され金属Znになる。 この温度では金属Znは容易に揮発し一部の未反応のZnOのみ構造中に取り込まれたかたちに なる。

図16および図17に(ZnO)_xZnGeN₂と(ZnO)_x(GaN)_{1-x}にそれぞれNiOを担持したものの紫外光照 射下での水分解反応の経時変化を示す。(ZnO)_xZnGeN₂では水素の生成が見られるものの酸素

- 13 -

は生成しない。それに対して (ZnO)_x(GaN)_{1-x}では水素と酸素 がほぼ量論の2:1の割合で生成 し、窒素は反応初期には生成す るものの二回目以降のRun ではほぼ停止する。これより (ZnO)_x(GaN)_{1-x}はGe₃N₄と同様 に紫外光照射下で水を完全分 解できることが示された。しか しGaNでは水素が若干生成す るだけで活性がないことも特 徴的である。(ZnO)_x(GaN)_{1-x}は 470 nm付近に吸収端があり、

可視光で水の完全分解が可能



図14 GaNと(ZnO) (GaN),_:X=0.05のXRDパターン[a]と(100)面の回折ピークシフト[b]





かどうかは興味深い点である。NiO-(ZnO)_x(GaN)_{1-x}に400nmより長波長側の可視光を照射した ときの水分解の経時変化を図18に示す。反応初期には水素と酸素が量論比に近い割合で生成 するが、反応の経過と伴に酸素生成活性は低下し、窒素も同時に生成する。この結果は可視 光での水の完全分解が完成ではないがある程度の段階まで達成できたといえよう。触媒の安 定性の向上や助触媒の最適化を行うことにより可視光での水の完全分解が近い将来可能に なると考えられる。



(2)研究成果の今後期待される効果

本研究をとおしてオキシナイトライドが酸化物に比べバンドギャップが縮小し可視光を 吸収でき、なおかつ水を分解するためのバンドレベルと安定性を兼ね備えており、可視光で の水の完全分解を目指す上で都合のよい材料群であることが見出された。さらにd¹⁰電子配置 を有する金属(オキシ)ナイトライドでは水の完全分解が可能であることも見出された。酸化 物以外でも水の完全分解が可能であることを実証した初めての例であり、光触媒による水分 解が特定の材料に限らないことが示された。Ge₃N4はバンドギャップが大きく紫外光しか利 用できないがZn - Gaオキシナイトライドでは吸収端が可視領域にあり確実に可視光への応 答がみられており、今後の発展に大きな可能性を見出すことができた。

これらの結果をふまえてd¹⁰系オキシナイトライドで水の完全分解が可能となった理由、水分 解を行う上での十分条件になりうるものについて考察してみる。これまでの研究ではd¹⁰オキ シナイトライドでは犠牲試薬存在下では水素および酸素生成において高い活性を示すとこ まで開発されたが、純水中では活性を示さない。d⁰系とd¹⁰系で水分解において結果に差異が 見られた理由として考えられるのはd⁰金属ベースとd¹⁰金属ベースの化合物で電子状態が異 なることである。d⁰オキシナイトライドでは価電子帯の上部はO2pとN2p軌道で構成され伝導 体の下部は金属のd軌道になる。d¹⁰オキシナイトライドでは価電子帯の上部は同じくO2pと N2p軌道であるが伝導体は金属のs-p混成軌道になる。s-p軌道ではd軌道に比べ空間的な広が りが大きく励起電子 - 正孔の移動が容易になり水分解が有利になると考えられる。このよう な構成元素に特有の性質以外に水分解が効率的に進行した要因がいくつか考えられる。

前に取り上げた ~ の条件が満たされれば水分解が成功する可能性は高くなると考え られるが、d¹⁰およびd⁰系オキシナイトライドがこれらの条件をどれだけ満たしているかにつ いて考察してみる。まず の十分な結晶性と触媒粒子の形状に関しては、Ge₃N₄、Zn - Gaオ キシナイトライドでは図19のSEM像に示すようにそれぞれの粒子がほぼ孤立しており一つ の粒子がきれいな結晶になっており、この条件を満たしていることがわかる。一方TaON のSEM像を例として挙げるがd⁰系のオキシナイトライドはどれも粒子内に細孔がみられ一 つの粒子内に多数のドメインがあり粒界が形成されている。このようにd⁰系では粒界や格子 欠陥での再結合が水の完全分解の妨げになることが考えられる。d¹⁰系で結晶性の良い粒子が 得られるのは窒化の際にGe₃N₄ではGe、Zn-GaオキシナイトライドではZnの溶融状態ができ、 それらがフラックスとして結晶の熟成を促す効果があるためと考えられる。触媒粒子の構造 制御を行うことによりd⁰系オキシナイトライド、オキシサルファイドでもd¹⁰系オキシナイト ライドのような純度の高い結晶粒子ができ、水分解が可能となることも期待できる。





の条件に関してもd¹⁰系ではd⁰系より幾つかのメリットが考えられる。まずチタンやタンタ ルのオキシナイトライドでは400 - 500 付近から酸化 - 分解が起こるが上述のd¹⁰系では700 - 800 付近まで安定である。助触媒の担持においては空気中での酸化処理を施すが、この 条件でオキシナイトライドが安定かどうかは重要な問題である。d¹⁰系での熱的安定性が水分 解に有利に働いたことは一つの要因として考えられる。本研究によりNiO、Co₃O₄やこれらに Cr₂O₃を共担持させた系では300 の低温で担持処理が可能であり熱的により不安定なd⁰系オ キシナイトライドでも適応できる可能性が見出された。これまで定常的な水の完全分解を可 能にする助触媒はNiO_xとRuO₂に限られていたが、本研究により新たな助触媒材料を見出した ことは今後さらに別の材料で水分解を達成するための選択枝が広がったことになる。

のエネルギー準位に関しては、Ge₃N₄ではバンドギャップが3.5 eV程度と大きく、バンドギャップが2.5 eVのTaONのようなd⁰系オキシナイトライドに比べれば水分解が有利になるのは 明らかである。ただし本研究で得られた結果はバンドギャップの大きさに対する優位性を示す ものではない。GaNはバンドギャップが3.4 eVで紫外光しか利用できないがZn-Gaオキシナイ トライドは吸収が可視領域まで延びバンドギャップは2.7 eVとなる。これまで吸収端が可視領 域にある化合物において紫外光照射下でも水の完全分解が進行した例はなく、Zn-Gaオキシナ イトライドが紫外光照射下で効率よく水の完全分解が進行し、さらには可視光照射においても 水素と酸素が同時に生成したことは光触媒の可視光化の分野でのこれまでにない大きな進展 である。興味深い結果はZnOとGaNのようなワイドギャップのものどうしの複合化によりバン ドギャップが縮まることである。二種類の半導体を固溶させた場合のバンドレベルは、両者の バンドの中間的な準位を固溶比に応じてシフトする場合がほとんどであり、今回のような例は ほとんど知られていない。この理論的解釈は現時点では定かではないが、これを解明すること により新規可視光応答性材料の設計 - 構築が可能になると考えられる。

水の完全分解が可能な新規光触媒材料を見出したことで推測ではあるが水の完全分解を行う ための指針が幾つか得られたことは今後の進展に大きく役立つものと期待される。また本研究 で見出されたd¹⁰系オキシナイトライドの特性は光触媒の分野のみに限らず他の分野にも大き な知見を残すと思われる。

参考文献

- (1) K. Domen, J. N. Kondo, M. Hara, and T. Takata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 1307-1331 (2000)
- (2) A. Kudo, H. Kato, Chem. Phys. Lett., 331, 373 (2000).
- (3) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *Chem. Commun.*, 1698-1699 (2002)
- (4) G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, Chem. Lett., 7, 736-737 (2002)
- (5) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, J. Phys. Chem. A, 106, 6750-6753 (2002)
- (6) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, J. Am. Chem. Soc., 124, 13 547-13553 (2002)

3.2 "メソポーラス材料の調製とその応用(堂免グループ)"

(1)研究内容及び成果

(1-1)遷移金属酸化物系メソポーラス材料

近年シリカを代表とする様々な酸化物細孔体が調製されており、これらは細孔体 に特徴的な高表面積を有し、触媒の担体やセンサー、各種デバイスなどとしての応 用が期待されている。しかし、シリカ系の物質と比較して、遷移金属骨格からなる メソポーラス材料の報告は少なく、また、合成方法も確立されてはいない。そこで、 本研究では様々な遷移金属酸化物系メソポーラス材料について、合成と応用に関し て多岐に渡って調べた。得られた成果のうち、代表的なものを以下に示した。

(1-1-1)細孔構造を維持させた遷移金属酸化物骨格の結晶化

メソポーラス遷移金属酸化物は様々な分野で応用が期待されているが、細孔壁が 結晶化していれば、熱的・機械的安定性が増すばかりで無く、更にその応用範囲が 広がる。そこで、様々な条件での結晶化を試みた。出発物質は、ニオブとタンタル の複合酸化物(ニオブ:タンタル=1:1)を用いた。無機骨格がアモルファス構 造からなるメソポーラスニオブタンタル複合酸化物は、約140 m²g⁻¹の表面積と3.0 nmの細孔、およびランダムなメソポーラス構造を有する。結晶化の温度は混合す るニオブとタンタルの比率により、450 – 750 の間で直線的に変化し、ニオブと タンタルが1:1の物に関しては650 を結晶化条件とした。通常メソポーラス材 料を結晶化すると、細孔構造の破壊に伴って、低表面積のバルク体か微粒子の凝集 体が生成する。ところがメソポーラスニオブタンタル複合酸化物の場合は、約50 m²g⁻¹の表面積と10.0 nmの細孔を有する単結晶粒子を生成した。このことは、透過 電子顕微鏡(TEM)による詳細な解析で明らかになった。

図1の中央には10 nmのメソ孔が観測され500 nmサイズの粒子のTEM像を、ま

たこの粒子全体から得られる電 子線回折をAに示した。はっきり としたスポットパターンはこの 粒子は多結晶体ではなく、一つの 結晶子しか存在しないことを示 している。更に直径250 nmの各 部分(B-J)から得られた電子線 回折像は、全体の物と全く同一の スポットパターンとして観測さ れた。従って、単結晶粒子内にメ



図1 結晶化したメソポーラスニオブタンタル酸化物の TEM像と電子回折像

ソ孔が存在することが明かとなった。

次に、二次元ヘキサゴナル構造を有する規則性メソポーラスメソポーラスニオブ タンタル複合酸化物を調製し、そこへ炭素を充填してから結晶化することを試みた。 出発物質は、約180 m²g⁻¹の表面積と5.6 nmの細孔、および2.3 nmの壁の厚みを持 つアモルファス複合酸化物である。これに炭素充填後に不活性雰囲気下で結晶化を

行い、さらに空気中焼成で充填 した炭素を燃焼させた。その結 果、図2のTEM像からも分かる ように、細かな結晶格子像と共 に、配列したメソ孔が観測され た。すなわち始めのメソポーラ ス構造を維持したまま、無機骨 格を結晶化することができた。



図 2 配列したメソ孔を有する結晶化メソポーラス ニオブタンタル酸化物のTEM像

(1-1-2)タンタル系メソポーラス酸化物の光触媒反応

酸化タンタルやタンタル系複合酸化物は代表的な水分解用光触媒で、水から水素 と酸素を量論比で生成することが見い出されている。そこでこれらのメソポーラス 物質を合成し、その光触媒活性を調べた。具体例として中性ブロック共重合体を鋳 型とし、エタノール溶液中に金属塩化物を溶解させて合成したマグネシウムタンタ ル複合酸化物(モル比Mg:Ta=1:2、以下MgTa酸化物)細孔体を示す。なおこの方法 では、熟成後に焼成によって鋳型剤を除去している。

あらかじめ、NiO助触媒を担持し、更に前処理(後述)を行ったMgTa酸化物細孔 体のTEM像を図3に示した。Aではおよそ5 nmの細孔が、薄い壁を介して二次元へ キサゴナル構造で配列している様子が分かる。また、Bは細孔に対して垂直方向か ら観測した像で、まっすぐな細孔が規則正しく並んでいることが確認できる。細孔 の大きさは5.0 nm、壁の厚みは3.6 nmで表面積は123 m²g⁻¹であった。なお、細孔 を取り囲んでいるMgTa酸化物自身はアモルファス構造である。

水分解用光触媒の水素発生点としてNiOを担持したMgTa酸化物細孔体と結晶化 したMgTa2O6バルク体を用いた紫外光照射下での水の光分解活性の経時変化を図 4に示した。通常光触媒反応では、アモルファス酸化物内では励起した電子と正孔 の移動が遅いために、活性は非常に低いことが知られているが、MgTa酸化物細孔 体はMgTa2O6結晶体をはるかに上回る活性を示している。MgTa酸化物細孔体が高 活性であるのは、壁が薄いために励起された電子が表面に到達する距離が短いため であると考えられる。担持したNiO助触媒は、さらに500 で水素還元し、次いで2 00 で酸素により再酸化することで、活性が向上することが分かっている。この処 理を行ったMgTa酸化物細孔体を用いた紫外光照射下での水の光分解活性は、繰り 返し実験を行っても非常に安定で、水素と酸素をそれぞれ約100 μmolh⁻¹および50 μmolh⁻¹の速度で発生させた。



図3 メソポーラスMgTa酸化物のTEM像



図 4 NiO(0.1 wt%)担持触媒上での紫外光照射下 での水の光分解活性 丸印は MgTa 酸化物細孔体、 四角印は結晶化した MgTa₂O₆

(1-1-3) スーパーミクロポーラス酸化ニオブ

一般にスーパーミクロ(1.5-2.5 nm)領域のサイズの細孔を有する無機物質を調 製するのは非常に困難であることが知られている。しかし、中性の界面活性剤を用 いて酸化ニオブを調製し、水で洗浄することで鋳型剤を除去した結果、高規則性の スーパーミクロポーラス酸化ニオブ(1.5-2nm)を調製することができた(図5)。 このアプローチは他のナノポーラス金属酸化物に応用可能であると考えられる。



図5 スーパーミクロポーラス酸化ニオブのTEM像

(1-2) 有機無機ハイブリッド型メソポーラス材料

シリカ骨格内に有機基が分子レベルで均一に分散しているハイブリッド型メソ ポーラス材料の大きな特徴は、導入する有機基を選択することにより様々な機能を シリカ骨格に導入することが可能である。また、導入した有機基を化学修飾するこ とにより高分子材料のような幅広い応用も可能である。さらに、有機基の持つ多様 で特異的な機能を制御されたナノ空間内で利用することができるため、新規な機能 性材料としても期待されている。本研究では、導入した有機基を修飾してシリカ骨 格の更なる修飾を行うため、シリコン原子で架橋された-CH=CH-基を導入したハイ ブリッドメソポーラス材料の調製に取り組んだ。

これまでの知見を基にして調製条件を検討した結果、均一な大きさのメソ孔が広 範囲にわたって規則的に配列した細孔構造を形成することに成功した。また、界面 活性剤を選択することにより細孔径を制御することにも成功した。まず、図6(A) にはイオン性界面活性剤で調製した試料のTEM像を示した。広範囲にわたって均一 なメソ細孔がハニカム状に配列している様子が確認されており、1040 m²g⁻¹の表面 積と3.3 nmの均一なメソ孔を有していることが明らかになった。¹³C, ²⁹Si CP/MAS NMRによる解析からは、不飽和結合が保持されたままシリカ骨格内に導入された ことが示されているが、わすかにSi-C結合が開裂していることも確認された。次に、 図 6 (B)にはブロック共重合体によって調製した試料のTEM像を示した。この試料 でも広範囲にわたって規則的に配列した細孔構造の形成が確認されており、その表 面積は700 m²g⁻¹の表面積と6.5 nmの均一なメソ孔を有していることが確認された。 ¹³C. ²⁹Si CP/MAS NMRによる解析では、Si-C結合の開裂が確認されなかったため シリカ骨格内にエチレン基が完全に均一分散していることが示唆された。これら2 つの試料について臭素化滴定を行い、表面に露出しているエチレン基の定量を行っ た。イオン性界面活性剤で調製した試料は約30%のエチレン基が表面に存在して いるのに対し、中性のブロック共重合体で調製した試料では約18%であった。



図6 -CH=CH-基を導入したハイブリッドメソポーラス材料の TEM像と電子回折像 (A)および(B)はイオン性界面活性剤およ びブロック共重合体を鋳型剤として使用したものを示す。

(2)研究成果の今後期待される効果

これまでの系統的な研究により、ブロック共重合体を鋳型に用いてゾル ゲル法 を応用した調製法によって幅広い組成の金属酸化物メソ多孔体の調製が可能にな った。そして、メソポーラスタンタル系酸化物を用いた水の分解反応では、一般的 に活性を示さないアモルファス酸化物がバルク触媒を超える高い活性を示す結果 が得られた。これは、メソポーラス金属酸化物の細孔構造が反応活性に大きく影響 している直説的な証拠であり、制御されたナノ空間材料の幅広い応用の可能性を示 唆したものである。また、骨格成分の結晶化についてはバルク触媒の高表面積化の みならず、制御されたナノ空間が様々な触媒反応活性に特異的に寄与する可能性が ある。よって、酸化反応や酸触媒反応への展開では大変興味深いものがあり、更な る発展が期待される。

また、骨格内に有機基を導入したハイブリッドメソ多孔体についても、これまで の無機材料に見られない特性を細孔内に導入することによって、触媒や吸着能の他 に電気・磁気・光機能の発現などが研究されている。特に、骨格内に導入された有 機基の修飾に関しては固定化触媒への応用が期待されており、今後の幅広い発展が 予想できる。 3.3 "新しい固体強酸 - ポリアニオンナノシートとカーボン系固体強酸の開 発と展開(堂免グループ)"

(1)研究内容及び成果

現在、化学工業プロセスの多くにおいて硫酸やフッ化水素酸といった液体酸が酸 触媒として用いられており、これに代替可能な固体酸触媒の開発が強く望まれてい る。固体酸触媒は生成物との分離が容易であり、できるだけ廃棄物を排出しないよ うにするグリーンケミストリーの観点から好ましく、今世紀の産業に必要不可欠で ある。我々は従来の固体酸触媒とは異なる独自の観点から新規に2つの材料(ポリ アニオンナノシート、カーボン系固体強酸)を合成し、それらが固体酸触媒として 有効であることを見出した。

(A)ポリアニオンナノシート

ポリアニオンナノシートは層状遷移金属酸化物の層を剥離、再凝集することにより得 られる(図1)。層状遷移金属酸化物は固相法により合成し、層間のアルカリ金属をプロ トンにイオン交換した。その後、水溶液中で水酸化テトラブチルアンモニウムを加え、 室温で振とうすることにより層の剥離を行った。剥離したポリアニオンナノシートコロ イド[TiNbO₅] のTEM像からはシートは板状でその大きさはサブミクロンオーダーであ ることがわかる(図2)。電子回折像からはこのナノシートが2次元の単結晶であること を示しており、結晶性の高い材料であることが明らかである。その後、このコロイド溶 液を激しく攪拌しながら酸(HNO₃)を滴下していきナノシートを凝集させた。さらに酸と 水による洗浄を繰り返した後、乾燥させ固体試料を得た。最終的に得られたポリアニオ ンナノシート凝集体はシートがランダムに重なり合ってできておりそのBET比表面積



は150m²g⁻¹以上であった。

様々な構造・構成元素を有するポリアニオンナノシートを用いてその固体酸触媒能を 調べた。図3に酢酸とエタノールによるエステル化反応の結果を示す。剥離・凝集を行 わない層状の酸化物の場合はこの反応に活性がないが、剥離・凝集プロセスにより得ら れるチタンニオブ酸ナノシート(HTi₂NbO₇,HTiNbO₅)やニオブ酸ナノシートHNb₃O₈はこ の反応に高い触媒活性を有し、比較として用いた含水ニオブ酸と匹敵する活性であった。 一方、層状ペロブスカイトのHSr₂Nb₃O₁₀やトリルチルタイプのHNbMoO₆等は酸触媒能 がほとんどなかった。加水分解反応(表1)やクラッキング、脱水反応においてもこれ らニオブ酸、チタンニオブ酸ナノシートはゼオライトや含水ニオブ酸よりも高い酸触媒 活性を示した。指示薬によるとこれらは90%以上硫酸の酸強度を有しており、またアン モニア昇温脱離ではゼオライトH-ZSM5と同程度の600K前後に大きなピークが観測さ れた。



(触媒 0.2g,酢酸 0.10mol,エタノール 1.0mol,343K)

表1. 酢酸エチル(AcOEt)の加水分解反応 (触媒 0.8g,AcOEt 15mmol,水 30ml, 343K)

| Catalyst | Rate of produced EtOH / µmol g ⁻¹ min ⁻¹ |
|--|---|
| HNb ₃ O ₈ nanosheets | 2.91 |
| HTi ₂ NbO7 nanosheets | 1.90 |
| HTiNbO ₅ nanosheets | 1.15 |
| Nb ₂ O ₅ • <i>n</i> H ₂ O | 1.34 |
| H-MOR | 0 |
| H-Beta | 0 |
| H-ZSM5 | 11.1 |

さらに固体プロトンNMRを用いて酸点の発現機構について検討した。図4にHSr₂Nb₃ O₁₀、HTiNbO₅、HNb₃O₈ナノシートの脱水処理後の¹H-MAS-NMRスペクトルを示す。酸 触媒活性がほとんどないペロブスカイト型のHSr₂Nb₃O₁₀の場合、ピークは1.6,5.1ppmと 低い値にしかなく、弱い塩基分子である重水素化アセトニトリルCD₃CNをプローブ分子 として吸着させてもピークのシフトは観測されなかった。一方、HTiNbO₅やHNb₃O₈な どの酸触媒活性を有しているナノシートの場合は、これらのピークの他に高い値(7.6お よび8.5ppm)にピークが観測された。これらのピークはTi-OH-NbあるいはNb-OH-Nbの架 橋型水酸基であると考えられ、さらにCD₃CNを吸着させるとこれらのピークは12.0ppm 付近にまでシフトし、ゼオライトと同程度の酸強度を有していることがわかった。量子 化学計算においてもこれらを支持している結果が得られており、これら架橋型の水酸基 が高い酸触媒活性の発現に寄与していることがわかった(図5)。



(B)カーボン系固体強酸

現在、硫酸等の液体酸が工業的に広く使用されており、これらを代替できる固体強酸 が求められている。一般にp-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸は強い酸性を 持っているが、溶媒に可溶であるという問題がある。一方、カーボンを重合した材料は 固体となり溶媒に不溶となる。これら両者の特徴を生かして、スルホン酸基が結合した カーボン材料(カーボン系固体強酸)を合成した(図6)。原料として芳香族炭化水素(ナ フタレン、コロネン)を用い濃硫酸中で加熱し、スルホン化、縮合反応および炭化を行 った(図7)。





図7.カーボン系固体強酸の合成と開発した固体強酸(上:写真,下:SEM 像)

合成した試料は茶色から黒色の固体でXRD、アンモニア昇温脱離、元素分析等からス ルホン酸基を有する無定形カーボンであることがわかった。この試料を用いたときの酢 酸とエタノールによるエステル化反応の結果を図8に示す。合成したカーボン系固体 強酸はこの反応において非常に高い酸触媒活性を示した。出発原料としてナフタレ ンを用いた場合の方がコロネンのときよりもさらに高い活性を有し、その活性はス ルホン化樹脂のナフィオンを超えるものであった。また同重量の硫酸での活性にも 匹敵するものであった。この試料を用いて4回繰り返し反応を行ったところ、活性 の低下は見られなかった。またこの材料には非常に多くのスルホン酸基が存在して おり、滴定により求めた有効な酸点は4.5mmolg⁻¹であった。



他の反応においてもこのカーボン系固体強酸は高い酸触媒活性を示した。図9に酢酸 シクロヘキシルの加水分解反応の結果を示す。この反応では、大量の水が存在する反応 であり従来の固体酸触媒では活性を示さないが、ナフタレンより合成したカーボン系固 体強酸は非常に高い触媒活性を示しており、その活性は硫酸を凌ぐものであった。この ようにカーボン系固体強酸は硫酸に匹敵する活性を有する固体酸触媒として機能する ことを見出した。



図 9 .酢酸シクロヘキシルの加水分解反応におけるシクロヘキサノールの生成速度 (触媒 0.2g, 酢酸シクロヘキシル 4.4mmol, 水 60ml, 353K)

(2)研究成果の今後期待される効果

今回、ポリアニオンナノシートとカーボン系固体強酸の2つの新規固体酸触媒を開発 することに成功した。ポリアニオンナノシートは新たな無機固体酸として良好な酸触媒 活性を有している。この材料は原子レベルで構造が規定されている材料であり、その酸 点の発現機構をより詳細に検討できる。今回、固体NMRによって架橋型水酸基が強酸 点として機能することを提案できたが、さらに赤外分光やTEM,STM等用いること によりさらなる詳細な酸点の構造の提案や、実際に機能している酸点を直接観察できる 可能性がある。無機の酸化物は古くから固体酸として機能することが報告されてはいる が、酸として機能する活性サイトの詳細な検討はほとんどなされていない。ポリアニオ ンナノシートは従来の固体無機酸化物における酸点のモデルを提案できると期待され る。

カーボン系固体強酸は硫酸に匹敵する活性を有する安定な材料である。この固体酸は 安価な原料から合成でき、将来的には重油、石油ピッチ、有害産業廃棄物である硫酸ピ ッチなどの従来必要のないものから合成できるものと期待される。この材料は非常に高 い酸触媒活性を有しており、キャラクタリゼーション等を詳細に検討することによりさ らなる高活性化が期待できる。現在、フリーデルクラフツ反応、水和反応等、工業的に は酸触媒として硫酸を用いて行われる化学プロセスが非常に多い。これらのプロセスを 硫酸からカーボン系固体強酸に代替できれば、大きな社会変換がもたらされると思われ る。 3.4 "水の分解反応に活性なd¹⁰電子状態を持つ典型金属酸化物光触媒の開発 (井上グループ)"

(1)はじめに

金属酸化物光触媒による水の分解反応は、 光吸収による価電子帯から伝導帯への電子の励起、 励起電子および正孔の表面への移行、および 表面に吸着したH *およびOH⁻への電荷伝達から構成される。水の分解反応に対し、高い効率をもつ光触媒 を設計するには、この三つの過程を促進させることが必要となる。

TiO₂の発見以来過去30年間において、水素と酸 素をほぼ化学量論比で生成できることができるとし て、これまで報告があった光触媒金属酸化物の種類 を図1に示す。TiO₂¹, SrTiO₃², A₂Ti₆O₁₃ (A=Na, K, Rb)^{3,4}, BaTi₄O₉^{5,6}, A₂La₂Ti₃O₁₀ (A = K, Rb, Cs)^{7,8}, Z rO₂⁹, A₄Nb₆O₁₇(A=K, Rb), Sr₂Nb₂O₇¹¹, ATaO₃ (A =N a, K) ^{12,13}, MTa₂O₆ (M = Ca, Sr, Ba) ^{14,15}およびSr₂ Ta₂O₇¹¹等に代表されるように、主にアルカリ金属イ オンやアルカリ土類金属イオンを含むチタン、ニオ ブやタンタル酸化物等では、それ単独でも水を分解でき



図1 過去30年間の研究において水の 完全分解反応に活性な代表的な光触媒

る能力を持つが、多くの場合にはNiO_xやRuO₂微粒子が助触媒としてこれらの表面に分 散担持される。この役割は、上記の や の光励起電荷の伝達を促進する効果をも つ。 の過程の効率は、光を吸収し励起電子と正孔を発生する金属酸化物の構造と電子 状態によって決定される。

上記の金属酸化物は、層状やトンネル構造などマクロな形状は異なる。しかし、光触 媒活性の有無や大小は、このようなマクロな構造の違いでは説明できず、局所構造に基 づく理解が必要なことを示している。さらに、電子構造の点から見ると、これまでに見 出された遷移金属酸化物グループの大きな特徴は、その骨格がいずれもd軌道が空のd⁰ 電子状態のTi⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺を含む金属イオンで構成されていることである。

本研究では、新規な光触媒系の開発を目的とし、これまでに、水を完全分解でき、dⁿ (0<n<10) 電子状態を骨格金属イオンとする金属酸化物光触媒は見出されていないこ と、および量子化学的見地から、d⁰電子状態はd¹⁰電子状態と同等であるとの予測に基づ き、従来のd⁰電子状態の遷移金属イオン(Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺)から構成される金属酸化 物光触媒に対し、これまでの光触媒の研究においてほとんど報告されていないpブロッ ク金属元素の酸化物、特にIn³⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Ga³⁺およびGe⁴⁺を含むd¹⁰電子状態の金属酸化

2.光触媒の作製および光触媒反応

d¹⁰電子状態のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを含む典型金属酸化物 は、炭酸塩または酸化物を直接混合した粉末、またはシュウ酸を用いて共沈させた粉末 を、高温で固相反応させることにより合成した。作製した化合物にRu₃(CO)₁₂をTHF中で 含浸担持させ、473~673Kで酸化処理を行うことによりRuO₂担持光触媒とした。水の光 分解反応には、外部照射型反応セルを組み込んだ閉鎖型循環反応装置を用いた。光触媒 反応は400W Xeランプまたは200W Hg-Xeランプ光を外部照射下で行い、生成したH₂ およびO₂は反応系に直結したガスクロマトグラフにて定量を行った。

3.水分解反応に対する d¹⁰ 電子状態の光触媒の活性

3-1 In 酸化物

SrIn₂O₄のUV拡散反射スペクトルにおいて、 420nm付近から吸収が始まり、300nm付近で最 大吸収を示し、また400nm付近にわずかに吸収 のショルダーが見られた。図2にRuO2を1wt% 担持したSrIn₂O₄による水の光分解反応の経時 変化を示す。光照射を始めた反応初期より水素 および酸素が生じ、光照射時間と共に、ほぼ直 線的な生成を示した。気相成分を排気し反応を 繰り返した場合にも、ほぼ同様の水素および酸 素の生成を示した。このことからRuO₂/SrIn₂O₄ は水の光分解反応に対して定常的に水素および 酸素を生成できる光触媒となることが示された ^{16,17,18}。光触媒活性に及ぼすRuO₂担持量依存性を 見ると、光触媒活性は、RuO₂担持量と共に増加 し、1.0~1.5wt%付近で最大となり、それ以上の 濃度で緩やかに減少した。また、光触媒活性は、 SrIn₂O₄を作製する場合の焼成温度に著しく依 存した。図3に示すように、SrIn₂O₄の焼成温度 を1073~1473Kに変化させた場合に、活性は107 3Kから、焼成温度の増加と共に活性は増加し、 1273Kで最大活性を示した。焼成温度を1273K







以上にすると光触媒活性は徐々に低下した。焼成温度増加による低温度域での活性 増加は、SrIn₂O₄の結晶性の向上により酸素欠陥構造や粒界等が減少し、励起電荷の 再結合中心が消失するためと考えられる。一方、高温度域での活性低下は、結晶成 長による表面積低下が要因と考えられる。SrIn₂O₄の表面積の低下は、活性面積の減 少のみならず、担持RuO₂の凝集を生じ、RuO₂に関連する活性サイト濃度の減少が 起こること、および凝集成長したRuO₂粒では、酸化処理において酸素組成が不均 ーなRuO₂粒子(内部では部分酸化状態のRuO_x(x<2)が生じる)生成のため、Ru O₂の電荷伝達効率が低下するなどが要因として考えられる。高温度で焼成したSrIn 2O₄について、担持RuO₂量を減らした場合に、光触媒活性が高くなる結果が得られ ており、このことは上記の説明を支持する。これらの結果より高活性発現には高分 散したRuO₂が有効であると考えられる。

SrIn₂O₄は、図4に示すように、InO₆八 面体を基本単位とし、それが稜あるいは 端で連結することによって形成され、In O₆八面体が取り囲んだトンネル構造を持 つ。興味深いことに、この構造は遷移金 属酸化物のBaTi₄O₉のペンタゴナルプリ ズムトンネル構造に類似している。BaTi ₄O₉にRuO₂を担持させると水の光分解反 応に対し高い安定な活性が発現すること をこれまでに見出しているが^{5,6}、この活 性発現に対し、BaTi₄O₉を構成するTiO₆



八面体は歪んでおり、中心のTi⁴⁺の金属イオンの位置は配位した6個の酸素イオンの 重心の位置よりずれており、八面体内部に局所分極場(双極子モーメント)を有し、 この分極場が光励起電荷の分離に有効に作用する機構を提唱してきた。SrIn₂O₄を構 成するInO₆八面体も歪んでおり、InO₆八面体内に存在する局所分極場が光励起電荷 の分離に有効に作用するという機構が成り立つものと言える。

この機構を検証するため、SrIn₂O₄ に加えSr_{0.93}Ba_{0.07}In₂O₄, NaInO₂およびLiInO₂につい て検討を行った。これらのIn酸化物にRuO₂を担持した場合の光触媒活性は SrIn₂O₄ =S $r_{0.93}Ba_{0.07}In_2O_4 >> NaInO_2 > LiInO_2$ の順となり、MIn₂O₄(M=Sr, Ba)において高い活性を与 えた。これらのIn酸化物はいずれもInO₆八面体を基本構成単位としており、それらのIn O₆八面体内の双極子モーメントと光触媒活性とを比較した結果を図5に示す。 MIn₂O $_4$ (M=Sr, Ba)はいずれも双極子モーメントを有する2種類のInO₆八面体から構成されてお り、高い光触媒活性はInO₆八面体の歪み構造に基づく分極場に起因していることが明ら かとなった¹⁹。

図6に密度汎関数法から求めたSrIn₂O₄ のバンド構造を示す。電子で完全に満た されたd軌道は、O2p軌道よりも内殻に位 置し、価電子帯はO2p軌道のみで構成され ることが示された。一方、伝導帯はIn5s およびIn5pの混成軌道から構成されてお り、伝導帯のバンド分散も大きい。従っ て、d¹⁰電子状態のSrIn₂O₄では、光励起電 子は、O2p軌道からIn5s5p混成軌道への遷 移となり、 In5s5p伝導帯では励起電子の 移動度は大きい。以上のことから、SrIn₂ O₄のInO₆八面体内の分極場による光励起 による電荷分離の促進、および励起電子 の高い移動度が、再結合を抑制し、高い 光触媒活性をもたらすものと考えられる。



図5 In酸化物を構成するInO6八面体内部の 双極子モーメントと光触媒活性との比較



3-2 Sn酸化物

M₂SnO₄(M=Ca,Sr)の拡散反射スペクト

図6 密度汎関数法によるSrIn2O4のバンド計算

ルにおいて、アルカリ土類金属イオンによらず光吸収がほぼ350nm付近からゆるやかに 始まり、250nm付近で最大吸収を示した。 RuO₂/M₂SnO₄ (M=Ca,Sr)の水の分解反応にお いて反応初期より水素と酸素の生成が確認された。反応の繰り返しにおいてもほぼ一定 の水素と酸素の生成を示し、d¹⁰電子状態のSn⁴⁺から構成される酸化物が光触媒活性をも つことが示された²⁰。

図7にアルカリ土類金属イオンMの種類を変えた場合のRuO₂/M₂SnO₄ (M=Ca,Sr,Ba) の光触媒活性の比較を示す。M=CaおよびSrの場合に、水素と酸素の生成を与え、ほぼ 同程度の活性を示した。これに対して、M=Baの場合には水素および酸素の生成はほと んど見られなかった。M₂SnO₄は、アルカリ土類金属イオンによって異なる結晶構造を 持つ。M=Caの場合には、c軸方向に陵で接したSnO₆八面体が柱状で連なった層状構造を 持つ。一方M=Sr,Baの場合は端で接したSnO₆八面体と、アルカリ土類金属がc軸方向に 層を形成した層状ペロブスカイト構造をとる。M₂SnO₄を構成するSnO₆八面体に着目す ると、光触媒活性の見られたM=CaおよびSrの場合には、それぞれb軸、c軸方向にSnO₆ 八面体が縮んでおり、一方M=Baの場合にはSnO₆八面体はほぼ正八面体である。このこ とから、M=CaおよびSrの場合の高い光触媒活性は、歪んだSnO₆八面体構造に基づくも のと考えられる。

密度汎関数法から求めたSr₂SnO₄のバンド 構造において、価電子帯はO2p軌道、伝導帯 はSn 5s5p + Sr 5s5pの混成軌道から構成さ れており、伝導帯のバンド分散も大きく、 Sn 5s5p + Sr 5s5p伝導帯で励起電子の移動 度は大きく、バンド構造も光触媒活性発現に 寄与することが示された。

3-3 Sb酸化物

d¹⁰電子状態のSb⁵⁺から構成される酸化物 $M_2Sb_2O7(M=Ca,Sr)$ 、 CaSb₂O₆およびNaSbO₃に ついて1wt%のRuO2を担持した場合に、Hg-Xe ランプ照射下での水の光分解反応において、 安定に水素および酸素を生成する光触媒と なることを見出した^{17,21}。これらのSb酸化物 のUV拡散反射スペクトルにおいて、光吸収は M₂Sb₂O₇(M=Ca,Sr)では、350nm付近より始ま **り**、310nmで急激な吸収が起こり、290nmで ほぼ最大吸収となった。図8にSb酸化物の光 触媒活性と、それを構成するSb八面体の構造 を示す。M₂Sb₂O₇ (M = Ca, Sr)には、2種類 のSbO₆八面体が存在する。一つのSbO₆八面体 は4個所、他は6個所で接続した配置をもち、 それぞれ一つの軸が伸び (elongated) あるい は縮み (compressed) 歪んだSbO₆八面体を もつ。これらのSb酸化物の光触媒活性発現も、 歪んだ SbO₆八面体の存在に基づくものと考 えられる。

密度汎関数法から求めたSr₂Sb₂O₇のバンド 構造において、価電子帯はO2p軌道、伝導帯 は、バンド分散の大きいSb 5s+5pの混成軌道 から構成されており、励起電子の移動度は大



図7 RuO2担持 M2SnO4(M=Ca,Sr,Ba)の光蝕媒活性 とSnO6八面体の局所構造



3-4 Ga酸化物

RuO₂担持MGa₂O₄(M= Sr,Ba)による水の光分解反応において、光照射により反応初

期から水素および酸素が定常的に生成し た。図9にRuO₂/MGa₂O₄(M=Mg,Sr,Ba) の光触媒活性を示す。M=SrおよびBaの場 合に高い水素と酸素の生成活性が得られ た。M=Mgの場合には低活性となり、活性 序列はM= Sr>Ba>>Mgとなった。M= Sr およびBaの場合はGaO₄四面体から構成さ れるトンネル構造類似の結晶構造をとる。



このGaO4四面体の歪みが大きく、大きな双極子モーメントが存在しており、この局所 分極場が、光励起電荷の分離を促進し、M=SrおよびBaの場合において高活性化をもた らすものと考えられる。本結果において、d¹⁰電子状態の典型金属イオンを含むMO6八面 体から構成される酸化物のみならず、MO4四面体から構成される酸化物も新しい光触媒 となることがはじめて示され、MO4四面体においてもMO6八面体と同様に歪み構造が光 触媒活性の発現に有効であることが明らかとなった。

また、 $ZnGa_2O_4$ のように、 d^{10} 電子状態の Zn^{2+} を含む場合にも光触媒作用が発現することも見出した²²。

3-4 Ge 酸化物

RuO₂担持Zn₂GeO₄での水の分解反応において、光照射により反応初期から水素および 酸素が安定に生成し、d¹⁰電子状態のGe⁴⁺から構成される酸化物が新しい光触媒となるこ とが示された。Zn₂GeO₄はGeO₄四面体を基本構成単位としており、GeO₄四面体の双極子 モーメントの値1.6Dと計算され、この大きい双極子モーメントの存在が他のd¹⁰典型金属 酸化物と同様に、光照射による励起電荷の発生源となるものと考えられる。

密度汎関数法から求めたZnGe₂O₄のバンド構造において、価電子帯のHOMOはO2p軌 道であるが、内側にZn3d軌道が存在しており、p-d軌道間との反発によりO2p準位が押 し上げられることが示された。伝導帯はGe4p+Zn4sの混成軌道から構成され、伝導帯の バンド分散も非常に大きい。強い分極場の存在および移動度の大きい励起電子は、非常 に高い光触媒活性をよく説明する。 4. d¹⁰電子状態を含む複合酸化物の光触媒作用

水を分解し水素と酸素を安定に生成できる光触媒として、d¹⁰電子状態のIn³⁺,Sn⁴⁺,Sb⁵⁺, Ga³⁺およびGe⁴⁺含む典型金属酸化物がRuO₂担持により光触媒となることを示してきた。 これらは、いずれも骨格の金属イオンが一種類の単独金属酸化物であるが、分極場の形 成およびバンド構造の変化の観点から、複数の異なる電子状態のイオンを組み合わせた 複合金属酸化物の光触媒作用は興味深い。d¹⁰-d¹⁰ および d¹⁰-d⁰複合酸化物 およびd¹⁰s²d¹⁰およびd¹⁰s²-d⁰複合酸化物について検討した。

4-1 d¹⁰-d¹⁰およびd¹⁰-d⁰複合酸化物

 $d^{10}-d^{10}$ 電子状態の金属酸化物として LiInGeO₄およびBa₃In₂Zn₅O₁₁、 $d^{10}-d^{0}$ 複合酸化 物としてAgInW₂O₈およびIn₆WO₁₂について調 べた。これらの複合酸化物のUV拡散反射ス ペクトルにおいて、最大吸収は320~330nm 付近に観察され、In単独酸化物の最大吸収と 比較し20~40nm程度長波長側に観測された。 LiInGeO₄、 Ba₃In₂Zn₅O₁₁、 AgInW₂O₈および In₆WO₁₂は、いずれもRuO₂担持により水の分 解反応に対し、水素と酸素を与える光触媒と なった。図 10に RuO₂を 1wt% 担持した A gInW₂O₈の水の光分解反応の経時変化を示



す。光照射により水素および酸素の生成が見られ安定した光触媒活性を与えることが分 かる。

4-2 d¹⁰s²-d¹⁰およびd¹⁰s²-d⁰複合酸化物

 $d^{10}-d^{10}$ および $d^{10}-d^{0}$ 複合化の考えをさらに展開し、 d^{10} と同様に最外殻が閉核である $d^{10}s^{2}$ 電子状態に着目した。 $d^{10}s^{2}$ 電子状態の金属イオンPb²⁺を含む複合酸化物として、 $d^{10}s^{2}-d^{10}$ 複合酸化物PbSb₂O₆および $d^{10}s^{2}-d^{0}$ 複合酸化物PbWO₄の光触媒作用について調べ た。図11にRuO₂担持 $d^{10}s^{2}$ 複合酸化物による水の光分解反応の結果を示す。いずれの $d^{10}s^{2}$ 複合酸化物においても光照射により水素および酸素の生成を与え、 $d^{10}s^{2}$ 電子状態の 複合酸化物が新しい光触媒となることが示された。

PbWO₄においてPb量を化学量論比の1よりも減少された場合に活性が向上するという 特異的な結果が得られた。Pb_xWO₄においてx=1の場合に比べ、x=0.90において1.4倍、x =0.75で1.7倍増加した。x=0.75で最大となり、それ以上の減少で、急減した。レーザー ラマン分光測定からPb量を減少させることによりPbWO4を構成するWO4四面体の局所 構造に変化を与えるため、活性変化が生じることが示唆された。

複合酸化物AgInW₂O₈およびPbSb₂O₆のバン ド計算において、複数の軌道が混成し、AgInW₂O₈の 伝導帯はW4dとIn(5s+5p)、PbSb₂O₆のそれはSb (5s+5p)とPb6sとの混成軌道から構成されるこ とが示された。

以上の結果より、水の分解反応に対し活性な 光触媒として、二つ以上の骨格金属イオンを組 み合わせた複合金属酸化物は極めて有用である ことを新たに見出した。

5 バンド構造の比較

図12に密度汎関数法から求めたd⁰電子状態お よびd¹⁰電子状態酸化物のバンド構造の概略図を 示す。従来から研究が行われているd⁰電子状態の 遷移金属元素から構成される酸化物は、価電子 帯はO2p軌道、また伝導帯は空のd軌道から構成さ れる。一方、本研究で用いたd¹⁰電子状態酸化物に おいては、電子で完全に満たされたd軌道は、核 のポテンシャルが増加することによりO2p軌道よ りも内殻に位置し、価電子帯はO2p軌道のみで構 成される。このため、伝導帯は骨格金属イオンの sおよびpの混成軌道から構成されることになる。 以上のことからd⁰およびd¹⁰電子状態の金属酸化物 では、光励起電子は異なった性質の伝導帯に生成 し、後者の場合には、バンド分散が大きく、伝導 帯内の励起電子の有効質量が小さくなり電子の 移動度が増加する。このため、光励起電荷の分離 が促進され光触媒活性の発現をもたらすものと 考えられる。複合酸化物では、この傾向が促進さ れ、より効果が高くなることが明らかとなった。



6.結論

図13に本研究において新たに見出した光触媒 を示す。d⁰電子状態の遷移金属酸化物に加え、d¹⁰ 電子状態の典型金属酸化物、また、d¹⁰電子状態の 金属イオンをベースとして複合化した、d¹⁰-d¹⁰およ びd¹⁰-d⁰複合酸化物およびd¹⁰s²-d¹⁰およびd¹⁰s²-d⁰複 合酸化物が水の分解反応に対する光触媒活性を示 し、新しい光触媒グールプを形成することが結論さ れる。



図13 本研究において新たに見出した 典型金属酸化物光触媒

7.文献

- 1) S. Tabata, N. Nishida, Y. Masaki, and K. Tabata, Chem. Lett. 34, 245 (1995)
- 2) K. Domen, A. Kudo, and T. Onishi, J. Catal. 102, 92 (1986).
- 3) Y. Inoue, T. Kubokawa, and K. Sato, J. Phys. Chem. 95, 4059 (1991)
- 4) S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, and Y. Inoue, Appl. Surf. Sci. 121/123, 521 (1997).
- 5) Y. Inoue, Y. Asai, and K. Sato, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, 797 (1994).
- 6) M. Kohno, T. Kaneko, S. Ogura, K. Sato, K., and Y. Inoue,J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 89 (1998)
- 7) Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A.Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, *Chem. Mater.* 9, 1063 (1997).
- T. Takata, K. Shinohara, A.Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 106, 45 (1997).
- 9) K. Sayama, and H. Arakawa, J. Phys. Chem. 97, 531 (1993).
- 10) A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, and T. Onishi,
 J. Catal. 111, 67 (1998)
- 11) A. Kudo, H. Kato, and S. Nakagawa, J. Phys. Chem. B. 104, 571 (2000).
- 12) H. Kato, and A. Kudo, Catal. Lett. 58, 153 (1999) .
- 13) T. Ishihara, H. Nishiguchi, K. Fukamachi, and Y. Takita, J. Phys. Chem. B 103, 1 (1999).
- 14) Kato, and A. Kudo, Chem. Phys. Lett., 295, 487 (1998).
15) H. Kato, and A. Kudo, Chem. Lett., 1027 (1999).

•

- 16) J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, Chem. Lett. 868 (2001).
- 17) J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, J. Phys. Chem. B 105, 6061 (2001).
- 18) J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, J. Phys. Chem. B 107, 7965 (2003).
- 19) J. Sato, H. Kobayashi, and Y. Inoue, J. Phys. Chem. B 107, 7970 (2003) .
- 20) J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, unpublished data.
- 21) J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148, 85 (2002).
- 22) K. Ikarashi, J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, J. Phys. Chem. B 106, 9048 (2002)

3.5 "密度汎関数計算によるペロブスカイト型結晶の電子構造の研究(小林グ ループ)"

可視光応答型光触媒探索の効率化と実験結果の解釈を支援するために、実験グループとの緊密な連携の元に、平面波基底密度汎関数法による結晶の電子構造の計算を行った。 計算方法について簡単に記した後、興味有る結果について、列挙する。

1.計算方法の概要

バンド計算では平面波基底 DFT 法プログラム CASTEP を用い、勾配補正汎関数 (Genaralized Gradient Approximation)レベルで行った。平面波基底の方法では以 下のような長所がある。

- (1) 平面波もバルク結晶も理想的には境界無く3次元的に広がっているので、結晶の周 期性に最適な方法。
- (2) モデルコアポテンシャルを考えない限り、元素ごとの基底関数を意識する必要がな い。これは全ての元素を同じ精度で扱える事を意味する。
- (3)局所基底の方法での basis set superposition error について考慮する必要がない。
- (4)格子定数の最適化も局所基底の方法に比べて容易に行える。
- (5) 一電子近似の範囲内ではあるが、伝導帯電子をより正確に扱える。これは、局所基 底の方法で diffuse な基底関数を含めると、local linear dependence の問題を引き 起こすことがわかっている。しかし、平面波は互いに直交するので、その問題は起 きない。
- (6)解析上の問題であるが、平面波基底の方法では原子軌道という概念がないために、 populationのような電荷の分割が行えない。最近では、平面波を局所基底で展開する解析方法が開発されている。これにより、原子ごと、および軌道角運動量ごとの 部分状態密度を表示することが可能になった。

2.BiVO₄の電子構造 バナジン酸ビスマス には三種類の結晶構造 (表1参照)があり、す べてについて計算を行 った。図1には、 monoclinic 型のバンド 構造と状態密度を示す。 三つの結晶系に共通す る点として、被占軌道は 五つのバンドに分類さ れる。第1グループ(最 低エネルギー)のバンド は E=-72.6 eV 付近で、V 3s からなる二つの MO (#1,#2)。第2グループ のバンドは E=-46.8 ~ -46.7 eV で、V 3p からな る六つの MO (#3~#8)。 第3グループのバンド は E=-26.7 ~ -24.8 eV で O 2s からなる八つの



MO(#9~#16)。第4グループのバンドは E=-18.8~-17.9 eV で Bi 6s からなる二つの MO(#17~#18)。

第5グループが原子価帯で、E=-13.8~-8.7 eV で主に O 2p からなる24個の MO(#19~#42)から構成される。O2p バンドの低エネルギー側(結晶により若干異なり monoclinic では#35まで、tetragonal(88)とtetragonal(141)では#33まで)では、V3d 軌道との結合性混成により、V-O 結合形成に寄与する。高エネルギー側の軌道(~#41=(HOMO の1つ下まで))では、O2p のみからなる。

HOMO において、O2p 軌道と Bi6s 軌道が大きく混成する。LUMO は V3d 軌道と Bi6p 軌道とから構成される。LUMO+1 も同様の構成である。さらに高エネルギー側で は、V3d のみの軌道 (#45~46)と、V3d + Bi6p 混成軌道とが、交互に現れる。

HOMO に現れる Bi6s 軌道成分の大きさを、三つの結晶系で比較すると monoclinic 型での Bi6s 軌道の混成が、他の結晶系よりも大きいことがわかった。実験的にも、可 視光照射下で、最も活性が高いのは monoclinic 型であることがわかっている。 計算されたバンドギャップが実験値と非常によく一致しているのは、偶然であり、一般 的には、実験値の 0.7~0.5 程度のバンドギャップが得られる。しかし、MO#17~#18

に位置する Bi6s 軌道が分裂して、O2p バンドの上、原子価帯の頂上に現れることにより、酸化電位を小さく(電位スケールで上方にシフト)するとともに、バンドギャップを狭くする効果があることが示された。

表1 BiVO4結晶の結晶系とバンドギャップ

| 番号 | 結晶系 | バンドギャップ(計算値 / 実験値) |
|----|------------------------------------|--|
| 1 | monoclinic, 空間群#(15)I112/b | $2.38~\mathrm{eV}$ / $2.4~\mathrm{eV}$ |
| 2 | tetragonal, 空間群#(88)I41/aZ | 2.31 eV / 2.3 eV |
| 3 | tetragonal, 空間群#(141) I 41/a m d Z | 2.89 eV / 2.9 eV |



図 2 CaWO₄のバンド構造と状態密度

図3 ZnWO₄のバンド構造と状態密度

3.三種類のシーライト系の電子構造の比較

 $CaWO_4$ 、 $ZnWO_4$ 、 $PbWO_4$ の原子価領域のバンド構造を図 2 ~ 4 に示す。すべての場合において、原子価帯は O2p、伝導帯は W5d バンドから構成されている。 $CaWO_4$ で

は、それぞれのバンドは、原子軌道間の混成がなく、ほぼ完全なイオン結晶型電子構造

を与える。バンドギャップは三つ の中で最も大きく3.90 eVと計算 された。

ZnWO₄ では、Zn3d バンドが O2p バンドと混成して、広い原子 価バンドを形成する。原子価バン ドの低エネルギー側は、Zn-O 間 で結合性になっていることが電 子密度の等値面図より示され、部 分的共有結合性があることがわ かる。高エネルギー側に行くにつ れて、Zn-O 間が非・反結合性に なり、さらに、バンドの頂上では、 O2p のみから成る孤立電子対的 な構成となる。バンドギャップは 2.42 eV と計算された。

 $PbWO_4$ では、O2sバンドに続 いて、Pb5d、Pb6sバンドが現れ る。 $PbWO_4$ での Pbの形式酸化 数は 2+であり、Pb6sバンドの被 占はこれと対応している。原子価 バンドは O2pであるが、このバ



図4 PbWO4のバンド構造と状態密度

ンドの頂上付近の数軌道(正確には Pb1原子あたり1軌道)において、O2p 軌道と Pb6p+(6s)軌道の強い混成が起こる。この混成は、他の Pb 原子を含むペロブスカイト でも確認されており、計算されたバンドギャップ(2.15 eV)のように、バンドギャッ プを狭くするように電子構造に影響することがわかる。

4 . AgVO₃、AgTaO₃の電子構造

前節で述べたように、BiやPbのよ うな重元素は、酸素 2p 軌道からなる 原子価帯の上部に split off state と呼 ばれる準位を形成することによりバ ンドギャップを小さくする効果をも つが、同様な効果をもつ元素として Ag がある。AgVO3のバンド構造を図 5に示す。バンド構造は低エネルギー 側から V3s、V3p、O2s バンドで、そ の上に、O2p と Ag4d から成る原子価 バンド(#29~#84)が存在する。この 軌道数は 56 で、酸素の 2p 軌道と Ag の 4d 軌道が完全に被占された場合の 個数に一致する。原子価バンドの構成 の変化を電子密度図により詳細に見 ていくと、低エネルギー側の#29~#40 では、酸素の 2p 軌道であるが、V-O 結合に寄与している。#41~#50では、



図5 AgVO3のバンド構造と状態密度

V-O 結合の他に、Ag の寄与が現れ始める。さらに高エネルギー側に行くにつれて、O2p と Ag4d 軌道から成り、バンドの頂上では、Ag 成分が主となる。Ag-O 間には強い共有 結合は見られないが、この強い混成により、結合性 反結合性相互作用により、原子価 帯のバンド幅が広くなり、その結果としてバンドギャップが狭くなることが予想される。 計算ではバンドギャップが過小評価されるにしても、小さなバンドギャップ(1.52 eV) が得られていることは、ただ単に、O2p と Ag4d 軌道が同じエネルギー領域に位置する だけではないと考えられる。また、伝導帯は V3d 軌道から構成されている。

 $AgTaO_3 + AgVO_3 と類似した電子構造を与えた。Ta は V の同族元素であり、周期$ 表で下位に位置することから、伝導帯の底が下がり、さらに小さなバンドギャップが期待されたが、ほぼ同じ値(1.53 eV)が得られた。二つの結晶では結晶構造が異なるので(Monoclinic-B と Trigonal-Hex)、構造因子の違いと思われる。

5 . MInW₂O₈(M=Na, Ag, Cu)の比較

NaInW2O8, AgInW2O8, CuInW₂O₈の三つの結晶 を比較することもバンド ギャップ制御に関する原 子選択の指針を与える。 これらは、それぞれ 2.82、 2.07、0.54 eV をバンドギ ャップの計算値として与 える。NaInW₂O₈ での原 子価帯は、純粋に O2p 軌 道から構成される。既に 述べた CaWO₄ と同様に、 イオン結合性の大きな電 子構造として分類され、 最も大きなバンドギャッ プを与える。NaInW₂O₈ に比べて AgInW₂O₈ で、 バンドギャップが減少す る理由は AgVO₃、 AgTaO3 について述べた ように、Ag4d 軌道が O2p 軌道と混成し、原子価帯 の頂上を押し上げたため と理解される。 $CuInW_2O_8$ においても、 同様の効果が期待される。 そのバンド構造を図6に



図6 CuInW₂O₈のバンド構造と状態密度

示した。しかし、Cu3d 軌道は Ag4d 軌道よりもエネルギーが高く、重なりが小さいた め、Cu3d バンドが O2p バンド軌道から分離して、原子価帯の頂上を構成する。このた め、バンドギャップが、(密度汎関数法による過小評価分を差し引いても)非常に小さ くなり、水の光分解に必要なエネルギー差を保持しなくなる。実際に、この結晶は光触 媒反応に不活性であることが知られている。また、伝導帯の底は、いずれも W5d6s 軌 道から構成され、その高エネルギー側は、W5d と In5s5p 軌道から構成されている。 6 . MMoO₄ (M=Ca, Pb)の比較

結晶構造が同じである CaMoO₄ と PbMoO₄ の比較は Pb 原子の特徴を再確認する意味で興味深い。CaMoO₄ 原子価帯は、d⁰ 電子配置酸化物のように純粋に O2p 軌道から構成される。バンドギャップは 3.59 eV と計算された。PbMoO₄ のバンド構造を図 7 に示す。低エネルギー側から Mo4s、Mo4p、O2s、Pb5d、Pb6s バンドに続いて O2p バンドが原子価帯を構成する。O2p バンドの頂上部分で Pb6s 軌道との混成が起こり、Pb6s split off state が O2p バンドの上に覆い被さり、バンドギャップが狭くなる(3.18 eV)。

一方、伝導帯は、 $CaMoO_4$ では、底は Mo4d 軌道から構成され、その高エネルギー 側に Ca4s4p 軌道が位置する。 $PbMoO_4$ においても、底は Mo4d 軌道から構成され、 その後、Mo4d と Pb6p 軌道が混成する。

このように Pb、Bi あるいは Ag などの元素を含む酸化物では、これらの元素の軌道 が原子価帯を構成する酸素原子の 2p 軌道と混成することにより、バンドギャップが減 少するという計算結果が得られ、それらは実験結果とも一致している。



図 7 PbMoO₄のバンド構造と状態密度

7. ZnGa₂O₄の電子構造

Zn や Ga のような後遷移元素の酸化物では、金属原子は形式的に d¹⁰ 電子配置を取るが、TiO₂ のように金属原

子が形式的に d⁰ 電子配 置を取る酸化物と比べて、 金属 酸素間の共有結合 性が大きく、軌道の混成 も大きい。その結果、原 子価帯はO2p 軌道、伝導 帯は金属の d 軌道という 描像ではなく、図8に示 すように Zn(4s,4p)、 Ga(4s,4p)、O2p 軌道が、 原子価帯と伝導帯の両方 に現れ、前者は結合性バ ンド、後者は反結合性バ ンドという描像がより当 てはまる。

電子密度等値面図でよ り詳細に見ると、原子価 帯(#29~#62)のうちで、 低エネルギー側は、 Zn(4s,4p)、Ga(4s,4p)、 O2p原子軌道からなる共 有結合性軌道を形成して いる。高エネルギー側で は、多くの酸化物半導体 と同様に、O2p軌道のみ からなる孤立したバンド を形成する。伝導帯の底 が、Zn(4s,4p)軌道かと言う



図 8 ZnGa₂O₄のバンド構造と電子密度

ことも、計算から得られる興味ある知見であるが、底の2軌道は、Zn(4s,4p)とO2pの反結合性軌道、その上の2軌道はGa(4s,4p)とO2pの反結合性軌道であり、さらに高エネルギー側は、三つの元素からなる軌道で構成されている。

8 . Ag₂In₂S₄、AgGaS₂の電子構造

Ag を含む酸化物については既に述べたが、これを硫化物と比較することもバンド制御の点から興味がある。Ag2In2S4のバンド構造を図9に示す。被占バンドは低エネルギー側から、In4d、S3s、In5s+S3p、Ag4d+S3pとなる。図9をCuInW2O8(図6)と比較すると、CuInW2O8では(AgInW2O8でも同様)O2sバンドはIn4dバンドの低エネルギー側であるが、S3sバンドはIn4dバンドの高エネルギーに来る。

次に、#29~#32 の軌道は In5s と S3p の混成軌道であるが、AgInW₂O₈ では In5s 軌道から被占バンドへの寄与は見られない。このことからも硫化物での共有結合性の増加が示唆される。また、原子価帯は Ag 酸化物では、低エネルギー側が酸素の寄与が大きく、高エネルギー側で Ag の寄与が大きかったが、硫化物では、差異がないか、むし

ろ逆に低エネルギー側で Ag の寄与が大きく、高エネルギー側でイオウの寄与が大きい 傾向を示す。

伝導帯の底は、In5s5p と S3p の反結合性軌道であり、これらは#29~#32 の結合性 軌道と対をなす。その高エネルギー側で、Ag5s5p の寄与が現れる。

 $AgGaS_2$ についても、S3p と Ag4d 軌道が原子価帯を構成するが、その低エネルギー 側に、Ga4s と S3p からなる結合性軌道が位置し、伝導帯の底は、S3p と Ga4p からな る反結合性軌道で構成される。ここで、扱った二つの硫化物は d^{10} 電子配置の例であり、 その意味でも、共有結合性が増大している。



図9 Ag₂In₂S₄のバンド構造と状態密度

9.LaTiO₂Nの電子構造

酸化物の酸素の一部を窒素原子に置き換えたオキシナイトライドについても、電子構造を研究した。これらの化合物では、N原子は可能なO原子サイトを平均的に置換することが多く、X線結晶解析で得られたデータは、種々の置換体の平均的な構造である。 計算に際しては、置換位置を替えた複数個の単位胞を用いたり、拡張単位胞内に置換確率に応じて、N原子を置くなどのモデリングを行った。

図10は拡張単位胞を用いた LaTiO₂Nのバンド構造である。被占バンドは低エネル ギー側から、Ti3s、Ti3p、La5s、O2s、La5p、N2s、O2p、N2pとなる。N原子とO 原子のバンド位置の差は、電気陰性度を反映しているが、O2sとN2s軌道の差に比べ て、重なりが大きいO2pとN2p軌道間の差は小さい。原子価帯の頂上は、N2p軌道の 寄与が大きい構成となり、これが純粋の酸化物と比較して、原子価帯の頂上を押し上げる効果が期待される。実際にバンドギャップは 1.57 eV と小さな値が得られた。 伝導帯の底は、Ti3d 軌道であり、その高エネルギー側に、La(4f+5d)軌道が現れる。



図10 (LaTiO₂N)₄ 最適化構造モデルCのバンド構造と状態密度

10. In TaO₄の電子構造と Ni 原子のドーピングの効果

InTaO₄のバンド構造は、低エネルギー側から O2s、In4d、O2p 軌道であり、ほぼ純粋 な O2p バンドが原子価帯を形成する。バンドギャップは比較的大きく 3.44 eV と計算 された。伝導帯は Ta5d と In5s5p 軌道から構成される。イオン性が強い電子構造に分 類され、形式的に Ta 原子は d⁰ すなわち酸化数 5+である。

この拡張単位胞、 $In_{16}Ta_{16}O_{64}$ をつくり、この In 原子 2 個を Ni 2 原子に置換して、 In₁₄Ta₁₆O₆₄Ni₂ とした。これは実験サイドからの要請である In_{0.9}TaO₄Ni_{0.1} = In_{14.1} Ta₁₆O₆₄Ni_{1.6} に、ほぼ対応するモデルとなる。

考慮した原子価電子は In: 4d¹⁰5s²5p¹、Ta: 5d³6s²、O: 2s²2p⁴、Ni:3d⁸4s² で、全 電子数666、HOMOは333番目の軌道である。この状態密度図を図11に示す。

しかし、形式的に3価である In を2価である Ni で置き換えたので、電子欠損型半導体の電子構造となり、第3バンドから分離した split-off バンド(#333~336)の内、1 軌道のみが被占される。このため、フェルミ準位は split-off バンドの中にあり、バンド

ギャップは得られなかった。

第1バンドはO2s 軌道、第2バンドはIn4d 軌道から成る。第3バンドが原子価帯で、 O2p 軌道が主成分であり、頂上付近の数軌道を除いて、ほぼ純粋にO2p 軌道から構成 される。頂上付近の軌道#326,#328,#330~#332では、Ni3d 軌道成分がO2p 軌道に 混成して現れる。#333~#336までは、原子価帯から分離した split-off バンドと呼ばれ る。主な軌道成分はNi3d 軌道である。このうちに1軌道(#333)のみが被占軌道であ る。

伝導帯の低エネルギー部分は Ta5d 軌道が主成分である。軌道#383 以降の高エネル ギー側で、In5s5p 軌道が現れる。軌道#399、#400 になって、Ni4s4p 軌道成分が現れ る。



図11 In₁₄Ta₁₆O₆₄Ni₂の状態密度

11.Sm₂Ti₂S₂O₅の電子構造

ランタノイド元素を含むオキシサルファイドも、その狭いバンドギャップが期待され る化合物である。図12にSm₂Ti₂S₂O₅のバンド構造を示す。被占バンドは低エネル ギー側から、Ti3s、Sm5s、Ti3p、O2sとSm5pの混成、S3sに続いて、O2pとS3p の混成、Sm4f(部分)と続く。また、伝導帯は、Sm4f(部分)で始まりTi3dが続く。 見かけ上、原子価帯の頂上と伝導帯の底の両方をSm4f 軌道が占め、バンドギャップは 得られない。この理由の一部は、相対論的効果が十分に反映されてないモデルコアポテ ンシャルを使用したために、Sm4f 軌道の記述が悪いためであるが、(他の FLAPW な どの計算でも、一部分占有されているランタノイド元素の4f 軌道のスプリットは、困 難な場合が多い)本来、4f 軌道はエネルギー的には原子価領域に位置する一方、軌道の 広がり(重なり)では、内殻的であるという矛盾した側面を持っている。このため、他 の原子の軌道と結合性・反結合性相互作用によるエネルギーの分離が非常に小さく、こ れが計算の収束とバンドギャップの生成を困難にしている。

このような理由で4f軌道同士の重なりはさらに小さいということは、仮に光り励起 により電子を受け入れても(あるいは正孔を生じても)他の軌道との混成を考えなけ れば、それらを触媒の表面あるいは吸着している反応物質まで、移動できないというこ とを意味している。そこで、実質的なバンドギャップは、O2p+S3pバンドの上端から Ti3d バンドの下端までと考えられ、1.46 eVの値が見積もられた。

他のランタノイド元素についても、系統的なバンド計算を行った結果、4f 電子数の増



図12 Sm₂Ti₂S₂O₅のバンド構造と状態密度

12.まとめ

このように興味有る多くの系について、電子構造のより詳細な点についての検討が行われた。それは、実験サイドにフィードバックされ、実験結果の解釈と触媒探索の指針を与えることに寄与した。また、類似結晶構造化合物間での電子構造の比較・分類を行うことにより、無機化合物の電子構造の総合的理解に貢献した。

3.6 "水の分解のための新規光触媒材料の開発(工藤グループ)"

(1)研究内容及び成果

(A) ワイドバンドギャップ半導体光触媒による高効率な水の分解反応

a) タンタル系複合酸化物光触媒¹⁻⁴)

表1に,タンタル酸アルカリのバンドギャップと純水の完全光分解反応に対する光触媒活性を 示す。バンドギャップは,LiTaO3 > NaTaO3 > KTaO3という順で小さくなった。また,LiTaO3 > NaTaO3 >> KTaO3という光触媒活性序列になった。伝導帯の高さが,この活性を大きく支配 していると考えられる。NiO助触媒を担持した場合には,NaTaO3がもっとも高い活性を示した。 ここで,特別な前処理をしなくてもNiO助触媒の著しい担持効果が見られたことは興味深い。

表2にタンタル酸アルカリ土類の水の完全分解活性を示す。CaTa2O6, SrTa2O6, BaTa2O6光触媒 とも, Pt, NiO等の助触媒を担持しなくても純水から水素と酸素の両方を生成した。これらの光 触媒にNiO助触媒を担持することによりSrTa2O6とBaTa2O6が特に高い活性を示した。層状ペロブ スカイト構造を持つSr2Ta2O7も高い活性を示した。これらのタンタル系複合酸化物光触媒は,水 の分解ばかりでなく硝酸イオンのアンモニアや窒素への還元に高い活性を示すこともわかった⁵⁰。

| 火動旗 | バンドギ ヤップ | NiO 助触媒 | 生成活性 | / µmol/h |
|--------------------|-----------------|---------|-------|----------|
| | / eV | / wt% | H_2 | O_2 |
| LiTaO ₃ | 4.7 | なし | 430 | 220 |
| LiTaO ₃ | 4.7 | 0.1 | 98 | 52 |
| NaTaO ₃ | 4.0 | なし | 160 | 86 |
| NaTaO ₃ | 4.0 | 0.05 | 2180 | 1100 |
| KTaO ₃ | 3.6 | なし | 29 | 13 |
| KTaO ₃ | 3.6 | 0.05 | 7 | 3 |

表1 タンタル酸アルカリ光触媒を用いた水の完全分解反応

アルカリ 5-10% 過剰で合成 触媒:1g,水: 350-390ml,石英製内部照射型反応管,400W高圧水銀灯

表2 タンタル酸アルカリ土類光触媒を用いた水の完全分解反応

| 业备加 | バ`ンド ギ ヤップ | NiO 助触媒 | 生成活性 | / µmol/h |
|--|-------------------------|----------|-----------|----------|
| 儿間妹 | / eV | / wt% | H_2 | O_2 |
| CaTa ₂ O ₆ | 4.0 | なし | 21 | 8 |
| CaTa ₂ O ₆ | 4.0 | 0.1 | 72 | 32 |
| SrTa ₂ O ₆ | 4.4 | なし | 140 | 66 |
| SrTa ₂ O ₆ | 4.4 | 0.1 | 960 | 490 |
| BaTa ₂ O ₆ (Ortho) | 4.1 | なし | 33 | 15 |
| BaTa ₂ O ₆ (Ortho) | 4.1 | 0.3 | 629 | 303 |
| $Sr_2Ta_2O_7$ | 4.6 | なし | 53 | 18 |
| $Sr_2Ta_2O_7$ | 4.6 | 0.15 | 1000 | 480 |
| K ₂ SmTa ₅ O ₁₅ | 4.1 | 0.5 | 125 | 55 |
| 働がす・1~~水・ | $250,200\mathrm{m}^{1}$ | 苦制内实现时刑反 | 広答 400W 3 | ᇦᇆᆊᅆᆘ |

触媒:1g,水: 350-390ml,石英製内部照射型反応管,400W高圧水銀灯

| ドーパント | バ`ント゛キ゛ ャップ゜ | 生成活性 | / mmol/h |
|-------|--------------|-------|----------|
| | / eV | H_2 | O_2 |
| None | 4.01 | 2.2 | 1.1 |
| La | 4.07 | 5.9 | 2.9 |
| Pr | 4.09 | 5.3 | 2.6 |
| Nd | 4.07 | 5.2 | 2.5 |
| Sm | 4.08 | 5.3 | 2.6 |
| Eu | 4.08 | 0.25 | 0.12 |
| Gd | 4.08 | 4.3 | 2.1 |
| Tb | 4.07 | 4.3 | 2.2 |
| Dy | 4.07 | 4.5 | 2.2 |
| Yb | 4.05 | 1.7 | 0.82 |

表 3 ランタノイドをドーピング (1mol%) した NiO(0.05wt%)/NaTaO3 米師旗を用いた水の三全分解反応

触媒: 1g,水: 390ml,石英製内部照射型反応管,400W高圧水銀灯

表1,2から , NiO/NaTaO3がもっとも高い活性を示した。そこで , この光触媒の活性と安定性を 向上させることを目的として,この光触 媒をさらに修飾した。その結果,表3に 示すように,ランタノイドをドーピング したNaTaO₃が, 未ドーピングの触媒に 比べて高い活性を示すことを見いだし た。この中で,LaをドーピングしたNiO /NaTaO₃がもっとも高い活性を示した。 その触媒を用いて1mM NaOH中で反応 を行ったところ,水素が20mmol/h (500 ml/h)という高速度で定常的に生成した (図1)。



紫外光照射下ではあるが ,犠牲試薬を 用いない水の完全光分解反応において、そのような高い活性が得られたことは特筆すべきことで ある。電子顕微鏡を用いて光触媒粒子の形状を観察した結果 ,表面ナノステップ構造を持った微 結晶が観察された。この表面ナノステップ構造は水素および酸素生成活性点の分離や電荷分離に,

また微結晶は光生成し た電子と正孔の反応活 性点まで移動距離の短 縮化に寄与していると 考えられる(図2)。



図2 NiO(0.2wt%)/NaTaO3: La(1.5mol%) 光触某を用いた水の完全分解反応のメカニズム

b)ニオブ系複合酸化物光触媒

上で述べたように,タンタル酸アルカリやアルカリ土類酸化物は,水の分解に対して優れた 性能を持つことがわかった。そこで,タンタルと同族のニオブ酸アルカリ,アルカリ土類光触 媒についても,水の分解に対する光触媒活性を調べた。その結果,ニオブ酸アルカリでは,活 性が低く酸素生成も無視するほどであり,光触媒的な活性が得られなかった。また,ニオブ酸 アルカリ土類においては,Sr₂Nb₂O₇とBaNb₂O₆がリーズナブルな活性を示した。しかし,これ らのニオブ系複合酸化物光触媒では,タンタル系複合酸化物光触媒とは異なり,NiO助触媒の 担持とその前処理が不可欠であった。これは,前者の伝導帯のレベルが後者およびNiOのそれ に比べてより正であることを示唆している。

表4にZnNb₂O₆の水の完全光分解反応活性を示す⁶。このバンドギャップは4.0eVと見積もられた。ZnNb₂O₆単体の活性は無視できるほどであった。これに対して,NiO/ZnNb₂O₆は未処理でも 純水から水素と酸素を生成したことは興味深い。さらに,前処理を行うことによりその活性は著 しく増加した。

| 火師旗 | 前加田 | 生成活性 | / µmol/h | | |
|--------------------------------------|------------------------|-------|----------|--|--|
| ノし用式メ木 | 时处理 | H_2 | O_2 | | |
| $ZnNb_2O_6$ | なし | 0.6 | 0 | | |
| NiO/ZnNb2O6 | なし | 9 | 3.4 | | |
| NiO/ZnNb ₂ O ₆ | R573-O473 ^a | 54 | 21 | | |
| NiO/ZnNb2O6 | R773-O473 ^a | 24 | 8 | | |

表4 ZnNb₂O₆光触媒を用いた水の完全分解反応

担持量; 0.5 wt%. * R と O は前処理における H₂ 還元および O₂ 酸化温度 (K)を示す。 触媒: 1g,水: 370ml,石英製内部照射型反応管,450W 高圧水銀灯

Nb系複合酸化物で水の完全光分解に活性を示す光触媒として「層状構造を持つK₄Nb₆O₁₇や層 状ペロブスカイト構造を持つSr₂Nb₂O₇, Ca₂Nb₂O₇が高い活性を示すことが報告されている。こ れらは,s-blockイオンとニオブからなる層状複合酸化物である。これらに対して,ZnNb₂O₆は, d¹⁰-d⁰イオンからなるバルク型の酸化物光触媒であることが特徴である。

c)層状構造を持つBi-W,Ti系複合酸化物光触媒⁷⁾

われわれは,以前BiVO4が酸素生成反応に可視光応答性を持つ光触媒であることを報告して きた^{8,9)}。そこで,バナジウム以外のタングステンやチタンからなるビスマス系複合酸化物の光 触媒活性を検討した。Bi-W系複合酸化物およびBi-Ti,Nb系複合酸化物の拡散反射スペクトルは, いずれも急な吸収端を持っていた。これらの中で,Bi₂WO₆,Bi₇W₂O₂₇,Bi₂Ti₂O₇が可視光領域 に吸収を持っていた。表5に,バンドギャップとメタノール水溶液からの水素生成反応および 硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に対する光触媒活性を示す。この中で,Bi₂W₂O₉,Bi₂WO₆, Bi₃TiNbO₉が比較的高い活性を示した。Bi₂WO₆,Bi₃TiNbO₉はAurivillius構造をもつが,Bi₂W₂O₉ は2層のスラブからなるBi₃TiNbO₉のペロブスカイト層のAサイトからBiが抜けた層状構造を している。すなわち,タングステン酸層はWO₃と同じReO₃構造をとっている。この構造が, Bi₂W₂O₉の高い光触媒的酸素生成能に寄与しているものと考えられる。一方,水素生成反応に ついてみてみると,出発原料であるBi₂O₃やWO₃では水素発生に対する活性を示さないにもか かわらず,Bi₂W₂O₉が活性を示したことは興味深い。比較的活性が高かったBi₂W₂O₉,Bi₂WO₆, Bi₃TiNbO₉の中で,可視光領域に吸収のあったBi₂WO₆を用いて可視光照射下での光触媒的酸素 生成反応を行った結果,活性は高くないが,3µmol/hで定常的に酸素が生成した。

| 衣3 BI-W,11余传口路化初07元时朱/百主 | | | | |
|---|--------------|---------------------|-----------|--|
| 光触媒 | ルント ギャップ / N | 生成活性 / μmol/h | | |
| | | ${\rm H_2}^{\rm a}$ | O_2^{b} | |
| $Bi_2W_2O_9$ | 3.0 | 18 | 281 | |
| Bi_2WO_6 | 2.8 | 1.6 | 34 | |
| $Bi_{14}W_2O_{27}$ | 2.8 | 0 | 0.7 | |
| $Bi_2Ti_2O_7$ | 2.9 | 0 | 0.7 | |
| Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ | 3.1 | 0.6 | 3.0 | |
| Bi ₃ TiNbO ₉ | 3.1 | 33 | 31 | |
| Bi ₂ MoO ₆ | 3.0 | 0.01 | 2.1 | |
| BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ | 3.3 | 8.2 | 3.7 | |

表5 Bi-W.Ti系複合酸化物の光触媒活性

触媒:1g, *メタノール水溶液(H₂O 350 ml+CH₃OH 20 ml), P由加熱型いが%担持, * 硝酸酸水溶液 (0.05 mol/1, 350 ml). 450 W 高圧水銀灯, パイレックス製内部隙割型反応管

(B) 可視光応答性酸化物および硫化物光触媒の開発

a)ドーピングによる可視光応答化

<u>Cr</u>, Sb共ドーピングチタン系酸化物光触媒¹⁰

Cr³⁺とSb⁵⁺を共ドーピングしたTiO₂とSrTiO₃ の拡散反射スペクトルを図3に示す。これらの 触媒は可視光領域に大きな吸収を持っていた。 SrTiO₃:Cr/Sbの拡散反射スペクトルでは,SrTi O₃の基礎吸収に加えて,可視光領域に裾を持 った吸収バンドが存在した形になっていた。 これは,ドーピング系光触媒の吸収スペクト ルに見られる典型的な形である。これらの系 では,Cr3d軌道が電子ドナー準位を形成し可 視光応答性を発現させている。TiO₂:Cr/SbとSr TiO₃:Cr/Sbの吸収端から見積もられたエネル ギーギャップは,それぞれ2.2 2.4eVであった。





| ホスト | ドーパント | IXN+ [°] - | 照射光 | 生成活性/ µmol/h | |
|--------------------|------------------|---------------------|-------|------------------|------|
| 光触媒 | (mol% to Ti) | キ ゙ヤップ/eV | / nm | H_2^a O_2^b | |
| | None | 3.0 | > 300 | 21 ^c | 357 |
| TO | Cr(2.3) | | > 300 | | 0 |
| 110_2 | Cr(0.5)/Sb(1.25) | 2.2 | > 420 | 0.06° | 31.5 |
| | Cr(1.0)/Sb(2.4) | 2.2 | > 300 | 0.65° | 44.8 |
| | None | 3.2 | > 300 | 139d | 114 |
| SrTiO ₃ | Cr(2)/Sb(2.5) | 2.4 | > 300 | 102 ^e | 0.9 |
| - | Cr(2)/Sb(2.5) | 2.4 | > 420 | $78^{\rm e}$ | 0.9 |

表 6 TiO₂: Cr/Sb と SrTiO₃:Cr/Sb の光触媒活性

^a メタノール水溶液 (8 vol%), ^b 硝酸銀水溶液 (0.05mol/L), ^c Pt(1 wt%) 担持, ^d Pt(0.2 wt%) 担持, ^e Pt(0.3 wt%) 担持. 触媒: 0.5 g, 反応溶液: 320 mL, 光源:300 W Xe lamp.

表6にTiO₂: Cr/SbとSrTiO₃: Cr/Sbの光触媒活性を示す。TiO₂をベースとした触媒では,メタ ノール水溶液からの水素生成にはほとんど活性を示さなかったが,可視光照射下での硝酸銀水 溶液からの酸素生成には活性を示した。一方,SrTiO₃にCr/Sbを共ドーピングした場合では,水 素生成に活性を示した。

可視光照射下での硝酸銀水溶 液からの酸素生成反応に対する TiO₂:CrへのSbの共ドーピング 効果を図4に示す。Sb/Cr比が1 より少ない場合には,触媒の色 は黒であり,活性を示さなかっ た。それに対して,1以上の場合 はオレンジ色となり活性が発現 した。そして,仕込み量が1.5付 近で最大活性が得られた。この Sb共ドーピングの効果は,次の



図4 可視光照射下(>420m)での硝酸銀水溶液からの酸素生成反応 に対する TiO₂:Cr への Sb の共ドービング効果 触媒: 0.5g, 硝酸銀水溶液: 0.05mol/1, 320ml,光源: 300W Xe lamp.

ように説明される。Ti⁴⁺のサイトにCr³⁺が置換されると電荷のバランスが崩れ,電子と正孔の再 結合中心になりやすい。そして,その電荷を補償するためクロムの一部がVI価の価数をとり, 混合原子価状態になっている。これにSbを共ドーピングしていくと Sb(V)がその電荷を補償 するため,Cr(VI)の生成が抑えられる。このように,この共ドーピング系では,その電荷を補 償することにより,可視光吸収特性を維持したまま,再結合中心としての役割を抑えることが できたため,比較的高い活性が得られたと考えられる。



図5に示すように,Zn₀₉₅₇Cu_{0.043}SとZn₀₉₉₉Ni_{0.001}Sが,可視光照射下でK₂SO₃とNa₂Sの混合水溶液 から効率良く水素を生成することを見い出した。420nmでの量子収率は,それぞれ7.5%,1.3% であった。これらの触媒は,よく知られたPt/CdSとは異なり,白金のような助触媒を担持しな くてもこのような活性を示したことは特筆すべきである。ここで,拡散反射スペクトルから ZnSは紫外光領域にのみ吸収を持っているのに対して,Zn_{0.957}Cu_{0.043}SとZn_{0.999}Ni_{0.001}Sのスペクト ルの吸収端は,ZnSの基礎吸収に加えて,急ではないが480nmと540nm付近の可視光領域にま で達しており,そのエネルギーギャップはそれぞれ2.5eVと2.3eVと見積もられた(図6)。こ れらの触媒はうすい黄色であった。この拡散反射スペクトルの形は,ドーピングされたCuや Niが新たな準位を形成していることを示唆している。このことに加えて,助触媒がなくても高 い水素生成能を有することから,この可視光吸収バンドは,ドーピングされたCuやNiが形成す るドナー準位からZnSの伝導帯への遷移によると考えられる。

b)価電子帯制御された可視光応答性光触媒

BiVO4光触媒^{8),9)}

Scheelite (monoclinic) 構造を持つBiVO4が,可視光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$)での硝酸銀水溶液 からの酸素生成反応に高活性を示すことを見いだした(図7)。この光触媒は,この反応に高 活性を示すことが知られているWO3よりも高い活性を示した。450nmにおいて9%の量子収率が 得られた。図8に示すように,このBiVO4は,鋭い吸収端を持った可視光吸収バンドを持って いた。BiVO4のバンドギャップは,2.4eVと見積もられた。一般に,酸化物光触媒の価電子帯は O2p軌道からなる。これに対して,このBiVO4では,Bi6sがO2pと混成し価電子帯を正側にシフ トさせていることが,密度汎関数法の計算結果から明らかになった。その結果バンドギャップ が小さくなり,可視光応答性が現れたものと考えられる。 ここで高活性を示したBiVO4は,固体のバナジン酸塩と硝酸ビスマスを常温,常圧下,水溶 液中で撹拌するだけで合成された⁸。また,硝酸ビスマスとバナジン酸ナトリウムの硝酸溶液 を混合した後,塩基を加えて加水分解し,46時間室温で熟成させることによっても,高活性な scheelite構造をもつBiVO4光触媒が得られた⁹⁾。これらのソフトプロセスにより合成された BiVO4は,1170Kでのバナジン酸アンモニウムと酸化ビスマスとの固相反応により合成された BiVO4よりも1桁近く高い活性を示した。このように合成法を検討することにより,現時点で は活性が低い光触媒においても,高活性化が期待できることを示唆している。



図7 BiVO4光触媒を用いた可視光照射下(>420nm) でのが 簡繊 B K 容 夜からの 酸素生成 反応 触媒: 1g, 硝 磁 B K 容 夜: 0.05 mol/1, 320 ml, 光原: 300 W Xe lamp.



<u>AgMO₃ (M=Ta,Nb) 光触媒¹³⁾</u>

ペロブスカイト構造を持つAgTaO₃と AgNbO₃の拡散反射スペクトルは、いず れもきれいな吸収端を持っていた(図 9)。それから見積もられるバンドギャ ップは,AgTaO₃とAgNbO₃でそれぞれ3. 4,2.8eVであった。密度汎関数法による 計算結果から,Ag3dが価電子帯を上げ, バンドギャップを小さくしていること が明らかになった。表7にAgTaO₃とAg NbO₃の光触媒活性を示す。AgTaO₃は,



図 9 AgTaO₃と AgNbO₃ 光触媒の拡散反射スペクトル

メタノール水溶液からの水素生成,および硝酸銀水溶液からの酸素生成の両方に活性を示した。 さらに,NiO助触媒を担持したAgTaO3は純水の水素と酸素への完全分解反応に活性を示した。 価電子帯が,O2p以外の軌道により形成されている光触媒で,水の完全分解が進行したことは

特筆すべき点である。

| 光触媒 | 照射光 | 犠牲試薬 | 生成活性 / µmol/h | | | |
|---------------------|------|--------------------|-------------------|------------------|--|--|
| | / nm | | H_2 | O_2 | | |
| | >300 | AgNO ₃ | | 53.2 | | |
| | >300 | MeOH | 506 ^a | | | |
| Ag1aO ₃ | >300 | なし | 1.4 | 0.3 | | |
| | >300 | なし | 20.7 ^b | 9.0 ^b | | |
| | >300 | AgNO ₃ | | 240 | | |
| | >420 | AgNO ₃ | | 37.4 | | |
| A aNhO | >300 | MeOH | 3.2° | | | |
| Agin0O ₃ | >420 | MeOH | 0.11 ^c | | | |
| | >300 | MeOH ³⁾ | 38.0 ^c | | | |
| | >420 | MeOH ³⁾ | 8.2° | | | |

表7 AgMO₃ (M: Nb. Ta)の光触媒活性

AgNbO₃は,メタノール水溶液からの水素生成にはあまり活性を示さなかった。しかしなが ら,硝酸銀水溶液からの酸素生成には,可視光照射下でも活性を示した。AgNbO₃のメタノー ル水溶液からの水素生成反応に対する活性は低かったが,メタノール,水の混合蒸気からの水 素生成反応には活性を示した。このように,AgNbO₃が,水から水素および酸素を生成するポ テンシャルを持った可視光応答光触媒であることが見出された。

c)硫化物光触媒

 $\underline{\text{NaInS}_2^{14)}}$

NaInS₂はオレンジ- 黄色をし ており,可視光領域に大きな吸 収を持っていた。このNaInS₂のバ ンドギャップは,2.3eVと見積も られた。図10に,水処理した NaInS₂の可視光照射下での亜硫 酸ナトリウム水溶液からの水素 生成活性を示す。Pt助触媒を担持 しなくても水素生成活性を示し た(28µmol/h)。Pt助触媒を担持 することにより活性は飛躍的に 増加した。このことは,NaInS₂



の伝導帯のレベルが,水の還元電位より少し高いことを示唆している。初期には,470µmol/h

a Pt 助触媒(0.1wt%)担持 b NiO 助触媒(0.3wt%)担持 c 水,メタノール混合蒸気 触媒: 0.15-0.3g,反応溶液: 150 mL, 光源: 300 W Xe lamp.触媒: 0.15-1.0g, 光源: 300W Xe ランプ

の速度で水素が生成した。このときの量子収率は,440nmの波長で約6%であった。3次元バル ク構造を持つIn₂S₃は,同じ反応条件下では光触媒的水素生成活性を示さなかった。このことは, NaInS₂の2次元的層構造がIn5sからなる伝導帯のポテンシャルを上げて水素生成能を発現して いることを示唆している。このようにNaInS₂は,2次元状の層状構造を持っている新しいタイ プの硫化物光触媒である。

 $\underline{\text{AgInZn}_7S_9}^{15)}$

上で見たように,Ag4dが価電 子帯を形成できる軌道であるこ とから,Agを含む硫化物光触媒 を探索した。その結果,AgInZn₂S₉ が可視光照射下でSO₃²⁻+S²⁻水溶 液からの水素生成活性を示すこ とを見いだした(図11)。この 光触媒は,白金助触媒を担持し なくても水素生成に活性を示し た。このことは,この光触媒の 伝導帯が,ZnSのそれと同様に, 水の還元電位に比べて比較的高 いポテンシャルを持っているこ



とを示している。これに水素生成活性点として働く白金助触媒を担持することにより活性は増加し,初期に約940μmol/hという水素生成速度が得られた。

AgInZn₇S₉光触媒の拡散反射スペクトルは,可視光領域に大きな吸収と鋭い吸収端を持っていた。この形は,図6で見られたCu,Ni-ZnS光触媒の吸収スペクトルとは異なり,この可視光吸収 バンドが不純物準位ではなく,バンド間遷移であることを示している。その吸収端波長から見 積もられたバンドギャップは,2.3eVとなった。

(2)研究成果の今後期待される効果

多くのワイドバンドギャップ半導体光触媒が,比較的高い効率で水を水素と酸素に完全分解 できることがわかってきた。さらに,これらの開発を通して,結晶構造やエネルギー状態など の光触媒活性を支配する因子が明らかになりつつある。これらの知見をもとに新しい光触媒材 料を開発できるものと期待される。一方,ドーピングや新たな構成元素の導入により,水素ま たは酸素を生成できるいくつかの可視光応答型光触媒が開発された。これらの設計指針を基礎 として,水の完全分解のための新たな可視光応答型光触媒系が開発できるものと期待される。

参考文献

- 1) H. Kato and A. Kudo, Catal. Today, 78, 561 (2003).
- 2) A. Kudo, Catal. Survey Asia, 7, 31(2003).
- 3) H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, J. Am .Chem .Soc., 125, 3082 (2003).
- 4) A. Kudo, H. Okutomi, and H. Kato, Chem. Lett., 1212 (2000).
- 5) H. Kato and A. Kudo, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 2833 (2002).
- 6) A. Kudo, S. Nakagawa, and H. Kato, Chem. Lett., 1197 (1999).
- 7) A. Kudo and S. Hijii, Chem. Lett., 1103 (1999).
- 8) A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, J. Am. Chem. Soc., 121, 11459 (1999).
- 9) S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, Chem. Mater., 13, 4624 (2001).
- 10) H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 106, 5029 (2002).
- 11) A. Kudo and M. Sekizawa, Catal. Lett., 58, 241 (1999).
- 12) A. Kudo and M. Sekizawa, Chem. Commun., 1371 (2000).
- 13) H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 106, 12441 (2002).
- 14) A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, and H. Kato, Chem. Lett., 882 (2002).
- 15) A. Kudo, I. Tsuji, and H. Kato, Chem. Commun., 1958 (2002).

3.7 "組あわせ効果を利用したエネルギー変換媒体の創製(酒多グループ)"

(1)研究内容及び成果

本研究は上記の表題に基づき、光エネルギーの化学エネルギーへの変換機能を 有する光触媒の能力向上、特に活性、光応答性の向上および拡張性の検討を目的 として(A)金属イオンを酸化チタンに組み合わせた可視光応答性光触媒の調製、 (B)層状酸化物から調製したポリマクロアニオンシートの構造と表面特性の検討、 (C)アンモニア溶解性金属を利用した可視光応答型窒化酸化物光触媒の調製、を 検討した。

(A)金属イオンを組み合わせた可視光応答性酸化チタン光触媒の調製 酸化チタンをはじめとする光触媒に金属イオンをドープして、光触媒のバンド内 の価電子帯に新たな準位を形成させ、そこからの遷移による新たなバンドで可視 光領域の光吸収機能を持たせ、可視光応答性光触媒を調製する試みが検討されて きた。しかし、単純に金属イオンを加えたのみではドープした金属イオンが光で

生成した電子と正孔の再結合中心 となったり、電子を表面で補足す る準位を形成したりして期待した 効果を示さないものがほとんどで ある。本研究では、添加した金属 イオンが効果的に光応答性改善に 働き可視光に応答できる酸化チタ ン光触媒の調製を試みた。ここで は各種金属イオンを含有させた硫 酸チタンを熟分解して調製した酸 化チタンを光触媒としてその調製 の調製をしてその調製



図1、銅イオン1wt%添加酸化チタン光触媒の メタノール水溶液からH2生成反応の経時変化

添加した酸化チタンを光触媒としたときのメタノール水溶液からの水素生成反応の経時変化を示す。図1に示すように光触媒を懸濁させたメタノール水溶液キセノンランプの全光を照射すると5時間程度の誘導期を経て水素が定常的に生成することを観測した。このとき誘導期中に触媒は赤紫色に着色した。光触媒のUVスペクトルの測定結果から可視光領域の620 nmに吸収端を持つ新たな吸収帯の出現が観測された。そこで新たに生成した吸収帯の光触媒挙動に与える影響を

検討するために全光照射下での反応の定常状態を確認後、440,500,600 nm以上 の波長の可視光を照射して光触媒反応を行った。図1にはこれらの結果も併せて 示す。図1より420 nm以上の波長の可視光を照射下において、定常的な水素の生 成活性を示すことが観測された。また、更に長波長の可視光を照射して検討した ところ、600 nmまでの可視光に応答して光触媒反応を進行させうることが判明し た。次に、光触媒の最適条件を検討したところ、光触媒活性は硫酸チタンの熱分 解に依存した構造変化に強く依存することが判明し、最適条件で調製した触媒の 構造は分解中間体の硫酸酸化チタン(TiO(SO4))であり、添加した銅イオンは触媒

のバルク中に均一に分散していることが観測 された(図2)。次に銅イオン以外の金属イオン を用いて同様な触媒を調製しそれらの光触媒 活性を検討した。その結果を表1に示す。表1 より、Cr、La、In等の金属イオンを添加した 触媒において可視光応答性の発現が観測され た。特にこれらの中でCrイオンを添加した触 媒についてその光触媒特性を検討したところ、

500 nmの可視光まで、光触媒 活性が確認され、触媒の光吸 収挙動と一致した。以上の結 果から、硫酸チタンの熱分解 時に金属イオンを共存させ調 製した酸化チタン光触媒は可 視光応答性光触媒となること が判明し、ここで行った調製



TiOSO₄中に**Cu**イオンが均一に分散 図 2、Cu/TiOSO₄の模式図

| 表1 各種会 | ≧属イオン | ′の添加効果 |
|--------|-------|--------|
|--------|-------|--------|

| metal ion | H ₂ evolution rate / μ mol·h ⁻¹ | | | | |
|-----------|---|--------------------|----------|--|--|
| 1 wt % | full arc | $\lambda >$ 420 nm | λ >500nm | | |
| Cr | 10.9 | 6.6 | 0.4 | | |
| Ni | 44.7 | trace | trace | | |
| Cu | 21.0 | 10.0* | 3.0 | | |
| Ru | 32.8 | 0.7 | 0.2 | | |
| Rh | 39.2 | trace | trace | | |
| In | 43.7 | 2.5 | 2.6 | | |
| La | 12.4 | 11.8 | 7.6 | | |
| | | | _ | | |

方法が、金属イオンドープ可視光応答性酸化チタン光触媒を調製するための有効 な方法であることが判明した。

(B) 層状酸化物から調製したポリマクロアニオンシートの構造と表面特性の検討、 層間にイオン交換能を有する層状酸化物は、光触媒としてのみならず通常の触媒と してもその性質に由来する独特な触媒特性が期待できる。しかし、その化学反応場 である層間は表面に露出しておらず触媒として用いるときの効率は十分でない。従 って、層状化合物の層間を剥離してシート状の酸化物であるポリマクロアニオンシ ートとして層間を露出させる試みがなされている。また、このシート状の酸化物を 再構築し、各種金属イオンや錯体などを組み合わせた新しい機能性材料の開発も検 討されている。一方、このようなシー ト状酸化物を触媒や機能性材料に用 いる場合、その表面状態を明らかにす る必要がある。ここでは、KTiNbOs およびK4Nb6O17を層剥離し、プロトン で凝集させた酸型のシート凝集体の 表面酸特性を吸着アセトニトリル分 子の赤外スペクトルを観測して検討 した。

KTiNbO₅剥離シートついて、この層状 酸化物の剥離 - 再構築体は酸化物の シートが積み重なった構造を有する。



図3、KTiNbO₅剥離再凝集体上に吸着したア セトニトリルの赤外吸収スペクトル

この表面上にアセトニトリルを吸着させその状態を赤外分光法で測定した。その結 果を図3に示す。図3に示すようにアセトニトリルの吸着に伴って表面上の酸サイト に由来するOH結合がCN結合と相互作用して観測されるOH伸縮振動に帰属される3 種類の逆ピークと3種類のCN伸縮振動に帰属される吸収帯が観測された。この結果 から表面上には3種類のプロトン酸点が形成していることが判明した。また、通常こ れらの酸点は塩析時に吸着する吸着水と相互作用しているために試料の真空排気前 処理温度の上昇に伴って酸サイトを覆っている水分子が脱離し吸着アセトニトリル

の吸収帯の強度は増大するが、図3に 示すように623K以上の温度での前処 理でスペクトルが不鮮明となる。排気 前処理による試料の状態変化の走査電 子顕微鏡観測から623K以上の温度で の前処理では試料が結晶化しシート構 造が壊れていることが観測された。同 様な検討を、K₄Nb₆O₁₇を剥離 - 際凝集 して得られたポリマクロアニオンシー トについても行った。K₄Nb₆O₁₇の剥離 シートはKTiNbO₅剥離シートと異なり、 剥離シートが筒状になっていることが 観測されている。このときの吸着アセ



図4、K₄Nb₆O₁₇ 剥離再凝集体上に吸着した アセトニトリルの赤外吸収スペクトル

トニトリルの赤外スペクトルの測定結果を図4に示す。図4より、アセトニトリル の吸着による酸サイトに由来するOH伸縮振動に帰属される吸収帯の逆ピークとCN 伸縮振動に帰属される吸収帯から2種類のプロトン酸点が形成していることが判明 した。この試料も同様にアセトニトリルの吸着量は真空前処理温度に依存して変化 し、623K以上の温度での前処理では、試料が結晶化し構造が変化するために前処理 でスペクトルが不鮮明となることが観測された。

(C)アンモニア溶解性金属を利用した可視光応答型窒化酸化物光触媒の調製 光触媒として用いられる酸化物半導体では、価電子帯のレベルが酸素の2p軌道のレ

ベルに依存するために、Fe₂O₃のよう なバンドギャップの短い可視光に応 答できる酸化物光触媒では、伝導帯 のポテンシャルエネルギーがプロト ンを還元するのに不十分である。そ こで、水の完全分解反応を進行させ ることができる酸化物光触媒に窒素 を固溶化させることにより、価電子 帯のレベルを制御し光触媒の光応答 性を長波長側にシフトさせ可視光に



図 5、Sr 窒素化合物を組み合わせた Ta205 光 触媒の UV 拡散反射スペクトル

応答できる光触媒を調製する試みがなされている。ここでは、アルカリ金属やアル カリ土類金属が液体アンモニアに容易に溶解し金属窒素化合物を容易に形成する性 質に着目して金属窒素化物を分散させた酸化物半導体から可視光に応答して作用で きる複合型窒化酸化物光触媒の合成を試みた。特にベースの光触媒には水分解光触 媒として高い活性を示す酸化タンタル、アルカリ土類金属としてはSrを用いて光触 媒の調製を試みた。光触媒は次のような手順で調製した。78 窒素気流下で酸化

タンタル粉末を均一に懸濁 させた液体アンモニア中に Sr金属粉末を加え溶かして よく撹拌し、撹拌しながら 常温で、液体アンモニアを 蒸発させて表面にSrアミド を均一に分散させた酸化タ ンタルを得た。次に、得ら れたSrアミド - 酸化タンタ ルを673Kで加熱排気処理を 行い、分散させたSrアミド



を分解しSr窒化物を分散させた酸化タンタル前躯体を得た。この前躯体を所定温度、 減圧窒素中で加熱処理して得た粉末を光触媒とした。得られた光触媒は黄色から緑 色に着色し、UVスペクトル測定結果(図5)からその吸収端は550 nmまで長波長側 にシフトし、可視光領域の光吸収が確認された。XRDの測定結果より、光触媒は、 酸化タンタルとSrTaO2Nに帰属されるパターンが観測された。この結果、調製した 光触媒は酸化タンタルとSrTaO2N微粒子の混合物であることが明らかとなった。SE M観察の結果から、(図6)酸化タンタル結晶粒子上に微粒子が分散していることが 観測された。これらの結果から、光触媒は(図6)に示すような経路で調製され、酸 化タンタル上にSrTaO2N微粒子が均一に分散していることが示唆された。この光触媒 は、420 nm以上の可視光照射下で特に硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に対して高い 光触媒活性を示した。出発原料をSr2Ta2O7として、同様に光触媒を調製するとSrTaO2N の単相が調製できることが観測された。この光触媒も可視光域の光で光触媒反応を進 行させ、特に硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に高い光触媒活性を示した。

(2)研究成果の今後期待される効果

(A)について、この研究で用いた方法は酸化チタン光触媒に金属イオンを有効にドー ピングさせることで、可視光応答性の光触媒を調製できることを示した。一方、ドー プされた金属イオンは、光触媒の作用に依存して可視光応答性が発現するために、そ の状態は不安定で反応条件に強く依存する。従って、添加した金属イオンがより安定 に働かせる必要がある。これまでの報告から、2種類の金属イオンを共ドープさせる ことにより、光触媒中にドープした金属イオンを安定化させることで可視光応答性を 発現させている。今後は、この方法により有効に働く光触媒に他の金属イオンを添加 して、安定な可視光応答性光触媒の調製に発展させる必要性がある。

(B)について、酸で凝集させたシート状酸化物の表面酸特性を明らかにすることにより、これ自身を酸触媒として性質のみならず、様々な金属イオンで凝集させた場合、 凝集体中の金属イオンの状態が判明できる。また、シート酸化物は酸化物薄膜の合成 に応用でき、ここで得られた結果は、金属イオン、錯体を組み合わせた、薄膜光触媒 などの各種機能を持った凝集体を作成するための重要な知見となる。

(C)について、ここで用いた方法は、複合窒化酸化物を合成する新しい試みであり、 通常の方法では得ることが困難なベースの酸化物半導体との組み合わせ型窒化酸化 物から原料を変えることで単一相の窒化酸化物が得られる特徴が明らかとなった。し かし、二酸化チタンや酸化ニオブのような還元されやすい酸化物に応用すると酸化物 自身が還元されてしまい光触媒としての性質が失われてしまい、このことから、特定 の酸化物光触媒のみにしか応用できない。よって、更に調製法や調製条件に工夫を加 え一般的な光触媒に応用する方法をさらに検討する必要がある。 3.8 "イオン交換能を有する層状酸化物の層剥離挙動の解析(海老名グルー プ)"

(1)研究内容及び成果

光エネルギー変換反応の一つである光による水の全分解反応において有用とされている層状酸化物光触媒は、その層間内を反応場として利用が可能であることが高活性な理由としてあげられる。層状酸化物を単層剥離する事によって層間内の表面をより有効に利用することをめざし、まず層状酸化物の単層剥離状態を解明し、次にこの単層剥離体(ナノシート)を利用した水分解光触媒の合成を試みた。

イオン交換能を有する層状酸化物の一つであるKCa2Nb3O10は図.1に示す構造を 有している。この層状化合物を水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で激し く浸透すると白濁したコロイド溶液を得た。このコロイド溶液を水分が飛ばない ように湿度制御されたチャンバー内でX線回折測定を行うと図.2に示すようなプ ロファイルを得た。このプロファイルと、Ca2Nb3O10が1層になった状態からえら れるX線回折のプロファイル計算結果を比較した結果、コロイド溶液中では Ca2Nb3O10は全て単層状態であることが確認された。またコロイド溶液を希釈した 後mica基板上に滴下、乾燥した後の走査プローブ顕微鏡像を図.3に示す。これか ら単層剥離体は横方向が出発原料のKCa2Nb3O10と同じミクロン程度の大きさを 有し、厚さが単層の1 nm程度のものが観察された。このように単層剥離化される ことによって2次元異方性を有するシート(ナノシート)が得られることがわか った。





図.3 Ca₂Nb₃O₁₀ナノシートの走査プローブ顕微鏡像



図.4 白金担持Ca₂Nb₃O₁₀ナノシートの透過型電子顕微鏡像

ナノシートを用いて新たな構築体を形成しようとした場合、ナノシート自身に修 飾を行って再構築を行えば新機能を付加した構築体が得られることが考えられる。 そこで得られたナノシートに白金担持を試みた。Ca2Nb3O10のナノシート溶液に塩 化白金酸、メタノールを加えアルゴン雰囲気中でキセノンランプを照射したとこ ろ30分ほどで水溶液中の塩化白金酸が光電着によってナノシート上に付着した。 透過型その時の透過型電子顕微鏡像を図.4に示す。白金の付着具合は電子顕微鏡 像や電子回折などから白金金属として数ナノから10数ナノの大きさで、配向せ ずに電着する事が確認された。またこの白金担持ナノシートを含む溶液をカリウ ムイオンが過剰に存在する水溶液へゆっくり滴下すると凝集物が得られた。この 凝集物と出発物質のKCa2Nb3O10のX線回折プロファイルを図.5に示す。カリウム イオンによって層状に再構築されていることがX線回折によって確かめられた。 元素分析の結果から層間には量論値の95%以上のカリウムがあることも確認され、 また表面積も10倍以上に大きくなっており、微粒子化された積層体が得られた ことになる。この再積層体のメタノール水溶液からの水素生成反応の光触媒能を 調べた結果、白金担持量0.1wt%で最大活性(900µmol/h)を示し、出発原料(63µmol/h)、酸化チタン(P-25, 390µmol/h)の白金担持体より活性が増大する事を見出した。



図.5 KCa₂Nb₃O₁₀と剥離 ルテニウム担持再積層体のX線回折図

Ca₂Nb₃O₁₀を、カリウムイオンを含む水溶液にわずかの塩化ルテニウムあるいはルテニ ウムレッドを加えて再構築を行うと、ルテニウムを含んだ再積層体が得られた。この 再積層体を空気中で加熱してルテニウムを酸化ルテニウムにした後に、紫外光照射下、 水の全分解反応を試みたところ、図.6に示すような経時変化で水素と酸素が2:1で 生成した。再積層の際ルテニウムを担持させない、または剥離再積層後に含浸法でル テニウムを担持する、バルクのKCa₂Nb₃O₁₀にルテニウムを担持するなどの方法では同 条件では酸素の生成が認められず、剥離 - ルテニウム担持再積層法のみ全分解が進行 したことからこの手法が水の全分解光触媒の調製法として有用であることが示された。

また、層状酸化物で光応答性が認められるものの水の全分解が進行していない化合物 としてレピドクロサイト型酸化チタンCs_{0.7}Ti_{1.825}0.175O4が知られている(構造は図.7)。 この層状化合物も同様に単層剥離によるナノシート化、ルテニウムとカリウムによる 再積層を行って水の分解の光触媒反応を試みたところ図.8に示すような結果となった。 図に示したとおり光照射中では水素と酸素が2:1で生成し、光照射を止めると反応 が停止し、再度光照射を始めるとまた水素と酸素を2:1で生成し始めたことから水 の全分解光触媒反応が進行していることが確かめられた。こちらもルテニウムを含ま せずに再積層したサンプルや再積層後にルテニウム担持を行ったものでは水の全分解 光触媒反応が進行しなかったことから、層状酸化物に関しては剥離 - ルテニウム担持 再積層法は有効な手段となることが示唆される。



図.6 剥離 ルテニウム担持再積層体の水分解光触媒反応の経時変化



図.7 Cs_{0.7}Ti_{1.825 0.175}O₄の構造図



図.8 チタニアナノシートからの剥離-ルテニウム担持再積層体の水分解光触 媒反応の経時変化

(2)研究成果の今後期待される効果

近年になって機能性を有する層状酸化物の単層剥離の研究が盛んになり報告例も 増えてきたが単層剥離の確認方法としては走査プローブ顕微鏡や電子顕微鏡での 確認が主で、局所的な確認しか行われていない。そのため単層剥離体(ナノシート) を新規機能性物質の合成のビルディングブロックとして考えた場合、ナノシート を原料として用いる場合単一物質として扱うことが難しく、非常に扱いが難しか った。しかしX線回折による方法でマクロな領域で一様に単層剥離が確認する手 法が確かめられたことから、新たな機能性ナノシートの単層剥離の確認手法とし て利用されることが可能となった。また、単一組成のナノシートが得られたこと からそれを構築体として用いることにより、従来では困難であった層状化合物の 層間修飾や新規構築体の開発など新たな展開が生まれるものと期待される。また、 従来まで光応答性があるものの水の全分解が進行しなかった層状化合物について、 剥離 - ルテニウム担持再積層法を用いることによって水の全分解光触媒反応が可 能になったことから、新たな修飾法として利用が可能となったと思われる。今後 可視光応答性のある層状酸化物に対して、剥離、再構築などで可視光応答性の水 全分解光触媒の開発や、新規機能性材料の合成等で利用されるものと期待される。 3.9 "有機無機ハイブリッドメソ多孔体(稲垣グループ)"

(1)研究内容及び成果

(i) ビフェニル架橋メソ多孔シリカの合成

我々は,フェニル基(-C₆H₄-)が細孔壁内に規則的に配列した結晶状メソ多孔物質の 合成に世界で初めて成功した。結晶状の壁構造を持つメソ多孔物質の合成により, 高活性で高選択的な触媒特性や壁自体の特異な物性の発現が期待される。この特異 な壁構造形成をフェニル基以外の有機基に拡張することは,合成化学の学術面だけ でなく,応用面においても極めて重要なことである。今回,フェニル基の代わりに ビフェニル基(-C₆H₄-C₆H₄-)を導入したメソ多孔物質の合成を行い,フェニル基と類似 の結晶状の壁構造形成を確認した。

図1に,ビフェニル基導入メソ多孔シリカの合成スキームを示した。ビフェニル 基含有有機シラン原料と界面活性剤を最適な条件で反応させることにより,ビフェ ニル基が細孔壁内に規則的に配列した結晶状メソ多孔物質が合成できた。X線回折 (XRD)パターンには,規則的なメソ構造に起因する低角度(20<5°)のピーク以外に, 細孔壁内の周期構造による11.7Åとその高次の回折ピークが観察された(図2)。ま



図2 ビフェニル架橋メソ多孔シリカのXRD

図3 ビフェニル架橋メソ多孔シリカの TEM写真

た,透過型電子顕微鏡(TEM)写真には,細孔壁内の11.7Åの周期構造が明瞭に観察された(図3)。窒素吸着測定からは,細孔直径が35.4Åで表面積が869m2/gと極めて 多孔性に富んだ構造をしていることが確認された。

M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, J. Am. Chem. Soc., 124, 15176-15177(2002).

(ii) スルホン酸基導入メソ多孔体の合成

結晶状の細孔壁構造を有するメソ多孔物質は,分子スケールでの規則的な表面構造による分子の配向吸着により,選択性や活性が飛躍的に向上した触媒作用を示す可能性がある。そこで,本メソ多孔物質の高性能触媒への応用を目的として,規則的な細孔表面に強酸点となるスルホン酸基を導入した。

スルホン酸基導入メソ多孔体の合成スキームを図4に示した。まず第1ステップ として,架橋有機シラン(エチル基,フェニレン基,ビフェニル基)とメルカプトプ ロピルトリメトキシシリルシラン[MPTMS: (MeO)₃Si-C₃H₆-SH]の共縮合反応により, チオール基(-SH)が細孔表面に導入されたメソ多孔物質を合成した。次に第2ステッ プとして,細孔表面のチオール基を硝酸により酸化してスルホン酸基に変換した。 MPTMSと架橋有機シランの混合比を変え,スルホン酸基の導入量を制御した。

得られた多孔物質の構造を解析した結果,基本骨格は有機基を導入したメソ多孔 物質と同じであるが(図5),細孔表面のシリカ位にプロピル基を介してスルホン

(i) チオール基(-SH)導入メソ多孔物質の合成



図4 スルホン酸基導入メソ多孔物質の合成

酸基が結合した構造であることが分かった (図6)。特に,フェニレン基とビフェニル 基の場合は,結晶状の細孔壁構造の形成が確 認されており,分子を配向吸着して活性化す る特異な細孔空間が実現できた。

表1には,3種類の架橋有機基を有するス ルホン酸基導入メソ多孔物質の物性を示した。 細孔直径は17.7~28.0Åで比表面積は426~834 m2/gと,いずれも多孔性に富んだ構造である ことが分かった。また,水酸化ナトリウムに よる滴定法によりスルホン酸基密度を測定し たところ,0.14~1.38mmol/gとなった。従来の 代表的な固体酸であるナフィオンのスルホン 酸密度は0.80mmol/gであり,それを超える高密 度のスルホン酸を導入できた。

Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, J. Am. C
hem. Soc., 124, 9694-9695(2002); M. P. Kapo
or, Q. Yang, Y. Goto, S. Inagaki, Chem. Lett., 32, 914-915(2003).



216 スルホン酸基を導入したペンセン 架橋メソ多孔体のBC, 29Si-NMR スペクトル(MPTMS/架橋有機シ ラン=0.67)

| 架橋有機基 | MPTMS 架橋有機シラン 仕込み比 | 細孔直径 (Å) | 比表面積 (m ^{2/} g) | SO ₃ H密度 (mmol/g) |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| -CH ₂ CH ₂ - | 0.25 | 26.0 | 738 | 0.73 |
| | 0.40 | 26.0 | 730 | 0.98 |
| | 0.60 | 24.0 | 561 | 1.35 |
| | 0.67 | 22.0 | 426 | 1.38 |
| \diamond | 0.25 0.40 0.60 | 26.0 26.0 28.0 | 834 722 779 | 0.14 0.30 0.66 |
| | 0.67 | 21.8 | 481 | 0.70 |
| \sim | 0.15 0.30 0.50 | 23.5 22.4 21.5 | 816 744 752 | 0.28 0.47 0.71 |
| | 0.70 | 17.7 | 443 | 0.99 |

表1 スルホン酸基導入メソ多孔物質の物性

(iii) 触媒作用

スルホン酸基を導入したメ ソ多孔体の触媒評価を行っ た。図7には酢酸のエステル 化反応結果を示した。まず, スルホン酸基を導入してい ないフェニル基架橋メソ多 孔体(Ph)の活性は,スルホン 酸基を導入した触媒に比べ 極めて小さく スルホン酸に より触媒反応が進行してい ることが確認できる。次に、 種々のスルホン酸導入触媒 の活性を比較すると、有機基 を導入していないメソ多孔 シリカ(FSM-SO₃H) > エチレ ン基導入メソ多孔シリカ(Et $-SO_{3}H$) = T T T T (Nafion) >フェニル基導入メソ多孔 シリカ(Ph-SO₃H)の順となっ た。この活性の順は,各触媒 の表面の親水性 疎水性に より説明することができる。 酢酸のエステル化反応は 反 応基質が親水性で生成物が 疎水性であるため 親水性表



図8 シクロヘキシルアセテートの加水分解反応結果

面が好ましい。よって,親水性の強いFSM-SO₃Hが最も高い活性を示し,疎水性の強い有機基導入メソ多孔シリカが低い活性を示した。有機基の導入により細孔表面の疎水性が制御されていることが確認された。

次に,疎水表面が好ましい触媒反応として,シクロヘキシルアセテートの加水分解 反応を行った(図8)。この場合,有機基を導入したメソ多孔シリカ(Et-SO₃H)の触媒 活性がメソ多孔シリカ(FSM-SO₃H)を上回った。ナフィオンの触媒活性は,Et-SO₃Hを 大きく上回った。しかし,ナフィオンは溶媒に溶解するため繰り返し使用が困難であ ることと,耐熱性が低いため高温度での使用ができないという問題点がある。 そこで次に,触媒の繰り返し試験を行った。いずれのスルホン酸基導入メソ多孔体 とも,2回目はほとんど活性劣化が見られなかったが,3回目で少し活性が低下する 傾向が見られた。

(2)研究成果の今後期待される効果

有機無機ハイブリッドメソ多孔物質は,無機物の安定な骨格と有機物の特異な機能 を複合化した多様な用途展開が可能なため,国内外で活発な研究が行われている。例 えば,モンペリエ大(仏)のCorriuのグループは,環状の錯体分子を細孔壁内に導入 したメソ多孔体の合成を報告している。この錯体分子は金属を固定する性質があるた め,メソ多孔体の細孔表面に種々の金属を固定した触媒への応用が期待されている。 また,産総研関西センターのMalらは,メソ多孔体の細孔入り口に光照射により2量 化する性質のクマリン分子を固定し,薬物のDDS(ドラッグデリバリーシステム)へ の応用を検討している。しかし,これらの有機無機ハイブリッドメソ多孔物質は,ア モルファスの細孔壁構造しか持たないため,細孔壁の機能性や安定性に限界があった。 それに対し,我々は有機物の細孔壁内への導入に留まらず細孔壁を結晶化し,細孔壁 の機能と安定性の飛躍的向上を達成したという点での優位性を有する。

今後は,今回得られた新規結晶状メソ多孔物質とスルホン酸基導入メソ多孔物質の 応用展開を図る。触媒応用に関しては,細孔表面の疎水性と大孔径を活かした反応系 への展開を行う。また,結晶状の規則表面を活かした活性サイトの規則配列など,高 活性・高選択性の発現のための反応場の設計を行う。また,ビフェニル基を導入した 結晶状メソ多孔体は,細孔壁の結晶構造の起因した特異的に強い蛍光を示すことが分 かった。この特異な蛍光挙動は,ビフェニル基とシリカが交互に規則的に配列した特 異な結晶構造に起因して発現することが明らかになっており,新しい発光素子や人工 光合成への応用が期待される。

今回得られた成果は,機能と安定性で飛躍的な向上をもたらす細孔壁の結晶化が, フェニル基だけの特異な系ではなく,ビフェニル基など他の有機基でも可能なことを 初めて示し,多様な結晶状メソ多孔物質の一群の合成への展開が可能なことを示した。 また,スルホン酸基の導入は,結晶状の細孔壁に様々な官能基を導入できることを示 し,本材料が多様な用途に展開可能であることを示した。本成果は,多孔材料の合成 技術に新しい進歩をもたらしただけでなく,多孔材料の機能を飛躍的に向上し,多様 な用途展開の可能性を示した意義を有する。
3.10 "Preparation of Transitional Metal Oxynitrides, Oxysulfides and the Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light Irradiation (Can Li $\forall \mathcal{N} - \mathcal{T}$)"

(1) Research Content

- 1. To investigate the effect of crystalline phase (rutile and anatase) of TiO_2 surface on the photocatalytic water reduction.
- 2. Search new soft chemical methods for the synthesis of transitional metal oxynitrides, oxysulfides photocatalyst with strong absorption under visible light.
- 3. By doping to adjust the energy level of semiconductor to match the position of water reduction (H^+/H_2) and water oxidation (O_2/H_2O) .
- 4. To explore the mechanism of photocatalysis using time-resolved spectroscopy a nd in-situ charaterization.

(2) Experiment Section

- Commercial P25 was purchased from Degussa. The samples were calcined at 700°C for 0.5, 1, 3, 12, 36, 72 h, at 500, 600, 700, 800°C for 3 h and 950°C for 24 h respectively. They were labeled as P-t-700, P-3-T and P-24-950 respectively.
- 2. $Y_2Ta_2O_5N_2$ and $YTaON_2$ were prepared by heating $YTaO_4$ under an NH_3 flow (flow rate: 40-200 ml) at 1123 K for 15 h.
- 3. TiN/TiN_xO_y was prepared in the mild condition by hydrazine sol-gel process, using H₂O as a weak oxidizing agent.
- 4. The $ZnIn_2S_4$ photocatalyst was prepared at 160°C by the hydrothermal method, using $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ excess thiourea as Zn, In and S source. A yellow precipitate was obtained and then washed with water and ethanol and dried at 70°C.
- 5. The photocatalytic reaction was performed in a Pyrex reaction cell connected to a closed gas circulation system. Photocatalyst was suspended in 200 ml water with different sacrificial regent. Pt was loaded by photoreduction method using H_2PtCl_6 solution.

(3) Results and Discussions

A series of TiO₂ samples with different anatase-to-rutile ratios were prepared by calcining the commercial P25 at the different temperature and for the different time. From Table 1 and 2 it is found that the activity of TiO₂ is not dependent on the ratios of anatase to rutile in the TiO₂ bulk phase. The specific activity per area increases with the calcination temperature elevated and calcination time prolonged. For samples calcined at 600 and 700 °C, the high activity of photocatalytic H₂ production is related to the formation of a new structure of surface layers. Comparing UV Raman spectra with Visible Raman spectra, it is possible that this new structure on the surface layer is avail to photocatalytic H₂ production for the calcined samples, although the anatase phase is being transformed to the rutile phase in the TiO₂ bulk. The structure of surface layers is different from the anatase and rutile structure in the bulk. Only one peak at 610 cm⁻¹ is observed in UV Raman spectra. For the sample calcined at 950°C, however, the structure of surface layers is changed partly to the rutile structure and the activity decreases drastically from more than 1300 µmol/h to 35 µmol/h.

Table 1 Concentrations of rutile, specific surface area and activity for samples calcined for 3 h.

| Samples | rutile (wt%) | Average rates of H_2 (µmol/h) | BET surface area m ² /g | Specific activity per area (µmol/h·m ²) |
|---------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| P25 | 20.9 | 810 | 53 | 30.6 |
| P-3-500 | 26.6 | 805 | 51 | 31.4 |
| P-3-600 | 29.2 | 2333 | 47 | 98.4 |
| P-3-700 | 69.3 | 2366 | 30 | 157.8 |
| P-3-800 | 100 | 1231 | 12 | 207.6 |

Table 2 Concentrations of rutile, specific surface area and activity for samples calcined at 700 °C.

| Samples | rutile | Average rates of H ₂ | BET surface area | Specfic activity per area |
|-----------|--------|---------------------------------|------------------|---------------------------|
| Samples | (wt%) | (µmol/h) | m²/g | $(\mu mol/h \cdot m^2)$ |
| P25 | 20.9 | 810 | 53 | 30.6 |
| P-0.5-700 | 35.1 | 1945 | 45 | 86.7 |
| P-1-700 | 46.9 | 2118 | 38 | 111.8 |
| P-3-700 | 69.3 | 2366 | 30 | 157.8 |
| P-6-700 | 86.4 | 1975 | 23 | 175.0 |
| P-12-700 | 90.7 | 2229 | 18 | 244.6 |
| P-36-700 | 100 | 1358 | 14 | 188.6 |
| P-72-700 | 100 | 1203 | 12 | 194.0 |
| P-24-950 | 100 | 35 | 2.4 | 29.6 |

The UV-Visible diffuse reflectance spectra of $Y_2Ta_2O_5N_2$ and $YTaON_2$ are shown in Fig.1-A The $YTaO_4$ shows the strong absorption in the UV region and its absorption edge is about 330 nm. After the nitridation at high temperatures in NH₃ flow, the absorption edge exhibits a significant red-shift into the visible region, and extends towards a longer wavelength with the ncreasing of N content. $Y_2Ta_2O_5N_2$ (Eg = 2.1 eV) is yellowish-green and YTaON₂ (Eg = 1.9 ev) is bright red. The narrowing of band-gap by nitridation is attributed to the hybrid orbit of N2p and O2p in the valence band.



Fig. 1 UV-Vis diffuse reflection spectra of $YTaO_4$, $Y_2Ta_2O_5N_2$ and $YTaON_2(A)$, and photocatalytic H_2 (B) and O_2 (C) evolution over $Y_2Ta_2O_5N_2$ catalyst under visible light illumination. Catalyst, 0.2g, 300w Xe lamp, $\lambda > 420$ nm.

Photocatalytic H_2 and O_2 evolution were performed in 200 ml CH₃OH/H₂Oand 0.01 M AgNO₃ solution, respectively. Time courses of H_2 and O_2 production on $Y_2Ta_2O_5N_2$ under visible light irradiation are displayed in Fig. 1-B and Fig. 1-C, respectively. The average rate of H_2 evolution in CH₃OH/H₂O solution is about 2 µmol/h and keeps steady after photoreaction for 72 h. N₂ is not detected during the whole process. These facts indicate that $Y_2Ta_2O_5N_2$ is a stable catalyst under the visible light illumination. In contrast, $Y_2Ta_2O_5N_2$ shows a high activity for O_2 evolution in aqueous AgNO₃ solution with the production of a little amount of N₂, which might be the anodic-dissolution of the catalyst. But in the following runs, N₂ is not detected.





Figure 2-1. XRD patterns of the precursor powders heat-treated in various atmospheres a)UHP-Ar, b)UHP-N₂ c) anhydrous NH₃, respectively, using TiCl₄ as Ti precursor at a specific temperature

Fig. 2-2 XRD Pattern of the TiN_xO_Y obtained from the reaction among $TiCl_4$, N_2H_4 and H_2O without any heat treatment

The characteristic peaks of TiN powder $(36.51^{\circ}, 42.45^{\circ}, 61.72^{\circ})$ appearing in three curves indicate the formation of TiN with good crystallity. In the hydrazine sol-gel process, when H₂O is introduced into the reaction system, the black precipitate becomes yellow, indicating H₂O avails to the formation of Ti-N-O. Fig.2-2 showed Ti-N-O has emerged although without any post-treatment. The photocatalytic activity for water-splitting is under investigation.

During the hydrothermal synthesis of the $ZnIn_2S_4$, thiourea was used as sulfur source and it can coordinate with Zn^{2+} and In^{3+} to form complexes. When the reaction temperature is raised, the complexes undergo thermal decomposition to release S^{2-} ions, which react with Zn^{2+} and In^{3+} in the solution to produce yellow $ZnIn_2S_4$ precipitate. Fig. 3 shows the UV-visible diffuse reflectance spectra of bulk ZnS and $ZnIn_2S_4$ prepared by the hydrothermal method. The absorption edge of $ZnIn_2S_4$ is in the visible light and the band gap is 2.3 eV. The narrowing of band gap is due to the contribution of In5s orbital to the conduction band



Fig. 3 UV-Visible diffuse reflection spectra of bulk ZnS and $ZnIn_2S_4$ catalyst synthesized by hydrothermal method.



Fig. 4 displays the short-term photocatalytic H_2 evolution under visible light illumination. In fact, H_2 can be produced with an average rate of 57 μ mol·h⁻¹·g⁻¹ over the naked ZnIn₂S₄ catalyst, suggesting that ZnIn₂S₄ itself is an active catalyst for water reduction under visible light irradiation. Approximately 900 μ mol H_2 is produced in the first 24 h. The turnover number exceeds 2 in the first cycle, indicating that the reaction proceeds photocatalytically. In the second and third cycle, the average rate of hydrogen evolution is increased from the low rate of 107 μ mol·h⁻¹·g⁻¹ in the induction period to 130 and 213 μ mol·h⁻¹·g⁻¹ respectively. The higher rate in the third cycle indicates that the activity of ZnIn₂S₄ photocatalyst has the tendency to increase with the prolonged photocatalytic reaction time. After the photocatalytic reaction in the fourth cycle, the activity of the photocatalyst was recovered in the fifth cycle and H₂ evolution rate further increased and eventually reached the maximum of 257 μ mol·h⁻¹·g⁻¹ in the sixth cycle. This phenomenon is quite different from the usual metal sulfides, which generally show a decline in activity during the photocatalytic reaction. After the photocatalytic reaction for 150 h, more than 8.7 mmol H₂ is produced over 0.3g 2 wt% Pt-ZnIn₂S₄ catalyst, corresponding to TON of 24. There was no difference in XRD patterns of the catalyst before and after the photocatalytic for 150 h, confirming the photocatalyst is essentially stable.

Summary

- 1. The activity of TiO_2 for H_2 production is more dependent on the crystalline phase of the surface layers than on the crystalline phases in the TiO_2 bulk. This beneficial structure on the surface layers can be obtained by calcinating P25 at appropriate temperature and time.
- 2. $Y_2Ta_2O_5N_2$ and $YTaON_2$ prepared by nitriding the $YTaO_3$ in NH_3 at high temperature show high photocatalytic activity for H_2 and O_2 evolution in the presence of methanol and AgNO₃.
- 3. XRD confirm that TiN and TiOxNy can also be prepared by the mild soft chemical reaction.
- 4. $ZnIn_2S_4$ synthesized by the hydrothermal method is a novel photocatalytst which shows high activity for H₂ production under visible light illumination.

Next Plans of our work

- 1. Continue to search new semiconductor materials showing high activity for water splitting under visible light irradiation.
- 2. Explore the mild chemical method to prepare the photocatalyst with high activity.
- 3. Extend the hydrothermal synthesis method to other multicomponent metal chalcogenide semiconductors which need rigorous reaction condition.
- 4. Time-resolved spectroscopy will be applied in the near future to study the mechanism of photocatalysis such as charge transfer, the recombination between photo-generated electron and hole and the migration of electron in the CB.

4.研究実施体制





オキシナイトライド光触媒の新合成法の開発を担当

(2)メンバー表

| 堂免グループ | <u>(堂免一成)</u> |
|--------|---------------|
| | |

| 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 | 備考 |
|--------|---------|------|-----------|---------------|------|
| 堂免一成 | 東京工業大学 | 教授 | 光化学反応及び | 10年10月-15年11月 | 研究代表 |
| | 資源化学研究所 | | 分光光学的測定 | | 者 |
| 原亨和 | 東京工業大学 | 助教授 | 無機材料の構築及び | 10年10月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | 光化学反応 | | |
| 野村 淳子 | 東京工業大学 | 助手 | 無機材料の構築及び | 10年10月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | 分光学的測定 | | |
| 高田 剛 | 東京工業大学 | 助手 | 無機材料の構築及び | 10年10月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | 光化学反応 | | |
| 大谷 浩子 | 東京工業大学 | 秘書 | 事務処理一般 | 11年1月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | 論文調査等 | | 技術員 |
| 李 秉珍 | 東京工業大学 | 研究員 | 研究補佐等 | 11年9月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | | | 研究員 |
| 王萍 | 東京工業大学 | 博士課程 | 研究補佐等 | 12年9月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 3年 | | | |
| 依田英介 | 東京工業大学 | | 研究補佐等 | 11年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 博士課程 | | | |
| 石川 明生 | 東京工業大学 | 3年 | 研究補佐等 | 11年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | | | |
| 山下大輔 | 東京工業大学 | 博士課程 | 研究補佐等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 3年 | | | |
| 高垣 敦 | 東京工業大学 | | 研究補佐等 | 13年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 博士課程 | | | 研究補助 |
| 中島清隆 | 東京工業大学 | 2年 | 論文調査等 | 13年4月-15年11月 | 員 |
| | 資源化学研究所 | | | | |
| 後藤誠 | 東京工業大学 | 博士課程 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | 研究補助 |
| | 資源化学研究所 | 1年 | | | 員 |
| 吉田 猛美 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 博士課程 | | | 研究補助 |
| 加藤 恵美 | 東京工業大学 | 1年 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | 員 |
| | 資源化学研究所 | | | | |
| 山田陽子 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | 研究補助 |
| | 資源化学研究所 | 2年 | | | 員 |
| 伊藤啓一 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| 日吉 摩耶子 | 東京工業大学 | 2年 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | | | |
| リ ユンギ | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 2年 | | | |
| 和田健太朗 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| 荻野 芳彦 | 東京工業大学 | 2年 | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 | |
| | 資源化学研究所 | | | | |

| 白倉 | 奈央 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
|-------|----------|---------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|--|
| | | 資源化学研究所 | 2年 | | | |
| 前田 | 明彦 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| 山中 | 征爾 | 東京工業大学 | 2年 | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 山崎 | 慶春 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | 2年 | | | |
| 寺島 | 弘晃 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| 野本 | 裕香 | 東京工業大学 | 2年 | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 石丸 | 竜平 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | 2年 | | | |
| 石井 | 伸治 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 15年4月-15年11月 | |
| | | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| Vasud | eva Bhat | 東京工業大学 | 1年 | 論文調査等 | 11年4月-13年2月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 魯 ナ | 支 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 12年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | 1年 | | | |
| 古部 | 昭広 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 12年4月-13年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | 修士課程 | | | |
| 野口 | 秀典 | 東京工業大学 | 1年 | 論文調査等 | 12年4月-14年12月 | |
| | | 資源化字研究所 | | | | |
| 波辺 | 反焭 | 東京上業大字 | 修士課程 | 論又調査寺 | 13年4月-14年6月 | |
| ~ | | 算源化字研究所 主一工 <u>業</u> 上業 | 1年 | | | |
| Shuw | u Yang | 泉泉上美大子 | / ↓ ≒田 11日 | 論又調宜寺 | 12年4月-14年3月 | |
| 34 m | +* | 真 源1七子研究所 | 修工課程 | <u>协会</u> 国本空 | | |
| 池田 | 戊 | 宋尔上来入子 次迈(4) 一次 5 年 | 14 | 調又調宜守 | 10年10月-11年3月 | |
| 土匠 | ÷# | 員你化子研九別 | 悠 十 : 田 : 巳 | | 10 年 10 日 12 年 2 日 | |
| 지미 | /ZZ | 来示 <u>工</u> 来八子 咨酒化学研究所 | 1 年 | | 10 + 10 7-12 + 3 7 | |
| 松木 | 健俊 | 貢亦心子的70m 亩 古 丁 娄 大 受 | 1 | 論文調杏等 | 10 年 10 日-13 年 3 日 | |
| 144 | IE IX | ************************************* | 修十課程 | 而入时且守 | | |
| 阿部 | 音 | 東京工業大学 | 1年 | 論文調查等 | 10年10月-13年3月 | |
| 1 340 | 2 | 資源化学研究所 | - 1 | | | |
| 一木 | 豪 | 東京工業大学 | 修士課程 | 論文調査等 | 10年10月-14年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | 1年 | | | |
| 笠原 | 麻子 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 12年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 加藤 | 徳光 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 12年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 片野 | 諭 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 12年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| Milan | Seman | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 12年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | | |
| 山本 | 鑑 | 東京工業大学 | | 論文調査等 | 10年10月-11年3月 | |

| | | 資源化学研究所 | | | |
|-----|-------------|---------|-------|--------------|--|
| 石川 | 裕之 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 10年10月-11年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 木谷 | 王彦 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 10年10月-12年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 住田 | 剛士 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 10年10月-12年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 八嶋 | 政明 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 10年10月-12年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 野崎隆 | 圣 一郎 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 10年10月-12年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 加藤 | 学 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 11年4月-13年9月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 荒浪 | 順次 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 11年4月-13年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 高原 | 佳子 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 11年4月-13年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 牧 | 都 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 11年4月-13年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 杉澤真 | 理子 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 11年4月-13年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 加瀬謙 | 钛郎 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 12年4月-14年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 大戸 | 宣和 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 12年4月-14年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 内田 | 美和 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 12年4月-14年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 井上研 | 干 一郎 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 12年4月-14年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 抜水 | 幸太 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 山下 | 知洋 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 千葉 | 英輔 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 西谷 | 良子 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |
| 布重 | 純 | 東京工業大学 | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 | |
| | | 資源化学研究所 | | | |

井上グループ(井上泰宣)

| 氏名 | | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 |
|-------|---|----------|------|----------|---------------|
| 井上 泰 | 宣 | 長岡技術科学大学 | 教授 | 無機材料の構築及 | 10年10月-15年11月 |
| | | 工学部 | | び光化学反応 | |
| 西山 洋 | - | 長岡技術科学大学 | 助手 | 無機材料の構築及 | 10年10月-15年11月 |
| | | 分析計測センター | | び光化学反応 | |
| 佐藤 淳也 | 1 | 長岡技術科学大学 | 博士課程 | 論文調査等 | 13年4月-15年11月 |
| | | 工学部 | 3年 | | |
| 門脇 春彦 | | 長岡技術科学大学 | | 論文調査等 | 14年4月-15年11月 |
| | | 工学部 | 修士課程 | | |
| 田中 則寛 | [| 長岡技術科学大学 | 2年 | 論文調査等 | 14年4月-15年3月 |
| | | 工学部 | | | |
| | | | | | |

小林グループ(小林久芳)

| 氏者 | 2 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 |
|----|----|--------------------|----|----------|---------------|
| 小林 | 久芳 | 倉敷芸術科学大学 産業技術学部 | 教授 | 理論計算 | 10年10月-15年11月 |

工藤グループ(工藤昭彦)

| 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 |
|-------|--------|-----|-----------|---------------|
| 工藤昭彦 | 東京理科大学 | 助教授 | 無機材料の構築及び | 10年10月-15年11月 |
| | 埋字部 | | 光化字反心 | |
| 加藤 英樹 | 東京理科大学 | 研究員 | 無機材料の構築及び | 10年10月-15年11月 |
| | 理学部 | | 光化学反応 | |
| 中川 征良 | 東京理科大学 | | 論文調査等 | 12年4月-13年3月 |
| | 理学部 | | | |
| 浜野井 修 | 東京理科大学 | | 論文調査等 | 13年4月-14年11月 |
| | 理学部 | | | |

<u>酒多グループ(酒多嘉久)</u>

| E | 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項 目 | 参加時期 |
|----|------|-----------|--------|--------------|---------------|
| 酒爹 | 3 嘉久 | 山口大学 | 助教授 | 無機材料の構築 | 10年10月-15年11月 |
| | | 工学部 | | 及び光化学反応 | |
| 安藤 | 幸弘 | 山口大学 | 修士課程2年 | 論文調査等 | 13年4月-15年11月 |
| | | 大学院理工学研究科 | | | |
| 佐藤 | 晃成 | 山口大学 | | 論文調査等 | 13年4月-14年3月 |
| | | 大学院理工学研究科 | | | |
| 岡下 | 明弘 | 山口大学 | | 論文調査等 | 13年4月-15年3月 |
| | | 大学院理工学研究科 | | | |

海老名グループ(海老名保男)

| 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 |
|-------|-----------|-----|-------------------------|---------------|
| 海老名保男 | 物質・材料研究機構 | 研究員 | 反応系の構築、及び新 規無機高分子の合成 | 10年10月-15年11月 |

<u>稲垣グループ(稲垣伸二)</u>

| 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 | 備考 |
|------------|-----------------------|-------|----------------------|--------------|-----|
| 稲垣伸二 | (㈱豊田中央研究所 第2特別研究室 | 主任研究員 | 新規メソポーラス材 料の設計と合成 | 13年4月-15年11月 | |
| Quiha YANG | (株豊田中央研究所 第2 特別研究室 | 研究員 | 新規メソポーラス材 料の設計と合成 | 13年4月-15年3月 | 研究員 |

<u>Can Li グループ (Can Li)</u>

| 氏名 | 所属 | 役職 | 担当する研究項目 | 参加時期 | 備考 |
|--------|--------------------|-----|--------------------------|--------------|-----|
| Can Li | 中国科学院 大連科学物理研究所 | 教授 | オキシナイトライド光 触媒の新合成法の開発 | 13年4月-15年11月 | |
| 由万勝 | 中国科学院 大連科学物理研究所 | 研究員 | オキシナイトライド光 触媒の新合成法の開発 | 13年4月-15年11月 | 研究員 |
| 王波 | 中国科学院 大連科学物理研究所 | 研究員 | オキシナイトライド光 触媒の新合成法の開発 | 13年4月-15年11月 | 研究員 |
| 雷志彬 | 中国科学院 大連科学物理研究所 | 研究員 | オキシナイトライド光 触媒の新合成法の開発 | 13年4月-15年11月 | 研究員 |

5.研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

| 年月日 | 場所 | 趣旨 | 内容 | 参加人数 |
|-------------------------|-----------------|--|---------------------|------|
| 2000年6月1日~ 6月4日 | 箱根アカデミー | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 10人 |
| 2000年11月2日~ 11月4日 | 倉敷芸術科学大学 | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 9人 |
| 2001年6月7日~ 6月10日 | 物質・材料研究機構 | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 15人 |
| 2001年12月7日~ 12月9日 | 山口大学 工学部 | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 13人 |
| 2002年6月20日~ 6月22日 | 長岡技術科学大学 工学部 | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 12人 |
| 2002年12月12日 ~ 12月14日 | 地球環境産業研究機 構 | 研究チームでデ ィスカッション をし、情報を交換 し合う。 | 中間報告及び討論か つ研究打合せ | 14人 |

(2)招聘した研究者等

| 氏 名 (所属、役職) | 招聘の目的 | 滞在先 | 滞在期間 |
|---|--|--------------------------------|--------------------|
| Prof. Russel F Howe | 光応答性ゼオライトの 研究に関する研究打合 せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 12/7/26 ~ 12/8/8 |
| 松本康道 熊本大学・教授 | 層状化合物の光触媒に ついての講演および研 究打合せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 12/10/6 ~ 12/10/7 |
| Prof. Ted S Oyama | オキシナイトライドの 調整法についての研究 打合せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 13/4/7 ~ 13/4/17 |
| 酒谷 能彰 住友化学工業㈱ 研究員 | CRET中間報告会に出席 し、発表かつ討論する。 | 物質・材料研究機構 | 13/6/7 ~ 13/6/10 |
| 田畑 研二 (財)地球環境産業 技術研究機構 主任研究員 | CRET中間報告会に出席 し、発表かつ討論する。 | 物質・材料研究機構 | 13/6/7 ~ 13/6/10 |
| 岡下明弘 山口大学 修士課程2年 | 分析結果の評価および それらの研究成果との 関連性など、研究の打 ち合わせ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 13/2/1 ~ 13/2/3 |
| 神田尚武 山口大学 修士課程1年 | 分析結果の評価および それらの研究成果との 関連性など、研究の打 ち合わせ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 13/2/1 ~ 13/2/3 |
| Shuwu Yang 日本学術振興会 外国人特別研究員 | 新規の窒酸素化物合成 に関する研究打合せを する | 大連化学研究所 | 13/3/5 ~ 13/3/15 |
| 田 旺帝 東京工業大学 客員研究員 | 表面分析の測定 | 東京工業大学 資源化学研究所 | 13/7/1 ~ 13/9/14 |
| Quiha YANG 大連化学研究所 研究員 | 新規プロジェクト立ち 上げのための研究協力 | (株) 豊 田 中 央 研 究 所 第 2 特別研究室 | 13/10/1 ~ 14/3/31 |
| 田畑 研二 (財)地球環境産業 技術研究機構 主任研究員 | ナイトライド、オキシ ナイトライド型光触媒 による水分解反応の問 題点に関し触媒化学、 表面科学的観点から討 論してもらう | 長岡技術科学大学 工学部 | 14/6/20 ~ 14/6/22 |
| ⁹ 在成 李 在成 浦項工科大学 教授 | 韓国における最新の水 分解光触媒に関する情 報交換及び今後の共同 研究における打合せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 14/9/16 ~ 14/9/22 |
| 田畑 研二 (財)地球環境産業 技術研究機構 主任研究員 | 金属酸化物多孔質透明 電極の各種応用に関し 触媒化学、表面科学的 な面からの観点で研究 打合せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 14/12/9 ~ 14/12/10 |
| 伊藤 省吾 (財)地球環境産業 技術研究機構 | 金属酸化物多孔質透明 電極の各種応用に関し 触媒化学、表面科学的 な面からの観点で研究 打合せ | 東京工業大学 資源化学研究所 | 14/12/9 ~ 14/12/10 |

- 6.主な研究成果物、発表等
 - (1)論文発表 (国内0件、海外90件)

(堂免グループ、光触媒)

 S. Ikeda, T. Takata, M. Komoda, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, A.Tanaka, H. Hosono and H. Kawazoe "Mechano-catalysis -a novel method for overall water splitting."

Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1 (18), 4485-4491.

2. T. Sumida, R. Abe, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Characterization of layered titanate thin film."

Electrochemistry, 1999, 67 (12), 1224-1226.

- C. T. K. Thaminimulla, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Effect of Chromium Addition for Photocatalytic Overall water Splitting on Ni-K₂La₂Ti₃O₁₀."
 - J. Catal., 2000, 196 (2), 362-365.
- 4. G. Hitoki, T. Takata, S. Ikeda, M. Hara, J. N. Kondo, M. Kakihana and K. Domen "Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides."

Catal. Today, 2000, 63 (2-4), 175-181.

- M. Hara, M. Komoda, H. Hasei, M. Yashima, S. Ikeda, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen
 "A study of mechano-catalysts for overall water splitting."

 J. Phys. Chem. B, 2000, 104 (4), 780-785.
- 6. M. Hara, H. Hasei, M. Yashima, S. Ikeda, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen "Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu₂O."

Appl. Catal. A: General, 2000, 190 (1-2), 35-42.

- M. Hara, N. Ooto, T. Sumida, J. N. Kondo and K. Domen "Exfoliation and photocatalytic activities of layered oxides KSr₂Nb₃O₁₀." *TMS (The Minerals, Metals and Material Society)* 2000, 235-238.
- M. Koinuma, Y. Matsumoto, T. Sumida and K. Domen "Atomic force microscopy study of layered titanate H_xTi_{(2-x/4) x/4}O₄·H₂O films." *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, *3* (10), 481-484.
- 9. T. Sumida, R. Abe, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Prepatration of SiO₂-pillared layerd titanate thin films."

J. Mater. Res., 2000, 15 (12), 2587-2590.

- T. Takata, S. Ikeda, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Mechano-catalytic overall water splitting on Some Oxides(II)." *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 200 (1-2), 255-262.
- 11. T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Photocatalytic water decomposition by layered perovskites."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, 130, 1943-1948.

12. M. Hara and K. Domen "Solar energy conversion by photocatalysts."

Marer. Integration, 2001, 14 (2), 7-11.

 R. Nozaki, J. N. Kondo, C. Hirose, K. Domen, A. Wada and Y. Morioka "Vibrational study of layered perovskites M₂La₂Ti₃O₁₀(M=Li,Na,K,Rb): Raman spectra and normal mode analysis."

J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (33), 7950-7953.

14. T. Sumida, Y. Takahara, R. Abe, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, M. Kakihana, and M. Yoshimura
"Ion-exchnageable thin films derived from a layered titanate, Cs_{0.68}Ti_{1.83} 0.17O₄ (: vacancy)."

Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3 (4), 640-644.

15. K. Domen, M. Hara, J. N. Kondo, T. Takata, A. Kudo, H. Kobayashi and Y Inoue "New Aspects of Heterogeneous Photocatalysts for Water Decomposition"

Korean J. Chem. Eng., 2001, 18 (6), 862-866.

 A. Furube, T. Shiozawa, A. Ishikawa, A. Wada, K. Domen and C. Hirose "Femtosecond transient absorption spectroscopy on photocatalysts: K₄Nb₆O₁₇ and Ru(bpy)₃²⁺ -intercalated K₄Nb₆O₁₇ thin films."

J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (12), 3065-3072.

 A. Furube, T. Shiozawa, A. Ishikawa, A. Wada, C. Hirose and K. Domen "Primary process of photogenerated carriers in ion-exchanged K₄Nb₆O₁₇ thin films investigated by femtosecond transient absorption spectroscopy."

Chem. Phys., 2002, 285 (1), 31-37.

- 18. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen "Oxysulfide $Sm_2Ti_2S_2O_5$ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation(λ <650nm)."
 - J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (45), 13547-13553.
- 19. A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and

K. Domen "Photoreactions on LaTiO₂N under Visible Light Irradiation."

J. Phys. Chem. A, 2002, 106 (29), 6750-6753.

20. G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen "An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation (λ <500nm)."

Chem. Commun., 2002, (16), 1698-1699.

21. G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen "(Oxy)nitrides as new photocatalysts for water splitting under visible light irradiation."

Electrochem., 2002, 70 (6), 463-465.

22. G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen "Ta₃N₅ as a novel visible light-driven photocatalyst (λ <600nm)."

Chem. Lett., 2002, (7), 736-737.

23. A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen "LaTiO₂N as a visible-light (<600nm)-driven photocatalyst (2)."

J. Phys. Chem. B, 2003, 107 (3), 791-797.

- 24. K. Nukumizu, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen
 "TiN_xO_yF_z as a stable photocatalyst for water oxidation in visible light (λ<570nm)." *Chem. Lett.*, **2003**, *32* (2), 196-197.
- 25. M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi and K. Domen "Ta $_3N_5$ and TaON as novel photocatalysts responding to visible light."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2003, 145, 169-172.

26. M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi and K. Domen "TaON and Ta_3N_5 as new visible light driven photocatalysts."

Catal. Today, 2003, 78 (1-4), 555-560.

27. W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen "Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods."

J. Phys. Chem. B, 2003, 107 (8), 1798-1803.

28. A. Ishikawa, Y. Yamada, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, "Novel Synthesis and Photocatalytic Activity of Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅",

Chem. Mater, 2003, 15, 4442-4446.

29. M. Hara, E. Chiba, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, and K. Domen, "Ta₃N₅ and TaON Thin Films on Ta Foil: Surface Composition and Stability",

J. Phys. Chem. B., 2003,107, 13441-13445.

 M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, and K. Domen, "Unusual Enhancement of H₂ Evolution by Ru on TaON Photocatalyst under Visible Light Irradiation",

Chem. Commun., 2003,3000-3001.

31. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara Y. Matsumoto and K. Domen, "An Electrode Modified by Thin Film of Layered Titanate",

J. Mater. Res., in press.

 A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, "Oxysulfides Ln₂Ti₂S₂O₅ as stable photocatalysts for water oxidation and reduction under visible-light irradiation",

J. Phys. Chem. B, in press.

(堂免グループ、メソポーラス材料)

 J. N. Kondo, L. Lu, Y. Takahara, K. Maruya and K. Domen "Soft chemical synthesis of mesoporous metal oxides and their IR characterization."

Trans. Mater Res. Soc. Jpn., 1999, 24 (3), 417-420.

 B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen "Single crystal particles of a mesoporous mixed transition metal oxide with a wormhole structure."

Chem. Commun., 2001, (20), 2118-2119.

 B. Lee, J. N. Kondo, D. Lu and K. Domen "Synthesis and characterization of mesoporous material of single crystal particles."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, 135 (7), 1234-1239.

36. Y. Takahara , J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu and K. Domen "Mesoporous tantalum oxide, 1. Characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition."

Chem. Mater., 2001, 13 (4), 1194-1199.

 J. N. Kondo, Y. Takahara, D. Lu and K. Domen "Mesoporous Ta oxide. 2. Improvement of the synthetic method and observation of mesostructure formation."

Chem. Mater., 2001, 13 (4), 1200-1206.

 B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen "Preparation of ordered supermicroporous niobium oxide."

Chem. Lett., 2002, (10), 1058-1059.

 B. Lee, T. Yamashita, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen "Single-crystal particles of mesoporous niobium-tantalum mixed oxide."

Chem. Mater. 2002, 14 (2), 867-875.

- B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo and K. Domen
 "Three-dimensionally ordered mesoporous niobium oxide."
 - J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (38), 11256-11257.
- 41. J. N. Kondo, T. Yamashita, T. Katou, B. Lee, D. Lu, M. Hara and K. Domen "Single crystal particles of mesoporous (Nb, Ta)₂O₅."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2002, 141, 265-272.

42. J. N. Kondo, Y. Takahara, B. Lee, D. Lu and K. Domen "Synthesis and property of mesoporous tantalum oxides."

Topics in Catalysis, 2002, 19 (2), 171-177.

 M. Uchida, J. N. Kondo, D. Lu and K. Domen "Preparation and photocatalysis of ordered mesoporous Mg-Ta mixed oxide."

Chem. Lett., 2002, (5), 498-499.

44. T. Katou, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen"Synthesis of 2D-hexagonally ordered mesoporous niobium and tantalum mixed oxide."

J. Mater. Chem., 2002, 12 (5), 1480-1483.

- 45. Y. Takahara, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen
 "Synthesis and application for overall water splitting of transition metal-mixed mesoporous Ta oxide."
 Soild State Ionics, 2002, 151 (1-4), 305-311.
- 46. B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo and K. Domen "Effect of cations addition for the highly ordered mesoporous niobium oxide."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2003, 146, 323-327.

47. T. Katou, J. N. Kondo, B. Lee, D. Lu, M. Hara and K. Domen "Preparation of ordered mesoporous Nb-Ta mixed oxide with crystallized wall."

Stud. Surf. Sci. Catal., 2003, 146, 251-254.

48. K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara and K. Domen "Synthesis of highly ordered hybrid mesoporous material containing ethylene within the silicate framework."

Chem. Lett., 2003, 32 (10), 950-951.

49. T. Yamashita, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen "Preparation and catalytic application of transition metal (Fe, Cu or Ni) oxides homogeneously dispersed in the wall of mesoporous Nb₂O₅."

Chem Lett., 2003, 32 (11), 1034-1035.

(堂免グループ、固体酸触媒)

50. A. Takagaki, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen and S. Hayashi "Exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst."

J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (18), 5479-5485.

(井上グループ)

51. S.Ogura, M.Kohno, K.Sato, and Y.Inoue, "Photocatalytic Properties of M₂Ti₆O₁₃ (M=Na,K,Rb,Cs) with Rectangular Tunnel Structures; Behavior of a Surface Radical Produced by UV Irradiation and Photocatalytic Activity for Water Docomposition",

Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1,179.

 S.Ogura, K.Sato, and Y.Inoue, "Effects of RuO₂ Dispersion on Photocatalytic Activity for Water Decomposition of BaTi₄O₉ with a Pentagonal Prism Tunnel and K₂Ti₄O₉ with a Zigzag Layer Structure",

Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 2449.

 M.Kohno, S.Ogura, K.Sato, and Y.Inoue, "A Tracer Study of a Radical Produced by UV Irradiation on BaTi₄O₉ Photocatalyst Surface",

Chem; Phys. Lett., 2000, 319, 451.

 54. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue,
 "New Photocatalytic Group for Water Decomposition of RuO₂-Loaded p-Block Metal (In, Sn and Sb) Oxides with d¹⁰ Configuration",

J. Phys. Chem., 2001, 105, 6061.

55. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalytic activity for Water Decomposition of RuO₂-Loaded SrIn₂O₄ with d¹⁰ Configuration, "

Chem Lett., 2001, 868.

 J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalytic Water Decomposition by RuO₂-Loaded Antimonates, M₂Sb₂O₇ (M=Ca,Sr), CaSb₂O₆ and NaSbO₃ with d¹⁰ Configuration",

- J. Photochem. Photobiol., A-Chemsitry, 2002, 148, 85.
- K. Ikarashi, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalysis for Water Decomposition by RuO₂-Dispersed ZnGa₂O₄ with d¹⁰ Configuration",

J. Phys. Chem., 2002, 106, 9048.

- J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalytic Activities for Water Decomposition of RuO₂-Loaded AInO₂ (A=Li,Na) with d¹⁰ Configuration. ",
 - J. Photochem. Photobiol., A-Chemsitry, 2003, 158, 139.
- 59. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of Indates with Octahedrally Coordinated d¹⁰ Configuration. I. Influences of Preparation Conditions on Activity."
 - J. Phys. Chem.B, 2003, 107, 7965-7969.
- J. Sato, H. Kobayashi, and Y. Inoue,
 "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of Indates with Octahedrally Coordinated d¹⁰ Configuration. II. Roles of Geometric and Electronic Structures. ",

J. Phys. Chem.B, 2003, 107, 7970-7975.

 J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, "Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-Dispersed Zn₂GeO₄",

J. Phys. Chem. B, in press.

(工藤グループ)

 62. H. Kato and A. Kudo,
 "Highly Efficient Decomposition of Pure Water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ Photocatalysts",

Catal. Lett., 1999, 58 (2-3), 153-155.

 A. Kudo and M. Sekizawa "Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light Irradiation on Zn_{1-x}Cu_xS Solid Solution",

Catal. Lett., 1999, 58 (4), 241-243.

64. A. Kudo, T. Shibata, and H. Kato, "Ultraviolet Luminescence of $Rb_4Ta_6O_{17}$ with a Layered Structure",

Chem. Lett., 1999, 959-960.

65. A. Kudo and S. Hijii,
 "H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting

of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions",

Chem. Lett., 1999, 1103-1104.

66. A. Kudo, S. Nakagawa, and H. Kato, "Overall Water Splitting into H_2 and O_2 under UV Irradiation on NiO-loaded ZnNb₂O₆ Consisting of d¹⁰ and d⁰ Ions",

Chem. Lett., 1999, 1197-1198.

 H. Kato and A. Kudo, "Photocatalytic Decomposition of Pure Water into H₂ and O₂ over SrTa₂O₆ Prepared by a Flux Method",

Chem. Lett., 1999, 1207-1208.

- 68. A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, "A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and its Photocatalytic and Photophysical Properties",
 - J. Am. Chem. Soc., 1999, 121 (49), 11459-11467.
- 69. A. Kudo, H. Kato, and S. Nakagawa,
 "Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M=Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures - Factors Affecting the Photocatalytic Activity - ",
 - J. Phys. Chem. B, 2000, 104 (3), 571-575.
- A. Kudo and M. Sekizawa, "Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light Irradiation on Ni-doped ZnS Photocatalyst",

Chem. Commun., 2000, 1371-1372.

71. A. Kudo, H. Okutomi, and H. Kato, "Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 over $K_2LnTa_5O_{15}$ Powder",

Chem. Lett., 2000, 1212-1213.

A. Kudo and H. Kato,
 "Effect of Lanthanide-doping into NaTaO₃ Photocatalysts for Efficient Water Splitting",

Chem. Phys. Lett., 2000, 331 (5/6), 373-377.

73. H. Kato and A. Kudo,

"Water Splitting into H_2 and O_2 on Alkali Tantalate Photocatalysts $ATaO_3$ (A: Li, Na, and K)",

J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (19), 4285-4292.

74. S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo,"Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and

their Photocatalytic Properties",

Chem. Mater., 2001, 13 (12), 4624-4628.

75. H. Kato and A. Kudo,

"Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of $Sr_2(Ta_{1-X}Nb_X)_2 O_7$ solid solution",

J. Photochem. Photobiol. A, 2001, 145 (1-2), 129-133.

76. H. Kato and A. Kudo,

"Photocatalytic reduction of nitrate ions over tantalate photocatalysts",

Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4 (12), 2833-2838.

- H. Kato and A. Kudo,
 "Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium",
 - J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (19), 5029-5034.
- 78. H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo,
 "Role of Ag⁺ Ions for Band Structures and Photocatalytic Properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the Perovskite Structure",
 - J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (48), 12441-12447.
- 79. A. Kudo, I. Tsuji, and H. Kato, "AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation"

Chem. Commun., 2002, (17), 1958-1959.

 O. Hamanoi and A. Kudo, "Reduction of Nitrate and Nitrite Ions over Ni-ZnS Photocatalyst under Visible Light Irradiation in the Presence of a Sacrificial Reagent",

Chem. Lett., 2002, (8), 838-839.

 A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, and H. Kato, "H₂ evolution from aqueous potassium sulfite solutions under visible light irradiation over a novel sulfide photocatalyst NaInS₂ with a layered structure",

Chem. Lett., 2002, (9), 882-883.

 82. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo,
 "Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nano-Structure",

J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (10), 3082-3089.

83. I. Tsuji and A. Kudo,

"H₂ evolution from aqueous sulfite solutions under visible light irradiation over Pb and

halogen-codoped ZnS photocatalysts",

J. Photochem. Photobiol. A, 2003, 156 (1-3), 249-252.

(酒田グループ)

 Y.Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H.Imamura and S. Tsuchiya, "Generation of Visible Light Response on the Photocatalyst of a Copper Ion Containing TiO₂",

Chem. Lett., 1998, 1253-1254.

(海老名グループ)

85. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada and M. Watanabe, "Restacked Perovskite Nanosheets and Their Pt-loaded Materials as Photocatalysts",

Chem. Mater., 2002, 14, 4390-4395.

 Y. Ebina, T. Sasaki and M. Watanabe, "Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates",

Solid State Ionics, 2002, 151, 177-182.

(稲垣グループ)

- Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki , "Sulfuric Acid-Functionalized Mesoporous Benzene-Silica with a Molecular-Scale Periodicity in the Walls.",
 - J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9694-9695.
- M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, "Self-Assembly of Biphenylene-Bridged Hybrid Mesoporous Solid with Molecular-Scale Periodicity in the Pore Walls.",
 - J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 15176-15177.
- M. P. Kapoor, Q. Yang, Y. Goto, S. Inagaki, "Biphenylene Bridged Bifunctional Hybrid Mesoporous Silsesquioxanes with Sulfonic Acid Functionalities and Crystalline Pore Walls.",

Chem. Lett., 2003, 32 (10), 914-915.

(Can Liグループ)

 Z. Lei, W. You, M. Liu, G. Zhou, T. Takata, M. Hara, K. Domen and Can Li, "Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method",

Chem. Commun., 2003, 2142-2143.

(2) 口頭発表(内容が重複しているものは除く。国際学会発表を優先。)

招待、口頭講演 (国内 227件、海外 26件)

(堂免グループ、光触媒)

- K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Hydrogen Production from Water on Metal Oxide-Based Catalysis Systems"
 U. S. Department of Energy Carbon Management Workshop, (USA), 1999年4月
 29日-5月6日
- K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Mechano-Catalytic Overall Water Splitting into Hydrogen and Oxygen on some Metal Oxides"
 New Energy Systems and Conversions(NESC' 99)、Osaka (Japan)、1999年6月27-30日
- K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Mechanochemical Splitting of Water"
 2nd Asia-Pacific Congress on Catalysis(APCAT 2000)、(Australia)、2000年1月29 日-2月5日
- 4. K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Mechano-Catalytic splitting water for hydrogen production"
 HYDROGEN 2000 13th World Hydrogen Energy Conference, (China), 2000年6
 月11-15日
- K. Domen, G. Hitoki, T. Takata, M. Hara and J. N. Kondo (Tokyo Inst. Tech.) "The development of highly active photocatalysis for overall water splitting based on layered structure" Pacifichem International Congress, Hawaii (USA), 2000年12月14-20日
- M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Oxidation and Reduction of Water by Nitrogen-containing Materials in Visible Light"
 2001 ESC/ISE Joint International Meeting, (USA), 2001年9月4-8日

- 7. M. Hara, G Hitoki, T Takata, J N Kondo and K Domen, (Tokyo Inst. Tech.) "Ta₃N₅ and TaON as Novel Photocatalysts Responding to Visible Light" 4^{th} International symposium on group five compounds, Toledo (Spain), 2002年4月12 -15日
- M. Hara and K. Domen, (Tokyo Inst. Tech.)
 "Soft Solution Synthesis of Complex Oxide Heterogeneous Photocatalysts"
 International Conference on Modern Materials and Technologies, Florence (Italy), 20 02年6月17日
- 9. K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Ta₃N₅ and TaON as Novel Photocatalysts Responding to Visible Light"
 Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4), Tokyo (Japan), 2002年7月14-19日
- M. Hara, G. Hitoki, A. Kasahara, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo., H. Kobayashi and K. Domen (Tokyo Inst. Tech., Kurashiki Univ. Sci. Art.)
 "(Oxy)nitride and Oxysulfide as Visible-Light Driven Photocatalysts"
 14th International Conference on photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (Japan), 2002年8月5-8日
- T. Takata, K. Nukumizu, A. Kasahara, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Visible Light-Photocatalysis in Ti-Based Compounds"
 CRC International Symposium on Photochemistry at Interface, Sapporo (Japan), 2002 年8月10日
- 12. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.) "Oxysulfide Sm2Ti2S2O5 as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda < 650$ nm)" The 9th Korea-Japan symposium on catalysis, Pohang (Korea), 2003年5月14日
- 13. K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)"Development of Visible Light-Responsive Photocatalysts for Hydrogen Production

from Water"

2th Gratama Workshop, Gratama (Netherlands), 2003年5月12-17日

14. K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)

"Development of Visible Light-Responsive Photocatalysts for Hydrogen Production from Water"

12th Brazilian Congress on Catalysis, Rio de Janeiro (Brazil), 2003年9月16-19日

15. K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)

"Recent Progress of Visible Light-Driven Heterogeneous Photocatalysts for Overall Water Splitting"

XVth International Symposium on the Reactivity of Solids, Kyoto (Japan), 2003 年11月9-13日

- 16. 堂免一成(東工大)
 "無機超分子構造を有する光触媒エネルギー変換"
 第38回研究会(触媒研究の最前線)精密工学会、大阪ガーデンパレス、1999年4
 月21日
- 17. 八嶋政明、高田剛、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "遷移金属酸化物を用いたメカノキャタリシスによる水の分解反応"
 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 18. 高田剛、井出秀和、Vasudeva Bhat、田中彰、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工 大・ニコン)
 "層状ペロブスカイト型複合酸化物の光触媒活性"
 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 19. 荒浪順次、田畑研二、鈴木栄二、豆塚廣章、田中彰、高田剛、原亨和、野村淳子、 堂免一成(東工大・RITE・ニコン)
 "複合酸化物を用いたメカノキャタリシスによる水の分解"
 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日

- 20. 住田剛士、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "層状複合酸化物の層剥離と再構築"
 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 21. 木谷王彦、田中彰、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大・ニコン) "Pb置換層状ペロブスカイト型複合酸化物の光触媒活性" 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 22. 堂免一成(東工大)
 "光触媒及びメカノ触媒を用いた水の分解反応"
 セミナー「電子・光を用いた新しい触媒化学反応系」、東京理科大学,2000年1
 月13日
- 23. 高田剛、石川明生、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "層状金属酸化物を用いた新規光機能性薄膜の創出"
 特定領域研究「構造規制機能界面の構築と電極反応」成果報告会、札幌、200年1
 月30日
- 24. 高田剛、田中彰、野村淳子、堂免一成(東工大・ニコン)
 "ニオブ系層状ペロブスカイト型複合酸化物の可視光照射下での光触媒活性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 25. 荒浪順次、高田剛、杉澤真理子、石川明生、石川聡、野村淳子、垣花眞人、堂免一成(東工大)
 "鉄系酸化物の光触媒活性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 26. 八嶋政明、荒浪順次、井出秀和、高田剛、田畑研二、豆塚廣章、鈴木栄二、原亨和、 野村淳子、堂免一成(東工大・RITE)
 "複合酸化物を用いたメカノキャタリシスによる水の分解反応"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 27. 住田剛士、大戸宣和、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "層剥離した層状金属酸化物の光触媒活性"

日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日

- 28. 石川明生、原亨和、野村淳子、松本泰道、堂免一成(東工大・熊本大)
 "層剥離した層状金属酸化物の電気化学特性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 29. 加瀬謙太郎、高田剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村淳子、堂免一成(東工大・ニコン)
 "新規Nb系層状ペロブスカイト型化合物の合成とその光触媒活性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 30. 一木豪、高田剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村淳子、堂免一成(東工大・ニコン) "遷移金属置換した層状複合酸化物の光触媒活性" 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 31. 木谷王彦、高田剛、Vasudeva Bhat、田中彰、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大・ニコン)
 "Nb系層状ペロブスカイト型複合酸化物の光触媒活性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 32. 杉澤真理子、住田剛士、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "層状金属酸化物の層剥離と再構築"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 33. 牧都、木谷王彦、高田剛、田中彰、Vasudeva Bhat、原亨和、野村淳子、堂免一成 (東工大・ニコン)
 "Nb系層状ペロブスカイト型複合酸化物CsBa₂Nb₃O₁₀の光触媒活性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 34. 堂免一成(東工大)
 "光触媒およびメカノ触媒を用いる水の分解反応"
 第38回触媒研究懇談会、いこいの村 大和高原、2000年8月3-5日
- 35. 荒浪 順次、美濃島春樹、一木豪、高田剛、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大)

"遷移金属酸化物の紫外光照射下における光触媒活性の検討" 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

- 36. 高田剛、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "鉛を含む層状ペロブスカイトの光触媒作用"
 第19回光が関わる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2000年6月14日
- 37. 牧 都、仲田恵子、高田 剛、Vasudeva Bhat、田中彰、野村 淳子、堂免 一成(東 工大・ニコン) "新規Nb系層状ペロブスカイト型複合酸化物の合成とその光触媒活性の検討" 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日
- 38. 加瀬 謙太郎、高田 剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村 淳子、堂免 一成(東工大・ ニコン)
 "新規Nb系層状ペロブスカイト型複合酸化物の合成とその光触媒活性の検討"
 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日
- 39. 一木 豪、高田 剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村 淳子、堂免 一成(東工大・ニコン)
 "遷移金属をドープしたK₂La₂Ti₃O₁₀の可視光照射下の光触媒活性の検討"
 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日
- 40. 高田 剛、抜水 幸太、田中 彰、Vasudeva Bhat、野村 淳子、堂免 一成(東工大・ニコン)
 "種々の光触媒の量子収率の測定"
 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日
- 41. 古部 昭広、塩澤 俊彦、和田 昭英、廣瀬 千秋、石川 明生、堂免 一成(東工大)
 "層状ニオブ化合物K₄Nb₆O₁₇にインターカレートしたテニウム錯体Ru(bpy)₃²⁺のフェムト秒ポンプ-プローブ分光"
 光化学討論会、北海道大学、2000年9月26日
- 42. 古部 昭広、塩澤 俊彦、和田 昭英、廣瀬 千秋、石川 明生、堂免 一成(東工大) "層状ニオブ化合物K₄Nb₆O₁₇における光励起キャリアの超高速緩和過程"

分子構造総合討論会、東京、2000年9月26日

43. 古部 昭広、塩澤 俊彦、石川 明生、和田 昭英、堂免 一成、廣瀬 千秋(東工大) "層状ニオプ化合物K₄Nb₆O₁₇における光励起キャリアの超高速緩和過程():イオン 交換の効果"

日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

- 44. 高田 剛、牧 都、田中 彰、野村 淳子、原 亨和、堂免 一成(東工大・ニコン)
 "水の可視光分解を目的としたニオブ系オキシナイトライド光触媒の開発"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 45. 一木 豪、高田剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村淳子、原亨和、堂免一成、小林久 芳(東工大・ニコン・倉敷芸科大)
 "水の可視光分解を目的とした窒化タンタル光触媒の開発"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 46. 荒浪 順次、美濃島春樹、一木豪、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "担持した窒化タンタルの可視光照射下での光触媒活性"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 47. 大戸 宣和、野村 淳子、原 亨和、堂免 一成(東工大)
 "水の光酸化反応を促進する助触媒の検討"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 48. 高垣 敦、魯 大凌、野村 淳子、原 亨和、堂免 一成、工藤昭彦(東工大・東理大)
 "色素 2次元金属酸化物シートハイブリッドによる光還元システムの検討"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 49. 牧 都、一木豪、高田 剛、田中彰、Vasudeva Bhat、野村 淳子、原 亨和、堂免 一 成(東工大・ニコン)
 "可視光応答性をもつオキシナイトライド光触媒の表面状態"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

50. 石川 明生、高田 剛、Vasudeva Bhat、野村 淳子、原 亨和、堂免 一成 (東工大・

ニコン)

"オキシサルファイドによる水の可視光分解の検討" 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

- 51. 笠原 麻子、一木豪、高田 剛、Vasudeva Bhat、田中彰、野村 淳子、原 亨和、堂 免 一成(東工大・ニコン)
 "可視光応答性光触媒LaTiO₂Nによる水の分解"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 52. 加瀬 謙太郎、一木豪、田中彰、Vasudeva Bhat、高田 剛、野村 淳子、原 亨和、 堂免 一成(東工大・ニコン)
 "層状オキシナイトライドの合成とその光触媒活性"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 53. 抜水幸太、高田 剛、野村 淳子、原 亨和、堂免 一成(東工大)
 "チタン系オキシナイトライドによる水の可視光分解の検討"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 54. 高垣敦、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "色素 2次元金属酸化物シートハイブリッドによる光還元システムの検討"
 第20回光が関わる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2001年6月5日
- 55. 一木豪、石川明生、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "タンタル系オキシナイトライドを用いた可視光照射下での水の分解に関する研究"
 第20回光が関わる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2001年6月5日
- 56. 堂免 一成(東工大)
 "水の光分解 –エネルギー問題永遠のテーマに挑む"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 57. 一木豪、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成、小林久芳(東工大・倉 敷芸科大)

"Ta系オキシナイトライドを用いた水の可視光光分解に関する研究"

第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

- 58. 高田剛、一木豪、笠原麻子、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免 一成、小林久芳(東 工大・倉敷芸科大)
 "水の可視光分解を目的とした遷移金属オキシナイトライド型光触媒"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 59. 石川明生、イユンギ、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大) "可視光応答性オキシサルファイド型光触媒の開発" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 60. 笠原麻子、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒LaTiO₂Nの物性と活性"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 61. 高田剛、原亨和、堂免一成、小林久芳(東工大・倉敷芸科大)
 "可視光応答型オキシナイトライド光触媒"
 第21回 水素エネルギー協会大会、横浜国立大学、2001年12月6日
- 62. 石川明生、高田剛、原亨和、堂免一成(東工大・倉敷芸科大)
 "オキシサルファイドによる水の可視光分解の検討"
 第21回 水素エネルギー協会大会、横浜国立大学、2001年12月6日
- 63. 堂免 一成(東工大)
 "アニオン制御による水分解のための可視光応答性光触媒の開発"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 64. 一木豪、高田剛、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免 一成、小林久芳(東工大・倉敷芸科大)
 "TaON光触媒の合成条件と光触媒活性の検討"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 65. 石川明生、高田剛、野村淳子、原亨和、松本泰道、堂免 一成(東工大・熊本大) "可視光応答性光触媒Ta₃N₅のバンド構造解析"

日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

- 66. リユンギ、渡辺友亮、高田剛、野村淳子、原亨和、吉村昌弘、堂免 一成(東工大)
 "Preparation of NaTaO₃ photocatalyst thin films"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 67. 加瀬謙太郎、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "層状ペロブスカイト型オキシナイトライドLi₂LaTa₂O₆Nの構造"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 68. 加瀬謙太郎、一木豪、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "種々の金属をドープしたTaONの光触媒活性"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 69. 笠原麻子、抜水幸太、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成、小林久芳(東工大・ 倉敷芸科大)
 "新規フルオロナイトライド型可視光応答性光触媒の合成"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 70. 布重純、一木豪、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒TaONの合成における窒化条件と光触媒活性の検討"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 71. 大戸宣和、一木豪、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "(オキシ)ナイトライドの高活性化の検討"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 72. 抜水幸太、森淳一郎、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成、小林久芳(東工大・ 倉敷芸科大)
 "TiNFの合成と可視光照射下での光触媒の反応"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 73. 堂免 一成 (東工大)"オキシナイトライド・オキシサルファイド系光触媒の現状"-第2世代の光触媒 -

可視光型光触媒開発の最前線、東京、2002年4月16日

- 74. 石川明生、千葉英輔、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大)
 "(オキシ)ナイトライド及びオキシサルファイドのバンド構造の解析"
 第21回光が関わる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2002年6月5日
- 75. 堂免一成(東工大)
 "オキシナイトライド、オキシサルファイド系光触媒による可視光水分解"
 日本エネルギー学会新エネルギー部会セミナ 「水素製造を目的とした直接水分解
 光触媒の研究開発の最前線」、工学院大学、2002年6月25日
- 76. 布重純、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "TaONの表面修飾と光触媒活性"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 77. 笠原麻子、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "チタン系オキシナイトライドLnTiO₂N (Ln = La, Nb, Sm,...)の光触媒活性と構造"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 78. 石川明生、山下大輔、千葉英輔、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒(オキシ)ナイトライドのバンド構造"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 79. 抜水幸太、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒TiN_xO_yF_zに関する研究"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 80. 石川明生、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光作動型光触媒(オキシ)ナイトライドのバンド構造解析"
 第32回石油・石油化学討論会高山大会、高山、2002年10月12日
- 81. 高田剛、布重純、原亨和、堂免一成(東工大) "可視光応答性オキシナイトライドTaONの光触媒活性"

第32回石油・石油化学討論会高山大会、高山、2002年10月12日

- 82. 堂免一成(東工大)"可視光による水分解光触媒開発の現状"第18回田丸コンファレンス、熱川ハイツ、2002年11月1-2日
- 83. 堂免一成(東工大)
 "水の分解を目的とする可視光応答型光触媒の開発"
 日本化学会九州支部 第23回シンポジウム【社会への貢献が期待される化学と材料 環境・エネルギー・機能材料 】,鹿児島大学,2002年11月9日
- 84. 高田剛、布重純、抜水幸太、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "タンタル系オキシナイトライドの可視光照射下での光触媒活性"
 水素エネルギー協会大会、横浜国立大学、2002年12月12日
- 85. 李ビョンジン、抜水幸太、前田和彦、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒TiN_xO_yF_zの開発"
 水素エネルギー協会大会、横浜国立大学、2002年12月12日
- 86. 加藤恵美、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "タンタル(オキシ)ナイトライドの窒化過程と光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 87. 山下大輔、野村淳子、高田剛、原亨和、堂免一成、小林久芳(東工大・倉敷芸科大)
 "オキシナイトライドCa_xSr_yBa_zTaO₂N(x+y+z=1)の構造と可視光応答型光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 88. 荻野芳彦、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "Nb系オキシナイトライドの合成と光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 89. Lee Yungi、渡辺友亮、高田剛、野村淳子、原亨和、吉村昌弘、堂免一成(東工大) "タンタル系光触媒薄膜の合成"

日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

- 90. 抜水幸太,渡辺友亮、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、吉村昌弘(東工大) "Ta₃N₅光触媒の高活性化" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 91. 布重純、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光応答性光触媒TaONの高活性化"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 92. 高田剛、原亨和、堂免一成(東工大)
 "可視光応答性オキシナイトライド光触媒の開発状況と展望"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 93. 山田陽子、石川明生、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "オキシサルファイドSm₂Ti₂S₂O₅の合成とその光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 94. 石川明生、山田陽子、高田剛、野村淳子、原亨和、小林久芳、堂免一成(東工大・ 倉敷芸科大)
 "可視光応答性光触媒Ln₂Ti₂S₂O₅の合成"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 95. 前田和彦、リビョンジン、抜水幸太、高田剛、野村淳子、原亨和、小林久芳、堂免 一成(東工大・倉敷芸科大)
 "フルオロオキシナイトライドの合成及び可視光照射下における光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 96. 笠原麻子、高田剛、野村淳子、原亨和、小林久芳、堂免一成(東工大・倉敷芸科大)
 "様々な前駆体からのLnTiO₂Nの合成と光触媒活性"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 97. 和田健太郎、笠原麻子、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大) "可視光応答性光触媒LaTiO₂Nの合成および高活性化の検討"
日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

- 98. 千葉英輔、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "Ta₃N₅, TaON薄膜の作成と物性評価"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 99. 堂免一成(東工大)
 "層状光触媒の光励起ダイナミクスと可視光応答型光触媒の原理"
 国際高等研究所研究会「ナノ空間の動的光プロセス」暫定プログラム, Kyoto (Japan), 京都, 2003年6月
- 100.原亨和、高田剛、野村淳子、堂免 一成(東工大)
 "(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイド可視光応答光触媒の開発"
 第22回光が関わる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2003年6月19日
- 101.石川明生、高田剛、野村淳子、原亨和、小林久芳、堂免一成(東工大・倉敷芸化大) "Ln₂Ti₂S₂O₅光触媒による可視光照射下での光触媒活性" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月20日
- 102.前田和彦、リビョンジン、高田剛、野村淳子、原亨和、小林久芳、堂免一成(東工 大・倉敷芸化大)
 "溶液プロセスを用いたTiN_xO_yF_zの合成と光触媒活性"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 103.山中征爾、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大) "可視光応答性光触媒TaONの水素生成活性の高活性化" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 104. 堂免一成(東工大)

"可視光応答型光触媒開発の現状"

触媒学会関西支部 愛媛地区触媒講演会, 愛媛大学, 2003年11月7日

105. 堂免一成 (東工大)

"非酸化物系可視光応答型光触媒の開発"

固体・表面光化学討論会, 鹿児島, 2003年12月5-6日

(堂免グループ、メソポーラス材料)

- 106.J. N. Kondo, Y. Takahara, D. Lu and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.) "Synthesis and catalysis of mesoporous tantalum oxide" 2000 環太平洋国際化学会議、Hawaii、2000年12月19日
- 107. 堂免一成 (Tokyo Inst. Tech.) "Single Crystal Particles of Mesoporous Thin Films" NANOPOROUS MATERIALS-, Ottawa, Ontario (Canada), 2002年6月12-15日
- 108. J. N. Kondo, T. Yamashita, D. Lu, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.) "Preparation of Mesoporous Titanium Mixed Oxides", The 9th Korea-Japan symposium on catalysis, Pohang (Korea), 2003年5月15日
- 109.高原佳子、高田剛、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "タンタル系メソポーラス化合物の光触媒活性の検討" 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 110.高原佳子、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "タンタル系メソポーラス化合物の光触媒機能" ゼオライト研究発表会、北海道北見、1999年10月21日
- 111.高原佳子、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "メソポーラス酸化タンタルの合成" 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 112.李秉珍、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "酸化ニオブとタンタルの混合したメソポーラス物質の合成及びキャラクタリ ゼーション"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 113. 高原佳子、野村淳子、堂免一成(東工大)

"メソポーラス酸化タンタルの合成と光触媒能"第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

114.李乗珍(東工大)

"単結晶状の酸化金属メソポーラス物質の合成及びキャラクタリゼーション" 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

115.野村淳子、李秉珍、加藤徳光、内田美和、山下知洋、魯大凌、堂免一成(東工大) "結晶化したメソポーラス複合酸化物の調製" 第87回 触媒討論会、関西大学、2001年3月28日

- 116.李秉珍、魯大凌、野村順子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "ZnNb₂O₆の結晶構造を有するメソポーラス材料の合成"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 117.高原佳子、魯大凌、野村順子、原亨和、堂免一成(東工大) "メソポーラス酸化タンタルへの分子の吸着特性" 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 118.内田美和、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "酸化マグネシウムとタンタルを混合した複合メソポーラスの合成"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 119.加藤徳光、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "ニオブ-タンタル複合酸化物メソポーラスマテリアルの合成とその触媒性能"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

120.山下知洋、李秉珍、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成、工藤昭彦(東工大・東 理大) "結晶性ニオブ-タンタルメソポーラス複合酸化物の細孔制御" 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

121. リビョンジン、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免 一成(東工大) "中性テンプレートを用いた高表面積ミクロポーラス酸化ニオブの合成及びキャラ クタリゼーション"

第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

- 122.内田美和、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免 一成(東工大)
 "中性テンプレートを用いたヘキサゴナルポーラスMg Ta酸化物の調製"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 123.中島清隆、Daling Lu、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "Nb₂O₅あるいはTa₂O₅とSiO₂が均一混合したメソポーラス複合酸化物の合成"
 第17回 ゼオライト研究発表会、島根、2001年11月21日
- 124.山下知洋、Daling Lu、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "規則的な構造を有するメソポーラスTiO₂の合成"
 第17回 ゼオライト研究発表会、島根、2001年11月21日
- 125.内田美和、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免 一成(東工大) "Ta系メソポーラス複合酸化物の調整" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 126. リビョンジン、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免 一成(東工大) "ゾルゲル法を用いたメソポーラス酸化ニオブの薄膜合成" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 127.中島清隆、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大)
 "Si-Nbメソポーラス混合酸化物の調製"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 128.山下知洋、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "チタン系メソポーラス複合酸化物の合成" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 129.後藤誠、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "高い構造規制性を有するメソポーラスアルミナの合成" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

- 130. 加藤徳光、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大) "2D-Hexagonal 構造を有するメソポーラスニオブ・タンタル酸化物の合成" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 131. 加藤徳光、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成 (東工大) "2D - Hexagonal構造を有するメソポーラスNbTa酸化物の合成とその細孔壁の結晶 化"

第46回日本学術会議材料研究連合講演会、京都、2002年9月18日

- 132.山下知洋、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成 (東工大)
 "メソポーラスTiO₂の調製とキャラクタリゼーション"
 第46回日本学術会議材料研究連合講演会、京都、2002年9月18日
- 133. 堂免一成

"ナノポーラス遷移金属酸化物の合成" 第13回 北海道大学触媒化学研究センター研究討論会 ナノテクノロジーと 触媒化学,北海道大学,2002年11月14-15日

- 134. 白倉奈央、中島清隆、野村淳子、稲垣伸二、原亨和、堂免一成(東工大) "スルホニン基を導入したメソポーラスベンゼンシリカの酸触媒の活性評価" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 135.日吉摩耶子、Byonjin Lee、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)
 "ミクロポーラス酸化ニオブの酸触媒活性評価"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 136. 加藤徳光、Byonjin Lee、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大) "高規則性メソポーラス構造を持つ結晶性Nb - Ta複合酸化物の調製" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 137.後藤誠、Byonjin Lee、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大) "結晶化した細孔構造を有するメソポーラス酸化ニオブの調製" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

138.山下知洋、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大)

"各種遷移金属酸化物を含むメソポーラス酸化ニオブの合成とキャクタリゼーショ ン"

日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

- 139. 中島清隆、野村淳子、富田育義、稲垣伸二、堂免一成(東工大) "不飽和炭化水素を架橋したハイブリットメソポーラス材料の調製" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 140. 中島清隆、魯大凌、野村淳子、冨田育義、原亨和、堂免一成(東工大) "硫酸処理した炭素/炭化水素 メソポーラスシリカの調製と酸触媒能" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 141. 白倉奈央、野村淳子、稲垣伸二、原亨和、堂免一成(東工大) "スルホニル基を有する有機・無機ハイブリッドメソポーラス材料の酸触媒活性評 価"

第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日

- 142.日吉摩耶子、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大) "種遷移金属をドープしたメソポーラス酸化ニオブおよび酸化チタンの触媒機能" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 143. 中島清隆、魯大凌、野村淳子、冨田育義、原亨和、林繁信、堂免一成(東工大・産総研) "高規則性を有する-CH=CH-基導入型ハイブリッドメソポーラス材料の調製" 第22回無機高分子研究討論会、東京、2003年11月13日
- 144. 中島清隆、高田剛、野村淳子、冨田育義、原亨和、林繁信、堂免一成(東工大・産総研) "中性の構造鋳型剤を用いた高規則性を有する-CH=CH-基導入型ハイブリッドメソ ポーラスシリカの調製" 第10回ビオライト研究発表会、会現、2002年11日21日

第19回ゼオライト研究発表会、金沢、2003年11月21日

145. 石丸竜平、芝崎祐二、野村淳子、原亨和、上田充、堂免一成(東工大) "メソ細孔を反応場とした高分子ポリ p フェニレンオキシドの合成" 第19回ゼオライト研究発表会、金沢、2003年11月21日

146. 白倉奈央、魯大凌、野村淳子、冨田育義、原亨和、林繁信、堂免一成(東工大・産総研)

"細孔表面に有機基を有する新規有機・無機ハイブリッドメソポーラス材料" 第19回ゼオライト研究発表会、金沢、2003年11月21日

(堂免グループ、固体酸触媒)

- 147. 杉澤真理子、原亨和、魯大凌、野村淳子、堂免一成、林繁信、小森佳彦(東工大・物質研)
 "層状金属酸化物からの無機2次元シート上の水素の1H-固体NMRを用いた評価"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 148.高垣敦、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工大・産総研)
 "新規固体酸としての2次元金属酸化物シート"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 149.高垣敦、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成(東工大・産総研) "新規固体酸としての2次元金属酸化物シートの構造と酸触媒反応" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 150.吉田猛美、高垣敦、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、岩橋槇夫(東 工大・北里大)
 "新規2次元遷移金属酸化物シートによる各種触媒反応の検討"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 151.高垣敦、吉田猛美、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工 大・産総研) "チタンニオブ酸化物シートの構造と固体酸性" 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 152.高垣敦、魯大凌、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工大・産総研)

"固体プロトンNMRによる2次元金属酸化物シートの固体酸性の解明" 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

- 153.吉田猛美、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工大・産総研)
 "新規固体酸炭素化合物の合成"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 154.高垣敦、魯大凌、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工大・産総研) "チタンニオブ酸ナノシートの表面修飾と酸触媒活性" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 155.吉田猛美、高田剛、野村淳子、原亨和、堂免一成、林繁信(東工大・産総研)
 "新規固体酸炭素化合物の合成と酸触媒活性評価"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 156.野本裕香、高垣敦、原亨和、堂免一成(東工大)
 "ポリアニオンナノシートによるシクロアルケンのエポキシ化反応"
 第36回酸化反応討論会、東京工業大学、2003年10月30日

(井上グループ)

- 157. 堀田将人、安藤正純、佐藤一則、井上泰宣(長岡技大)
 "トンネル構造を持つNa₂Ti₆O₁₃の光触媒作用に及ぼす添加効果"
 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日
- 158. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "新規In系光触媒による水の分解"
 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日
- 159. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、佐藤一則、井上泰宣(長岡技大) "d¹⁰電子状態の金属イオンを持つInおよびSb酸化物の光触媒作用" 第21回表面科学講演大会、早稲田大学、2000年11月27-29日
- 160. 五十嵐厚樹、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、佐藤一則、井上泰宣(長岡技大) "スピネル型Ga系酸化物による水の光分解反応"

第21回表面科学講演大会、早稲田大学、2000年11月27-29日

- 161. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "d¹⁰電子状態の金属イオンを持つ酸化物による水の光分解反応 1.RuO₂担持InおよびSb酸化物"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 162. 五十嵐厚樹、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "d¹⁰電子状態の金属イオンを持つ酸化物による水の光分解反応 2.RuO₂担持MGa₂O₄
 (M=Zn,Mg,Ca,Sr,Ba)の光触媒活性"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 163. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "d¹⁰典型金属イオンから構成される酸化物の光触媒活性 (1)RuO₂担持Sr₂SnO₄およびNaSbO₃"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 164.田中則寛、佐藤武志、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大) "PO₄四面体を含むトンネル構造化合物による水の光分解反応" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 165. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "d¹⁰電子状態のIn³⁺を含む金属酸化物による水の光分解反応"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 166.田中則寛、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)
 "水の分解反応に対するSbイオンを含む金属酸化物の光触媒作用"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 167. 佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大) "d¹⁰電子状態をもつ酸化物光触媒による水の分解反応(2) In複合酸化物" 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日

168. 田中則寬、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大)

"RuO₂担持タングステン複合酸化物による水の光分解反応" 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日

- 169.門脇春彦、五十嵐厚樹、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大) "d¹⁰電子状態をもつ酸化物光触媒による水の分解反応(1)GaおよびGe複合酸化物" 第90回触媒討論会、 アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 170. 佐藤淳也、小林久芳、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸科大) "RuO₂を担持したd¹⁰電子状態のインジウム酸化物の水の分解反応に対する光触媒 活性" 第32回石油・石油化学討論会、飛騨・世界生活文化センター、2002年10月11-12日
- 171.田中則寛、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大) "水の光分解反応に対するRuO₂担持タングステン複合酸化物の光触媒活性" 第32回石油・石油化学討論会、飛騨・世界生活文化センター、2002年10月11-12日
- 172.門脇春彦、五十嵐厚樹、小林久芳、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡 技大・倉敷芸科大)
 "RuO₂を担持したd¹⁰電子状態のガリウムおよびゲルマニウム酸化物の水の分解反応に対する光触媒活性"
 第32回石油・石油化学討論会、飛騨・世界生活文化センター、2002年10月11-12日
- 173. 佐藤淳也、五十嵐厚樹、小林久芳、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷 芸科大)
 "d¹⁰電子状態の典型金属イオン(In³⁺,Ga³⁺,Ge⁴⁺)を含む酸化物光触媒による水の分解"
 第21回固体・表面光化学討論会、長岡技術科学大学、2002年11月21-22日
- 174. 佐藤淳也、小林久芳、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸科大)
 "RuO₂担持PbSb₂O₆による水の光分解反応"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 175.門脇春彦、小林久芳、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸 科大)

"d¹⁰-d¹⁰電子状態のAInGeO₄(A=Li,Na)複合酸化物を用いた光触媒による水の分解"

日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日

176.門脇春彦、佐藤淳也、小林久芳、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸 科大)

"d¹⁰電子状態のp-ブロック金属イオンを含む複合酸化物光触媒による水の分解反応"

第22回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2003年6月19日

- 177.井上泰宣(長岡技大)
 "誘電体物性を用いた固体触媒作用の制御"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 178. 佐藤淳也、小林久芳、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸科大) "水の分解反応に対するd¹⁰s²-d¹⁰電子状態の複合酸化物PbSb₂O₆の光触媒作用" 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 179.門脇春彦、小林久芳、佐藤淳也、斉藤信雄、西山洋、井上泰宣(長岡技大・倉敷芸科大)
 "水の分解反応に対するd¹⁰-d¹⁰電子状態の複合酸化物AInGeO₄(A=Li,Na)の光触媒作用"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日

(工藤グループ)

180. A. Kudo, M. Sekizawa, and S. Nakagawa (Tokyo Univ. Sci.)
"H₂ evolution under visible light irradiation on transition metal ion-doped ZnS photo catalysts"
The 195th Meeting of the Electrochemical Society, Seattle, Washington(USA),1999年
5月5日

181. A. Kudo and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.)
"Photocatalytic Decomposition of Pure Water over Alkali and Alkali Earth Tantalates"
1999 Joint International Meeting of the Electrochemical Society, Hawaii (USA), 199
9年10月19日

- 182. A. Kudo and M. Sekizawa (Tokyo Univ. Sci.)
 "Development of New Photocatalysts for H₂ Production from Aqueous Solutions under Visible Light Irradiation"
 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing (China), 2000年6月13日
- 183. A. Kudo, K. Omori, M. Sekizawa, and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.),
 "Development of new photocatalysts working under visible light irradiation"
 Pacifichem 2000, Hawaii (USA), 2000年12月15日
- 184. A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Development of photocatalyst materials for water splitting",
 The Third NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM'2001), Tsukuba (Japana), 2001年3月16日
- 185. A. Kudo, H. Kato, and S. Nakagawa (Tokyo Univ. Sci.)
 "Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over tantalate and niobate photocatalysts"
 The first international conference on "Semiconductor Photochemistry", Glasgow (UK), 2001年7月25日
- 186. A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Development of Photocatalyst Materials for Water Splitting"
 The 11th ROC-Japan Joint Symposium on Catalysis, ROC (Hualian), 2002年3月14
 日

187. 工藤昭彦 (東理大)

"水からの水素製造のための光触媒の開発"(特別講演) 水素エネルギー協会定例研究会、学士会館、1999年1月29日

188. 柴田竜雄、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "イオン交換可能な層状タンタル酸アルカリの発光特性" 第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月29日

189. 杉戸宏、工藤昭彦(東理大)

"積層構造を有するGaInO₃(ZnO)_n及びIn₂O₃(ZnO)_nの発光特性" 第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月29日

- 190.加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "タンタル酸アルカリ,アルカリ土類光触媒による純水の完全光分解反応" 第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月31日
- 191. 中川征良、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "ニオブ酸アルカリ,アルカリ土類光触媒による水の完全光分解反応" 第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月31日
- 192.加川泰之、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"共沈法により合成したBiVO₄を用いた可視光照射下でのAgNO₃水溶液からのO2生 成反応"

第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月31日

193.大森慶子、工藤昭彦(東理大) "層状バナジン酸を出発原料に用いたソフトプロセスによる高活性BiVOa光触媒の 合成"

第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月31日

194. 関沢政彦、工藤昭彦(東理大)

"ZnS_{1-x}Cu_xS固溶体光触媒による可視光照射下での亜硫酸カリウム水溶液からのH₂ 生成反応"

第76回日本化学会春季年会、神奈川大学、1999年3月31日

195. 中川征良、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"Sr₂Nb₂O₇固溶体によるを用いた水の完全光分解" 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日

196.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"Sr₂Ta_{2-x}Nb_xO₇固溶体による水の完全光分解反応" 第84回触媒討論会、秋田大学、1999年9月29日-10月2日 197.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"タンタル系複合酸化物光触媒による水の完全光分解反応" 第18回固体・表面光化学討論会、北海道大学、1999年11月29日

198. 工藤昭彦、大森慶子、加藤英樹(東理大)

"ソフト溶液合成で得られたBiVO₄の可視光照射下での光触媒活性" 第18回固体・表面光化学討論会、北海道大学、1999年11月29日

- 199. 工藤昭彦、大森慶子、加藤英樹(東理大)
 "可視光照射下で高活性を示すBiVO₄光触媒のソフト溶液合成"
 第38回セラミックス基礎討論会、岡山大学、2000年1月18日
- 200. 工藤昭彦、大森慶子、加藤英樹(東理大)

"ソフト溶液合成で得られた高結晶性BiVO4の可視光照射下での光触媒的酸素生成 反応"

第85回触媒討論会、千葉工業大学、2000年3月28日

- 201.加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "LnをドープしたNaTaO₃光触媒による純水の高効率完全光分解反応" 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 202.石井辰也、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "遷移金属イオンのドーピングによるSrTiO₃光触媒の可視光応答化" 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 203. 工藤昭彦、関沢政彦(東理大)

"NiをドープしたZnS光触媒による可視光照射下での亜硫酸水溶液からの水素生成 反応"

日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日

204.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"タンタル系複合酸化物による水の完全光分解反応" 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日 205. 中川征良、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"Zn_{1-x}Ni_xNb₂O₆固溶体のバンド構造と光触媒活性" 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

206. 工藤昭彦(東理大)

"水の分解を目指した新しい可視光応答性光触媒材料の開発"(依頼講演) 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

207. 工藤昭彦(東理大)

"水の完全光分解のための希土類を構成元素とする光触媒材料"(特別講演) 希土類講演会、KKR竹橋、2000年11月10日

208. 工藤昭彦、 関澤政彦、 辻一誠(東理大)

"ZnSを基礎とした水素生成のための可視光応答性光触媒の開発" 第19回固体・表面光化学討論会、三重大学、2000年11月27日

- 209.奥富太陽、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "K₂LnTa₅O₁₅光触媒による純水の完全光分解反応" 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 210.石井辰也、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "遷移金属イオンをドーピングしたSrTiO₃光触媒の可視光照射下における光触媒活 性"

日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

- 211.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "Sb,Cr共ドープ系光触媒の可視光照射下での光触媒活性"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 212.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"LaドーピングNaTaO₃光触媒による高効率な水の完全分解反応" 電気化学会第68回大会、神戸大学、2001年4月1日

213. 工藤昭彦(東理大)

"水の分解反応を目指した光触媒材料の開発"(依頼講演) 資源・素材学会、札幌、2001年9月24日

214. 工藤昭彦(東理大)

"水分解のための光触媒材料の開発"(依頼講演)第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

215.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"Ag系複合酸化物によるバンド構造の制御と光触媒活性" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

216. 松尾千裕、工藤昭彦(東理大)

"電子伝達系と炭素電極を組み合わせた直接型メタノール燃料電池の開発" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

217. 奥富太陽、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"ペロブスカイト型構造を持つNaTaO₃を基礎とした酸化物固溶体のバンド構造と光 触媒活性"

第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

218. 辻一誠、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"種々の金属イオンをドープしたZnS光触媒による可視光照射下での水溶液からの 水素生成反応"

第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

219. 浜野井修、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"Ni, FeドープZnS光触媒による可視光照射下での硝酸イオンの還元反応" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日

220. 工藤昭彦(東理大)

"水の分解を目指した新しい光触媒材料の開発"(依頼講演) 田丸コンファレンス、熱川ハイツ、2001年10月19日

221. 工藤昭彦(東理大)

"太陽光エネルギー利用を目指した光触媒による水の分解反応"(依頼講演) 日本学術会議第8回シンポジウム、日本学術会議講堂、2001年11月13日

222. 工藤昭彦(東理大)

"可視光照射下で働く水の分解のための光触媒材料の開発"(依頼講演) つくば地区触媒講演会、産業技術総合研究所、2001年12月14日

223. 工藤昭彦(東理大)

"タンタル系複合酸化物光触媒を用いた水の完全光分解反応" 光機能界面の学理と技術、東京大学先端研、2001年1月25日

224. 工藤昭彦(東理大)

"人工光合成を目指した光触媒材料の開発"(依頼講演) 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

225. 奥富太陽、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "ペロブスカイト構造を有するNa_{2(1-X)}A_XTa₂O₆(A=Mg, Ca, Sr, Ba)固溶体光触媒による純水の完全分解反応"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

226.田辺健太郎、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "タングステンブロンズ構造を持つタンタル系複合酸化物光触媒による純水の完全 分解反応" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

- 227.今田涼子、加藤英樹、工藤昭彦、小林久芳(東理大・倉敷芸科大) "バナジン酸銀光触媒による可視光照射下での硝酸銀水溶液からの酸素生成反応" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 228. 下平祥貴、加藤英樹、工藤昭彦、小林久芳(東理大・倉敷芸科大)
 "積層構造を有するモリブデン酸ビスマス光触媒による可視光照射下でのAgNO₃水
 溶液からのO₂生成反応"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

229. 辻一誠、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"AgInZn_xS_{x+2}光触媒による可視光照射下での水溶液からの水素生成反応" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日

- 230. 長根聖、辻一誠、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "NaInS₂光触媒による可視光照射下での水溶液からの水素生成反応" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 231.浜野井修、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "AgNbO₃光触媒による可視光照射下でのN₂Oの還元反応"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 232. 工藤昭彦(東理大)

"水分解による水素製造のための光触媒材料開発"(依頼講演)
日本エネルギー学会新エネルギー部会・光化学協会 光触媒水素製造研究の最前線
(1),工学院大学、2002年6月26日

233. 工藤昭彦(東理大)

"水の分解を目指した光触媒材料の開発"(依頼講演) 光機能材料研究会、東京大学先端研、2002年7月11日

- 234.今田涼子、加藤英樹、工藤昭彦(東理大) "貴金属イオンをドープしたSrTiO₃光触媒による可視光照射下での光触媒活性" 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 235. 辻一誠、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"(CuIn)_XZn_{2(1-X)}S₂光触媒による可視光照射下での水溶液からの水素生成反応" 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日

236.加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"ドーピングおよびバンド構造制御による新規可視光応答性光触媒の開発" 第32回石油・石油化学討論会、高山、2002年10月12日

237. 辻一誠、長根聖、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"種々の金属硫化物光触媒による可視光照射下での水溶液からの水素生成反応" 第32回石油・石油化学討論会、高山、2002年10月12日

(小林グループ)

238. 小林久芳(倉敷芸科大)
 "光触媒材料としてのペロブスカイト系結晶のバンド構造計算"
 第22回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京工業大学、2003年6月19日

(酒田グループ)

- 239. 岡下明弘、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "銅含有酸化チタンの光触媒特性"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 240. 岡下明弘、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "銅を含有した酸化チタンの調製とその光触媒特性"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 241. 岡下明弘、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "金属酸化物を含有した可視光応答性酸化チタンの光触媒の調製"
 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 242. 岡下明弘、串間健一、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "金属イオン含有硫酸チタンより調製した可視光応答性光触媒の特性"
 第32回石油・石油化学討論会、高山、2002年10月12日

(海老名グループ)

- 243.海老名保男、北見善三、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "層状ペロブスカイトを剥離して得られるナノシートの構造と光特性"
 日本化学会第78春季年会、日本大学、2000年3月30日
- 244. 海老名保男、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "単層剥離した層状ペロブスカイトの構造と光触媒能"
 第86回触媒討論会、鳥取、2000年9月19-22日

245.海老名保男、佐々木高義、渡辺遵(物材研)

"層状ペロブスカイト剥離ナノシートへの白金担持とその評価" 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日

- 246.海老名保男、原田賢、佐々木高義、渡辺遵(物材研) "層状ペロブスカイトの単層剥離-再構築による光触媒調製" 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 247. 海老名保男、佐々木高義、原田賢、渡辺遵(物材研) "各種ナノシートを利用した層状再構築体の合成とその光触媒特性" 日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002年3月26-29日
- 248. 海老名保男、原田賢、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "酸化チタン系ナノシートによる光触媒の調製とその活性"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日
- 249.海老名保男、原田賢、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "層状チタン酸化物の剥離-再凝集による光触媒材料の合成とその水分解活性"
 第18回日本イオン交換学会研究発表会、千葉大学、2002年10月10-11日
- 250. 海老名保男、田中智博、王連洲、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "異種剥離ナノシートの再積層挙動"
 日本化学会第83春季大会、早稲田大学、2003年3月18日-21日
- 251. 海老名保男、坂井伸行、佐々木高義(物材研)
 "遷移金属含有酸化チタンナノシートの光触媒特性"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日

(稲垣グループ)

252. S. Inagaki, Q. Yang, N. Shirokura, M. P. Kapoor, J. N. Kondo and K. Domen (To yota Cent. Lab., Tokyo Inst. Tech.)
"Esterification Reaction over Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous Benzene-Silica with Crystal-like Pore Walls"

3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT3), Dalian (China), 2003年10月10-15日

253.Q. Yang, M. P. Kapoor, 稲垣伸二(豊田中研) "Sulfuric acid-functionalized mesoporous organosilicas", 第18回ゼオライト研究発表会、東京、2002年11月21-22日 ポスター発表 (国内 10件、海外 35件)

(堂免グループ、光触媒)

- T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Phtocatalitic Water Decomposition by Layered Perovskites"
 12th International Congress on Ctatalysis, Granada (Spain), 2000年7月10日
- T. Takata, A. Ishikawa, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.) "Preparation of novel photofunctional thin films based on layered metal oxides" Pacifichem International Congress, Hawaii (USA), 2000年12月15日
- G. Hitoki, T. Takata, A. Tanaka, V. Bhat, J. N. Kondo and K. Domen (Tokyo Inst. of Tech.)
 "Photocatalytic activity of transition-metal-doped layered oxides"
 Pacifichem International Congress, Hawaii (USA), 2000年12月17日
- 4. A. Ishikawa, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen (Tokyo Inst. Tech., Kurashiki Univ. Sci. Art.)
 "Band Structures of Ta₃N₅ and TaON as visible-light driven photocatalysts"
 14th International Conference on photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (Japan), 2002年8月5日
- M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi and K. Domen (Tokyo Inst. Tech., Kurasiki, Univ. Sci. Art.),
 "Photocatalytic Reduction of Water by TaON under Visible Light Irradiation"
 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis(APCAT 2003)、(Australia)、2003年10月14日

(堂免グループ、メソポーラス材料)

 李秉珍、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成 (Tokyo Inst. Tech.)
 "Synthesis and Characterization of Niobium and Tantalum Oxide Mixed Mesoporous Materials"

「先進無機材料のソフト溶液プロセスおよび材料設計」に関する第4回国際ワーク ショップ、横浜、2000年2月28日

- 高原佳子、魯大凌、原亨和、野村淳子、堂免一成 (Tokyo Inst. Tech.)
 "Synthesis of Mesoporous Tantalum Oxide"
 「先進無機材料のソフト溶液プロセスおよび材料設計」に関する第4回国際ワ ークショップ、横浜、2000年2月28日
- 高原 佳子、高田 剛、魯 大凌、原 亨和、野村 淳子、堂免 一成 (Tokyo Inst. Tech.)
 "Synthesis, Characterization and Photocatalytic activity of Mesoporous Tantalum Oxide"
 国際シンポジウムZMPC2000、北海道、2000年8月8日
- 9. 李 秉珍、高田 剛、魯 大凌、原 亨和、野村 淳子、堂免 一成 (Tokyo Inst. Tech.)
 "Catalytic properties of mesoporous mixed oxides of niobium and tantalum"
 2000 環太平洋国際化学会議、Hawaii、2000年12月17日
- B. Lee, J. N. Kondo and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Synthesis and Chatacterization of the mesoporous material of single crystal particles"
 13th International Zeolite Coference、Montpellier (France)、2001年6月10日
- J. N. Kondo, B. Lee, D.Lu, R.Mitamura, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Preparation of Microporous and Mesoporous Niobium Oxides."
 4th International symposium on group five compounds, Toledo (Spain), 2002年4月11日
- 12. J. N. Kondo, T Yamashita, T Kato, B Lee, D Lu, M. Hara and K Domen (Tokyo Inst. Tech.),
 "Single Crystal Particles of Mesoporous Thin Films.",
 Nanoporous Materials , Ottawa (Canada), 2002年6月13日
- B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo and K Domen (Tokyo Inst. Tech.),
 "Effect of Alkaline Addition for the Highly Ordered Mesoporous Niobium Oxide.", International Mesostructured Materials Symposium 2002, Jeju (Korea), 2002年7 月8日
- 14. T. Kato, J. N. Kondo, B. Lee, D. Lu, M. Hara and K. Domen, (Tokyo Inst. Tech.) "Preparation of Mesoporous Nb-Ta Mixed Oxide with Crystallized Wall.",

International Mesostructured Materials Symposium 2002, Jeju (Korea), 2002年7月9日

- 15. J. N. Kondo, T. Yamashita, T. Katou, B. Lee, D. Lu, R. Mitamura, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)
 "Synthesis of Ordered Mesoporous Transition Metal Oxides"
 Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4), Tokyo (Japan), 2002年7月18日
- 16. K. Nakajima, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara and K. Domen (Tokyo Inst. Tech., CREST)
 "Synthesis of Highly Ordered Hybrid Mesoporous Material Containing Ethylene (-CH=CH-) Fragment within the Silicate Framework."
 The 9th Korea-Japan symposium on catalysis, Pohang (Korea), 2003年5月14日

(堂免グループ、固体酸触媒)

- 17. 高垣敦・吉田猛美・魯大凌・高田剛・野村淳子・原亨和・堂免一成(東工大)
 "ソフト溶液プロセスより合成される2次元金属酸化物シートの固体酸としての応用"
 第2回グリーン・サステイナブル ケミストリー シンポジウム、パシフィコ横浜、2 001年11月12-13日
- A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen and S. Hayashi (Tokyo Inst. Tech., AIST)
 "Titanium Niobate Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst" The 9th Korea-Japan symposium on catalysis, Pohang (Korea), 2003年5月14日
- 19. A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen and S. Hayashi (Tokyo Inst. Tech., AIST)
 "Exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst"
 12th International Symposium on Intercalation Compounds, Poznan (Poland), 2003年 6月2日
- 20. M. Hara, A. Takagaki, J. N. Kondo, K. Domen and S. Hayashi (Tokyo Inst. Tech., AIST)

"Exfoliated nanosheets as new strong solid acid catalysts"

The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, パシフィコ横浜, 2003年10月10日

(井上グループ)

21. S. Ogura, M. Hotta, N.Saito, K. Sato, and Y. Inoue (Nagaoka Univ. Tech.) "EFFECTS OF LOCAL POLARIZATION FIELDS IN DISTORTED TiO₆ OCTAHEDRA OF TUNNEL STRUCTURE TITANATES ON PHOTOEXCITED CHARGE FORMATION AND PHOTOCATALYSIS"

THE VACUUM SOCIETY OF JAPAN, Frist Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, Tokyo (Japan), 1999年9月8日

- 22. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama and Y. Inoue (Nagaoka Univ. Tech.)
 "Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂ -loaded M₂SnO₄ and M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr, Ba) with d¹⁰ configuration"
 Fourth Tokyo Conference on Advanced Catlytic Science and Technology (TOCAT4), Tokyo (Japan), 2002年6月14日.
- 23. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama and Y. Inoue (Nagaoka Univ. Tech.)
 "Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-dispersed p-block metal oxides involving In³⁺, Sn⁴⁺ and Sb⁵⁺ ion with d¹⁰ configuration"
 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Enegy (IPS-14), Sapporo (Japan), 2002年8月5日.
- 24. J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, K. Ikarashi and Y. Inoue (Nagaoka Univ. Tech.)
 "Active sites of photocatalyst for water decomposition of RuO₂ dispersed p-block metal oxides involving In³⁺, Ga³⁺, Sn⁴⁺ and Ge⁴⁺ with d¹⁰ configuration"
 49th American Vacume Society (AVS), Denver Colorado (USA), 2002年11月7日.

(工藤グループ)

25. A. Kudo, M. Sekizawa, Y. Kagawa, K. Omori, and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.)
"Development of New Visible-light-driven Photocatalyst for H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions"

The Second NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM'99), Tsukuba (Japan), 2000年3月16日

- 26. H. Kato and A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Photocatalytic Decomposition of Pure Water into H₂ adn O₂ over Tantalate Photocatalysts"
 The Second NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM'99), Tsukuba (Japan), 2000年3月16日
- 27. A. Kudo, K. Omori, and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.)
 "Photocatalytic activity of BiVO₄ powder prepared by a novel aqueous process"
 The Second NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM'99), Tsukuba (Japan), 2000年3月16日
- 28. A. Kudo and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.)
 "Highly efficient water splitting over new tantalate and niobate photocatalysts"
 International Congress on Catalysis, Granada (Spain), 2000年7月10日
- 29. H. Kato and A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.),
 "Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over various tantalates"
 Pacifichem 2000, Hawaii (USA), 2000年12月15日
- 30. H. Kato and A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalates"
 The Forth NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM'2002), Tsukuba (Japan), 2002年3月18日
- 31. H. Kato and A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts"
 4th International symposium on group five compounds, Toledo (Spain), 2002年4月1
 1日
- 32. H. Kato and A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)"Mechanism of Highly Efficient Water Splitting over NiO-Loaded NaTaO₃

Photocatalysts Doped with Lanthanum Ions"

14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (Japan), 2002年8月5日

- 33. I. Tsuji, A. Nagane, H. Kato, A. Kudo (Tokyo Univ. Sci.)
 "Photocatalytic H₂ Evolution from Aqueous Solutions under Visible Light Irradiation on Various Metal Sulfide Photocatalysts"
 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo (Japan), 2002年8月5日
- 34. A. Kudo, K. Omori, S. Tokunaga, W. Kubo, and H. Kato (Tokyo Univ. Sci.)
 "Novel aqueous processes for preparation of BiVO₄ photocatalysts with visible light response"
 The third International Conference on Inorganic Materials, Konstanz (Germany), 200
 2年9月9日
- 35. 加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "LaドープNaTaO₃光触媒による水の完全光分解反応"
 第87回触媒討論会、関西大学、2001年25-28日
- 36. 松尾千裕、工藤昭彦(東理大)
 "電子伝達系を組み込んだ直接型メタノール燃料電池の構築"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 37. 後藤智子、工藤昭彦(東理大)
 "可視光照射下でのN₂Oの還元反応におけるシリコンの電極触媒作用"
 日本化学会第79春季年会、甲南大学、2001年3月28-31日
- 38. 石井辰也、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "遷移金属イオンをドープしたSrTiO₃の合成と可視光照射下における光触媒活性"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 39. 辻一誠、長根聖、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)

"種々の金属硫化物光触媒による可視光照射下での水溶液からの水素生成反応" 第89回触媒討論会、神奈川大学、2002年3月24日

40. 奥富太陽、加藤英樹、工藤昭彦(東理大)
 "柱状構造を有するK₃Ta₃B₂O₁₂光触媒による純水の完全分解反応"
 第90回触媒討論会、アクトシティ浜松、2002年9月18-21日

(酒田グループ)

- 41. 岡下明弘、浦尾直孝、大塚陽美、長廣誠昭、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "アンモニア溶解アルカリ土類金属を利用した可視光応答性光触媒の調製"
 第88回触媒討論会、別府市B-Con plaza、2001年10月9-12日
- 42. 大塚陽美、岡下明弘、長廣誠昭、酒多喜久、今村速夫(山口大)
 "アルカリ土類窒化物を固溶した可視光応答性光触媒の調製とその特性"
 第92回触媒討論会、徳島大学、2003年9月18-21日
- 43. Y. Sakata, A. Okashimo, K. Kushima, H. Otsuka and H. Imamura (Yamaguchi Univ.),
 "Preparation of Metal Ion doped Titanium Oxide Photocatalysts Operated under Visible Light Irradiation"
 Europa-Cat 6, Innsbruck (Austria), 2003年9月1日

(海老名グループ)

- 44. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe (NIMS),
 "Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates",
 International Symposium on "Soft Solution-Processing", Tokyo Inst. Tech. (Japan),
 2000年12月11-13日
- 45. 海老名保男、佐々木高義、渡辺遵(物材研)
 "イオン交換性層状ペロブスカイトの単層剥離−再構築と光触媒特性",
 第17回日本イオン交換研究発表会,東北大学、2001年10月25-26日.

プレス発表

なし

(3)特許出願(国内30件、海外14件)

国内

発明者:工藤昭彦
発明の名称:バナジン酸ビスマスのソフトプロセス合成法
出願番号:11-167880
出願人:科学技術事業団
出願日:平成11年6月15日

発明者:工藤昭彦 発明の名称:Rb4Ta6O17紫外発光体 出願番号:11-167881 出願人:科学技術事業団 出願日:平成11年6月15日

発明者:堂免 一成
発明の名称:金属酸化物を用いたメカンキャタリシスによる水の分解方法
出願番号:11-253024
出願人:科学技術事業団
出願日:平成11年9月7日

発明者:堂免一成 発明の名称:活性および活性持続性を改善した光触媒 出願番号:00-049208 出願人:科学技術事業団 出願日:平成12年2月25日

発明者: 堂免 一成
発明の名称: 結晶化した細孔壁を持つメソポーラス遷移金属酸化物およびその製造方法
出願番号: 00-175306
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成12年6月12日

発明者:井上泰宣
発明の名称:d¹⁰電子状態の金属イオンを含む酸化物を用いた光触媒
出願番号:00-245690
出願人:科学技術事業団
出願日:平成12年8月14日

発明者:堂免 一成
発明の名称:可視光応答性を有する金属オキシナイトライドからなる光触媒
出願番号:00-256681
出願人:科学技術事業団
出願日:平成12年8月28日

発明者: 堂免 一成 発明の名称:水の可視光分解用光触媒 出願番号: 01-30627 出願人: 科学技術事業団 出願日: 平成13年2月7日 発明者:堂免 一成
発明の名称:水の可視光分解用オキシサルファイド光触媒
出願番号:01-30628
出願人:科学技術事業団
出願日:平成13年2月7日

発明者: 堂免 一成
発明の名称: d10 電子状態の典型金属インを含む酸化物を用いた光触媒
出願番号: 01-110870
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成13年4月10日

発明者:井上 泰宣 発明の名称:d10およびd0電子状態の金属イオンを含むリン酸塩光触媒 出願番号:01-211959 出願人:科学技術事業団 出願日:平成13年7月12日

発明者: 堂免一成
発明の名称: 酸化チタン、それを用いてなる光触媒体及び光触媒体コーティング剤
出願番号: 01-393680
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成13年12月26日

- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒
- 出願番号:02-036587
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年2月14日
- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:細孔構造周期性が改善された非シリカ系メソポーラス酸化物および該非シ リカ系メソポーラス酸化物の製造方法
- 出 願 番 号:02-127961
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年3月7日
- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:新規なテンプレート除去法によりコントロールされた細孔を持つミクローメ ソポーラス金属酸化物の製造方法
- 出 願 番 号:02-085737
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年3月27日
- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:細孔充填鋳型を用いた非シリカ系メソポーラス酸化物の細孔壁の結晶化 方法
- 出 願 番 号:02-127961
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年4月30日

発 明 者:堂免一成 発明の名称:3次元の高規則性を有するメソポーラス酸化物の合成法 出願番号:02-141372 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年5月16日 発 明 者:堂免一成 発明の名称:水から水素生成のための可視光応答性硫化物光触媒 出 願 番 号: 02-165483 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年6月6日 発 明 者:工藤昭彦 発明の名称:可視光照射下で水から水素を生成する Rh および/または Ir ドープ SrTiO3 光触媒 出願番号:02-167300 出 願 人:科学技術振興事業団 出 願 日:平成14年6月7日 発明者: 稲垣伸二 発明の名称:メソポーラス材料 出 願 番 号: 02-212714 出 願 人:科学技術振興事業団、株式会社豊田中央研究所 出 願 日:平成14年7月22日 発明者:井上泰宣 発明の名称: d¹⁰およびd⁰電子状態の金属イオンを含む複合酸化物を用いた光触媒 出願番号:02-262635 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年9月9日 発 明 者:井上泰宣 発明の名称: d10S2 および d⁰電子状態の金属イオンを含む複合酸化物を用いた光 触媒 出願番号: 02-262639 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年9月9日 発 明 者:堂免一成 発明の名称:新規固体酸触媒 出 願 番 号: 02-340340 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年11月25日 発 明 者:堂免一成 発明の名称: 可視光応答性を有する金属ナイトライド、金属オキシナイトライドから なる光触媒活性の改善方法 出願番号:03-22972 出 願 人:科学技術事業団 - 139 -

出 願 日:平成15年1月31日

発明者:堂免一成
発明の名称:炭素系固体超強酸触媒
出願番号:03-27810
出願人:科学技術事業団
出願日:平成15年2月5日

発明者: 堂免一成
発明の名称: 異種金属をドープしたメソポーラス遷移金属酸化物の新規調整法
出願番号: 03-41714
出願人: 科学技術事業団

出 願 日:平成15年2月19日

 発明者:井上泰宣
 発明の名称:d¹⁰S²およびd¹⁰電子状態の金属イオンを含む複合酸化物を用いた光 触媒
 出願番号:03-42052
 出願七:科学技術事業団
 出願日:平成15年2月20日

発明者: 堂免 一成
発明の名称: ゲルマニウムナイトライド構造を含む光分解用触媒
出願番号: 03-370034
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成15年10月30日

発明者:堂免 一成
発明の名称:ガリウムナイトライド固溶体からなる水分解用触媒
出願番号:03-380939
出願人:科学技術事業団
出願日:平成15年11月11日

海外

発明者: 堂免 一成
発明の名称: 結晶化した細孔壁を持つメソポーラス遷移金属酸化物およびその製造方法
出願番号: 00-175306
出願日: 平成12年6月12日

発明者:井上泰宣
発明の名称:d¹⁰電子状態の金属イオンを含む酸化物を用いた光触媒
出願番号:00-245690
出願人:科学技術事業団
出願日:平成12年8月14日

発明者:堂免 一成
 発明の名称:可視光応答性を有する金属オキシナイトライドからなる光触媒
 出願番号:00-256681
 出願人:科学技術事業団

出 願 日:平成12年8月28日

発明者: 堂免 一成
発明の名称: 水の可視光分解用光触媒
出願番号: 01-30627
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成13年2月7日

発明者:堂免 一成
発明の名称:水の可視光分解用オキシサルファイド光触媒
出願番号:01-30628
出願人:科学技術事業団
出願日:平成13年2月7日

発明者: 堂免 一成 発明の名称: d10 電子状態の典型金属インを含む酸化物を用いた光触媒 出願番号: 01-110870 出願人: 科学技術事業団 出願日: 平成13年4月10日

発 明 者:井上 泰宣 発明の名称:d10およびd0電子状態の金属イオンを含むリン酸塩光触媒 出 願 番 号:01-211959 出 願 人:科学技術事業団

出 願 日:平成13年7月12日

発 明 者:堂免一成

- 発明の名称:可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒 出願番号:02-036587 出願人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年2月14日
- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:細孔構造周期性が改善された非シリカ系メソポーラス酸化物および該非シ リカ系メソポーラス酸化物の製造方法
- 出願番号: 02-127961
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年3月7日
- 発 明 者:堂免一成
- 発明の名称:新規なテンプレート除去法によりコントロールされた細孔を持つミクローメ ソポーラス金属酸化物の製造方法
- 出願番号:02-085737
- 出 願 人:科学技術事業団
- 出 願 日:平成14年3月27日

発 明 者:堂免一成

発明の名称:細孔充填鋳型を用いた非シリカ系メソポーラス酸化物の細孔壁の結晶化

方法

出 願 番 号: 02-127961 出 願 人:科学技術事業団 出 願 日:平成14年4月30日

発明者:稲垣伸二、カプールマヘンドラ、ヤンチーホア
発明の名称:メソポーラス材料
出願番号:02-212714
出願人:科学技術振興事業団、株式会社豊田中央研究所
出願日:平成14年7月22日

発明者: 堂免一成
発明の名称:新規固体酸触媒
出願番号: 02-340340
出願人: 科学技術事業団
出願日: 平成14年11月25日

発明者:堂免一成
発明の名称:炭素系固体超強酸触媒
出願番号:03-27810
出願人:科学技術事業団
出願日:平成15年2月5日

(4)新聞報道等

新聞報道

堂免チーム

日刊工業新聞 2001年8月29日(水)「水分解型光触媒の現状 と展望について」

日刊工業新聞 2001年10月2日(火)「水素をクリーンに製造」 化学工業日報社 2001年12月10日(月)「光触媒を用いた水素製造」 日本経済新聞 2002年1月14日(月)「遷移金属酸化物を多孔化、

製造法確立。高効率触媒などに応用可能」

日本経済新聞 2002年2月25日(月)「オキシナイトライド系で新 光触媒。可視光で水分解、水素生産に一歩」

日刊工業新聞 2002年9月18日(水)「チタンニオブ酸ナノシート 凝集体に関する高活性の固体酸触媒」

日刊工業新聞 2002年10月10日(水)「ナノテクで新産業革命 先 端研究室の挑戦」

朝日新聞 2003年5月31日(土)「人工光合成 植物の知恵借り 水から水素ができた!」 工藤チーム

産経新聞 2000年5月29日 極める
日経産業新聞 2001年6月28日(木)「人工光合成-光と水で水素
量産を-」
日刊工業新聞 2001年7月18日(水)「光触媒で水完全分解」
日刊工業新聞 2001年7月19日(木)「ぽこぽこと」
日刊工業新聞 2001年10月2日(火)「水素をクリーンに製造」
日本経済産業新聞 2002年5月21日(火)「性能10倍の光触媒」
読売新聞(東京,多摩版)2002年8月4日(日)「夢のエネル
ギー源水の光触媒に挑戦」

受賞

- 井上泰宣 新潟日報文化賞 平成15年10月31日 水分解反応に対する新規光触媒の研究
- 工藤昭彦 触媒学会奨励賞 平成12年3月

その他

工藤昭彦 化学工業日報 2001 年 12 月"光触媒がもたらす新たな可能性 - 水を 分解する - "(インタビュー) 化学装置, No.4, 7-11 (2002).

(5)その他特記事項

特になし

7.結び

本研究のタイトルは、「エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築」と いうものであり、具体的には水を水素と酸素に分解する光触媒系の構築を目標 とした。研究提案段階では、その時点で研究代表者が扱っていた無機のイオン 交換能を有する層状酸化物を高機能化した超分子的な系の開発を意識してい たが、その後、各グループが形にあまりこだわらずに、水を分解できる光触媒 の高活性化、可視光応答化という目的に集中して行った。特に可視光応答化は 非常に重要で難しいテーマであり、各グループが独自のアイデアで研究を展開 した。最終的に研究代表者のグループと井上グループが本プロジェクトで見出 した新しい光触媒の概念をミックスさせた、d¹⁰型(オキシ)ナイトライド光触
媒を用いて、可視光領域にバンドギャップを有する単独の光触媒で水の全分解 に初めて成功することができた。

この研究成果は、これまで夢の反応と考えられてきた、太陽光と水からのク リーンで再生可能な水素の製造を現実的な反応として検討するための確固と した足がかりを提供したと考えている。この意味でこの5年間の研究成果は当 該分野にとって非常に重要なブレイクスルーであり、今後の明確な研究指針を 与えるものである。今後、この反応が実用的な検討段階に至るためには、波長 600m程度までを用い、量子収率30%程度で水を分解できる光触媒の開発 が必要であろう。本研究開始段階では、このような光触媒開発に至る指針は全 く無かったことを思えば、格段の進歩である。

各グループの運営上の特徴は、理論グループ(小林グループ)が他の光触媒 開発グループを平等にサポートした以外は、個々のグループが完全に独立した 形でライバル的に研究を発展させた。ただし、各グループ間では最新の情報を 密接に交換した。このシステムにより個々のグループが競争的に研究を推進さ せたことが、5年間で大きな研究成果が得られた理由の一つと考えている。さ らにお互いに密接に情報交換を行っていた結果として、研究代表者のグループ と井上グループの共同研究が成立し、本プロジェクトで最も重要な成果を得る ことができた。

若手研究者の育成に関しては、工藤氏は超高活性光触媒や新規な可視光応答型光触媒の開発などユニークで優れた研究成果を数多く挙げていたが、本プロジェクト4年終了時点で新規なCRESTプロジェクトを立ち上げ独立した。 また、研究代表者のチームの原助教授は、層状光触媒の研究から発展して炭素 系固体強酸の開発へと大きくテーマを発展させた。このテーマは現在産学連携 により大きく発展しつつある。また、野村助手の展開したメソポーラス材料の 開発は、高分子系の研究者との共同研究によりNEDOのプロジェクトが採択 されるにいたっている。

戦略的基礎研究推進事業は、本研究チームさらに当該研究領域にとって非常 に重要な貢献を果たしたと考えている。これは、5年間という期間が保障され、 その間比較的自由に研究を遂行できるので、思い切ったテーマの切り替え等が 可能であり、ブレイクスルーのしやすい体制であるためと考える。また、本研 究領域は、あまり細かい指示が無く、研究代表者の方針を尊重してもらい、非 常に快適な研究環境で楽しく研究が遂行できたのも重要な要因であったと考 える。 これからもこのような研究環境を維持できるようなプロジェクトを推進し ていただきたい。

日刊工業新聞 2001年8月29日(水)「水分解型光触媒の現状と展 望について」

| Busin | ness | & | Te | ect | ın | ol | og | y | | | | | | 2 | 00 | 1年 | (平反 | 成13 | 年) 8 | 8月2 | 29E | 가 | <曜E | 3 | | | | |
|---|----------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|--|-------------------------------|--|--|-------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|-------------|-----------------|---------------|-------------|-----------|---------------|--------------|-------------------------|-----------|---------------------|
| 12レーン同時検出 證 響 | マイクロチップ電気泳動解析システム と子 | レンジ色になる 一だ。 | 変えると可視光を吸収しオ学教授)の中で取り組ん | が、窒化タンタル(石)に 統括=桜井英樹東京理科大 | 酸化タンタル(左)は白い(合系の構築と機能」(研究 | | ている。しかし、太陽光の 的基礎研究推進事業(CR | 量子収率50%超が確認され 科学技術振興事業団の戦略 | る材料では、タンタル系で 安定な材料を狙ったもの。 | これまで紫外線に反応す 水素・酸素を同時発生する べきれている く Eの の多り、 ロネ プ | 徐の実用化は難しいが、太一究極のエネルキーとして期一にた。 | て酸素と水素に分解する技(え、クリーンで再生できる)は、不安定で実用的でなか | を水に懸濁し、光を照射しの低コスト化が図れるうえる硫化物、セレン化物 | 金属酸化物の光触媒粒子 陽電池に比べ、3ケタ程度 うち、量の多い可視光が使 | 素製造も2、3年で実用化が見通せるなどの進展が期待できそうだ。 | により、水素発生収率の一段のアップが見込めるため、例えば燃料電池向けの水 | 用、酸素発生反応の量子収率は15%と、可視光で最大の値を得た。新材料の開発で、2013、10%ののなどです。2013、2015、2015、2015、2015、2015、2015、2015、2015 | て水素・酸素を発生させる安定した材料料を見つけた。水の光分解の原理を芯束京工業大学資源化学研究所の堂免一成教授は、太陽光に豊富な可視光を使っ | | 教授が発見 リオイセフ ッ ー | 堂免東工大くミミニシアノプ | ー オンニ シアナオキ | 可児光で安定な対象 | | | | | |
| 日本の 見つ た や し れ よ っ た や し に す る 仕 す る 仕 す る 仕 す る 仕 | 基が短いほど遠くへ、長い | ンを元にした水素製造に匹 | ている。これは現在のメタ | 効率3%」の実現を目指し | 30%、太陽エネルギー変換 | までに「太陽光の量子収率 | クトは2003年の終了時 | CRESTの同プロジェ | している。 | グなどで収率向上が有望と | こ后核の窒素箇き換え材料 | チタン系、セリウム系など | はこれより2ケタ低いが、 | 収率15%を得た。水素発生 | 水分解のテスト反応で量子 | 可視光の半分を利用でき、 | 窒化タンタルはその一例。 | ンモニア処理して合成した | 酸化タンタルを高温でア | 「見いせて | 見入り | 君 | 详 | | | | | |
| 置のマイクロチップ分生コ た。またゲル充填自動化装 のど日へ Eシンライに知 | 定データを読み取っていた | No. | 万立方がにできるとしてい | 水素発生が1時間当たり1 | 算によると、1平方*がの | 敵する。昼間を想定した試 | provide the second statement of the second statement o | その背景として欧米の研 | の連携が圧倒的に多い。 | 状では国内の研究機関と | 後期主と交ノニ易合、見 | よって異なる。また国内 | 究の相手先は研究形態に | 活動が行われている。研 | ジェクトなどさまざまな | ム、政府主尊の大型プロ | 一つであり、共同研究や | 開発活動の有効な手段の | 産学官の連携は、研究 | 企 | 業 | D | 研 200 | 究 0年 文科 | 活 度 日省 | 動 まと | 調査 | 3 |
| 同世に用途開発して 同けに用途開発して のけに用途開発して | の原因菌特定、満 | No. | 研究所向けに販売 | 析にも利用できる。 | 幅(PCR) 産物 | 核酸(RZA)、 | and the second s | | ((‡) 5,000 4,000 3,000 2,000 | | 民 公 (国 3 | 間企 約研 ^{2大学} | 業なん 究機 ☆ □ | どと! 関と コ国ゴ | 国立にの共 | 大学· 同研3 研究機 | 独立行党の推 | 行政法 | | E | | ると、「資本金いつの | 況を分析した。これ | に共同所宅よう思 | とがうかがえる。 | A日前単こはってき. 日下の普及で海外と | らにインターネット | 見ている企業が多く、究機関が技術的に優 |



日刊工業新聞 2001年10月2日(火)「水素をクリーンに製造」

日本経済新聞 2002年2月25日(月)「オキシナイトライド系で新光触 媒。可視光で水分解、水素生産に一歩」

每月第2、第1月曜日発行 平成14年2月25日発行 No.178平成7年3月24日第3孫郵便拘認可



東工大・堂免教授Gが合成した新しい光触媒(LaTiO2N)の走査電子顕微鏡(SEM)像

Newsフラッシュ

東京工業大学・堂免教授G オキシナイトライド系で新光触媒 可視光で水分解、水素生産に一歩

東京工業大学資源化学研究所の堂免一成教授の研究 グループは、酸素(O)と窒素(N)を含む、オキシ ナイトライド系の物質群が、可視光によって水を分解 する新しい光触媒として極めて有望であることを突き 止めた。クリーンエネルギーの代表的存在で、燃料電 池の燃料となる水素を無尽蔵な太陽光と水から生産す る夢に現実味を帯びさせる研究成果だ。

堂免教授らが合成したオキシナイトライド系の物質 は、可視光を吸収しない白色の酸化物を出発物質とし て、そのO²⁻(2価のマイナスイオン)の一部をN³⁻ (3価のマイナスイオン)と置換したもの。構成元素、 焼成時間、混合比などの条件を変えれば、可視光を吸 収したりさまざまな色の物質になったりする。

研究グループによれば、新しい触媒による酸素の量 子収率は32%に達している。一方、水素の量子収率は 今のところ、0.1%程度にとどまっているが改良が進 めば、一気に実用レベルの光触媒になると期待される。

触媒に光が当たると、価電子帯にあった電子がバン ドギャップ(軌道に捕らわれている電子が自由電子に なるために必要なエネルギー)を飛び越え、伝導帯に 電子(e⁻)、価電子帯に正孔(h⁺)ができる。この伝 導帯の電子が付近の水素イオンを還元し、価電子帯の 正孔が付近の水を酸化する。これが光のエネルギーに よって水が分解されて水素と酸素ができる基本原理 だ。ただし酸化物のバンドギャップは3eV以上あり、 これまで可視光では電子を伝導帯まで励起することは 困難だった。

そこで堂免教授らはオキシナイトライドに含まれる

(次ページへ続く)



種々のオキシナイトライド

O²-の一部をN³⁻で置換することで、価電子帯を形成 している酸素の2p軌道を、窒素の3p軌道で置き換 えた。その結果、価電子帯が底上げされる形でバンド ギャップが狭められ、電子を可視光で価電子帯まで励 起できるようになった。

オキシナイトライドは昔から知られていた物質だ が、光触媒反応の条件下では、自らの窒素を酸化して 分解する不安定な物質だとみられていた。だが堂免グ ループが作り出した物質ではこうした分解現象は起き ず、酸素の量子収率も30%台と高水準だった。

水素の量子収率が低い水準にとどまっている原因は 明確ではないが、触媒の粒子が大きいせいで、粒界が 電子とホールの再結合センターとなって活性を失っ た、と研究グループは推測。材料の調整によって、粒 子を細かくすれば、水素の量子収率が上がり実用レベ ルの光触媒になると予測している。

水素は次世代のエネルギーとして、今、最も期待を 集める。そしてエネルギー変換型の光触媒は太陽光の エネルギーの40%を占める可視光 (380n~770nm)の領 域を利用して、水を酸素と水素に分解する触媒だ。波 長600nmの光で量子収率が30%あれば、日本の平均的 日射量で、1km²当たり、毎時1万m²の水素を生成でき る。水素の生産水準がここまで高まれば、太陽光と光 触媒による水素生産が経済的意味を持つ、といわれる。

太陽光で水を分解する光触媒としては、紫外光(エ ネルギーは太陽光の10%未満)の領域では、既に量子 収率50%を超える高活性の物質が見つかっている。ま た、2001年末、産業技術総合研究所のグループが無機 酸化物半導体の触媒を使って、可視光での水分解に世 界で初めて成功してもいる。ただし量子収率は低水準 にとどまるため、実用のためにはさらに性能を高める 必要がある。 朝日新聞 2003年5月31日(土)「人工光合成 植物の知恵借り水か ら水素ができた!」



日本経済新聞 2002年1月14日(月)「遷移金属酸化物を多孔化、製造 法確立。高効率触媒などに応用可能」

日経先端技術

园1



て形成され

図2 イオン照射グラファイト基板上のDNA像

今のところ、イオンの衝突分布はランダムなものに とどまっている。研究グループは、今後、イオンを空 間的に割卸して基板の目標の場所に衝突させるよう技 額を向上させる方針。また基板と分子間に働く吸着力 については、分子間力ではないか、と推測している。

東工大・堂免教授G 遷移金属酸化物を多孔化、製造法確立 高効率触媒などに応用可能

東京工業大学資源化学研究所の堂苑一成教授と野村 溶子助手は、還移金属酸化物を使い、ナノオーダーの 細孔が均一に開いたメソポーラス材料の製造法を確立 した。この手法は汎用性が高く様々な機能材料を多孔 化することで、効率の高い酸壓をはじめとする様々な "応用が則得できる。

メソポーラス材料は、微小な孔が規則的に配列して いる多孔質材料。こうした多孔性材料としては、石油 の合成が確立している。ただ孔の大きさが数オングス トローム(1オングストロームは0.1nm)程度で小さ く、孔に入れられる分子に限りがある。また福孔竪の 成分もシリカ(二酸化ケイ素)かアルミナ(酸化アル ミニウム)で機能性に乏しかった。

の分離精製など、分子ふるいを目的とするゼオライト

ー方、今回のメソポーラス材料は、触線の成分元素 である選移委領施化物そのものを多孔化したもので、 たとえばニオブタンタル複合酸化物の場合、直径5 nm 限度の孔が粒子を貫通する形でつながっている。また 同様の構造は、ニオブ酸化物やタンタル酸化物、マグ ネシウムタンタル複合酸化物、アルミナやチタニアな ど、酸化物一般に応用できるという。シリカ以外の選 移金領酸化物で、このような構造が多様な系で再現性 を持って作られたのは初めてのこと。

研究グループはこの構造を、還移金額の溶液に、界 面活性剤(中性ブロック共重合体界面活性剤)を加え て作った。界面活性剤は親本基と離本基を持つ棒状の 分子で、溶液の濃度や温度をコントロール本することで、 離本基を内側にして集合した球状のミセルを作る。こ のミモルの表面に還移金属イオンが吸着するため、ミ セルの基値にたるのを焼き固めると、界面活性剤だけ が飛び、遮谷金属酸化物が球殻状に残されてメソポー ラス構造を形成する。

材料のメソボーラス化は、その機能を発躍的に引き 上げる。例えば光触媒による木の光分解の場合を考え ると、パルク構造の材料では、光は深さ数gmまで到 達して電子と正孔ができるものの、その多くは表面に 到達する前に活性を失い、木の分解に容与できない、 しかし、メソボーラス材料では、光腸起した電子と正 孔のすぐそばに木があるため、活性は2ケタほども上 昇する。また、従来、構造がアモルファスの物質は、 電子や正孔の移動が遅く、触媒作用が出ないのが溶談 だったが、メソポーラス化すれば十分反応するように なる。

研究グループでは、今後、さらに広範な道移金居能 化物や、アルカリ、アルカリ土類金属を含む材料で、 同様な構造を作る手法の確立を目指す。

ただ、この材料は、物質を構成する酸化物自体がア モルファスであるため、熱的、機械的に不安定という 始点を持つ、望む大きさで、均一な径の細孔が存在す るメソポーラス材料は調整できても、強度がないこと によって応用が制限される可能性がある。





そこで研究グループはメソポーラス材料の結晶化の 研究も実施しており、すでに単結晶粒子からなるメソ ボーラス酸化物の合成も成功している。今のところ結 晶化によって孔の形が不ぞろいになるが、製法の改善 に努める考えだ。 の最密面だ。

金(111)表面は2つの点で特異な性質を持ってい る。1つは2次元自由電子的なバンド構造をもつ表面 状態を有すること。最表面の電子は固有の2次元7ェ ルミ波数を有する自由電子ガスと見なせる。 2つ目の整めば尾車に目またとなっサングボーン。