

「分子複合系の構築と機能」
平成10年度採択研究代表者

堂免 一成

(東京工業大学資源化学研究所 教授)

「エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築」

1. 研究実施の概要

本研究は水を可視光で分解する新規な無機超分子系光触媒を開発することによって、太陽光を再生可能な水素エネルギーに高効率変換する光触媒システムの実現を目的としている。これまでの研究ではTa、Ti、Nbをベースとしたナイトライド及びオキシナイトライド光触媒、Ti系オキシサルファイド光触媒が太陽光の強度が最大になる可視光波長（600nm > λ）で水を水素と酸素に全分解するポテンシャルをもつことを見出した。また、d¹⁰電子状態をもつIn、Ga、Ge、Sn、Sbの典型金属酸化物が紫外光照射下で水を全分解する高活性な新規光触媒となることが明らかになった。更に2次元金属酸化物シートコロイド及び遷移金属を含む新規メソポーラス材料の開発をおこなった。

特にTaONを用いた場合、酸化剤存在下で酸素発生の量子収率は30%を越えるが、還元剤存在下でも水素発生の量子収率は0.1%のオーダーであった。この水素生成活性を向上させるために新規な修飾法を検討し、ある条件下でRuを用いた場合に水素生成活性が一桁程度向上することを見出した。

今後このような検討により水の全分解系の構築を行なう。

2. 研究実施内容

本研究は水を可視光で分解する新規な無機超分子系光触媒を開発することを目的としており以下の研究を実施してきた。

堂免グループ 水の可視光分解を目的とした（オキシ）ナイトライド、オキシサルファイド、フルオロオキシナイトライドの開発

堂免グループではこれまで、水の可視光全分解を目的として（オキシ）ナイトライド、フルオロオキシナイトライド、オキシサルファイド系可視光応答型光触媒の開発を行ってきた。平成14年度では合成法、表面修飾を検討することによってタンタル系オキシナイトライドTaONの高活性化に成功した。また、（オキシ）ナイトライドを高圧のアンモニアで加熱処理することによってその光触媒活性を大幅に向上させることに成功した。

可視光を照射したTaONは電子供与・受容犠牲試薬存在下、水から水素あるいは酸素を生成でき、酸素生成の量子収率は最大で34%に達する。TaONはTa₂O₅をNH₃で窒化することに

よって得られるが、TaONが更に窒化されることによって生成するTa₃N₅を若干含んでおり、これが光触媒活性向上の障壁となっていた。Ta₂O₅を微量の水を含むNH₃で窒化することで窒化をコントロールした結果、TaON中のTa₃N₅が減少し、光触媒活性は大きく改善された。また、TaON表面にRu微粒子を析出させて表面修飾を行うと水素生成活性は従来の3倍以上になることが見出された。

一般的に、電子受容犠牲剤存在下、可視光を照射した（オキシ）ナイトライド、フルオロオキシナイトライド、オキシサルファイドは効率的に水を酸化するが、電子供与犠牲剤存在下で水を水素に還元する速度は遅い。この低い水素生成活性は上記光触媒の合成時に形成されるアニオン欠陥に由来することが予想され、上記光触媒による水の可視光全分解の障壁となっている。アニオン欠陥を低減させるため、（オキシ）ナイトライドを高圧NH₃（40 Mpa）中で加熱処理（400 °C以上）を行うと、水素生成速度は処理前の4倍以上になり水素生成活性は飛躍的に改善されることを見出された。

今後は最適な条件で合成した上記光触媒を高圧NH₃で加熱処理することによって高活性化し、更に適切な表面処理を施すことによって水の可視光全分解を計る。

井上グループ d¹⁰電子状態を持つ四面体構造のGaおよびGe金属酸化物の水の分解反応に対する光触媒活性

これまでにd⁰電子状態の典型金属イオン（In³⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺）を含む金属酸化物にRuO₂を担持した場合に、紫外光照射で水の分解反応に対し水素と酸素を与える光触媒活性を持つことを示してきた。これらの金属酸化物はいずれも金属イオンを囲む酸素八面体（MeO₆）構造をもつが、その八面体（MeO₆）構造が歪んでいる場合に光触媒活性が発現することを示してきた。本研究では、光触媒作用発現に及ぼす局所構造の効果をさらに明らかにするため、d⁰電子状態で歪んだ四面体（MeO₄）構造を持つGaおよびGe金属酸化物MGe₂O₄（M=Sr, Ba）およびZn₂GeO₄の光触媒活性を調べた。これらの金属酸化物は、いずれもRuO₂の担持により、水の分解反応に対する光触媒活性を示した。MGe₂O₄において、M=SrとM=Baの場合の比較では、四面体構造の歪みの指針となる双極子モーメントの大きいM=Srの方がM=Baに比べ、高い活性を与えた。一方、歪みの無い正八面体（MeO₆）構造をもつMgGa₂O₄では、ほとんど活性は見られなかった。以上の結果から、d⁰電子状態の典型金属酸化物において、八面体（MeO₆）構造の場合と同様に、歪み構造が光触媒活性の発現に有用であるとする機構が四面体（MeO₄）構造においても成り立つことを示し、新規光触媒の探索の指針として有用であることを明らかにした。

小林グループ 密度汎関数法による光触媒の電子構造の解明

層状ペロブスカイト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、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ている。13年度以降、Ga, Ge, In, Snなどの後遷移元素の酸化物（d¹⁰型酸化物）の計算を多く行ってきた。Ti, Wなどのd⁰型酸化物では、原子価帯は酸素原子の2p軌道、伝導帯は金属原子のd軌道から構成されるという典型的電子構造をもつが、d¹⁰型酸化物は、原子価帯、伝導帯ともに、後遷移元素のsp軌道と酸素2p軌道から構成される。前者は結合性、後者は反結合性の混成であり、よ

り共有結合的な描像が当てはまる。また、伝導帯の分散も d^0 型酸化物より d^{10} 型酸化物の方が大きい。これは、後遷移元素のsp軌道間での重なり、あるいはそれとO2p軌道との重なりが、d軌道による重なりよりも大きいことを表している。

オキシナイトライドの電子構造の計算も引き続いて行っている。一般に、X線結晶構造解析のデータからは、ランダムに置換するN原子の位置を決定できない。平均的なNまたはO原子位置を採用して計算を行うと、異常に狭いバンドギャップを与える。そこで、拡張単位胞モデルにおいて、単位胞内の原子位置を最適化することにより実験値に近い結果が得られた。

ランタン系列の元素を含むペロブスカイトの計算も行った。ランタン系列元素の4f軌道は、大きさにおいては内殻的、エネルギーにおいては原子価的であり、この性質がSCFの収束を困難にしている。バンド構造において、原子価帯の頂上と伝導帯の底に現れる4fバンドは、光励起・光電気伝導には寄与しないと考えることにより、 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ では、O2pとS3p軌道からTi3d軌道への電子励起が、光吸収に対応しているという結果を得た。

工藤グループ 水の分解のための高活性光触媒の開発

水の分解に関する可視光応答性光触媒の開発を行った。ドーピングによる可視光応答化では、 SrTiO_3 や TiO_2 光触媒に、クロムとアンチモンまたはタンタルを共ドーピングすることにより、可視光応答性を持たせることができた。そして、 $\text{Pt/SrTiO}_3\text{:Cr/Sb}$ と $\text{TiO}_2\text{:Cr/Sb}$ が、可視光照射下での水溶液からの水素または酸素生成に活性を示した。これらはいずれも650nm程度までの可視光を利用できることが特徴である。このように、ドーピング系でも電荷補償をするドーパントを共存させることにより、再結合中心の形成を抑え活性を発現することができることがわかった。一方、価電子帯制御の観点から銀を構成元素として着目したところ、2.86eVのバンドギャップを持つ AgNbO_3 が、可視光照射下で水素または酸素生成に活性を示すことを見いだした。この系では、価電子帯の形成に銀が寄与しバンドギャップを狭めていることが特徴である。

酒多グループ 可視光応答機能を有する光触媒の開発と2次元金属酸化物シート凝集体のキャラクタリゼーション

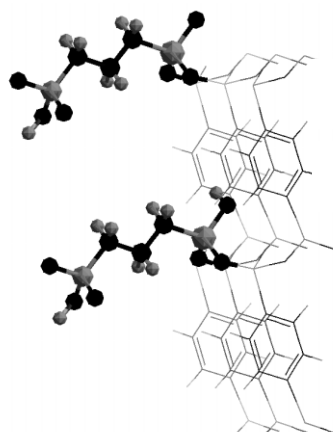
硫酸チタンの熱分解で調製した銅、クロム酸化物含有酸化チタンの光触媒特性の検討、金属アミドを用いた可視光応答性光触媒の新規調製法の検討、および酸化物シート凝集体の表面状態の観測を行った。銅-酸化チタン光触媒は、可視光下で光触媒能が発現する。このとき触媒はよく結晶化した硫酸酸化チタン中に銅イオンを分散させることが重要であることが判明した。同様にクロム含有酸化チタンを調製しても、可視光下での光触媒活性が発現することを見出した。Srがアンモニアに溶解してアミドを形成することを利用し、Srアミドと Ta_2O_5 から $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -を調製し、その光触媒活性を硝酸銀水溶液からの酸素生成反応で検討した。この複合体は、可視光下で比較的高い活性を示すことを見出した。酸化物シート凝集体の表面状態は、 KTiNbO_5 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 再構築体で CD_3CN をプローブ分子として検討した。表面酸点の状態は、前処理に基づいた構造変化に強く依存した。

海老名グループ ナノシートを利用した再積層体の水の光分解触媒活性

ナノシートは層状化合物のホスト層を単層までに剥離して得られる、横がマイクロメートルのサイズで厚さが1ナノメートル程の物質である。今回は水の光分解の触媒活性があることが確認されているが、様々な修飾が施されながら現在までに純水から水素と酸素を発生させる水の全分解光触媒反応が達成されていないニオブ系層状ペロブスカイト及びレピドクロサイト型層状酸化チタンのナノシートを用いて水の全分解光触媒が調製できるかを検討した。これらのナノシートとアルカリ金属及びルテニウム化合物とで再積層して得られる再構築体に紫外光照射すると純水から水素と酸素が同時に生成した。しかし水素／酸素比は2／1になっておらず全分解は完全に起こらなかった。しかし、この再構築体を空气中500℃で焼成することによって再構築体に取り込まれたルテニウム化合物を酸化ルテニウムにすることにより水素／酸素=2／1で生成する全分解反応が進行する光触媒が調製できた。このように層状化合物をナノシートにしてルテニウムを高分散化させて再構築することが水の全分解光触媒の調製に有効であることが示された。

稲垣グループ 新規有機—無機ハイブリッドメソポーラス物質の合成

ナノサイズの均一な細孔内に有機基を配置した有機—無機ハイブリッドメソポーラス物質は、酵素の高度な触媒作用と耐熱性を兼ね備えた優れた触媒材料として期待されている。我々は細孔表面に疎水層と親水層が交互に規則的に配列した特異な表面構造を有するメソポーラス物質の合成を既に報告している。今回、この規則的な表面の親水層に強い酸触媒作用を示すプロピルスルホン酸($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)を導入することができた。この新規メソポーラス物質は、原料分子が吸着する表面に対し活性サイトが立体的に配置されており、より高い活性と選択性の発現が期待される。今後、このメソポーラス物質の触媒作用を調べるとともに、更に高度な機能を示す触媒材料の設計と合成を行う。



大連グループ 可視光応答性（オキシ）ナイトライド系の触媒開発

まず、堂免研究室で合成している、 Ta_3N_5 を合成しその活性を検討することとした。そ

の後、 $TiN_{X}O_{2-X}$ 、TiNおよび $Ni_{2X}Ti_{1-X}O_2$ などの新規光触媒材料を合成し、キャラクターゼーション、活性試験を行っている。これまでのところ、可視光で高活性を示す触媒は見つかっていないが、今後の展開が期待できる状況である。

3. 研究実施体制

(1) 堂免グループ

① 研究者

堂免 一成	東京工業大学・資源化学研究所	教授
原 和亨	東京工業大学・資源化学研究所	助教授
野村 淳子	東京工業大学・資源化学研究所	助手
高田 剛	東京工業大学・資源化学研究所	助手
魯 大凌	科学技術振興事業団	研究員
李 秉珍	科学技術振興事業団	研究員
野口 秀典	日本学術振興会	研究員
Shuwu Yang	日本学術振興会	研究員
大谷 浩子	科学技術振興事業団	技術員
片野 諭	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D3)
笠原 麻子	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D3)
加藤 徳光	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D3)
ミランセマン	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D3)
ワン ピン	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D3)
石川 明生	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D2)
依田 英介	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D2)
酒谷 能彰	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D2)
山下 大輔	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D1)
中林 亮	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D1)
原田 亮	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (D1)
抜水 幸太	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
高垣 敦	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
山下 知洋	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
中島 清隆	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
千葉 英輔	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
布重 純	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
西谷 良子	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M2)
伊藤 啓一	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
荻野 芳彦	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
加藤 恵美	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)

後藤 誠	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
日吉 摩耶子	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
山田 陽子	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
吉田 猛美	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
李 允玘	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)
和田健太郎	東京工業大学・資源化学研究所	大学院生 (M1)

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、光触媒反応の実施及び分光学的測定を担当

(2) 井上グループ

① 研究者

井上 泰宣	長岡技術科学大学・工学部	教授
西山 洋	長岡技術科学大学・工学部	助手
佐藤 淳也	長岡技術科学大学・工学部	大学院生 (D2)
田中 則寛	長岡技術科学大学・工学部	大学院生 (M2)
門脇 春彦	長岡技術科学大学・工学部	大学院生 (M1)

② 研究項目

強誘電性新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(3) 小林グループ

① 研究者

小林 芳久	倉敷芸術科学大学・産業技術学部	教授
-------	-----------------	----

② 研究項目

理論計算を担当

(4) 工藤グループ

① 研究者

工藤 昭彦	東京理科大学・理学部	助教授
加藤 英樹	東京理科大学・理学部	研究員
浜野井 修	東京理科大学・理学部	大学院生 (M2)

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(5) 酒多グループ

① 研究者

酒多 喜久	山口大学・工学部	助教授
岡下 明弘	山口大学・工学部	大学院生 (M2)
長廣 誠昭	山口大学・工学部	大学院生 (M1)
大塚 陽美	山口大学・工学部	大学部生 (B4)
滝本 育治	山口大学・工学部	大学部生 (B4)
串間 健一	山口大学・工学部	大学部生 (B4)

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(6) 海老名グループ

① 研究者

海老名保男 物質・材料研究機構 研究員

② 研究項目

ソフトケミカル的手法による新規無機超分子材料の合成、及び反応系の構築を担当

(7) 田中グループ

① 研究者

田中グループ (株)ニコン・相模原製作所 技術開発部

② 研究項目

新規無機材料の合成により、各研究グループ支援を担当

(8) 稲垣グループ

① 研究者

稲垣 伸二 (株)豊田中央研究所 第2特別研究室 主任研究員

Quiha YANG (株)豊田中央研究所 第2特別研究室 研究員

② 研究項目

新規メソポーラス材料の設計と合成情報収集及び研究計画を担当

(9) 大連グループ

① 研究者

キャン リー 中国科学院 大連科学物理研究所 教授

由 万 勝 中国科学院 大連科学物理研究所 研究員

王 波 中国科学院 大連科学物理研究所 研究員

雷 志 彬 中国科学院 大連科学物理研究所 研究員

② 研究項目

オキシナイトライド光触媒の新合成法の開発を担当

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文 (原著論文) 発表

○ 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 ($\lambda \leq 500\text{nm}$)", *Chem. Commun.*, 1698-1699 (2002)

○ 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.*, 70, 463-465 (2002)

○ 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*, 106, 6750–6753 (2002)
- G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, “Ta₃N₅ as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst ($\lambda < 600\text{nm}$)” , *Chem. Lett.*, 7, 736–737 (2002)
 - A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, “Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a Stable Photocatalyst for Water Oxydation and Reduction under Visible Light Irradiation” , *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13547 (2002).
 - M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, and K. Domen, “TaON and Ta₃N₅ as New Visible Light Driven Photocatalysts” , *Catal. Today*, 78, 555–560 (2003).
 - A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, “LaTiO₂N as a Visible-Light($\lambda \leq 600 \text{ nm}$) Driven Photocatalyst (2)” , *J. Phys. Chem. B*, 107, 791–797 (2003)
 - K. Nukumizu, J. Nunoshige, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, “TiN_xO_yF_z as a Stable Photocatalyst for Water Oxydation in Visible Light($\lambda \leq 570 \text{ nm}$)” , *Chem. Lett.*, 32, 196–197 (2003)
 - Da-ling Lu, Kazunari Domen, Ken-ichi Tanaka, “Electrodeposited Au-Fe, Au-Ni, and Au-Co Alloy Nanoparticles from Aqueous Electrolytes.” , *Langmuir*, 18, 8, 3226–3232, (2002)
 - M. Uchida, N. Kondo, D. Lu, and K. Domen, “Preparation and Photocatalysis of Ordered Mesoporous Mg-Ta Mixed Oxide” , *Chem. Lett.*, 5, 498–499, (2002)
 - 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., Proc. IMMS.*, 5, 498–499, (2002)
 - B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo and K. Domen, “Preparation of Ordered Supermicroporous Niobium Oxide” , *Chem. Lett.*, 10, 1058–1059, (2002)
 - M. Seman, J.N. Kondo, K. Domen, R. Radhakrishnan , and S.T. Oyama, “Reactive and inert surface species observed during methanol oxidation over silica-supported molybdenum oxide” , *J. Phys. Chem. B.*, 106, 50, 12965–12977, (2002)
 - J. N. Kondo, T. Yamashita, T. Katou, B. Lee, D. Lu, M. Hara, and K. Domen, “Single crystal particles of mesoporous (Nb, Ta)₂O₅” , *Studies in Surf. Sci. and Catalysis.*, 141, 265–272, (2002)
 - B. Lee, T. Yamashita, D. Lu, J.N. Kondo, and K. Domen, “Single-crystal particles of mesoporous niobium-tantalum mixed oxide.” , *Chem. Mater.*, 14, 2, 867–875, (2002)
 - M. Seman, J.N. Kondo, K. Domen, R. Radhakrishnan , and S.T. Oyama,

- “Spillover and migration of alkoxy groups formed by adsorption of alcohols on silica supported molybdenum oxide” , *Chem. Lett.*, 11, 1082–1083, (2002)
- Y. Takahara, D. Lu, J.N. Kondo and K. Domen, “Synthesis and application for overall water splitting of transition metal-mixed mesoporous Ta oxide” , *Solid State Ionics, Proc. SSP2000.*, 151, 305–311, (2002)
 - J.N.Kondo, Y.Takahara, B.Lee, D.Lu, and K.Domen, “Synthesis and Property of Mesoporous Tantalum Oxides” , *Topics in Catalysis.*, 19, 2, 171–177, (2002)
 - T.Katou, D.Lu, J.N.Kondo, and K.Domen, “Synthesis of 2D-hexagonally Ordered Mesoporous Niobium and Tantalum mixed Oxide” , *Journal of Materials Chemistry.*, 12, 5, 1480–1483, (2002)
 - B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo, and K. Domen, “Three-dimensionally ordered mesoporous niobium oxide” , *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 38, 11256–11257, (2002)
 - 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., Proc. IMMS.*, 5, 498–499, (2002)
 - 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. Photobio. A: Chemistry* **148**, 85–89 (2002).
 - 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.*, **106**, 9048–9053 (2002)
 - J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, “ Photocatalytic Activities for Water Decomposition of RuO₂-Loaded AlInO₂(A=Li, Na) with d¹⁰ Configuration” , *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **158**, 139–144 (2003)
 - M. Yoshino, M. Kakihana, W.-S. Cho, H. Kato, A. Kudo, “Polymerizable Complex Synthesis of Pure Sr₂Nb_xTa_{2-x}O₇ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H₂ and O₂”, *Chem. Mater.*, **14** [8], 3369–3376 (2002).
 - H. Kato and A. Kudo, “Photocatalytic reduction of nitrate ions over tantalate photocatalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** [12], 2833–2838 (2002).
 - 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*, **106** [19], 5029–5034 (2002).
 - 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, **106** [48], 12441-12447 (2002).

- A. Kudo, I. Tsuji, and H. Kato, “AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation”, *Chem. Commun.*, No.17, 1958-1959 (2002).
- 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.*, No.8, 838-839 (2002).
- 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.*, No.9, 882-883 (2002).
- Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Masaru Harada, Mamoru Watanabe, “Restacked Perovskite Nanosheets and Their Pt-loaded Materials as Photocatalysts”, *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 4390-4395, (2002).
- Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Mamoru Watanabe, “Study on Exfoliation of Layered Perovskite-type Niobates”, *Solid State Ionics*, vol. 151, pp. 177-182, (2002).
- 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.*, 124, 9694-9695, (2002).
- 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.*, 124, 15176-15177, (2002).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1 1 件（研究期間累積件数：2 2 件）