

戦略的創造研究推進事業  
発展研究（SORST）

## 研究終了報告書

研究課題

「太陽光による高効率水分解  
光触媒系の実現」

研究期間：平成15年12月 1日～  
平成19年 3月31日

堂免 一成  
(東京大学、教授)

## 1. 研究課題名

太陽光による高効率水分解光触媒系の実現

## 2. 研究実施の概要

人類は現在地球的規模での環境問題、エネルギー問題に直面しているが、その有望な解決策として水素をエネルギーキャリアとして用いる方法が提案されている。現在用いられている水素はほとんど化石資源（石油や天然ガス）の改質によって得られるものであるが、これは水素生成時に二酸化炭素を発生するのみでなく有限な資源である。もし太陽光と水から水素を大規模に生産できれば人類は真にクリーンで再生可能なエネルギー源を手にすることができる。本研究の目的は、これまでの研究成果を発展させ、この反応を大規模に実現できる可能性のある高効率の光触媒系を実現することである。本研究の最終目標として次のような反応系の構築を目指す。①600nm までの可視光を用いて、②量子収率 30%で、③1 年程度安定に水を分解できる光触媒系の開発。このような反応系が実現すると、わが国の標準的な日照条件下  $1 \text{ km}^2$  当たり 1 時間に約  $15,000 \text{ m}^3$ （標準状態）の水素が発生する。この値は現在工業的にメタンから水素を生成する標準的なリフォーマーの能力に匹敵する。したがってこの目標が達成されれば太陽光による水からの水素生成が実用化の検討段階に入ると考えられる。

これまで我々は、可視光を用いて水を水素と酸素に光分解する触媒材料の探索を行ってきた。すなわち①太陽光を十分に吸収し、②水を水素と酸素に分解するポテンシャルを有し、③反応条件下で安定な物質の探索である。我々はそれまで全く注目されていなかった非酸化物系の材料に着目し、遷移金属オキシナイトライド（あるいはナイトライド）やオキシサルファイドがまさにこの様な条件を満足する材料群であることを初めて見出した。

我々はこのような遷移金属（オキシ）ナイトライドのうち、 $d^{10}$  電子状態をもつ化合物、 $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ 、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ などが、水の完全分解に対して活性な光触媒として機能することを見出した。さらに、その中でも、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ や $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ といった固溶体材料は、可視光を利用して水の完全分解を達成することができた。

加えて、これらの新規材料を用いて上記目標を達成させるために、

- (i) 高効率な水素及び酸素生成サイトの開発
- (ii) さらに長波長の光を吸収でき、かつ格子欠陥の少ない材料の調製法の開発
- (iii) 触媒材料の精密な構造解析等

を精力的に行った。

その結果、(i)に関して、水素、酸素生成サイトとして貴金属酸化物等の微粒子を光触媒表面に導入することが必要であるが、Rh-Cr 複合酸化物ナノ粒子を $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ に担持することで、可視光照射下において量子収率 3%を実現した。これは従来の  $\text{RuO}_2$  助触媒を担持した場合の値（約 0.2%）よりも一桁高く、これまでに報告されている固体光触媒系の中で最も高い値を達成した。この Rh-Cr 複合酸化物助触媒は、我々が独自に光触媒用助触媒として新たに開発したものであり、非常に高効率に水分解を促進することがわかった。この新規助触媒 Rh-Cr 複合酸化物ナノ粒子は $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ のみならず、従来知られている酸化物系光触媒や  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ などに対しても有効であり、その汎用性を明らかにした。

また、(ii)においては、 $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ 、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ などの（オキシ）ナイトライドのみならず、（オキシ）サルファイドの合成等を行い、より長波長の光を吸収できる光触媒の探索を行った。新規可視光応答性光触媒として  $\text{Zn}_3\text{S}_2$  ドープ水酸化インジウム等を見出した。

(iii)においては、可視光照射下において水の完全分解を達成する上記（オキシ）ナイトライドを中心に中性子回折の Rietveld 解析や密度汎関数法による電子構造の解析を行った。これらの材料が固溶体であること、またバンド構造や可視光応答性の発現のメカニズムについて明らかにした。

本 SORST 研究を始める時点では、可視光で水を水素と酸素に分解できる光触媒系がやっ

とみつかった状態であった。その後触媒の調製法の改良や新規な助触媒の開発により、量子収率を約 2~3%まであげることに成功した。これは、当初の活性より約 2 桁向上しており、実用的な応用展開をある程度視野にいれられる範囲に到達しつつある。もちろん今後更なる発展が必要であるが、現時点では世界最高レベルである。

#### [堂免グループ]

堂免グループでは特に  $d^{10}$  型電子状態をもつ (オキシ) ナイトライド型光触媒の開発について重点的に行った。そのうち、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  光触媒が、新規助触媒として Rh-Cr 複合酸化物ナノ粒子を担持することで、可視光照射下で高効率に水を水素と酸素に分解し、その量子収率約 3%を達成した。 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{O}_x\text{N}_2)$  においても可視光照射下で高効率に水を水素と酸素に分解することに成功した。合成した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$  は ZnO と  $\text{ZnGeN}_2$  の完全な固溶体であることを中性子線回折測定により明らかにした。

#### [原グループ]

原グループは  $d^0$  電子状態をもつ (オキシ) ナイトライド、オキシサルファイド光触媒薄膜を作用電極とした光電池を作製し、水の可視光全分解を試みた。オキシナイトライド  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  あるいはオキシサルファイド  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  を作用極、Pt 対極で構成された光電池を no bias で可視光照射したところ安定した光電流が長時間にわたって観測された。また、メソ細孔を有する高面積光触媒の調製を行った。シリコーティングあるいは有機シランの添加により結晶性のメソポーラス酸化タンタル、タンタルナイトライドを得ることに成功した。

#### [井上グループ]

井上グループは  $d^{10}$  電子状態をもつ酸化物および窒化物の光触媒活性の評価を行った。 $d^{10}$ - $d^{10}$  電子状態の金属酸化物として  $\text{LiInGeO}_4$ 、 $\text{In}^{3+}$  添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  を用いた。 $d^{10}s^2$ - $d^{10}$  電子状態の金属酸化物として  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ 、さらに、 $d^{10}s^2$ - $d^0$  の電子状態を持つ酸化物として  $\text{PbWO}_4$  を用いた。 $\text{RuO}_2$  担持  $\text{LiGeO}_4$  において反応初期より水素と酸素が生成できる光触媒作用を持つこと、単独型酸化物  $\text{LiInO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  に比べ著しく高い活性を持つことを見出した。 $\text{LiInGeO}_4$  における高活性の発現は、 $\text{LiInGeO}_4$  の  $\text{InO}_6$  八面体や  $\text{GeO}_4$  四面体が著しく歪み、その内部に双極子モーメントに基づく分極場が存在すること、および伝導帯がバンド分散の大きい  $\text{In}(5s+5p)+\text{Ge}(4s+4p)+\text{Li}(2s+2p)$  の混成軌道で構成されることに起因することを明らかにした。 $d^0$ 、 $d^{10}$  あるいは  $d^{10}s^2$  電子状態の金属イオンを合わせ持つ複合金属酸化物が、単独型金属酸化物に比べて、水の分解反応に対してより有用な光触媒材料となることを示した。

#### [小林グループ]

小林グループは平面波基底の密度汎関数法を用い、本プロジェクトにて新規に見出された光触媒材料のバンド構造の計算を行った。オキシナイトライドなどの 2 種類以上のアニオンを含んだ半導体光触媒材料のバンド構造を計算・評価することにより、高いエネルギー準位に伝導帯を維持したままで可視光吸収を可能とする材料設計の指針が得られた。特に可視光照射下で水を完全分解する  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  固溶体光触媒材料のバンド構造において、固溶比率によってバンドギャップやバンド分散の程度が異なり、可視光吸収量が変化することが理論的計算により裏付けられた。また、助触媒担持における担体結晶面の選択性について、状態密度と電子密度等値面図の比較から、担体の面依存性を説明できることが示唆された。

#### [戸田グループ]

戸田グループは結晶学的な観点から従来まで光触媒として検討されていない新規な結晶構造を持つ組成を探索した。タンタル骨格を持つ材料を対象として、従来まで光触媒として検討されていない新規な結晶構造を持つ組成を探索し、その中から効率の高い三つの光触

媒、 $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  と  $\text{RbNaNdTaO}_5$  を見出した。特に  $\text{RbNaNdTaO}_5$  は、助触媒なしの光触媒単独の水分解活性としては非常に高い値を示し、その高活性の理由が層間水和によることを明らかにした。

[Can Li グループ]

Can Li グループは様々な材料を調製、検討した結果、その中で、タンタル系オキシナイトライド  $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ 、Zn,S ドープ水酸化インジウムが可視光応答性を有する新規光触媒であることを見出した。 $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$  は 600nm 付近の可視光まで吸収できることがわかった。また通常報告のある光触媒材料が定比からなるのに対し、Zn, S ドープ水酸化インジウムは不定比でありこのような化合物でも光触媒として適応可能であるということが示された。

### 3. 研究構想

本発展継続研究では、これまでに開発してきた可視光応答型光触媒の研究をさらに発展させて、太陽光と水から高効率で水素を製造する光触媒の開発を目的とした。具体的には次の2種類の非酸化物系光触媒、

- 1) d0 型電子状態をもつ (オキシ) ナイトライド系型触媒の開発
- 2) d10 型電子状態をもつ (オキシ) ナイトライド型光触媒の開発

について研究を行った。

特に2)に示す d10 型電子状態をもつ (オキシ) ナイトライド型光触媒の開発について重点的に行った。1) のテーマに関しては堂免・原グループが担当した。2) のテーマは堂免・原・井上グループの共同研究である。また小林グループは光触媒の電子状態の理論計算を担当した。戸田グループは、流動式窒化炉を用い (オキシ) ナイトライドの新規調製法の検討を行った。大連グループは、新規可視光応答型光触媒の開発を主に担当した。

#### 4. 研究実施内容

##### 4.1 堂免グループ 可視光応答性を有する非酸化物型光触媒による水の全分解反応の検討

###### (1) $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒による水の分解を促進する新規助触媒の開発及び構造解析

これまでに、GaN と ZnO からなる固溶体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ が、助触媒を担持することで、可視光照射下で水を水素と酸素に分解できる新規な光触媒であることを見出した。本発展継続研究の当初ではその性能は十分ではなかった（量子収率 0.1%以下）。しかしながら、これに助触媒として  $\text{RuO}_2$  を担持すると、可視光照射下において水分解に対するその量子収率は約 0.2%にまで達した。さらなる高活性化を $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  に対して様々な材料を修飾することで試みた。

その結果、Cr を含む複合酸化物が $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒による水の分解に有効な助触媒となることを明らかにした。中でも Rh と Cr の複合酸化物からなるナノ粒子を $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒に担持した場合、図 1 に示すように可視光照射下で長時間安定に水を分解することに成功した。このときの量子収率は、可視光照射下において量子収率約 3%を達成した。これは従来よりも一桁高く、これまでに報告されている固体光触媒系の中で最も高い値を達成した。この Rh-Cr 複合酸化物助触媒は、従来知られている金属酸化物光触媒や  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  などの非酸化物系光触媒に対しても有効であり、その汎用性を明らかにした。

この高活性な Rh-Cr 複合酸化物担持 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒の構造解析を、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線吸収分光法、X線光電子分光法により行った。その結果、導入された Rh と Cr が 3 価の複合酸化物となって高分散担持された際に高活性が得られることがわかった。大気圧下での水の可視光完全分解を試みると 1 時間あたり約 10~15 mL の水素酸素混合気体が生成した。

以上、修飾法の確立により $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒の水の光分解反応に対する能力を十分に引き出すことに成功した。今後は $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒の改良を行い、さらなる高活性化を行う予定である。また、長期間の耐久性に関する実験を行い、実用化に向けた試験を試みる予定である。

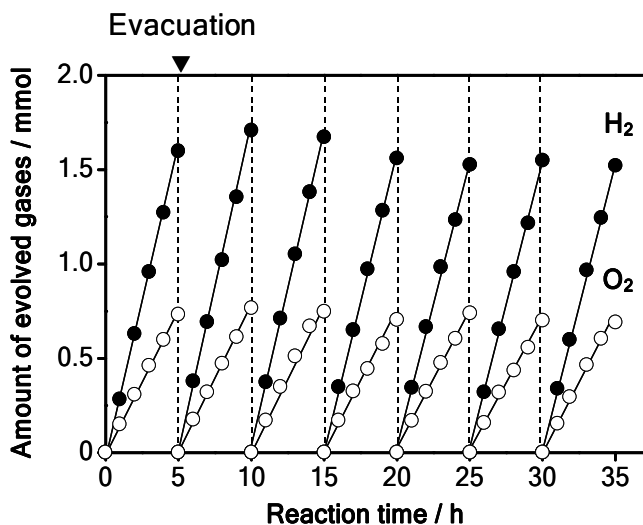


図 1. Rh-Cr/ $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ による可視光照射下での水の完全分解反応の経時変化, 触媒量: 0.3 g, 反応溶液: 370 mL, 光源: 450 W 高圧水銀灯, 照射波長:  $\lambda > 400 \text{ nm}$

## (2) $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{O}_x\text{N}_2)$ 光触媒を用いた水の可視光全分解及び構造解析

ウルツ鉱型構造を有する  $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnGeN}_2$  の固溶体材料の  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$  光触媒が可視光応答性を示し、 $\text{RuO}_2$  微粒子を担持することにより水の光分解反応に活性を示すことを見出した。しかし、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒に関する調製条件の詳しい検討がされていないため、再現性に乏しいのが現状であった。そこで再現性よく高活性の  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒を得るため、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体の最適調製条件の探索および有効である助触媒の検討を行った。また、中性子線回折測定を行い、最適条件で合成した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$  の詳しい構造解析を行った。

$(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒は出発物質として  $\text{ZnO}$ 、 $\text{GeO}_2$  を適当な比率で混ぜ、高温のアンモニア気流下で窒化することにより合成した。最適な窒化温度、アンモニア流量の検討を行ったところ、 $1123\text{ K}$ 、 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で窒化を行った際、最も高い活性を示す  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒が単相で得られることがわかった。最適調製条件で合成した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒の紫外可視拡散反射スペクトルを測定したところ、

$(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ の吸収端は約  $460\text{ nm}$  であり、吸収端から計算したバンドギャップは約  $2.7\text{ eV}$  であると見積もられた。この  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ を用いて、水の光分解反応における助触媒の検討を行った。その結果、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の酸化物を担持した場合に水の全分解が進行することを見出した。特に  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒に  $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  を担持した場合において効率の高い水の完全分解反応に成功した。 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  助触媒では  $\text{RuO}_2$  に比べて 12 倍の高い活性を示し、水素  $172\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 、酸素  $88\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$  の速度を達成した。この光触媒は可視光照射下で効率よく水を完全分解することを見出した。

最適調製条件で合成した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 光触媒の元素分析を行った結果、その組成は  $\text{Ge}_{0.409(1)}\text{Zn}_{0.586(1)}\text{N}_{0.850(1)}\text{O}_{0.155(1)}$  であることがわかった。詳しい構造を特定するために、中性子線回折測定を行い、同試料の中性子線回折パターンに関して Rietveld 解析を行った。その結果、窒素と酸素が同じサイトに存在し、計算結果による組成は元素分析で得られた結果と一致した。また、最大エントロピー法 (MEM) による解析により誤差 10% 範囲内で核密度分布が高い場所と各元素のサイトが一致する (図 2) ことから、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体の結晶中にウルツ鋼型構造を示すサイトとは別のサイトに侵入した元素は存在せず、大きな disorder はないことを明らかにした。

以上、調製条件の最適化により再現性よく紫外光照射下または可視光照射下で水の全分解を行うことが可能な  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体を合成することに成功した。また、合成した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ は  $\text{ZnO}$  と  $\text{ZnGeN}_2$  の完全な固溶体であることを中性子線回折測定により明らかにした。しかし、残念ながら現在のところ、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体の光触媒としての高い耐久性は未だ達成されておらず、繰り返し水分解反応を行うと活性の低下が確認された。今後、活性低下の原因を調べることにより触媒の安定性を高める研究を進めていく予定である。また、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体の新規合成法の検討により更なる高活性化を目指す予定である。

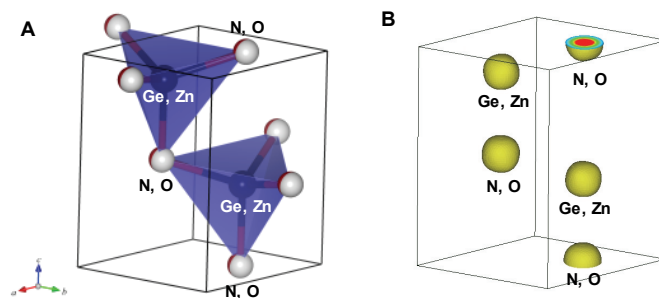


図 2. A: 精密化した  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$  固溶体の結晶構造, B:  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$  固溶体の核密度分布

### (3) $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$ の高活性化と構造解析

上記のようにガリウム、ゲルマニウムをベースとした  $d^{10}$  電子配置を有する典型金属の(オキシ)ナイトライドが可視光照射下において水を完全分解できることが見出された。これより以前に、 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  は非酸化物系において紫外光照射下ではあるが、水を水素と酸素に高効率で分解することができる、世界ではじめての材料であることを見出してきた。これら非酸化物系、特に  $d^{10}$  電子配置を有する(オキシ)ナイトライドは従来の酸化物光触媒とは合成条件、助触媒担持条件等、性質が大きく異なる。そこで、この $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  についてさらなる高活性化や構造解析等を行った。

まず  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の合成条件の最適化を行った。 $\text{GeO}_2$  をアンモニア気流中下で合成するとき  $900^\circ\text{C}$  以上では  $\text{Ge}$  単体が生成し始め、 $850^\circ\text{C}$  以下では $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  が混入することがわかっている。これらの中間的な温度範囲で合成を試みた結果、 $880^\circ\text{C}$  で $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  が単相で得られ、ここが最適な合成温度であることがわかった。次に  $\text{RuO}_2$  の担持方法や担持条件などを調べた結果、 $\text{RuO}_2$  を 1 wt.%  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  錯体から含浸し、空气中  $400^\circ\text{C}$  で焼成したときに高い活性が得られることが確認された。さらに水分解活性の反応溶液の pH 依存性について調べた。硫酸を反応溶液に加え酸性条件にすると水分解活性は増大し pH = 0 (1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液) のときに最高活性が得られた。最適条件化では水分解活性は反応初期では 3.5 mmol/h の水素生成が達成できた。

次にこの  $\text{RuO}_2$  担持 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の構造と反応機構の解明を検討した。走査型電子顕微鏡により $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\text{RuO}_2$  担持 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の観測をしたところ、 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  は結晶系(六方晶系)をよく反映した粒子径が 500 nm 程度の柱状粒子であった。その表面に担持された  $\text{RuO}_2$  は粒径が約 20nm 程度の微粒子で均一に分散していた。 $\text{Ag}^+$ イオンあるいは  $\text{Pb}^{2+}$ イオンを含む水溶液にて光照射を行ったところ、 $\text{Ag}$  粒子の析出と  $\text{PbO}_2$  の析出が $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の結晶面によって選択的に起こることが観測された。これより、還元サイト(水素生成サイト)が  $\{0110\}$  面、酸化サイト(酸素生成サイト)が  $\{0111\}$  面であることがわかった。 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  が高活性な光触媒として機能するのはその単結晶内で酸化-還元サイトが分離されていることが大きく起因していると考えられる。

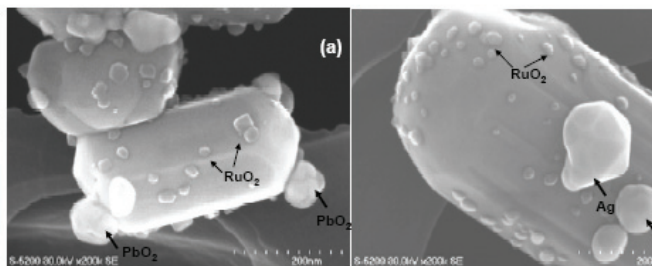


図3.  $\text{PbO}_2$ (a)、 $\text{Ag}$ (b)を光電着させた  $\text{RuO}_2$  担持 $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の電子顕微鏡(SEM)像



## 4.2 原グループ 可視光応答性を有する非酸化物型光触媒による水の全分解反応の検討

### (1) (オキシ) ナイトライド、オキシサルファイド薄膜による水の可視光全分解

(オキシ) ナイトライド、オキシサルファイド光触媒薄膜を作用電極とした光電池を作製し、水の可視光全分解を試みた。オキシナイトライド  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  あるいはオキシサルファイド  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  を作用極、Pt 対極で構成された光電池を no bias で可視光照射したところ安定した光電流が長時間にわたって観測された。この結果は可視光を照射した上記の光電池において、(オキシ) ナイトライド、オキシサルファイド薄膜はそのバンド間遷移によって生じたホールによって水を酸素に酸化し、励起電子は対極の白金線の水を水素に還元していることを示している。ナイトライド  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  では光照射後に光電流が急速に低下し、ナイトライド表面の酸化がこの性能低下の原因であることが確認された。しかしこれらの薄膜に THF に溶解したルテニウムドデカカルボニル錯体をディップコートし、空気中での熱分解によって酸化ルテニウム微粒子を表面に析出させると、この酸化を抑制でき、その光電流は数倍向上することが明らかになった。

### (2) $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$ による水の可視光全分解

我々は既に  $\text{ZnO}$  と  $\text{GeO}_2$  の混合物をアンモニア気流下で窒化することにより、可視光を吸収できるウルツ鉱型の固溶体  $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$  の合成し、可視光照射化でこの材料が水を全分解する光触媒となることを見出している。 $\text{RuO}_2$  微粒子を助触媒として担持した  $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$  は 480nm 程度までの可視光を利用して水を全分解できる。これまで、固溶体  $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$  と  $\text{ZnO}$  の混合物が水の全分解する光触媒となると考えられていたが、固溶体  $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$  のみで水を全分解することを見出した。すなわち、過剰な  $\text{ZnO}$  の存在下で高活性な固溶体  $\text{ZnO}:\text{GeO}_x\text{N}_y$  が形成されるが、合成後に残る  $\text{ZnO}$  は反応に直接関与していないことが示唆された。

### (3) 結晶性メソポーラス酸化タンタル、タンタルナイトライドの調製

メソポーラスの酸化タンタルは通常、アモルファス構造を有する。水分解のための光触媒を調製するにあたって高い結晶性の化合物を得ることはとても重要である。我々は、メソポーラス酸化タンタルがアモルファスであるのにもかかわらず、細孔壁が薄いため、水の全分解が可能であることを報告しているが、さらにこれを結晶化してより高活性な光触媒材料となることを試みた。また、これを窒化することによりメソポーラス  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  を調整することも行った。

#### (3-1) シリカコーティングによる結晶化

アモルファス構造のメソポーラス酸化タンタルを出発物質として、シリカでコーティングした後に窒化した。窒化した後にアルカリ処理でシリカを除去する事で、メソポーラスタンタルナイトライドを得る事ができた。窒化前駆体としては①アモルファスのメソポーラス酸化タンタルをシリカコーティングしたもの、②①を結晶化した結晶化したメソポーラス酸化タンタル、③②からシリカ層を除去したもの、の③種類を検討した。その結果、②を窒化、シリカ除去する事で、高表面積のメソポーラスタンタルナイトライドを得る事ができた。

#### (3-2) 有機シラン添加法による結晶性メソポーラス酸化タンタルの調製

メソポーラス酸化タンタル合成時にアルキル部位を有する有機シラン化合物を添加する手法により、結晶性細孔壁を有するメソポーラス酸化タンタルを直接合成した。この方法は、細孔鑄型となる界面活性剤ミセル表面にシリカ源が偏析し、その周りを

酸化タンタルが覆うことによってメソポーラス物質前駆体を形成させる。その後の焼成処理により、細孔壁表面にシリカが偏析し骨格内部はアモルファスの酸化タンタルで構成された複合体が得られる。この表面シリカ層が結晶化過程での物質移動を抑制し、細孔構造を保持したまま細孔壁を結晶化することが可能となった。最終的には高温焼成により細孔壁を結晶化した後で表面シリカを除去し、目的の結晶性メソポーラス酸化タンタルが合成させた。

### 4.3 井上グループ

水の分解反応に対する  $d^{10}$  および  $d^{10}-d^{10}$  電子状態をもつ複合酸化物および窒化物光触媒の活性

#### (1) 実施の内容

$d^{10}-d^{10}$  電子状態の金属酸化物として  $\text{LiInGeO}_4$ 、 $\text{In}^{3+}$  添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}^{3+}$  添加  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  を用いた。 $d^{10}s^2-d^{10}$  電子状態の金属酸化物として  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ 、さらに、 $d^{10}s^2-d^0$  の電子状態を持つ酸化物として  $\text{PbWO}_4$  を用いた。いずれの金属酸化物においても助触媒として  $\text{RuO}_2$  を高分散担持し、水分解反応に対する活性を調べた。

#### (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

$\text{RuO}_2$  担持  $d^{10}-d^{10}$  電子状態の複合酸化物  $\text{LiInGeO}_4$  光触媒による水の分解反応において、反応初期より水素と酸素が生成できる光触媒作用を持つこと、単独型酸化物  $\text{LiInO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  に比べ著しく高い活性を持つことを見出した。また、複合化により光吸収が長波長側にシフトすることを示した。 $\text{LiInGeO}_4$  における高活性の発現は、 $\text{LiInGeO}_4$  の  $\text{InO}_6$  八面体や  $\text{GeO}_4$  四面体が著しく歪み、その内部に双極子モーメントに基づく分極場が存在すること、および伝導帯がバンド分散の大きい  $\text{In}(5s+5p)+\text{Ge}(4s+4p)+\text{Li}(2s+2p)$  の混成軌道で構成されることに起因することを明らかにした。

また、 $d^{10}$  電子状態の金属イオンを2種類含む複合酸化物として、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  に  $\text{In}^{3+}$  を添加した金属酸化物において、3モル%の微量  $\text{In}^{3+}$  添加により、顕著な活性増加が見出された。同様の活性化は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  酸化物でも見られた。これらの酸化物は、紫外光励起で強い発光を生じるが、 $\text{In}^{3+}$  添加は発光強度に顕著な変化を与えた。

$d^{10}s^2-d^{10}$  電子状態として、従来の  $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) の  $\text{M}$  の代わりに、 $\text{Pb}^{2+}$  金属イオンを含む  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  について検討し、 $\text{Pb}^{2+}$  の存在によって、 $\text{M}^{2+}$  に比べ活性が著しく増加することを見出した。さらに、 $d^{10}s^2-d^0$  電子状態の複合酸化物では、 $\text{RuO}_2$  担持  $\text{PbWO}_4$  が反応初期から水素および酸素の生成を与え、繰り返しの反応においても安定した活性を持つことを見出した。

バンド計算に基づき  $\text{Pb}^{2+}$  金属イオンの  $\text{Pb}6s$  軌道が価電子帯のバンド分散を増大させ、正孔の移動度を高める効果を持つため、光触媒作用の活性化が起り顕著な活性を示すことを明らかにした。

以上の結果から、 $d^0$ 、 $d^{10}$  あるいは  $d^{10}s^2$  電子状態の金属イオンを合わせ持つ複合金属酸化物が、単独型金属酸化物に比べて、水の分解反応に対して、より有用な光触媒材料となることを結論した。

#### 4.4 小林グループ

##### ペロブスカイト系結晶の電子構造の理論的研究

###### (1) 実施の内容

バンド計算には、平面波基底の密度汎関数法を用いた。密度汎関数法は伝統的量子化学の方法に比べて、電子相関を考慮した計算が容易であり、そのエネルギー計算も構造最適化を行うのに十分な精度となっている。また、被占軌道と空軌道を同レベルで取り扱うという性質は、価電子帯の上端と伝導体の下端のエネルギー差でバンドギャップを見積もるという現在の評価方法には適したものである。本プロジェクトの計算では、バンドギャップとともに伝導体の構成、分散曲線が重要な情報となるが、基底関数に局在基底を用いた方法に比べて、平面波基底の方法の方が、電子分布が原子の内核から離れた領域に分布する伝導体の記述に、より適している。さらに、平面波基底では“基底関数”を個々の原子ごとに用意する必要がなく、平面波の最大運動エネルギーという1つのパラメータで計算の精度が指定されることも、周期表上の多くの元素を同じレベルで扱えるという意味において長所となる。

###### (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

当グループで見出された様々な新規光触媒材料のバンド構造の計算を行った。とりわけ非酸化物系半導体光触媒の電子構造についての知見を系統的に収集し開発指針の精密化を行った。また、最近では、固溶体の電子構造を求めるために拡張単位胞を用いた計算を行うなど、より大きなスケールの計算へと移行してきている。さらに、光触媒そのものではなく、その担体や水分解光触媒活性の向上に影響を与える助触媒についても計算モデルに組み入れ、触媒担体界面での原子構造のマッチングや界面を含めた系の電子構造についての解析を行った。この新しいアプローチでは、種結晶がどのような結晶面で最も成長をするかということ古典的力場計算法により計算するが、その結果は光電着により、金属粒子（助触媒）が触媒へ付着する過程のシミュレーションになっている。また、水分解反応を引き起こす励起電子の担体から助触媒への移動度と電子移動に関係する軌道との関係についても研究を進めた。

オキシナイトライドなどの2種類以上のアニオンを含んだ半導体光触媒材料のバンド構造を計算・評価することにより、高いエネルギー準位に伝導帯を維持したままで可視光吸収を可能とする材料設計の指針が得られた。特に可視光照射化で水を完全分解する GaN:ZnO 固溶体光触媒材料のバンド構造において、固溶比率によってバンドギャップやバンド分散の程度が異なり、可視光吸収量が変化することが理論的計算により裏付けられた。また、助触媒担持における担体結晶面の選択性について、状態密度と電子密度等値面図の比較から、担体の面依存性を説明できることが示唆された。

## 4.5 戸田グループ

### ソフトケミストリーを利用した新規な光触媒の合成

#### (1) 実施の内容

結晶学的な観点から従来まで光触媒として検討されていない新規な結晶構造を持つ組成を探索した。層間空間を反応場として利用できる水の挿入反応が可能である層状材料に加えて、現在まで検討されていない準安定な新しい組成およびナノスケールで制御された構造を持つ新規な光触媒材料の探索に注力した。結晶構造の評価手法として、粉末 X 線回折パターンに加えて、中性子線回折実験に基づく Rietveld 解析も行った。また、専用の新規開発炉による流動法および流通法を利用した酸窒化物系光触媒の合成についての検討を行った。

#### (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

専用の新規開発炉による流動法および流通法で、比較的均一性の高い多成分系酸窒化物光触媒が合成できることを確認した。一方で、反応性の高さのため、アンモニア中で通常の固相反応と同一条件で合成した場合に、還元が進行しすぎて構造欠陥が多くなることもわかった。流動法および流通法はその反応性の高さから、既存の窒化物光触媒だけでなく、通常の高温度反応で合成できないような準安定な組成の新しい窒化物光触媒の合成にも適していることが確認できた。

タンタル骨格を持つ材料を対象として、従来まで光触媒として検討されていない新規な結晶構造を持つ組成を探索し、その中から効率の高い三つの光触媒を見いだした。高活性な系は、 $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  と  $\text{RbNaNdTaO}_5$  の三種類である。特に  $\text{RbNaNdTaO}_5$  は、水和後における水分解における紫外線照射での水素発生量は、 $911 \mu\text{mol/h}$  となり、助触媒なしの光触媒単独の水分解活性としては非常に高い値を示した。また、 $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  を化学量論で定常的に生成する高活性の理由が層間水和によるナノシート化であることを明らかにした。また、新規な窒化物材料系として、 $\text{KGaO}_2$  を前駆体とした熱分解法による K ドープ GaN およびナローバンドギャップの GaN-ScN 固溶系粉末材料の合成に成功した。

正確な結晶構造、特に酸素、硫黄および窒素のような軽元素の位置を明らかにして、得られた結晶構造に基づくバンド構造計算を京都工繊大小林グループに依頼し、今までに開発した高活性光触媒の光触媒特性をバンド構造に基づき理論的に検討する。グループ間の共同研究に基づき得られた材料設計に関する知見は、結晶化学に基づく新たな光触媒材料の開発に寄与できると考えられる。

#### 4.6 Can Li グループ 水の可視光分解のポテンシャルをもつ新規可視光応答型光触媒の開発

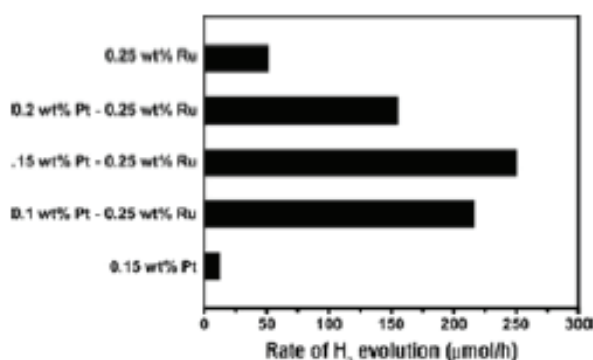
##### (1) 実施の内容

上記目標に対して、様々な材料を調製、検討した結果、その中で、タンタル系オキシナイトライド  $Y_2Ta_2O_5N_2$ 、Zn,S ドープ水酸化インジウムが可視光応答性を有する新規光触媒であることを見出した。

##### (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

###### (i)新規タンタル系オキシナイトライド $Y_2Ta_2O_5N_2$

$Y_2Ta_2O_5N_2$  は  $YTaO_4$  をアンモニア気流中下で焼成することによって合成した。この試料は 600 nm 付近の可視光まで吸収できる。これらのメタノール水溶液からの水素生成活性を図に示す。Pt 担持より Ru 担持の方が水素生成活性は高くなる。また Ru 担持の後に Pt を再担持させると活性はさらに増大した。これまでに見出された遷移金属オキシナイトライドのなかでは最も高い活性を示している。また酸素生成活性についても検討したところ硝酸銀水溶液から可視光照射によって酸素を安定に生成した。本研究で  $Y_2Ta_2O_5N_2$  は可視光で水を分解するポテンシャルをもつ有望な材料であることが示された。



$Y_2Ta_2O_5N_2$ のメタノール水溶液からの可視光照射下での水素生成活性

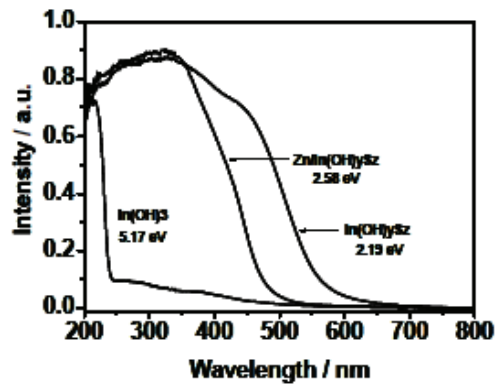
###### (ii)Zn, S ドープ $In(OH)_3$

$In(OH)_3$  はバンドギャップが 5.17eV と非常に大きく、短波長の紫外光しか吸収しない。しかし、ここに硫黄 S をドープするし、部分的に硫黄置換した  $In(OH)_3S_z$  を水熱合成法により調製した。この物質の光の吸収領域はもとの  $In(OH)_3$  に比べ、大きく長波長側へシフトし、可視光を吸収できるようになった。さらに  $In(OH)_3S_z$  に亜鉛 Zn をドープ（共ドープ）すると、吸収端は Zn ドープ前に比べて、短波長側にシフトした。 $In(OH)_3S_z$  および  $Zn/In(OH)_3S_z$  [ $Zn/In=1$ ]の吸収端はそれぞれ 590 nm および 480 nm であり、それぞれのバンドギャップは 2.6 eV および 2.1 eV であると見積もられた。

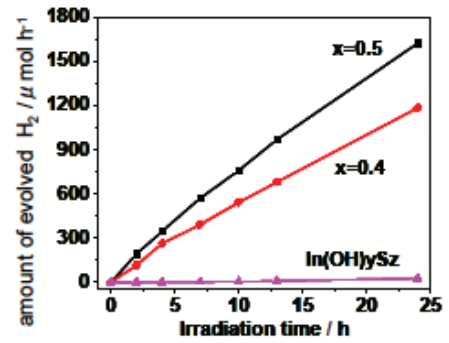
$In(OH)_3$  中に Zn が取り込まれることにより短波長側、S が取り込まれることにより長波長側にシフトすることがわかった。おそらく、Zn の添加効果は伝導帯下端のレベルを引き上げ、水素生成能力を向上させること、S の効果は価電子帯上端のレベルを引き上げ、可視光に吸収をもたせる効果があると考えられる。これらの化合物中での Zn、S の微細構造は明らかではないが、組成(仕込み量)を変化させそれらの光触媒活性を調べた。 $In(OH)_3S_z$  ではほとんど光触媒活性が発現しないのに対して Zn が導入されることによって光触媒活性が発現し、これらの材料が水素生成能力をもつ光触媒とな

ることがわかった。

以前に  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  の組成で表される化合物について報告したが、このような定比の化合物以外でも光触媒として適応可能ということが示されたのはまれな例である。また金属の水酸化物をベースとして光触媒活性が発現したことも重要な発見であり、新規光触媒材料としての可能性を見出せた。これらの光触媒は水素を生成する能力を有しているが、酸素は生成できない。よって、レドックス媒体を含む 2 段階での水分解の系への適応も期待できる。



Zn/In(OH)<sub>y</sub>S<sub>z</sub> の紫外可視吸収スペクトル



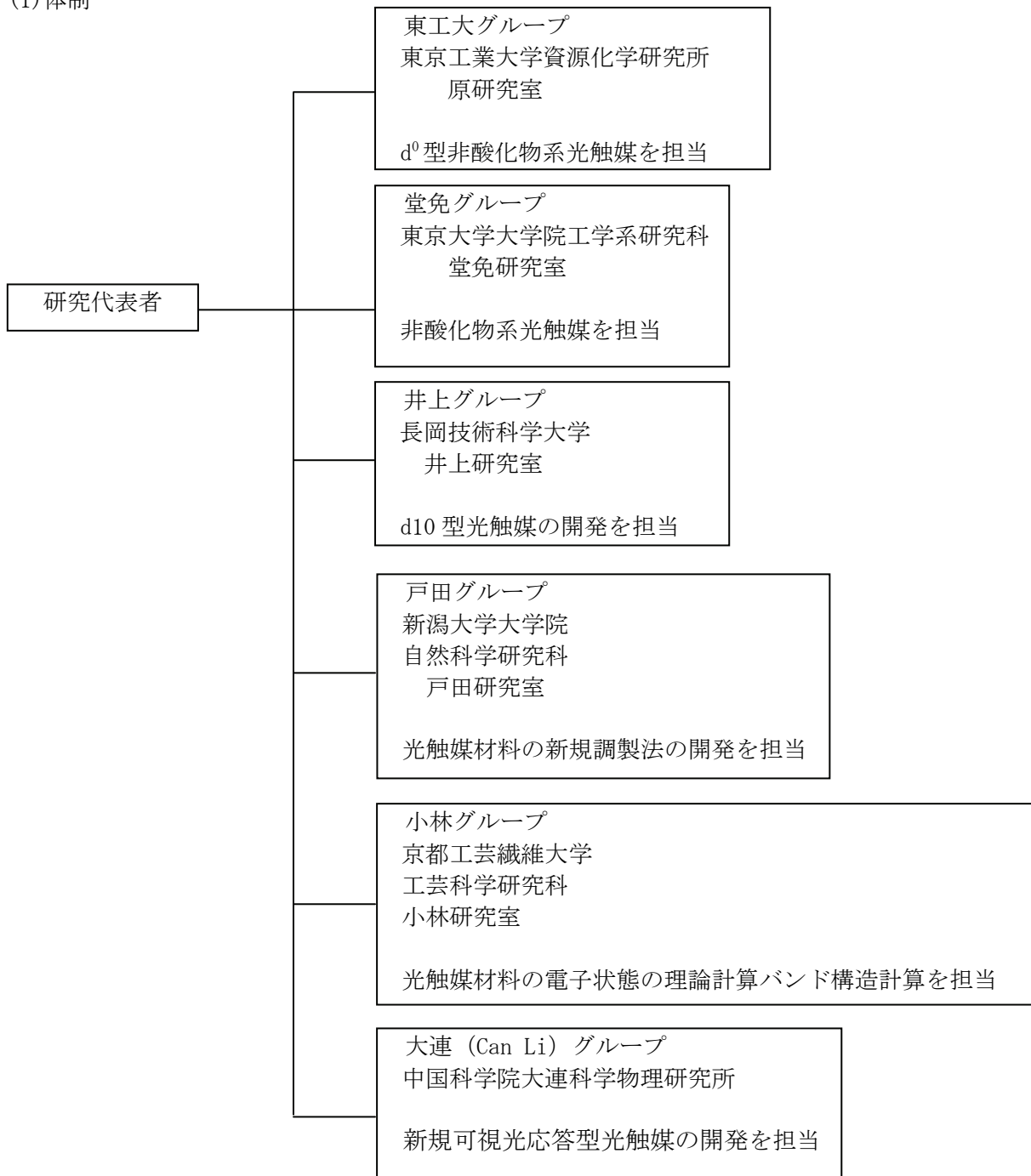
Zn/In(OH)<sub>y</sub>S<sub>z</sub> の光触媒活性

## 5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

固体光触媒を用いた水の分解に関する研究は盛んに行われており、現在では日本のグループが世界をリードしている。これまでに、工藤（東京理科大）、佐山（産総研）、阿部（北大）らによって、2種類の異なる可視光応答型光触媒を適当なレドックス対で連結したZスキームと呼ばれる光触媒系を用いた可視光照射下での水の分解が報告されている。最近では効率も改善され、工藤らの系では可視光照射下で約 2%の量子収率を達成している。しかしながら、可視光に応答できる小さなバンドギャップをもった単一の光触媒上で再現良く水の可視光分解を達成したのは世界中で当グループだけであり、その性能も現在のところ世界最高である。したがって、高性能化を含めたこの光触媒系に関する研究は、人類がクリーンで恒久的なエネルギー源を獲得するための基礎研究という観点から、極めて重要な意義をもつ。

## 6. 研究実施体制

### (1)体制



## (2)メンバー表

①堂免グループ（可視光応答性を有する非酸化物型光触媒による水の全分解反応の検討）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
堂免 一成	東京大学大学院 工学系研究科	教授	光化学反応及び 分光光学的測定	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
高田 剛	東京大学大学院 工学系研究科	助手	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
寺村 謙太郎	東京大学大学院 工学系研究科	JST 研究員 助手	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 16 年 4 月 1 日～ 平成 17 年 5 月 31 日 平成 17 年 6 月 1 日～ 18 年 11 月 30 日
石川 明生	東京大学大学院 工学系研究科	助手	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 19 年 3 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
加古 陽子	東京大学大学院 工学系研究科	技官	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 16 年 4 月 1 日～ 18 年 3 月 31 日
富田 修	東京大学大学院 工学系研究科	技官	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
Bao Ningzhong	東京大学大学院 工学系研究科	JSPS 博士研究員	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 16 年 11 月 1 日～ 平成 18 年 5 月 31 日
Lee Byongjin	東京大学大学院 工学系研究科	JST 研究員	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 17 年 10 月 6 日～ 18 年 9 月 30 日
Wang Xingchen	東京大学大学院 工学系研究科	JSPS 博士研究員	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 18 年 5 月 7 日～ 19 年 3 月 31 日
立花 浩子	東京大学大学院 工学系研究科	JST 技術員	事務処理一般 論文調査等	平成 15 年 12 月 1 日～ 16 年 11 月 30 日
大谷 美智子	東京大学大学院 工学系研究科	JST 技術補佐員	事務処理一般 論文調査等	平成 16 年 4 月 1 日～ 17 年 3 月 31 日
富田 美貴	東京大学大学院 工学系研究科	JST 研究補助員	事務処理一般	平成 16 年 4 月 1 日～ 18 年 10 月 31 日
石川 絢子	東京大学大学院 工学系研究科	JST 技術補佐員	事務処理一般 論文調査等	平成 16 年 11 月 1 日～ 18 年 9 月 30 日
楠元 芳文	鹿児島大学工学 部	教授	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 16 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日



酒多 嘉久	山口大学工学部	助教授	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
野田 悠	東京大学大学院 工学系研究科	研究生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
Xin Gang	東京大学大学院 工学系研究科	研究生	研究補佐等	平成 17 年 10 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
リ ユンギ	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 16 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
東 正信	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
前田 和彦	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
萩巢 清徳	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
鈴木 孝浩	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
久富 隆史	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
橋口 弘	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
西岡 大輔	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
田草川カイオ	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 10 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
大谷 宙	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
高橋 洋平	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
増田 英明	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
横山 大輔	東京大学大学院 工学系研究科	大学院生	研究補佐等	平成 18 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日

②原グループ(可視光応答性を有する非酸化物型光触媒による水の全分解反応の検討)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
原 亨和	東京工業大学資源 化学研究所 東京工業大学応用 セラミック研究所	助教授 教授	無機材料の構築及び 光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 18 年 7 月 31 日～ 19 年 3 月 31 日
野村 淳子	東京工業大学資源 化学研究所	助手	無機材料の構築及び 分光学的測定	平成 15 年 12 月 1 日～ 18 年 7 月 31 日
久保田 純	東京工業大学資源 化学研究所	助手	無機材料の構築及び 分光学的測定	平成 17 年 4 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
魯 大凌	東京工業大学資源 化学研究所	JST 研究員	無機材料の構築及び 分光学的測定	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
Jun Chen	東京工業大学資源 化学研究所	JST 研究員	無機材料の構築及び 分光学的測定	平成 16 年 9 月 20 日～ 平成 18 年 1 月 20 日
Zhu Qingjun	東京工業大学資源 化学研究所	JST 研究員	無機材料の構築及び 分光学的測定	平成 15 年 12 月 1 日～ 平成 16 年 3 月 31 日
山下 大輔	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～ 平成 16 年 3 月 31 日
高垣 敦	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～ 平成 18 年 3 月 31 日
中島 清隆	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～ 平成 18 年 3 月 31 日
白倉 奈央	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～ 平成 17 年 3 月 31 日
前田 和彦	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日
山崎 慶春	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日
寺島 弘晃	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日
野本 裕香	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日
石丸 竜平	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日

石井 伸治	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 15 年 12 月 1 日～平成 17 年 3 月 31 日
小澤 裕紀	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日
荻巢 清徳	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日
長谷川一哉	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日
三島 賢治	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日
岡村 麻衣	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～19 年 3 月 31 日
戸田 匡一	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～19 年 3 月 31 日
前田 和之	東京工業大学資源 化学研究所	大学院生	研究補佐等	平成 17 年 4 月 1 日～19 年 3 月 31 日

③井上グループ ( $d^{10}-d^{10}$ 、 $d^{10}s^2-d^{10}$ 、および  $d^{10}s^2-d^0$  電子状態をもつ複合酸化物光触媒による水の分解反応)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
井上 泰宣	長岡技術科学大学工学部	教授	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
西山 洋	長岡技術科学大学分析計測センター	助手	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
斉藤 信雄	長岡技術科学大学工学部	助手 助教授	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～ 18 年 10 月 30 日～ 19 年 3 月 31 日
門脇 春彦	長岡技術科学大学工学部	大学院生	論文調査等	平成 15 年 12 月 1 日～ 19 年 3 月 31 日
新井 直樹	長岡技術科学大学工学部	大学院生	論文調査等	平成 15 年 12 月 1 日～ 17 年 3 月 31 日
小島 千尋	長岡技術科学大学工学部	大学院生	論文調査等	平成 16 年 4 月 1 日～ 18 年 3 月 31 日

④小林グループ（ペロブスカイト系結晶の電子構造の理論的研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
小林 久芳	倉敷芸術科学大学生命科学部 京都工芸繊維大学工芸科学研究科 (転任)	教授 教授	理論計算	平成 15 年 12 月 1 日～17 年 3 月 31 日 平成 17 年 4 月 1 日～19 年 3 月 31 日
下平 祥貴	倉敷芸術科学大学生命科学部 京都工芸繊維大学工芸科学研究科	大学院生 大学院生	理論計算	平成 15 年 12 月 1 日～17 年 3 月 31 日 平成 17 年 4 月 1 日～19 年 3 月 31 日

⑤戸田グループ（ソフトケミストリーを利用した新規な光触媒の合成）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
戸田 健司	新潟大学大学院自然科学研究科	助教授	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～19 年 3 月 31 日
佐藤 峰夫	新潟大学工学部化学システム工学科	教授	無機材料の構築及び構造解析	平成 15 年 12 月 1 日～19 年 3 月 31 日
堀田 憲康	新潟大学工学部化学システム工学科	助教授	新規な反応系の構築及び無機材料の合成	平成 15 年 12 月 1 日～19 年 3 月 31 日
清水 研一	名古屋大学大学院工学研究科	助手	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～19 年 3 月 31 日
上松 和義	新潟大学工学部化学システム工学科	技官	無機材料の構築及び光化学反応	平成 15 年 12 月 1 日～19 年 3 月 31 日

⑥大連 Can Li グループ（オキシナイトライド光触媒の新合成法の開発及び水の可視光分解のポテンシシャルをもつオキシナイトライド光触媒の探索）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
キャンリー	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	平成15年12月1日～19年3月31日
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	平成15年12月1日～19年3月31日
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	平成15年12月1日～19年3月31日
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	平成15年12月1日～19年3月31日

## 7. 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
2007年2月3日	東京大学	研究チームでディスカッションをし、情報を交換し合う。	最終報告及び討論かつ研究打合せ	20人
2006年11月17日	東京大学	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	20人
2004年10月8日～10月9日	新潟大学	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	10人
2005年2月3日～2月4日	東京大学	研究チームでディスカッションをし、今後の計画を立てる。	中間報告及び討論かつ研究打合せ	12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
Lee Byongjin（韓国特許庁・職員）	講演	東京大学	平成17年1月21～22日

## 8. 発展研究による主な研究成果 (リストを別添)

### (1) 論文発表

- 1) 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.*, 19, 661-666 (2004).
- 2) H. Noguchi, T. Okada, K. Onda, S. S. Kano, A. Wada and K. Domen, "Time-resolved SFG study of formate on a Ni(111) surface under irradiation of picosecond laser pulses", *Surf. Sci.*, 528(1-3), 183-188 (2003).
- 3) P. Wang, S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen, T. Yamada and H. Hattori, "Spectroscopic Study of H<sub>2</sub> and CO Adsorption on Platinum-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, 107(43), 11951-11959 (2003).
- 4) Z. Lei, W. You, M. Liu, G. Zhou, T. Takata, M. Hara, K. Domen and C. Li, "Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalyst synthesized by hydrothermal method", *Chem. Commun.*, (17), 2142-2143 (2003).
- 5) Y. Sakatani, J. Nunoshige, H. Ando, K. Okusako, H. Koike, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde under Visible Light Irradiation over La<sup>3+</sup> and N co-doped TiO<sub>2</sub>", *Chem. Lett.*, 32(12), 1156-1157 (2003).
- 6) J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama and Y. Inoue, "Photocatalytic Activities for Water Decomposition of RuO<sub>2</sub>-loaded AlInO<sub>2</sub> (A = Li, Na) with d10 Configuration", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 158, 139-144 (2003).
- 7) 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*, 107, 7965-7969 (2003).
- 8) 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*, 107, 7970-7975 (2003).
- 9) J. Sato, H. Kobayashi, K. Ikarashi, N. Saito, H. Nishiyama and Y. Inoue, "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO<sub>2</sub>-dispersed Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> with d10 configuration", *J. Phys. Chem. B*, 108(14), 4369-4375 (2004).
- 10) S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, N. Hirano, K. Domen and H. Hosono, "Formation and desorption of oxygen species in nanoporous crystal as CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Chem. Mater.*, 16(1), 104-110 (2004).
- 11) D. Lu, J. N. Kondo, K. Domen, H. A. Begum and M. Niwa, "Ultra-fine tuning of microporous opening size in zeolite by CVD", *J. Phys. Chem. B*, 108(7), 2295-2299 (2004).
- 12) H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, "Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine" *Chem. Mater.*, 16(5), 846-849 (2004)
- 13) M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, C. Reed and S. T. Oyama, "Direct observation of surface intermediates formed by selective oxidation of alcohols on silica-supported molybdenum oxide", *J. Phys. Chem. B*, 108(10), 3231-3239 (2004).
- 14) D. Lu, G. Hitoki, E. Katou, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Porous single-crystalline

- TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> particles”, *Chem. Mater.*, 16(9), 1603-1605 (2004).
- 15) P. Wang, S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen and T. Baba, “Characterization of Ag<sup>+</sup>-exchanged Zeolite A with H<sub>2</sub> and CO Adsorption by FTIR”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77(9), 1627-1634 (2004).
  - 16) M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen and S. Hayashi, “A carbon material as a strong protonic acid”, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 43, 2955-2958 (2004).
  - 17) A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen and S. Hayashi, “Titanium niobate nanosheets with strong Brønsted acid sites”, *J. Phys. Chem. B*, 108(31), 11549-11555 (2004).
  - 18) A. Ishikawa, T. Takata, T. Matsumura, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, “Oxysulfides Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as stable photocatalysts for water oxidation and reduction under visible-light irradiation”, *J. Phys. Chem. B*, 108(8), 2637-2642 (2004).
  - 19) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, “Electrochemical behavior of thin Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> semiconductor film”, *J. Phys. Chem. B*, 108(30), 11049-11053 (2004).
  - 20) Y. Sakatani, J. Nunoshige, H. Ando, H. Koike, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, “Metal ion and N- co-doped TiO<sub>2</sub> as a visible light photocatalyst”, *J. Mater. Res.*, 19(7), 2100-2108 (2004).
  - 21) A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen, “Layered titanate thin film as an electrode material”, *J. Mater. Res.*, 19(2), 661-666 (2004).
  - 22) M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen, “Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation”, *Catal. Today*, 90(3, 4), 313-317 (2004).
  - 23) D. Lu, B. Lee, J. N. Kondo and K. Domen, “Preparation and characterization of crystallized mesoporous Zr<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>17</sub>”, *Mesoporous and Microporous Materials*, 75(3), 203-208 (2004).
  - 24) J. N. Kondo, M. Uchida, K. Nakajima, D. Lu , M. Hara and K. Domen, “Synthesis, mesostructure and photocatalysis of a highly ordered and thermally stable mesoporous ternary (Mg-Ta) oxide”, *Chem. Mater.*, 16(22), 4304-4310 (2004).
  - 25) M. Hiyoshi, B. Lee, D. Lu, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen, “Supermicroporous niobium oxide as an acid catalyst”, *Catal. Lett.*, 98(4), 181-186 (2004).
  - 26) Y. Shibasaki, R. Ishimaru, J. N. Kondo, K. Domen, M. Ueda, “Regio-controlled oxidative coupling polycondensation of 2,5-dimethylphenol induced by mesoporous interia”, *Macromolecules*, 37(26), 9657-9659 (2004).
  - 27) D. Yamashita, T. Takata, M. Hara, J.N. Kondo and K. Domen, “Recent progress of visible light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting”, *Solid State Ionics*, 172, 591-595 (2004).
  - 28) Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo and K. Domen, “Ethane-bridged hybrid mesoporous functionalized organosilicas with terminal sulfonic groups and their catalytic applications” *J. Mater. Chem.*, 15, 666- 673 (2005).
  - 29) E. Yoda, J.N. Kondo, F. Wakabayashi and K. Domen, “The interpretation of elementary adsorption process of alkane and alkene on zeolites studied by FT-IR”, *J. Phys. Chem. B*,

- 109(4), 1464-1472 (2005).
- 30) K. Nakajima, M. Hara, K. Domen, and J. N. Kondo, "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Tantalum Oxide", *Chem. Lett.*, 34(3), 394-395 (2005).
  - 31) D. Lu, T. Katou, M. Uchida, J.N. Kondo and K. Domen, "In-situ TEM observation on crystallization of amorphous ordered mesoporous Nb-Ta and Mg-Ta mixed oxides", *Chem. Mater.*, 17(3), 632-637 (2005).
  - 32) A. Nakabayashi, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Photo-induced transformation of silicone-modified TiO<sub>2</sub>", *Chem. Lett.*, 34(2), 198-199 (2005).
  - 33) A. Nakabayashi, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Kinetic Study of Dehydrogenation between H-Siloxane and Ti-OH on TiO<sub>2</sub>", *Chem. Lett.*, 34(4), 460-461 (2005).
  - 34) Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo and K. Domen, "Catalytic application of sulfonic acid functionalized mesoporous benzene-silica with crystal-like pore wall structure in esterification" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 230(1-2), 85-89 (2005).
  - 35) J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen and Y. Inoue, "RuO<sub>2</sub>-loaded  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a Non-oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting" *J. Am. Chem. Soc.*, 127(12), 4150-4151 (2005).
  - 36) Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Yoshimura and K. Domen, "Preparation and Characterization of Sodium Tantalate Thin Films by Hydrothermal-Electrochemical Synthesis" *Chem. Mater.*, 17 (9), 2422 -2426 (2005)
  - 37) H. Kadowaki, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Simodaira and Y. Inoue, "Photocatalytic Activity of the RuO<sub>2</sub>-Dispersed Composite p-Block Metal Oxide LiInGeO<sub>4</sub> with d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Configuration for Water Decomposition", *J. Phys. Chem. B*, 109(48), 22995-23000 (2005).
  - 38) K. Toda, Y. Yamanaka, T. Matsumoto, H. Sato, K. Uematsu, M. Sato and N. Hotta, "New Tantalum Oxynitride Photocatalyst", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 30, 465-468 (2005).
  - 39) Y. Yamanaka, K. Toda, K. Uematsu, M. Sato and N. Hotta, "Synthesis of Nitride Compound using fluidized bed", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 30, 1089-1092 (2005).
  - 40) K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato and K. Toda, "Photocatalytic Water Splitting on Ni-Intercalated Ruddlesden-Popper Tantalate H<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>", *Chem. Mater.*, 17(20), 5161-5166 (2005).
  - 41) A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, "Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(4), A201-A203 (2005).
  - 42) A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, "Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(4), A201-A203 (2005).
  - 43) S. Dobashi, M. Kira, R. Tanaka, Y. Izawa, Y. Deguchi, T. Kubota, A. Wada and M. Hara, "Rapid analysis of polychlorinated biphenyls in the gas phase with resonance-enhanced two-photon ionization: Optimal injection of ions into the ion-trap storage/time-of-flight mass spectrometer", *Anal. Sci.*, 21(9), 1111-1115 (2005).



- 44) K. Nakajima, N. Shirokura, B. Lee, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen, "Preparation of crack-free, transparent, nanoporous niobium oxide film with crystalline structure by evaporation-induced self-assembly (EISA) process", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156, 321-326 (2005).
- 45) J. N. Kondo, T. Yamashita, K. Nakajima, D. Lu, M. Hara and K. Domen, "Preparation and crystallization characteristics of mesoporous TiO<sub>2</sub> and mixed oxides", *J. Mater. Chem.*, 15(20), 2035-2040 (2005).
- 46) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen and J. N. Kondo, "Triblock copolymer-assisted synthesis of a hybrid mesoporous ethenylene-silica with 2D hexagonal structure and large pores", *J. Mater. Chem.*, 15(24), 2362-2368 (2005).
- 47) R. Ishimaru, Y. Shibasaki, M. Hara, M. Ueda, K. Domen and J. N. Kondo, "Control of pore size in mesoporous silica by incremental surface modification using tetramethyl orthosilicate", *Chem. Lett.*, 34(4), 596-597 (2005).
- 48) N. Katada, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo et al, "Standardization of Catalyst Preparation Using Reference Catalyst. Ion Exchange of Mordenite Type Zeolite 1: Remarkable Dealumination Accompanying Ion Exchange", *Appl. Catal. A: Gen.*, 283(1-2), 63-74 (2005).
- 49) N. Katada, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo et al, "Standardization of Catalyst Preparation Using Reference Catalyst. Ion Exchange of Mordenite Type Zeolite 2: Origin of Dealumination and Recommended Standard Conditions", *Appl. Catal. A: Gen.*, 283(1-2), 75-84 (2005).
- 50) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, "GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", *J. Am. Chem. Soc.*, 127(23), 8286-8287 (2005).
- 51) A. Takagaki, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, S. Hayashi and K. Domen, "Exfoliated HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Nanosheets as a Strong Protonic Solid Acid", *Chem. Mater.*, 17(10), 2487-2489 (2005).
- 52) J. N. Kondo, K. Ito, E. Yoda, F. Wakabayashi and K. Domen, "An Ethoxy Intermediate in Ethanol Dehydration on Brønsted Acid Sites in Zeolite", *J. Phys. Chem. B*, 109(21), 10969-10972 (2005).
- 53) K. Saruwatari, H. Sato, J. Kameda, A. Yamagishi and K. Domen, "Evidence for the role of organic layers in photoconductivity of organic/inorganic hybrid nanosheets as prepared by Langmuir-Blodgett methods", *Chem. Commun.*, (15), 1999-2001 (2005).
- 54) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen and J. N. Kondo, "A Stable and Highly Active Hybrid Mesoporous Solid Acid Catalyst", *Adv. Mater.*, 17(15), 1839-1842 (2005).
- 55) K. Saruwatari, H. Sato, T. Idei, J. Kameda, A. Yamagishi, A. Takagaki and K. Domen, "Photoconductive Properties of Organic-Inorganic Hybrid Films of Layered Perovskite-Type Niobate", *J. Phys. Chem. B*, 109(25), 12410-12416 (2005).
- 56) K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, "Overall water splitting on (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) solid solution photocatalyst: Relationship between physical properties and photocatalytic activity", *J. Phys. Chem. B*, 109(43), 20504-20510 (2005).
- 57) J. Kubota, A. Wada and K. Domen, "Time-Resolved Sum-Frequency Generation

- Spectroscopy of Cyclohexane Adsorbed on Ni(111) under Ultrashort NIR Laser Pulse Irradiation”, *J. Phys. Chem. B*, 109(44), 20973-20978 (2005).
- 58) K. Teramura, K. Maeda, T. Saito, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Characterization of ruthenium oxide nanocluster as a cocatalyst with  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  for photocatalytic overall water splitting”, *J. Phys. Chem. B*, 109(45), 21915-21921 (2005).
- 59) M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata and K. Domen, “Crystal structure and optical properties of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  oxynitride photocatalyst ( $x = 0.13$ )”, *Chem. Phys. Lett.*, 416(46), 225-228 (2005).
- 60) M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen and M. Hara, “Green Chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst”, *Nature*, 438, 178 (2005).
- 61) Z. Lei, G. Ma, M. Liu, W. You, H. Yan, G. Wu, T. Takata, M. Hara, K. Domen and C. Li, “Sulfur-substituted and zinc-doped  $\text{In}(\text{OH})_3$ : A new class of catalyst for photocatalytic  $\text{H}_2$  production from water under visible light illumination”, *J. Catal.*, 237(2), 322-329 (2005).
- 62) Y. Yamanaka, K. Toda, T. Matsumoto, K. Uematsu, M. Sasto and N. Hotta, “Synthesis of Nitride Compounds Using Fluidized Bed”, *Key Eng. Mater.*, 301, 231-234 (2006).
- 63) M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata and K. Domen, “Crystal Structure Analysis of  $(\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07})(\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.10})$  Oxynitride Photocatalyst”, *Mater. Trans.*, 47(2), 295-297 (2006).
- 64) N. Bao, L. Shen, T. Takata, D. Lu and K. Domen, “Highly ordered Pt-loaded CdS nanowire arrays for photocatalytic hydrogen production under visible light”, *Chem. Lett.*, 35(3), 318-319 (2006).
- 65) Y. Lee, K. Nukumizu, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura and K. Domen, “Effect of 10 MPa ammonia treatment on the activity of visible light responsive  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  photocatalyst”, *Chem. Lett.*, 35(4), 352-353 (2006).
- 66) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Water Splitting: Photocatalyst releasing hydrogen from water”, *Nature*, 440, 295 (2006).
- 67) N. Shirokura, K. Nakajima, A. Nakabayashi, D. Lu, M. Hara, K. Domen, T. Tatsumi and J. N. Kondo, “Synthesis of crystallized mesoporous transition metal oxides by silicone treatment of the oxide precursor”, *Chem. Commun.*, 2188-2190 (2006).
- 68) K. Maeda, K. Teramura, H. Masuda, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Efficient overall water splitting under visible light irradiation on  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  dispersed with Rh-Cr mixed-oxide nanoparticles: effect of reaction conditions on the photocatalytic activity”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 13107-13112 (2006).
- 69) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Characterization of Rh-Cr mixed-oxide nanoparticles dispersed on  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  as a cocatalyst for visible-light-driven overall water splitting”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 13753-13758 (2006).
- 70) M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara and S. Hayashi, “Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon”, *Chem. Mater.*, 18, 3039-3045 (2006).
- 71) N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, K. Domen and K. Sato, “Overall water splitting by  $\text{RuO}_2$ -dispersed divalent-ion-doped GaN photocatalysts with d10 electronic

configuration”, *Chem. Lett.*, 35, 796-797 (2006).

- 72) K. Maeda, K. Teramura, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Improvement of photocatalytic activity of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  solid solution for overall water splitting by co-loading Cr and another transition metal”  
*J. Catal.*, 243, 303-308 (2006).
- 73) Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura and K. Domen, “Effect of high-pressure ammonia treatment on the activity of  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  photocatalyst for overall water splitting”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17563-17569 (2006).
- 74) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, “Noble-metal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (core/shell) nanoparticle as a new type of cocatalyst for photocatalytic overall water splitting”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7806-7809 (2006).
- 75) Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen and M. Yashima, “Zinc germanium oxynitride as a photocatalyst for overall water splitting under visible light”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1042-1048 (2007).
- 75) K. Maeda, N. Saito, D. Lu, Y. Inoue and K. Domen, “Photocatalytic Properties of  $\text{RuO}_2$ -Loaded  $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$  for Overall Water Splitting”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 4749-4755 (2007).
- 76) Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura and K. Domen, “Hydrothermal Synthesis of Fine  $\text{NaTaO}_3$  Powder as a Highly Efficient Photocatalyst for Overall Water Splitting”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 423-428 (2007).

(2) 口頭発表

①学会

国内 116 件, 海外 32 件

②その他

国内 13 件, 海外 0 件

(3) 特許出願 (本研究に係わり、JST から出願したものとで研究機関から出願したもの)

出願元	国内 (件数)	海外 (件数)
JST	1	0
研究機関	8	0
計	9	0

(4) その他特記事項

[プレス発表、報道]

新潟大学、戸田健司 「酸化チタンの新しい精製法に関する発明」が日経産業新聞 (平成 17 年 1 月 31 日) に掲載された。また、本研究の内容について、文部科学省 科学技術動向 2005 年 3 月号に掲載された。

新潟大学の戸田健司助教授と佐藤峰夫教授らは顔料や触媒に使われる酸化チタンを鉱石から安価に生成する手法を開発した。高温の塩素ガスや強酸などの劇物を使わないため安全性が高く、精製コストを約 3 割減らせる。現在は顔料向け酸化チタンの精製に成功した段

階だが、需要が増えている光触媒向けの新製法としても有望。メーカーと組んで早期の実用化をめざす。

新技術は酸化チタンを約 95%含む鉱石から鉄分などを除去し、純度を高める際に使う。まず鉱石にナトリウムと希土類を加えて 800°C程度に加熱し、結晶構造を変える。これを水で薄めた硝酸に溶かし乾燥すると、酸化チタンが析出する。水と洗い流すとほぼ 100%の純度の顔料向け酸化チタンができた。

東京大学、堂免一成 「太陽光で水素製造夢へ一歩」のタイトルで朝日新聞（平成 18 年 3 月 17 日）に掲載された。

[受賞]

長岡技術科学大学、井上泰宣

新潟日報文化賞（学術部門）平成 15 年 10 月 30 日

「クリーンな水素エネルギー社会実現への水の光分解に有効な新規光触媒の発見」

東京大学、堂免一成

平成 18 年度触媒学会学会賞（学術部門）受賞 平成 19 年 3 月

”水分解光触媒の創成

## 9. 結び

本 SORST プロジェクトは当初 5 年間の予定でスタートし、その半分の時点で終了となる。終了時の目標は、太陽光を用いた水からの水素生成光触媒実用化の目途をつけることであった。可視光応答型光触媒の性能としては、スタート時と比較して活性が 30~50 倍向上し、世界的にも注目を集めるレベルになっている。また、当初の目標である実用化の目途をつけるという点については、活性をさらに一桁程度上げると共に有効波長領域を現在の約 500 nm から 600 nm に伸ばす必要がある。この目標に向かっても、新規物質の開発や、触媒調製法の開発が進んでおり、十分な可能性があるところまで進んできた。このように中間時点での達成度は目標に対して十分と判断している。

このような成果をもとに、文部科学省の新規プロジェクト（5 年間）に採択され、本 SORST プロジェクトを卒業する形になったが、SORST で研究を行った 2 年半は研究を継続・発展させるために極めて重要な期間であったと判断している。

プロジェクトの運営については、技術参事を初めとする JST の有効なサポートもあって、各グループの連携もうまくいき、順調に行うことが出来た。

さらに、この期間に研究代表者が大学を転任し、新規研究室の立ち上げを行うこととなったが、SORST 研究はグループ内で順調に進めることが出来た。これも JST のサポートが的確であったことが大きいと判断している。

この期間に、研究グループ内で東京工業大学において教授 1 名、助教授 1 名、特任助手 1 名、東京大学において助教授 1 名、特任講師 1 名、助手 1 名、特任助手 1 名、京都大学次世代開拓ユニット助手 1 名が着任した。また、研究代表者の関係する研究室において、博士課程学生 3 名、修士課程学生 27 名の指導を行った。以上若手研究者の育成も十分出来たと判断している。

以上、SORST プロジェクトに採択されなければ上に述べたような研究の急速な進展は難しかったと判断しており、CREST から SORST を通じての JST の援助に感謝したい。