

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
研究課題「高感度な可視光水分解光触媒の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年 3月

研究代表者：入江 寛  
(山梨大学 クリーンエネルギー  
研究センター、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

次世代のエネルギー資源として水素が注目されている。恒久的に地球上に降り注ぐクリーンな太陽光エネルギーを利用して水から水素が製造可能となれば、環境にやさしいエネルギーサイクルが構築できる。そこで、水分解のための光触媒材料を創製することを目的に検討を行なった。特に太陽光には多くの可視光が含まれるため、可視光のもと水を完全分解(水素と酸素が2:1で同時に発生)できる光触媒材料を、単一型水分解系(1光子システム)と協働型水分解系(2光子システム、Zスキーム)の両面から探索した。

単独型水分解系において、新たに材料を設計することにより可視光照射の下で水を完全分解できる、助触媒として酸化ニッケル(NiO)を担持したニオブ(Nb)ドーブ銀タンタル酸化物(NiO/AgTa<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>)を見出した。

協働型水分解系において可視光照射の下で水の完全分解に成功した。すなわち、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)およびチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)において、ドーブによるバンド構造制御を行うことによって可視光に応答する水素発生光触媒と酸素発生光触媒を造り分け、ヨウ素系の酸化還元媒体を用いたZスキームを構築することで可視光照射下での水の完全水分解を達成した。

また、協働型水分解系において、これまでは水素発生および酸素発生光触媒中で、それぞれ水素発生に寄与しない正孔および酸素発生に寄与しない電子を、酸化還元媒体を介して消滅させ水の完全分解を達成してきた。しかしながら、活性が上がらない一つの要因として、用いた酸化還元媒体への電子、正孔の移動効率が低い、もしくは逆反応が進行することが想定されたため、水素発生および酸素発生光触媒を、導電層を介して直接接合することを考えた。本研究で可視光全域を利用できる水素発生光触媒として亜鉛ロジウム酸化物(ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, バンドギャップ  $E_g=1.2$  eV)を見出していたため、酸素発生光触媒として既報の銀アンチモン酸化物(AgSbO<sub>3</sub>,  $E_g=2.5$  eV)とZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を、導電層(Ag)を介して接合することによって酸化還元媒体なしでの純水の可視光完全分解を達成した。この系では波長 540 nm 程度までの可視光が利用でき水を完全分解できることが明らかとなった。ここで重要なことは、水の完全分解に必要な助触媒がなくても水を完全分解できたことである。ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とAg<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub>(接合過程でAgSbO<sub>3</sub>中にAg欠陥が生成)の光利用波長が異なるため、助触媒をZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面上のみに光析出することが可能であり、大きく水分解活性が向上すると期待している。また、更に重要なことは、ここではAg<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub>の光利用波長に依存し、波長 540 nm 程度の可視光しか利用できなかったが、酸素発生光触媒としてバンドギャップの小さな材料を選択すれば、全く同様な方法でAgを介してZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と接合すれば長波長の可視光を利用して水を完全分解できることである。実際、バンドギャップの小さな酸素生成光触媒を選択し、同様な方法でAgを介し接合した結果、600 nmの単色光で水素、酸素が量論比で発生することを確認した。これは我々の知る限り、世界初の成果であり論文執筆に向けてデータを集めている最中である。

水の完全分解だけでなく、半反応で水素を発生できる光触媒(水素発生光触媒)の探索も行った結果、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびβ-FeSi<sub>2</sub>を見出した。ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>( $E_g=1.2$  V)の水素発生アクションスペクトル測定を行ったところ、水素発生の外量子収率(AQE)は25~45%と光の利用効率が高いことを示した。また、注目すべきは770±20 nm単色光照射ではAQEは低下するものの依然と25%の高いAQEが確認できたため、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は可視光域全体の光を利用できるだけでなく、赤外光も利用できることが明らかとなった。また、β-FeSi<sub>2</sub>( $E_g=0.80$  V)のアクションスペクトル測定では、AQEは測定波長全域で20%程度を示した。また、波長>1300 nmの赤外光照射によっても水素発生を確認した。β-FeSi<sub>2</sub>は紫外及び可視光領域の全域を利用可能であるだけでなく赤外光にも応答可能であった。本材料は構成元素がFe, Siであるため有望である。

## (2) 顕著な成果

### < 優れた基礎研究としての成果 >

#### 1. 単独型水分解系における可視光照射下で水を完全分解できる光触媒の創製

概要: 銀タンタル酸化物 ( $\text{AgTaO}_3$ ) は水を完全分解できる光触媒であるが、バンドギャップ ( $E_g$ ) が 3.4 eV で波長  $\sim 360$  nm までの紫外光しか利用できないため太陽光の利用効率が非常に低い。その改善のためタンタル (Ta) サイトにニオブ (Nb) を置換することによりバンドギャップを狭窄させ ( $E_g=2.9$  eV)、波長 420 nm の可視光での水の完全分解を達成した。可視光で水を完全分解できる光触媒材料は数例しかなく、基礎研究としての成果は高い。

#### 2. 協働型水分解系における可視光照射下で水を完全分解できる光触媒システムの創出

概要: チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 一つの母構造においてバンド構造制御 (価電子帯、伝導帯) を行うことによって可視光に応答する水素発生光触媒と酸素発生光触媒を造り分け、Z-スキームを構築することで水の完全水分解を達成した。同様の手法で酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) のみで可視光水分解も達成できた。光触媒材料として安定・安全・安価な酸化チタン光触媒だけを用いて可視光で水を完全分解した前例はない。

#### 3. 多電子酸素生成助触媒の探索 ( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ , $\text{Sr}_{2.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_7$ )

概要: 4 電子酸素発生を効率よく進めるには  $\text{Fe}^{4+}$  の安定化が必要であるとの知見を基に鉄酸化物での多電子酸素発生助触媒の探索を行った。その結果、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  では  $70^\circ\text{C}$  以上で  $\text{Fe}^{4+}$  が安定化し、また室温では Sr サイトを La で置換することによって  $\text{Fe}^{4+}$  が安定化し、それぞれ酸素発生時の過電圧が低下した。特に温度誘起酸素発生過電圧の低下の報告例はなく、新しい知見であると言える。

### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

#### 1. 赤外光に反応する鉄シリサイド ( $\beta\text{-FeSi}_2$ )

概要:  $\beta\text{-FeSi}_2$  は赤外光が利用できる小さな  $E_g$  (0.8 eV) をもち、また、伝導帯下端が 0 V (vs. SHE) より負に位置するため水素発生光触媒として有望である。また、Si, Fe という資源埋蔵量豊富な元素から構成されるため実用的にも望ましい。我々は波長 1300 nm 以上の赤外光を照射しても犠牲剤存在下で水素の発生を確認した。また犠牲剤として水質汚染物質を考えれば  $\beta\text{-FeSi}_2$  での環境汚染物質除去と水素獲得を両立できる。

#### 2. 接合系協働型水分解光触媒の創製 (導電層を介した接合)

概要: 水素および酸素発生光触媒を汎用性のある方法で、導電層 (Ag) を介して接合する方法を確立することによって、波長 600 nm の可視光を利用した純水の完全分解に成功した。これは我々の知る限り世界初の成果である。この方法では水素および酸素発生光触媒を適切に選択すれば利用波長がさらに伸びる可能性が、また、助触媒の選択的担持により活性向上が見込めるなど、今後の展開に期待がもてる成果である。

#### 3. 接合系協働型水分解光触媒の創製 (オーミック直接接合)

概要: 水素発生光触媒 (i 型, n 型 Si) と酸素発生光触媒 ( $\text{WO}_3$ ) のオーミック接合形成による水の完全分解を示唆する結果が得られた。この結果は Si に代わる材料として可視光全域利用だけでなく赤外光の利用が可能な  $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 $\text{WO}_3$  に代わる材料として  $\text{WO}_3$  より  $E_g$  が小さく元素戦略上有利な  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g=2.4$  eV、水熱法により合成することによって酸素発生発現に成功) の接合で水の完全分解ができることを示唆している。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「山梨大学」グループ

##### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
入江 寛	クリーンエネルギー 研究センター	教授	H21.10～
佐藤 哲也	クリーンエネルギー 研究センター	准教授	H21.10～H24. 3
倪 磊	クリーンエネルギー 研究センター	博士研究員	H19.10～H20.3
高嶋 敏宏	クリーンエネルギー 研究センター	特任助教	H24.11～
内藤 志賀子	クリーンエネルギー 研究センター	研究補佐	H25. 1～H25. 3

##### 研究項目

- ・水を完全分解できる単独型・協働型光触媒材料の創製
- ・赤外光を利用可能な水を半分解できる光触媒の探索
- ・高効率化のためのナノ構造制御

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> や接合系光触媒などに関して共同研究を実施した。

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 水を完全分解できる単独型光触媒材料の創製(山梨大学グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果【ニオブ置換銀 tantalum 酸化物( $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ )】

###### ①研究のねらい

単独型の一光子励起系で可視光照射のもと水を完全分解できる光触媒材料は、国内外で多数の研究が行なわれているが、本プロジェクト開始時には再現性を考えると GaN-ZnO 固溶体のみでの報告であった。すなわち、本プロジェクトにおいて新しい材料設計で可視光水の完全分解が達成できれば、学術的な成果であると言えた。

銀 tantalum 酸化物( $\text{AgTaO}_3$ )はバンドギャップ 3.4 eV であり、助触媒として酸化ニッケル(NiO)を担持することによって紫外光照射のもと水を完全分解できていることが知られている。その価電子帯上端は酸素 2p(O 2p)と銀 4d(Ag 4d)の混成軌道から構成され、その電位は約 2.5 V(vs. SHE)であることが知られている。すなわち、tantalum 5d(Ta 5d)軌道で構成される伝導帯の下端の電位は約-0.9 V となり熱力学的に水素( $\text{H}_2$ )を発生できる電位 0 V(vs. SHE)に対して比較的余裕があると言える。一方、銀ニオブ酸化物( $\text{AgNbO}_3$ )はバンドギャップ 2.8 eV であり、可視光のもと犠牲剤存在下で $\text{H}_2$ または酸素( $\text{O}_2$ )を発生できる水の半分解材料である。 $\text{AgTaO}_3$ と同様に $\text{AgNbO}_3$ の価電子帯上端は O 2p と Ag 4d の混成軌道から構成されその電位は約 2.5 V(vs. SHE)である。すなわち、ニオブ 4d(Nb 4d)軌道で構成される伝導帯の下端の電位は約-0.3Vとなり、Nb 4d 軌道は Ta 5d 軌道より正電位側に形成すると考えられる。従って  $\text{AgTaO}_3$  の Ta サイトを Nb で置換すると  $\text{AgTaO}_3$ の伝導帯下端の電位を  $\text{H}_2$  発生電位より負側で制御でき、かつ  $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  のバンドギャップは 2.8~3.4 eV の範囲で制御できると想定される。ここでは、Ta サイト Nb 置換  $\text{AgTaO}_3$  を作製し、助触媒 NiO を担持した後、可視光照射のもと水分解を評価した。

###### ②研究実施方法・内容・成果

ここでは、水熱合成法により  $\text{AgTaO}_3$ ,  $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$  を作製した。その後、0.5 wt% NiO を担持した。クベルカームンク(KM)変換した吸光度 $\alpha$ の1/2乗と光子エネルギーのプロットから  $\text{AgTaO}_3$ ,  $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$  のバンドギャップを求めたところ、それぞれ 3.4, 2.9, 2.8 eV と見積もることができた。従って、 $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$  は 430 nm までの可視光を吸収できることが明らかとなった。

NiO/ $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$  を波長 420 nm の LED ランプを用いた可視光照射下での水分解を行ったところ、 $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  は可視光照射時間増加と共に一定の傾きで発生し、また  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  の発生比は 2:1 であった。また、繰り返し特性も良好であった(図 1)。従って可視光で水を完全分解できたと言える。

さらには水素発生の変換オーバー数が 10 を超えることを確認でき、NiO/ $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$  は可視光で水を触媒的に完全分解できることが明らかとなった

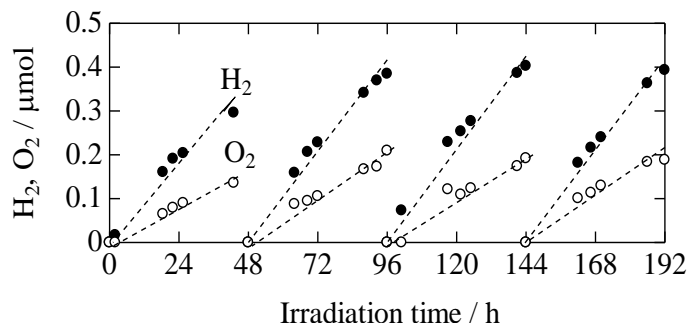


図 1 NiO/ $\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$  の可視光照射下(LED420 nm)での水分解

が明らかとなった(Lei Ni, Momoko Tanabe, Hiroshi Irie, "Visible-Light Induced Overall

Water-Splitting Photocatalyst: Conduction Band-Controlled Silver Tantalate”, Chemical Communications, vol. 49, p.p.10094-10096, 2013)。

(2)研究実施内容及び成果【ロジウム置換亜鉛ガリウム酸化物 ( $ZnGa_{0.98}Rh_{0.02}O_4$ )】

①研究のねらい

既往の可視光応答型水分解光触媒は、紫外光しか吸収できない広いバンドギャップをもつ材料に、ドーピングを行なうことによってバンドギャップ内に新たな準位を導入する方法、また、価電子帯を主に構成する酸素 2p(O 2p) 軌道のエネルギーに近い金属イオンの軌道を導入し価電子帯上端を低電位側にシフトする方法といったバンド構造制御がなされてきた。しかしながら、このようなアプローチでは再現性を考えると窒化ガリウム-酸化亜鉛 (GaN-ZnO) 固溶体しか見出されていなかった。これは、既存の材料設計・探索指針の延長ではなく、新規な設計・探索指針が必要であることを示唆していた。ここでは、新しい材料設計指針である「 $d^6$  電子構造を有する金属イオンを用い、かつ正八面体配置での  $t_{2g}-e_g$  分裂を利用する」方法を提案し、新規な可視光応答型水分解材料を創製することを目的とした。

②研究実施方法・内容・成果

バンドギャップ 4.1 eV の立方晶スピネル構造をとる亜鉛ガリウム酸化物 ( $ZnGa_2O_4$ ) に注目した。 $ZnGa_2O_4$  では、 $Ga^{3+}$  が  $O^{2-}$  イオンを頂点とする正八面体中心に存在する。 $Ga^{3+}$  サイトの一部を  $Rh^{3+}$  で置換すると、その正八面体配置により  $Rh^{3+}$  の d 軌道の縮退が解け、禁制帯内に  $Rh^{3+}$  イオン由来の結合性  $t_{2g}^6$  軌道、反結合性  $e_g^0$  軌道が形成できる。これらの軌道は熱力学的に水を酸化および還元できるため、可視光を吸収し水分解できることが期待された (図 2)。具体的には  $Zn(Ga_{0.98}Rh_{0.02})_2O_4$  を水熱法によって作製し、その後  $Rh_2O_3$  を助触媒として含浸法によって担持した。作製した光触媒材料の水分解活性を評価した。照射光の光源として 300W の Xe ランプを用い、光学フィルターにより波長 420 nm, 500 nm 以上の可視光に制限した。犠牲剤としてメタノール ( $CH_3OH$ )、硝酸銀 ( $AgNO_3$ ) 存在下での  $H_2$ ,  $O_2$  発生をガスクロマトグラフにて定量した。犠牲剤存在のもと、420 nm 以上の可視光だけでなく、500 nm 以上の可視光を照射したときも  $H_2$ ,  $O_2$  発生が確認できた。従って、図 2 に示すように  $t_{2g}^6$  軌道は酸素発生可能であること、 $e_g^0$  軌道は水素発生可能であることが明らかとなった。現在、助触媒を探索し、可視光での水の完全分解を目指して検討を行っている (Naoya Kumagai, Lei Ni, Hiroshi Irie, “Visible-Light-Sensitive Water Splitting Photocatalyst Composed of  $Rh^{3+}$  in a  $4d^6$  Electronic Configuration,  $Rh^{3+}$ -Doped  $ZnGa_2O_4$ ”, Chem. Communications, 47, 1884-1887, 2011)。

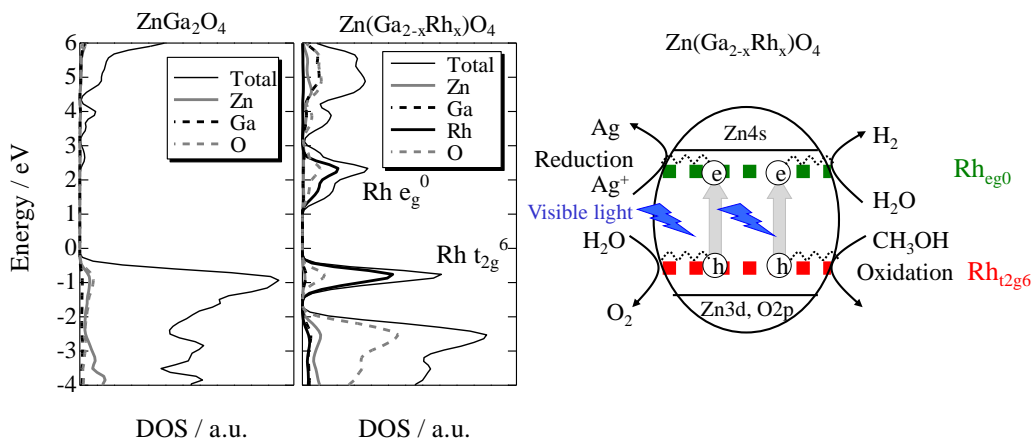


図 2  $ZnGa_2O_4$ ,  $Zn(Ga_{2-x}Rh_x)O_4$  の電子状態密度計算および  $Zn(Ga_{2-x}Rh_x)O_4$  のバンド図

### 3. 2 水を完全分解できる協働型光触媒材料の創製(山梨大学グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果【同一母構造を利用した Z スキーム構築による水の完全分解】

##### ①研究のねらい

協働型水分解系(2 光子システム)として Z-スキームによる水の完全分解が報告されている。ここでは、この Z-スキームに注目し、一つの母構造においてバンド構造制御を行い可視光応答化させ、伝導帯を制御した材料を酸素発生光触媒として、価電子帯を制御した材料を水素発生光触媒として用い Z-スキームを構築することで水の完全水分解を目指した。これが達成できれば酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を材料として使用でき、安定、安価、かつ元素戦略上有望であると期待できる。ここでは、この戦略で可視光による水の完全分解が可能か、バンドギャップエネルギーが同じで、かつそのバンド構造が TiO<sub>2</sub> と類似しており、かつ A サイト、B サイト置換が容易であることからチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)を選択し検討を行った。

##### ②研究実施方法・内容・成果

ナトリウム(Na)・バナジウム(V)置換 SrTiO<sub>3</sub> ((Sr<sub>0.99</sub>Na<sub>0.01</sub>)(Ti<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub>, Na,V-SrTiO<sub>3</sub>) およびロジウム置換 SrTiO<sub>3</sub> (Sr(Ti<sub>0.99</sub>Rh<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub>, Rh-SrTiO<sub>3</sub>)を固相法にて作製し、光析出法を用いてそれぞれ Ru を担持した (Ru/Na,V-SrTiO<sub>3</sub>, Ru/Rh-SrTiO<sub>3</sub>)。H<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 発生アクションスペクトル測定と既往の知見から Rh-SrTiO<sub>3</sub> では Rh 4d 軌道が価電子帯を形成する O 2p 軌道と一部混成しバンドギャップが狭窄し、Na,V-SrTiO<sub>3</sub> では V 3d 軌道による孤立準位が伝導帯下方に形成したと結論付けた(図 3)。

作製した光触媒の水分解活性をヨウ素系酸化還元媒体(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>)存在のもと評価した。300W の Xe ランプに Y-44 光学フィルターを用いて波長 420 nm 以上の可視光を照射し、発生した H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> を定量したところ、H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> が 2:1 の割合で発生すること、この繰り返し特性も良好であることが確認できた(図 3, 4)。また、H<sub>2</sub> 発生ターンオーバー数は 1 を超え、触媒的に水を完全分解できた(Shoichi Hara and Hiroshi Irie, “Band Structure Controls of SrTiO<sub>3</sub> towards Two-Step Overall Water Splitting”, Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 115-116, 330-335, 2012, Shoichi Hara, Masaharu Yoshimizu, Satoshi Tanigawa, Lei Ni, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Hydrogen and Oxygen Evolution Photocatalysts Synthesized from Strontium Titanate by Controlled Doping and Their Performance in Two-Step Overall Water Splitting under Visible Light”, Journal of Physical Chemistry C, 116, 17458-17463, 2012)。

更に SrTiO<sub>3</sub> を TiO<sub>2</sub> に変更することにより、TiO<sub>2</sub> 母構造のみで Z スキームを構築することにより、可視光照射下での水の完全分解に成功している。

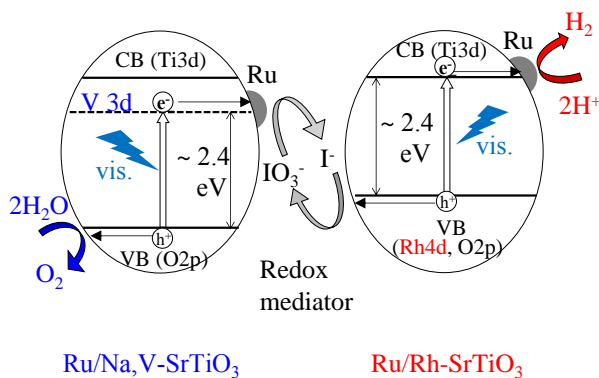


図 3 Na,V-SrTiO<sub>3</sub> および Ru-SrTiO<sub>3</sub> のバンド構造と Ru/Na,V-SrTiO<sub>3</sub>, Ru/Rh-SrTiO<sub>3</sub> 共存下での可視光水の完全分解機構

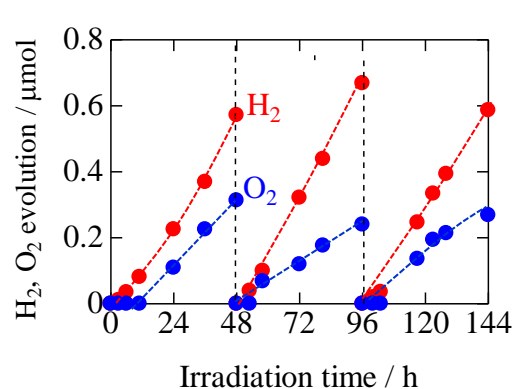


図 4 Ru/Na,V-SrTiO<sub>3</sub>, Ru/Rh-SrTiO<sub>3</sub> 共存下での可視光水の完全分解

## (2)研究実施内容及び成果【オーミック接合による水の完全分解】

### ①研究のねらい

ここでのコンセプトは 2 種類の半導体をオーミック接合することである。すなわち、 $O_2$  発生は可能であるが  $H_2$  発生にはポテンシャルが不足の  $O_2$  発生光触媒および  $H_2$  発生は可能であるが  $O_2$  発生にはポテンシャルが不足の  $H_2$  発生光触媒を接合するものである。すなわちオーミック接合部で  $O_2$  発生光触媒の伝導帯に光生成する電子および  $H_2$  発生光触媒の価電子帯に光生成する正孔を消費することによって  $O_2$  発生光触媒の水を酸化可能なポテンシャルを有する正孔、 $H_2$  発生光触媒の水を還元可能なポテンシャルを有する電子を利用するというものである(図 5)。本研究で使用してした Si/ $WO_3$  系は中戸ら

やアメリカ国家プロジェクト(SHArK)により行われているが、共に電極系での検討、さらに中戸らは Si- $WO_3$  間にメチル化・微粒子 Pt 担持を、SHArK では導電性ポリマーを導入しておりコンセプトは異なる。一方で、本研究の提案は直接接合でオーミック特性が得られる材料を選択している点、粉末系への展開を視野に入れている点で独創性があると考えている。

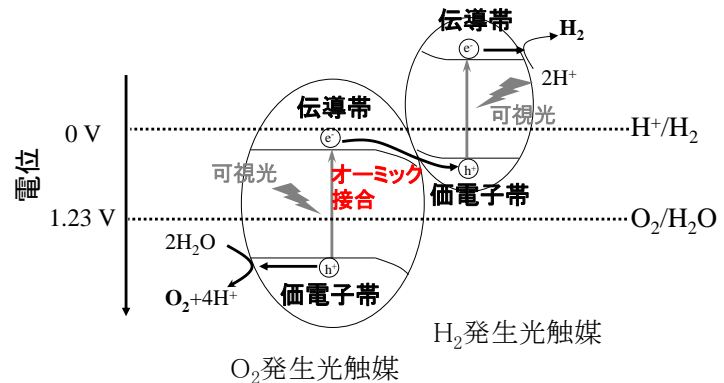


図 5 オーミック接合による可視光照射下での水分解概念

### ②研究実施方法・内容・成果

Si 基板として n 型シリコン(n-Si)、真性シリコン(i-Si)、p 型シリコン(p-Si)を選択し、基板表面の自然酸化膜を除去した後、高周波マグネトロンスパッタ法により酸化タングステン( $WO_3$ )を製膜した。その後、Si および  $WO_3$  上に白金(Pt)を電極としてスパッタ成膜しその上に銅線を銀ペーストにて接着し電極とした。キセノンランプ照射有無による電流特性(それぞれ光電流、暗電流)を観察した。共に光電流は暗電流より大きな値を示した。特筆すべきは光電流、暗電流共に  $WO_3$ /p-Si では通常の整流特性を示したが、 $WO_3$ /n-Si,  $WO_3$ /i-Si では整流性は認められずオーミック特性を示した。これは  $WO_3$  のフェルミ準位と n-Si, i-Si, p-Si のフェルミ準位を考えた場合、妥当な結果である。また、 $WO_3$ /p-Si では水分解による  $H_2$ ,  $O_2$  の発生はほとんど認められなかったが、 $WO_3$ /n-Si では  $H_2$ : $O_2$ =2:1 で発生することを確認した。これは、n-Si と  $WO_3$  間でオーミック接合が形成されたためであり、動作原理が検証できた(光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法)、入江寛、佐藤哲也、橘田太樹、特許第 5695334 号、「光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法」、入江寛、佐藤哲也、橘田太樹、PCT/JP2011/053946)。しかしながら、 $WO_3$ / $Fe_2O_3$  ではあるが同じ動作原理の論文が発表されたため(M. T. Mayer et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 12406, 2012)、またオーミック接合が可能な材料の選択肢が狭いことが明らかとなってきたため検討を中止し、導電層を介した接合系へと研究をシフトした。

## (3)研究実施内容及び成果【導電層を介した接合による水の完全分解】

### ①研究のねらい

上述のように協働型水分解系(2 光子システム)として Z-スキームが提案されている。この反応は、可視光照射下で水の半分解が可能な  $H_2$  発生光触媒と  $O_2$  発生光触媒を組み合わせ、酸化還元媒体を用いることで可視光による水の完全分解が達成できている。



ここでは、酸化還元媒体を必要としない二段階励起による純水の完全分解を目指した。酸化還元媒体を必要としない二段階励起水分解の研究は Kudo ら, Amal らによるルテニウム (Ru) 担持ロジウム (Rh) ドープ SrTiO<sub>3</sub> ( Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh ) と BiVO<sub>4</sub> および Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh と光還元した酸化グラフェン (PRGO) を担持した BiVO<sub>4</sub> (PRGO/BiVO<sub>4</sub>) を、ゼータ電位差を利用して接合した系が報告されている。しかしこの静電的引力を利用するためには pH 3 に設定する必要があり純水の完全分解ではない。ここでは酸化銀の熱分解を利用した新規接合方法により、H<sub>2</sub> 発生光触媒と O<sub>2</sub> 発生光触媒の間に導電層として銀 (Ag) を介して両光触媒を接合することで、Ag を介し水分解に関与しない不要な電子正孔対が効率的に消費され、純水の完全分解が達成できると考えた (図 6)。ここでは、H<sub>2</sub> 発生光触媒として、本プロジェクトで見出した赤外光まで利用可能なロジウム酸亜鉛 (ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, E<sub>g</sub>=1.2 eV)、O<sub>2</sub> 発生光触媒としてはすでに報告されているパイロクロア型アンチモン酸銀 (AgSbO<sub>3</sub>, E<sub>g</sub>=2.5 eV) を選択した。

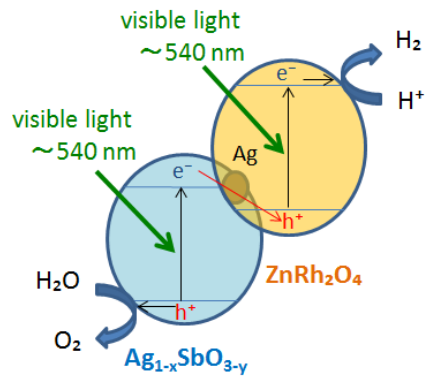


図 6 Ag を介した接合による可視光照射下での水分解概念

## ②研究実施方法・内容・成果

酸化銀 (Ag<sub>2</sub>O) および通常の固相法により合成した ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AgSbO<sub>3</sub> を均一に混合したのち、Ag の融点付近の温度である 900℃, 2 h で熱処理を行った。微粉碎後 (ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag /AgSbO<sub>3</sub>)、過剰な Ag を除去するため硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 処理を行った。HNO<sub>3</sub> 処理の過程で AgSbO<sub>3</sub> 中に Ag 欠陥が生成し、作製した接合系光触媒は ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> であった。この接合系光触媒を用いて波長 460 nm 以上の可視光照射下で純水を用いた水分解実験を行ったところ、繰り返し安定した H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の化学両論比での発生を確認でき、純水の完全分解を達成した (図 7)。なお、比較として ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> それぞれ単体、HNO<sub>3</sub> 処理を行っていない接合系 ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/AgSbO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O を使用しない以外は同じ条件で接合した ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> も同条件で水分解試験を試みた。ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> それぞれ単体では H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> は全く検出できなかった。ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> では H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の化学両論比での発生は確認できたものの ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> と比較して H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> の発生速度は 3 分の 1 程度であった。以上から、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> における完全水分解は、Ag が水分解に関与しない不要な電子・正孔対を効率よく消滅させているためと考えられる (図 6)。また、HNO<sub>3</sub> 処理を行っていない接合系 ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/AgSbO<sub>3</sub> でも H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 共に発生したものの量論比からずれ、O<sub>2</sub> 発生が H<sub>2</sub> を上回った。これは接合に関与しない Ag が ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や AgSbO<sub>3</sub> 表面上に残存し、同様に共存する Ag<sup>+</sup> が犠牲剤として働き、AgSbO<sub>3</sub> によって O<sub>2</sub> が余分に発生したものと考えている。

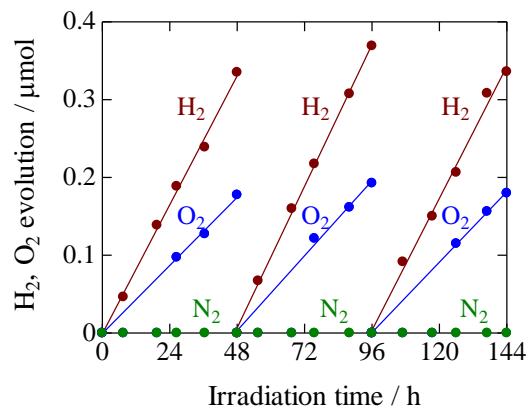


図 7 ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> を用いた可視光照射下 (> 460 nm) での水分解結果

Ag による接合はここで示した  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgSbO}_3$  以外にも応用可能である。ここでは  $\text{O}_2$  発生光触媒として  $\text{AgSbO}_3$  を用いたため、さらに想定外に  $\text{AgSbO}_3$  内に Ag 欠陥が生成したため可視光吸収能が低下し、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_{1-x}\text{SbO}_{3-y}$  では波長 540 nm 程度までしか利用できなかった ( $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  は  $E_g=1.2$  V なので近赤外線も利用可能)。しかしながら、より可視光吸収能が高い  $\text{O}_2$  発生光触媒を用いることによって当研究室では波長 600 nm の可視光を利用した純水の完全分解に成功している。さらに波長 700 nm も視野に入ってきており、本方法はより長波長利用の観点から有望でないかと考えている (Ryoya Kobayashi, Satoshi Tanigawa, Toshihiro Takashima, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, Journal of Physical Chemistry C, 118, 22450–22456, 2014)。

### 3.3 半反応により水素を発生できる光触媒材料の探索 (山梨大学グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果【亜鉛ロジウム酸化物 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ 】

##### ① 研究のねらい

協働型水分解系 (2 光子システム) 構築のために活性の高い、できるだけ長波長の可視光、もしくは赤外光を利用できる  $\text{H}_2$  発生光触媒を探索した。光触媒として酸化物を用いる場合、典型的な酸化物では価電子帯が  $\text{O}2p$  軌道で構成されるため、その上端の電位は約 3 V (vs. SHE) である。したがって典型的な酸化物は強い酸化力を有し、水を酸化し  $\text{O}_2$  を発生することができる。一方、可視光活性を期待した場合バンドギャップが 3 V より小さくなるため、必然的に、伝導帯下端の電位は 0 V (vs. SHE) より正側となり熱力学的に水を還元し  $\text{H}_2$  発生はできなくなる。そこで、本研究では、価電子帯上端が  $\text{O}2p$  で構成されない酸化物を探索し、その結果、価電子帯上端が Rh 3d 軌道から構成されるため、その上端の電位が 3 V (vs. SHE) より大幅に負側にシフトすると想定され、かつバンドギャップが 1.2 eV である  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  に注目し、 $\text{H}_2$  発生触媒としての能力を評価した。

##### ② 研究実施方法・内容・成果

$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  粉末は  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を出発原料に通常の固相法を用いて合成した。クベルカームンク変換 ( $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  は間接遷移型半導体) した紫外可視拡散反射スペクトルのプロットからバンドギャップは約 1.2 eV と見積もられ、既往の知見と一致した。Xe ランプ全光照射のとき、犠牲剤にメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を用いたときには水素発生をほとんど確認できなかったが、ホルムアルデヒド ( $\text{HCHO}$ ) では  $\text{H}_2$  発生が確認できた。つまり、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の価電子帯に生成する正孔は  $\text{CH}_3\text{OH}$  を酸化できないが  $\text{HCHO}$  は酸化できることを示して

おり、それら犠牲剤の酸化還元電位を考慮するとその価電子帯上端の電位は 0.1~0.2 V 程度にあると想定される。これは想定した通り、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の価電子帯上端は  $\text{Rh}^{3+} t_{2g}$  軌道から構成されるため一般的な酸化物の価電子帯上端に比べ大きく負側 (高エネルギー側) にシフトしたものと考えられる。 $\text{H}_2$  発生アクションスペクトル測定を行ったところ、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の紫外可視拡散反射スペクトルと、 $\text{H}_2$  発生の外部量子収率 (AQE) がよく一致した (図 8、770 nm 単色光照射では AQE は低下し紫外可視拡散反射スペクトルとは重なっていない。しかしながら、拡散反射スペクトルの 770 nm 付近の吸収は  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  中の欠陥によるものと考えることができ、500~650 nm 範囲の吸収の減少の延長線上に 770 nm 単色光照射での AQE が存在すると考えられる)。すなわち、 $\text{H}_2$  の発生は  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の光励起

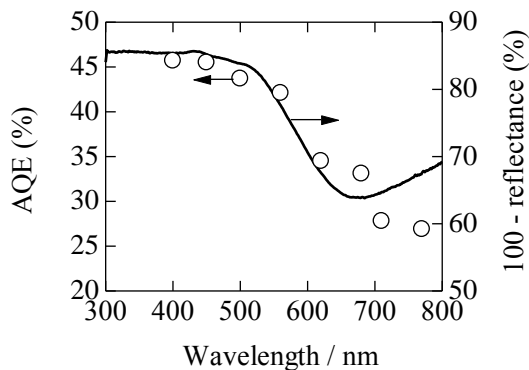


図 8  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  での  $\text{H}_2$  発生アクションスペクトル。紫外可視拡散反射スペクトルと共に示す。

によってもたらされたものと考えることができる。また、AQE は 770 nm においても 25% を示し、可視光全域だけでなく赤外光も利用でき、非常に光の利用効率は高いことを示した (Yuichiro Takimoto, Taiki Kitta, Hiroshi Irie, “Visible-Light Sensitive Hydrogen Evolution Photocatalyst  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ”, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 134-138, 2012)。

## (2) 研究実施内容及び成果【 $\beta$ -鉄シリサイド $\beta\text{-FeSi}_2$ 】

### ① 研究のねらい

$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  は、価電子帯上端が O2p で構成されない酸化物を探索した結果、バンドギャップ 1.2 eV にもかかわらず高い  $\text{H}_2$  発生活性を示す、また 1.2 eV であるため赤外光も利用できる光触媒として機能することを見出した。しかしながら、Rh を含むため元素戦略上好ましくない。そこで本研究では元素戦略上好ましい元素から構成される材料を探索し、 $\beta\text{-FeSi}_2$  に注目した。 $\beta\text{-FeSi}_2$  は太陽電池や熱電材料への応用が研究されている高い安定性を有する半導体材料であり、仕事関数 4.65 eV、バンドギャップ 0.8 eV であることから  $\text{H}_2$  発生が可能な電位に伝導帯下端が位置し、かつ赤外領域の光を利用できると想定できた。そこで、 $\beta\text{-FeSi}_2$  の光照射安定性、 $\text{H}_2$  発生活性を評価した。

### ② 研究実施方法・内容・成果

$\beta\text{-FeSi}_2$  は pH 3-4 の酸性水溶液中で安定であった。pH 3 において光照射時の安定性評価を XPS により Si ( $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )、Fe ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )、O の変化を測定した。実験には  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜に犠牲剤として水素発生が確認された HCHO 使用し、Xe ランプ全光照射を行った。表面から 2 nm 程度は酸化され  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{2+}$  が減少、O,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  が増加した。しかしながら表面から 2 nm より深いところの組成は光照射有無によって変化しなかった。このことから、 $\beta\text{-FeSi}_2$  は水中での光照射時は表面を 2 nm 程度の酸化膜で覆われ安定することが明らかとなった。

犠牲剤としてジチオン酸イオン ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ) を用いて  $\text{H}_2$  発生のアクションスペクトルを測定したところ、AQE は測定波長全域で 20% 程度を示し、 $\beta\text{-FeSi}_2$  の紫外可視拡散反射スペクトルと一致した。また、波長 1300 nm 以上の赤外光照射によっても水素発生を確認した (図 9)。 $\beta\text{-FeSi}_2$  は紫外及び可視光領域の全域を利用可能であるだけでなく赤外光にも応答可能であった。本材料は構成元素が Fe, Si であるため有望である。

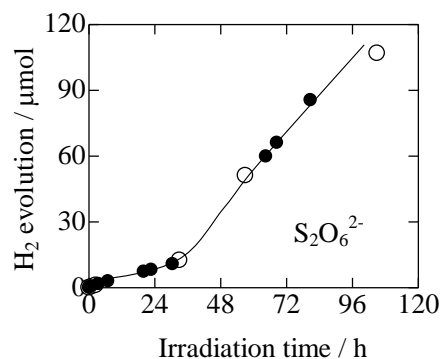


図 9  $\beta\text{-FeSi}_2$  による波長 1300 nm 以上の赤外光照射下での  $\text{H}_2$  発生

## 3. 4 半反応により酸素を発生できる光触媒材料の探索 (山梨大学グループ)

### (1) 研究実施内容及び成果【タングステン・ガリウム (W・Ga) 共ドープ酸化チタン $\text{TiO}_2$ 】

#### ① 研究のねらい

協働型水分解系 (2 光子システム) 構築のために活性の高い、できるだけ長波長の可視光を利用できる  $\text{O}_2$  発生光触媒を探索した。光触媒として酸化物を用いる場合、典型的な酸化物では価電子帯が O2p 軌道で構成されるため、その上端の電位は約 3 V (vs. SHE) である。したがって典型的な酸化物は強い酸化力を有し、水を酸化し  $\text{O}_2$  を発生することができる。その代表例が酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) であるが、そのバンドギャップは 3.2 eV であり紫外光にしか応答しない。そこで  $\text{TiO}_2$  の価電子帯は制御せず、伝導帯下端を電位正側にシフトすることによって酸化力は維持したまま可視光応答化を試みた。

②研究実施方法・内容・成果

ルチル型  $\text{TiO}_2$  の  $\text{Ti}^{4+}$  サイト  $\text{W}^{6+}$  ,  $\text{Ga}^{3+}$  置換によって  $\text{Ti}_{1-3x}\text{W}_x\text{Ga}_{2x}\text{O}_2$  ( $x = 0 \sim 0.12$ ) を作製した。紫外可視拡散反射スペクトルからバンドギャップを見積もったところ  $x = 0.08$  以上でバンドギャップは約 2.8 eV まで狭窄した。ルチル型  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップは 3.0 eV であるため、 $\text{Ti}^{4+}$  サイト  $\text{W}^{6+}$  ,  $\text{Ga}^{3+}$  置換によって、光学的にバンドギャップが狭窄したことが確認できた。

$\text{Ti}_{1-3x}\text{W}_x\text{Ga}_{2x}\text{O}_2$  ( $x=0.10$ ) を用いて  $\text{O}_2$  発生のアクションスペクトルを測定した結果、AQE の照射波長に対する依存性の挙動は  $\text{Ti}_{1-3x}\text{W}_x\text{Ga}_{2x}\text{O}_2$  ( $x=0.10$ ) の紫外可視拡散反射スペクトルとよく一致した (図 10)。一方、ノンドープ  $\text{TiO}_2$  でもその拡散反射スペクトルとよく一致した。これらの結果ら、 $\text{Ti}^{4+}$  サイト  $\text{W}^{6+}$  ,  $\text{Ga}^{3+}$  置換によって光学的なバンドギャップの狭窄だけでなく、電子軌道が混成しバンドギャップが狭窄していることが示された。このバンドギャップの狭窄は  $\text{TiO}_2$  の伝導帯を形成する  $\text{Ti} 3d$  軌道に  $\text{W} 5d$  軌道が混成し伝導帯下端が正の電位側にシフトしたためである。

(Lei Ni, Taiki Kitta, Naoya Kumagai, Bunsho Ohtani, Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, “Hydrothermal Synthesis of Visible Light-Sensitive Conduction Band-Controlled Tungsten-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts with Copper Ion-Grafts”, Journal of Ceramic Society of Japan, 121, 563-567, 2013)。

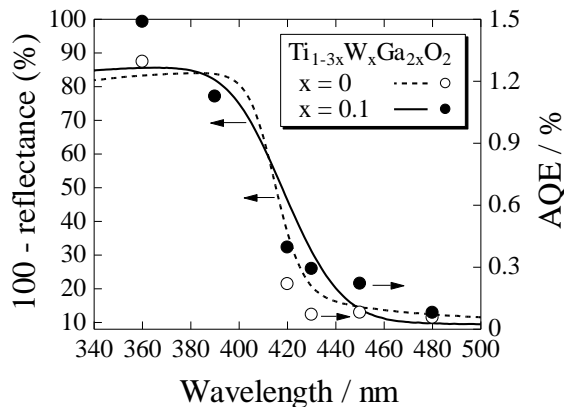


図 10  $\text{Ti}_{1-3x}\text{W}_x\text{Ga}_{2x}\text{O}_2$  ( $x = 0 \sim 0.12$ ) での  $\text{O}_2$  発生アクションスペクトル。それぞれの紫外可視拡散反射スペクトルと共に示す。

(2)研究実施内容及び成果【酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 】

①研究のねらい

協働型水分解系 (2 光子システム) 構築のために活性の高い、できるだけ長波長の可視光を利用できる  $\text{O}_2$  発生光触媒を探索した。酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) はバンドギャップ 2.2 eV、さらに元素戦略上も好ましい。しかしながら市販の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  では  $\text{O}_2$  発生活性を示さないため、本研究では水熱法により高結晶性の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子合成し、 $\text{O}_2$  発生活性の発現を目指した。

②研究実施方法・内容・成果

水熱合成法により一辺が数 100 nm 程度のキュービック状の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子 (図 11) を合成したところ、 $\text{O}_2$  発生活性を示した。

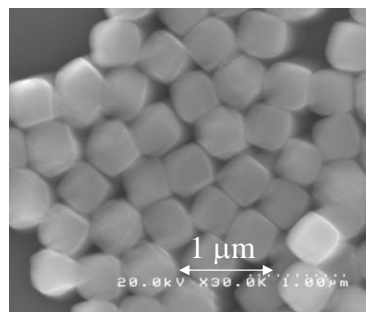


図 11 キュービック状  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の SEM 写真

3. 5 多電子酸素発生助触媒の探索 (山梨大学グループ)

(1)研究実施内容及び成果【ストロンチウム鉄酸化物  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 】

①研究のねらい

水を可視光で完全分解できる材料は、熱力学的には伝導帯下端が 0 V (vs. SHE) より負側、価電子帯上端が 1.23 V (vs. SHE) より正側である。このような材料はすでに数多く見出されており、また本研究においても新たな材料設計を導入することによっていくつか見出し出している。しかしながら、水の完全分解できる現在見出されている材料は、そのような熱力学条件を満たす数多くの材料のなかで現状では GaN-ZnO 固溶体、 $\text{BiYWO}_6$ 、本研究での Nb 置換  $\text{AgTaO}_3$ 、Rh・Sbドープ  $\text{SrTiO}_3$  など数個のみである。これら材料の価

電子帯下上端の電位は約 2.5~2.8 V (vs. SHE), 伝導帯下端の電位は約-0.2~0.4 V (vs. SHE)程度である。つまり水素側は、過電圧はそれほど大きくなく、酸素側の過電圧は非常に大きい。この理由は、価電子帯上端が 1.23 V vs. SHE より正側で熱力学的に酸素発生が可能であるのは 4 電子反応を意味しており、1 電子反応であると 2.38 V vs. SHE、2 電子反応でも 1.76 V vs. SHE が少なくとも必要となる。(熱力学的条件は単なる平衡論なので、実際の速度論を考えた場合さらに大きな電位が必要である。)従って、今まで見出されてきた完全分解光触媒の酸素発生は 1 電子反応が進行していると想定される。そこで、酸素生成助触媒として多電子反応(4 電子もしくは 2 電子)を進行できる材料を見出せば、この接合系光触媒においても完全分解の活性が大きく向上するものと考えられる。このような多電子酸素生成助触媒を探索し、熱力学的に水を完全分解できる材料に担持すれば、可視光で水を完全分解可能な単独型光触媒が創製できると期待できる。ここでは、元素戦略上有利な鉄に着目し、高活性な酸素発生触媒を開発することを目的とした。

## ②研究実施方法・内容・成果

本研究ではまず $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いて分光電気化学的検討を行い、その結果から $\text{Fe}^{4+}$ が酸素発生反応に寄与していることを見出した。そして、さらに Ruddlesden-Popper 型鉄酸化物の一種であるストロンチウム鉄酸化物( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ )を用いて $\text{Fe}^{4+}$ が示す電荷不均化反応( $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ )の制御をしながら高活性化に向けた検討を行った。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ では通常、 $\text{Fe}^{4+}$ は不均化反応のため不安定であるが、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ においては 70°C 以上にすることで安定化できるという知見を利用して電気化学測定を行ったところ 30°C の時よりも約 150mV ほど  $\text{O}_2$  発生の過電圧を低減することができた。また Sr サイトを La 置換することによって不均化反応を抑制し、室温でも  $\text{O}_2$  発生の過電圧を低減することができた (Toshihiro Takashima, Kouki Ishikawa, Hiroshi Irie, "Thermal Activation of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  Electrocatalysts for Water Oxidation at Neutral pH", ECS Transactions, 61 (22), 35-41, 2014)。

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 10件)

1. Naoya Kumagai, Lei Ni, Hiroshi Irie, “Visible-Light-Sensitive Water Splitting Photocatalyst Composed of  $\text{Rh}^{3+}$  in a  $4d^6$  Electronic Configuration,  $\text{Rh}^{3+}$ -Doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ”, Chemical Communications, vol. 47, 1884-1887, 2011
2. Yuichiro Takimoto, Taiki Kitta, Hiroshi Irie, “Visible-Light Sensitive Hydrogen Evolution Photocatalyst  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp.134-138, 2012
3. Shoichi Hara and Hiroshi Irie, “Band Structure Controls of  $\text{SrTiO}_3$  towards Two-Step Overall Water Splitting”, Journal of Applied Catalysis B: Environmental, vol. 115-116, pp.330-335, 2012
4. Shoichi Hara, Masaharu Yoshimizu, Satoshi Tanigawa, Lei Ni, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Hydrogen and Oxygen Evolution Photocatalysts Synthesized from Strontium Titanate by Controlled Doping and Their Performance in Two-Step Overall Water Splitting under Visible Light”, Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, pp.17458-17463, 2012
5. Lei Ni, Taiki Kitta, Naoya Kumagai, Bunsho Ohtani, Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, “Hydrothermal Synthesis of Visible Light-Sensitive Conduction Band-Controlled Tungsten-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts with Copper Ion-Grafts”, Journal of Ceramic Society of Japan, vol. 121, p.p.563-567, 2013
6. Lei Ni, Momoko Tanabe, Hiroshi Irie, “Visible-Light Induced Overall Water-Splitting Photocatalyst: Conduction Band-Controlled Silver Tantalate”, Chemical Communications, vol. 49, p.p.10094-10096, 2013
7. Toshihiro Takashima, Akira Yamaguchi, Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Ryuhei Nakamura, “In situ UV-vis Absorption Spectra of Intermediate Species for Oxygen-Evolution Reaction on the Surface of  $\text{MnO}_2$  in Neutral and Alkaline Media”, Electrochemistry, vol. 82 (5), p.p.325-327, 2014
8. Ryoya Kobayashi, Satoshi Tanigawa, Toshihiro Takashima, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Silver-Inserted Hetero-Junction Photocatalysts for Z-Scheme Overall Pure-Water Splitting under Visible-Light Irradiation”, Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, pp. 22450-22456, 2014
9. Toshihiro Takashima, Kouki Ishikawa, Hiroshi Irie, “Thermal Activation of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  Electrocatalysts for Water Oxidation at Neutral pH”, ECS Transactions, vol. 61 (22), p.p. 35-41, 2014
10. 入江寛, “可視光に応答する水の完全分解光触媒の設計と創製(Designs and Preparations of Visible-Light-Sensitive Overall Water-Splitting Photocatalysts)”, 色材協会誌, 88 (1), 8-12 (2015)
11. Masaharu Yoshimizu, Ryoya Kobayashi, Makoto Saegusa, Toshihiro Takashima, Hiroshi Funakubo, Kensuke Akiyama, Yoshihisa Matsumoto, Hiroshi Irie, “Photocatalytic Hydrogen Evolution over  $\beta$ -Iron Silicide under Infrared-Light Irradiation”, Chem. Commun., 51, 2818-2820 (2015)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 入江 寛、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換、地域から、未来が見える Yafo Annual Book、Vol 12、89-95 ページ、2010 年
2. 入江 寛、未来のエネルギー — ソーラーハイドロジェン —、Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 17 巻、349 号、423-427 ページ、2010 年
3. 入江 寛、太陽光水素の製造触媒、ケミカルエンジニアリング, vol. 57, No. 2, 2012
4. 入江 寛、太陽光水素の製造触媒, OHM, vol. 9, 2-4 ページ、2012 年

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演(国内会議 9件、国際会議 7件)

1. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Photocatalytic Water-Splitting under Visible light Irradiation、17th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 17)、Beijing (China)、2010 年 9 月 24, 25 日
2. 入江寛(山梨大)、太陽光水素の製造触媒、ポリマーフロンティア 21 エネルギー未来材料、東

京工業大学、2011年6月10日

3. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、A Nobel System for Photocatalytic Water-Splitting、18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 18)、Tianjin(China)、2012年9月17、18日
4. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Novel Two-Step Overall Water-Splitting System Composed of SrTiO<sub>3</sub>-Based Photocatalysts、The 2nd Sino-Japan Young Scientist Forum on Chemistry、Chengdu (China) 2012年4月13、14日
5. 入江寛(山梨大)、太陽水素エネルギーシステム、第62回マテリアルズ・テーラリング研究会プログラム、(財)加藤科学振興会軽井沢研修所、2012年8月10日
6. 入江寛(山梨大)、太陽光の恵みから水素をつくる～水分解光触媒～、第307回北海道大学触媒化学研究センターコロキウム、北海道大学触媒化学研究センター、2013年3月19日
- \*7. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Solar Hydrogen Production Utilizing Visible-Light Sensitive Photocatalysts、IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012)、Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan)、2012年9月24-28日
8. 入江寛(山梨大)、銀タンタル酸化物を用いた可視光完全水分解への取り組み、第13回光触媒研究討論会、東京大学先端科学技術研究センター、2013年7月10日
9. 入江寛(山梨大)、太陽の恵みを水素に変えるー水分解光触媒ー、第24回東海地区光電気化学研究会、岐阜大学工学部、2013年7月26日
10. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Niobium-Doping into Silver Tantalate : Towards a Visible-Light Sensitive Overall Water-Splitting Photocatalyst、19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 19)、Beijing (China)、2013年9月14-16日
11. 入江寛(山梨大)、ソーラーハイドロジェン製造触媒の開発、触媒学会宇都宮支部講演会、宇都宮大学工学部、2013年11月8日
12. 入江寛(山梨大)、可視光下で純水を完全分解できる二段階励起光触媒の創製、第14回光触媒研究討論会、東京大学先端科学技術研究センター、2014年7月8日
13. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Photocatalytic Water-Splitting under Visible light Irradiation、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014年7月27-8月1日
14. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、A Solid-State Two-Step System for Visible Light-Induced Overall Water-Splitting、19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 20)、Chengdu (China)、2014年9月21日-24日
15. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Visible Light-Induced Overall Water-Splitting over Solid State Z-Scheme、Energy Materials Nanotechnology (EMN) Ceramics Meeting (SIEMME' 20)、Orlando (USA)、2015年1月26日-29日
16. 入江寛(山梨大)、太陽光の恵みから水素をつくる～水分解光触媒～、第323回北海道大学触媒化学研究センターコロキウム、北海道大学触媒化学研究センター、2015年3月10日

② 口頭発表 (国内会議 2件、国際会議13件)

1. Taiki Kitta, Yuuichiro Takimoto, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Hydrogen Production Photocatalyst under Visible Light、17th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 17)、Beijing (China)、2010年9月24、25日
2. Naoya Kumagai, Lei Ni, Hiroshi Irie(Univ. of Yamanashi)、Visible-Light Sensitive Water Splitting Photocatalyst Composed of Rh<sup>3+</sup> in a 4d<sup>6</sup> Electronic Configuration、17th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 17)、Beijing (China)、2010年9月24、25日

3. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), SrTiO<sub>3</sub>-Based Photocatalysts for Two-Step Overall Water Splitting, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston (USA), 2011 年 11 月 28 日-12 月 2 日
  4. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Novel Two-Step System Towards Photocatalytic Overall Water-Splitting, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), California Institute of Technology, California (USA), 2012 年 7 月 29 日-8 月 3 日
  5. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Conduction Band Control of TiO<sub>2</sub>: Toward an Efficient Visible-Light-Sensitive Photocatalyst, 244th American Chemical Society National Meeting and Exposition, Materials for Health and Medicine, Pennsylvania Convention Center, Philadelphia (USA) 2012 年 8 月 19-23 日
  6. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Band Structure Controls of SrTiO<sub>3</sub> Towards Visible-Light Induced Two-Step Overall Water-Splitting, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012), Hilton Hawaiian Center, Honolulu, Hawaii (USA), 2012 年 10 月 7-12 日
  7. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Nb-Doped AgTaO<sub>3</sub> as a Water-Splitting Photocatalyst under Visible Light, 223rd ECS Meeting, Tronto (Canada), 2013 年 5 月 12-17 日
  8. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Hydrothermal Synthesis of Band Structure-Controlled Silver Tantalate towards Overall Water-Splitting under Visible Light Irradiation, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Yokohama (Japan), 2013 年 6 月 19-21 日
  9. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Niobium-Doped Silver Tantalate as a Visible-Light Induced Overall Water-Splitting Photocatalyst, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston (USA), 2013 年 12 月 1-6 日
  10. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Overall Water-Splitting Photocatalyst under Visible Light; Conduction-Band-Controlled Silver Tantalate, CIMTEC 2014 - 6th Forum on New Materials, Montecatini Terme (Italy), 2014 年 6 月 15-20 日
  11. Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Silver-Inserted Hetero-Junction Photocatalyst for Water-Splitting under Visible Light, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco (USA), 2014 年 8 月 10-14 日
  12. Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Development of Mn-Based Oxygen Evolution Catalysts Containing Pyrophosphate Groups, 19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 19), Beijing (China), 2013 年 9 月 14-16 日
  13. Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Electrocatalytic Water Oxidation with a Manganese Pyrophosphate Compound, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Dallas (USA), 2014 年 3 月 16-20 日
  14. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Hydrogen and Oxygen Evolution Photocatalysts Synthesized from Titania by Controlled Doping and Their Performance in Two-Step Overall Water Splitting under Visible Light, The 3rd International Seminar for Special Doctoral Program "Green Energy Conversion Science and Technology", International Workshop on Green Energy Conversion, Hokuto (Yamanashi), 2014 年 8 月 25-27 日
  15. 高嶋敏宏、石川康基、入江寛(山梨大)、酸化鉄表面における酸素発生反応中間体の分光電気化学的検討、電気化学会第 82 回大会、横浜国立大学(神奈川)、2015年 3 月 15-17 日
- ③ ポスター発表 (国内会議19件、国際会議24件)
1. 入江 寛、橘田太樹、熊谷直也(山梨大)、可視光応答型水分解光触媒の創製、第 16 回光触媒シンポジウム、神奈川科学技術アカデミー、2009 年 12 月 2 日
  2. 入江 寛、橘田太樹、熊谷直也(山梨大)、可視光型水分解光触媒の創製、第 17 回光触媒シンポジウム、神奈川科学技術アカデミー(神奈川)、2010 年 12 月 2 日



3. Hiroshi Irie, Taiki Kitta, Naoya Kumagai (Univ. of Yamanashi), Photocatalytic Water-Splitting under Visible Light, 18<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Seoul (Korea), 2010 年 7 月 26~30 日
4. Hiroshi Irie, Taiki Kitta, Naoya Kumagai (Univ. of Yamanashi), Water-Splitting over Novel Photocatalysts under Visible Light, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Hawaii (USA), 2010 年 12 月 15~20 日
5. 熊谷直也、二 ライ、入江寛(山梨大)、 $\text{Rh}^{3+}$ の結晶子場分裂を利用した新規可視光水分解光触媒の創製、第 11 回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、早稲田大学、2011 年 6 月 2, 3 日
6. 橋田太樹、滝本裕一郎、入江寛(山梨大)、可視光応答型水素生成光触媒  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の創製、第 11 回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、早稲田大学 2011 年 6 月 2, 3 日
7. 入江寛、滝本裕一郎、橋田太樹(山梨大)、可視光応答型新規水素生成光触媒ロジウム酸亜鉛の創製と評価、第 8 回次世代の太陽光発電システム—岐阜県の取り組み—、2011 年 6 月 30 日-7 月 1 日
8. 入江寛、原勝一(山梨大)、 $\text{SrTiO}_3$ を用いた新規水分解システムの構築、第 18 回光触媒シンポジウム、東京大学生産技術研究所コンベンションホール(東京)、2011 年 12 月 12 日
9. 滝本裕一郎、橋田太樹、入江 寛(山梨大)、可視光応答型水素生成  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  光触媒、第 18 回光触媒シンポジウム、東京大学生産技術研究所コンベンションホール(東京)、2011 年 12 月 12 日
10. 吉水暢治、三枝誠(山梨大)、秋山賢輔(神奈川県産技センター)、舟窪浩(東工大)、入江寛(山梨大学)、ナロウギャップ新規水素生成光触媒 $\square\text{-FeSi}_2$ の水分解評価、第 1 回 JACI/GSC シンポジウム(第 12 回 GSC シンポジウム)、ベルサール神田(東京)、2012 年 6 月 12-13 日
11. 原勝一、入江寛(山梨大)、チタン酸ストロンチウムを用いた二段階励起水分解システムの構築、第 1 回 JACI/GSC シンポジウム(第 12 回 GSC シンポジウム)、ベルサール神田(東京)、2012 年 6 月 12-13 日
12. Shoichi Hara, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Two-Step Overall Water-Splitting Based on Band Structure Controls of  $\text{SrTiO}_3$ , 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), California Institute of Technology, California (USA), 2012 年 7 月 29 日-8 月 3 日
13. Masaharu Yoshimizu, Makoto Saegusa (Univ. of Yamanashi), Kensuke Akiyama (Kanagawa Industrial Technology Center), Hiroshi Funakubo (Tokyo Int. Tech.), Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Novel Hydrogen-Evolution Photocatalyst, Narrow-Gap  $\square\text{-FeSi}_2$ , 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), California Institute of Technology, California (USA), 2012 年 7 月 29 日-8 月 3 日
14. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Two-Step Excitation System for Water-Splitting Using Titanium Oxide, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), California Institute of Technology, California (USA), 2012 年 7 月 29 日-8 月 3 日
15. 入江寛、原勝一(山梨大)、大谷文章(北大)、チタン酸ストロンチウムを用いた新規水分解システムの構築、第 19 回光触媒シンポジウム、東京大学生産技術研究所コンベンションホール(東京)、2012 年 12 月 10 日
16. 谷川聡、入江寛(山梨大)、酸化チタンを用いた二段階励起水分解システムの構築、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム(第 12 回 GSC シンポジウム)、メルパルク大阪(大阪)、2013 年 6 月 6-7 日
17. 吉水暢治、橋田太樹、入江寛(山梨大)、直接接合型 2 段階励起システムの創製とその光触媒活性評価、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム(第 12 回 GSC シンポジウム)、メルパルク大阪(大阪)、2013 年 6 月 6-7 日
18. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi), Two-Step Overall Water-Splitting System Composed of Only Titanium Dioxide, The 2nd International Seminar for Special Doctoral

- Program “Green Energy Conversion Science and Technology”, International Workshop on Green Energy Conversion, Nagano (Japan), 2013 年 9 月 2-4 日)
19. Masaharu Yoshimizu, Makoto Saegusa (Univ. of Yamanashi), Kensuke Akiyama (Kanagawa Industrial Technology Center), Hiroshi Funakubo (Tokyo Int. Tech.), Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Near-Infrared Light-Induced Hydrogen Generation of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>、The 2nd International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”, International Workshop on Green Energy Conversion, Nagano (Japan), 2013 年 9 月 2-4 日)
  20. Yuki Hotori, Masaharu Yoshimizu, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Fabrication of n-Si/WO<sub>3</sub> Photocatalyst for Oxidative Decomposition、19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19)、Beijing (China)、2013 年 9 月 14-16 日)
  21. Masaharu Yoshimizu, Taiki Kitta, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Photocatalytic Activities of Si/WO<sub>3</sub> : Direct-connected Two-Step Systems、19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19)、Beijing (China)、2013 年 9 月 14-16 日)
  22. Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Electrochemical and Visible-Light-Driven Water Oxidation Using Polyanion-Based Transition Metal Compounds、University of Yamanashi International Symposium 2013, Kofu (Yamanashi)、2013 年 10 月 15 日
  23. Masaharu Yoshimizu, Taiki Kitta, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Photocatalytic Activity of Directly-Connected Si/WO<sub>3</sub> System、The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)、Taipei (Taiwan)、2013 年 10 月 13-17 日
  24. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Two-Step Excitation Z-scheme System for Overall Water-Splitting under Visible Light using Titanium Oxide、The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)、Taipei (Taiwan)、2013 年 10 月 13-17 日
  25. 高嶋敏宏、邊祐貴、入江寛(山梨大)、Design of Oxygen Evolution Catalysts Based on the Control of Itinerancy of 3d-electron、第 23 回日本 MRS 年次大会、横浜情報文化センター、横浜情報文化センター(神奈川)、2013 年 12 月 9-11 日
  26. 高嶋敏宏、石川康基、入江寛(山梨大)、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 電極触媒の酸素発生触媒活性における温度依存性の発現、第 20 回光触媒シンポジウム、東京大学生産技術研究所コンベンションホール(東京)、2013 年 12 月 13 日
  27. Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、“Development of Optically Transparent Oxygen Evolution Catalyst Using Manganese Pyrophosphate、Gordon Research Conference on Renewable Energy: Solar Fuels、Ventura (USA)、2014 年 1 月 19-24 日
  28. 谷川聡、入江寛(山梨大)、酸化チタンを用いた可視光二段階励起完全水分解システムの構築、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京)、2014 年 5 月 22-23 日
  29. 小林諒也、谷川聡、高嶋敏宏、入江寛(山梨大)、銀を挿入した異種光触媒接合型可視光水分解システムの構築、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京)、2014 年 5 月 22-23 日
  30. 石川康基、高嶋敏宏、入江寛(山梨大)、Ruddlesden-Popper 型鉄酸化物を用いた酸素発生触媒の創製、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京)、2014 年 5 月 22-23 日
  31. 高嶋敏宏、邊祐貴、入江寛(山梨大)、R ピロリン酸マンガン化合物を用いた酸素発生触媒の開発、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京)、2014 年 5 月 22-23 日
  32. Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Development of O<sub>2</sub> Evolution Catalysts Using Pyrophosphate-Bridged Manganese Compounds、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014 年 7 月 27 日-8 月 1 日
  33. Ryoya Kobayashi, Satoshi Tanigawa, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、

- Photocatalytic Water-Splitting by Silver-Inserted Heter-Junction System、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014年7月27日-8月1日
34. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Two-Step Excitation System for Overall Water-Splitting under Visible Light Using Only Titanium Oxide、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014年7月27日-8月1日
  35. Kohki Ishikawa, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、In-situ UV-Vis Absorption Spectra of Intermediate Species for O<sub>2</sub> Evolution on the Surface of □-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014年7月27日-8月1日
  36. Masaharu Yoshimizu, Makoto Saegusa (Univ. of Yamanashi)、Kensuke Akiyama (Kanagawa Industrial Technology Center)、Hiroshi Funakubo (Tokyo Int. Tech.)、Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Solar Hydrogen Production under Near-Infrared Light Irradiation over β-Iron Silicide、20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)、Berlin (Germany)、2014年7月27日-8月1日
  37. Ryoya Kobayashi, Satoshi Tanigawa, Toshihiro Takashima (Univ. of Yamanashi)、Bunsho Otani (Hokkaido Univ.)、Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Visible-Light-Sensitive Silver-Inserted Hetero-Junction Photocatalyst for Pure Water-Splitting、The 3rd International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”、International Workshop on Green Energy Conversion、Hokuto (Yamanashi)、2014年08月25-27日
  38. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Overall Two-Step Water-Splitting Photocatalyst, Chromium and Tantalum Co-Doped Titanium Dioxide With Effective Cocatalyst、The 3rd International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”、International Workshop on Green Energy Conversion、Hokuto (Yamanashi)、2014年08月25-27日
  39. Hiromu Kuwabara, Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Controlling the Crystal Face of Metal-Doped Titanium Oxide、The 3rd International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”、International Workshop on Green Energy Conversion、Hokuto (Yamanashi)、2014年08月25-27日
  40. Kouki Ishikawa, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Creation of Oxygen Evolution Catalysts Using Ruddlesden-Popper Type Iron Oxides、The 3rd International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”、International Workshop on Green Energy Conversion、Hokuto (Yamanashi)、2014年08月25-27日
  41. Ryoya Kobayash, Satoshi Tanigawa, Toshihiro Takashima (Univ. of Yamanashi)、Bunsho Otani (Hokkaido Univ.)、Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Visible Light Sensitive Silver-Inserted Hetero-Junction ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>1-x</sub>SbO<sub>3-y</sub> Composite for Pure Water-Splitting、20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'20)、Chengdu (China)、2014年9月21-24日
  42. Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)、Photocatalytic Water-Splitting Activity of Chromium and Tantalum Co-Doped Titanium Dioxide、20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'20)、Chengdu (China)、2014年9月21-24日
  43. 高嶋敏宏、石川康基、入江寛(山梨大)、固体塩基修飾による酸素発生触媒活性への効果の検討、第21回光触媒シンポジウム、東京大学駒場キャンパス(東京)、2014年12月12日

(4)知財出願

①国内出願 (2件)

1. 「光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法」、入江寛、佐藤哲也、橘田太樹、出願日 2010年5月27日、特願 2010-121956

補正出願、出願日 2011 年 2 月 23 日、特願 2012-517171

登録日、2015 年 2 月 20 日、特許第 5696334 号

2. 「光触媒組成及びその製造方法」、入江寛、小林諒也、栗原一貫、高嶋敏宏、出願日 2014 年 5 月 26 日、特願 2014-104982

②海外出願 (1件)

1. 「光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法」、入江寛、佐藤哲也、橘田太樹、出願日 2011 年 2 月 23 日、PCT/JP2011/053946

③その他の知的財産権

なし

(5)受賞・報道等

①受賞

1. Hiroshi Irie, American Chemical Society (ACS) 244th American Chemical Society National Meeting 「Environmental Chemistry Division」 Presentation Award、Philadelphia (USA) 2012年8月19-23日
2. Ryoya Kobayashi, Hiroshi Irie et al., 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'20) Poster Award、Chengdu (China)、2014年9月21-24日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

なし

③その他

なし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

1. 先端材料技術展 2011「太陽光を利用した水素エネルギー獲得」、東京ビッグサイト、2011年11月9日、研究者に対し本研究で開発した太陽光水素について講演した。
2. 山梨大学 JST新技術説明会「太陽光を利用した水素エネルギー獲得技術」、科学技術振興機構 JST ホール、市ヶ谷(東京)、2011年12月13日、研究者に対し本研究で開発した太陽光水素について紹介した。

②社会還元的な展開活動

1. 「太陽光でエネルギー・環境問題を解決しよう」  
佐藤哲也、入江寛、1日体験化学教室、2010年12月25日
2. 「太陽電池をつくろう」  
高嶋敏宏、入江寛、一日体験化学教室、2012年12月24日
3. 「太陽電池をつくろう」  
高嶋敏宏、入江寛、1日体験化学教室、2013年12月14日

山梨県下および近隣県の高校生を大学に受け入れ、研修実験を行なった。

## § 5 研究期間中の活動

### 5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2010年9月4日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立巨摩高等学校	40人	山梨県下の高校への出前講義
2011年5月28日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立巨摩高等学校	40人	山梨県下の高校への出前講義
2011年8月5日	山梨大学平成23年度 公開授業	山梨大学	100人	山梨大学の公開授業
2012年8月7日	山梨大学平成24年度 公開授業	山梨大学	100人	山梨大学の公開授業
2012年11月8日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立韮崎高等学校	40人	山梨県下の高校への出前講義
2013年10月11日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立韮崎高等学校	40人	山梨県下の高校への出前講義
2013年10月28日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立甲府南高等学校	30人	山梨県下の高校生を受け入れ、研修実験
2014年8月20日	スーパーサイエンス・理工学の世界～山梨大学 高大連携講座～	山梨県立甲府南高等学校	30人	山梨県下の高校生を受け入れ、研修実験

## § 6 最後に

1光子励起系における材料開発、2光子励起系の新たなZスキームの構築によって、光触媒粉末を用いた水の完全分解を達成することができた。特に後者の手法を用いることによって波長 600 nm の可視光照射下での水の完全分解に成功した。さらに同じ手法を用いれば利用波長が 700, 800 nm. . . と伸びる可能性があり、実際、700 nm の可視光で水を完全分解できたことを示唆するデータも得られている。この水分解光触媒の究極の目標である波長 600 nm の可視光での量子収率 30%に向けて大きな一歩であろう。

研究代表者としては、研究すべき多くの課題に対して研究室メンバーおよび共同研究者の少数で行ったため、各人それぞれが異なるテーマを行うことになり、それら成果を有機的に結び付けることに注力した。その結果、それぞれの成果が互いに貢献しあい、最終的に波長 600 nm の可視光照射下での水の完全分解に成功したと考えている。本プロジェクトには、水分解反応装置、ガス質量分析装置など光触媒水分解評価に不可欠な装置を購入することができ非常に感謝している。また、研究総括、領域アドバイザーの先生方から有益な助言、叱咤激励を得ながら、また戦略研究推進部の領域担当者の適切な運営によって、円滑に研究を遂行することができた。心底より感謝申し上げます。



図 12 水分解反応装置(本 CREST にて購入)および操作する学生