

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」

平成 14 年度採択研究代表者

中戸 義禮

(関西学院大学大学院理工学研究科 客員教授)

「界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製」

## 1. 研究実施の概要

燃料電池時代を迎え、二酸化炭素を排出しない安価な水素製造法の開発が求められている。本研究では、多結晶などの低コスト半導体材料を利用しやすく、かつ電流収集用の加工を必要としない光電気化学型太陽エネルギー変換に焦点を当て、二つの半導体を利用する複合電極による高効率な太陽光水分解を目標に研究を進めている。まず前年度に引き続き、微結晶シリコン(Si)薄膜などと可視光応答性の金属酸化物 ( $\text{MO}_x$ ) 薄膜とからなる低コスト型複合電極を種々検討し、*n-i-p* 接合 a-Si と  $\text{WO}_3$  薄膜からなる複合電極が水溶液中で安定に水酸化の光電流を示し、二段階励起機構から予想される通りの大きい光起電力を示すことを明らかにした。つぎに一層の高効率化をめざして、リン化ガリウム(GaP)を利用する複合電極を考案し、ITO 被覆・ $\text{RuO}_2$  担持の *n-p* GaP 電極が安定に効率よく水を光分解できることを明らかにし、この電極と *n-i-p* 接合 a-Si とを組み合わせた複合電極が外部バイアスなしに太陽光のみで水を水素と酸素に分解できることを明らかにした。まだ太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率は 1%以下と低いが、次年度はこれを世界最高レベルの 5%辺りにまで向上したいと考えている。このほか、複合電極の高性能化を目標に、高品質微結晶 Si 薄膜の製造、Si 表面の分子修飾・ナノ金属微粒子修飾、シアン処理による表面再結合の低減、可視光応答性の高活性金属酸化物の開拓、シミュレーションモデルの開発等の要素研究を進め多くの成果を得た。

## 2. 研究実施内容

本研究は、多結晶シリコン(Si)薄膜と可視光応答性の金属酸化物 ( $\text{MO}_x$ ) 薄膜とからなる複合電極を作製し、これによる高効率・低コストの太陽光水分解を達成することを目的とする。今年度は、前年度に引き続き、微結晶( $\mu\text{c}$ )Si 薄膜の製造、Si 表面処理、可視光応答性金属酸化物の開拓、シミュレーション、複合電極の作製の 5 つのグループに分かれて要素研究を進めるとともに、新たに可視光応答性のリン化ガリウム(GaP)を利用する複合電極を考案し、太陽光水分解の高効率化をめざした。

### 1. 複合電極による太陽光水分解

多結晶 Si 薄膜などと金属酸化物 ( $\text{MO}_x$ ) 薄膜からなる複合電極として、FTO(F-doped  $\text{SnO}_2$ )/*n-i-p* a-Si:H/ITO(indium tin oxide)/ $\text{WO}_3$ 、*n-Si(c)*/*p-CuI*/ITO/ $\text{WO}_3$ 、*n-Si(c)*/*p-SiC<sub>x</sub>H*( $\mu\text{c}$ )/ $\text{In}_2\text{O}_3$ / $\text{WO}_3$  などを作製し、太陽光による水分解特性を調べた。*n-i-p* a-Si:H、*p-SiC<sub>x</sub>H*( $\mu\text{c}$ )薄膜は Hot-wire CVD 法で作製

し、ITO は DC スパッター法、 $\text{In}_2\text{O}_3$  は In の蒸着・酸化、また  $\text{WO}_3$  微粒子膜は  $\text{WO}_3$  コロイド溶液をドクターブレード法で塗布し加熱することにより作製した。アモルファス Si(a-Si)と  $\text{WO}_3$  薄膜を用いる FTO/*n-i-p* a-Si/ITO/ $\text{WO}_3$  電極は、0.1 M  $\text{HClO}_4$  水溶液中で安定に水酸化の光電流を示し、その立ち上がり電位は参照用の  $\text{WO}_3$  電極(FTO 上に  $\text{WO}_3$  微粒子膜を塗布・熱処理したもの)のものより約 0.7 V 負にシフトした。この立ち上がり電位は水素発生平衡電位よりわずかに負にあるので、この電極で、原理的には、外部バイアスなしに水分解が可能であることが示唆された。結晶 Si と  $\text{WO}_3$  薄膜を用いる *n*-Si(c)/*p*-SiC<sub>x</sub>:H(μc)/ $\text{In}_2\text{O}_3$ / $\text{WO}_3$  電極についても、水酸化の安定な光電流が観測され、その立ち上がり電位は参照用  $\text{WO}_3$  電極のものより約 0.4 V 負にシフトした。また、この電極は Si のみを励起する単色光や  $\text{WO}_3$  のみを励起する単色光では光電流を示さず、両者を同時に照射したときのみ光電流を示し、二段階励起機構で光電流が生じていることを明確に示した。もう一つ新しい複合方式として、二酸化チタン微粒子薄膜電極を有する光水分解セルと白金微粒子担持の *n*-Si 電極を用いる湿式太陽電池とを組み合わせた、二段励起による太陽光水分解を試み、短絡光電流  $0.08 \text{ mAcm}^{-2}$  (太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率約 0.1%) を得た。

リン化ガリウム(GaP)を利用する複合電極は、*p-n* 接合 GaP と *n-i-p* a-Si とを組み合わせるにより作製した。*p-n* 接合 GaP には、市販の LED 用 *p-n* 接合 GaP ウェーハを利用するほか、*n*-GaP 上に Hot-wire CVD 法で微結晶 *p*-Si:H もしくは *p*-SiC<sub>x</sub>:H 薄膜を形成する、あるいは真空蒸着法で *p*-CuI 薄膜を形成したものを用いた。この上に ITO をスパッター蒸着し微粒子二酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) を担持して *p-n* GaP 電極とした。 $\text{RuO}_2$  は塩化ルテニウムの塗布・加熱酸化により得た。*p-n* GaP 電極では、0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中で、約 1.2 V の光シフト (光起電力) および約  $3.7 \text{ mA/cm}^2$  の飽和光電流が観測され、電極表面からは酸素発生の泡が発生するのが観測された (図 1)。光電流は長時間 (24 h 以上) 安定であった。この *p-n* GaP 電極と *n-i-p* a-Si とを組み合わせた複合電極では、約 1.9 V の光シフト (光起電力) が観測され、外部バイアスなしに、可視光 (太陽光) のみによる水の分解 (酸素、水素の発生) を達成した。現時点では、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率は 1%以下とまだ低い、次年度はこれを世界最高レベルの 5%辺りにまで向上したいと考えている。



図 1 GaP/ITO/ $\text{RuO}_2$  電極による太陽光水分解 (電極表面に泡の発生が見える)

## 2. 要素研究

高効率な複合電極の作製に向けて主要課題を抽出し、要素研究を行った。まず Hot-wire CVD 法により作製した a-Si:H 薄膜太陽電池の高効率化をめざして、*p/i* および *n/i* 界面の特性改善のための buffer 層導入の効果を調べ、また初めて太陽電池作製に導入する *n* 型微結晶(μc)3C-SiC:H 薄膜の最適化をはかり、a-SiC:H(p)/a-Si:H(i)/μc-3C-SiC:H(n)の構造で極めて高い開放電圧 0.966V を得た。また導電性 AFM を用いた微小領域の特性評価法を開発した。

Si 表面のナノ修飾による高機能化については、Si の安定化とバンド端制御のためのアニオン基を有するアルキル化、高活性化のための金属ナノ粒子担持、Si 表面の無反射化、シアン処理によるキャリア再結合の低減を引き続き検討した。まず、これまでの光塩素化・有機金属反応法および活性化アルキン (ないしはアルケン) を用いるヒドロシリル化法の成果を踏まえ、今年度は、広い展開が期待されるエチニ

ル基 (-C≡C-H) 末端化をはかり、高い光起電力を得ることに成功した。また、エステル、シアノ、カルボキシル基、芳香族基をもつ活性アルキン、アルケンを用いたヒドロシリル化を行い、続いて還元、求核置換、エステル化、アミド化などの官能基変換を行うことによって、アルコール、ハロゲン、アミド基などをもつアルキル修飾に成功した。Si 上への白金ナノ粒子の修飾については、簡便な無電解析出法で条件制御により粒子サイズと数密度を制御できることを明らかにした。また金属微粒子援用エッチングによるポーラス化の方法を開拓し、Si 表面の光反射率を 6%以下に低減することに成功した。さらに、金属の種類によりポーラス化過程が異なり、パラジウムでは暗所・無酸素下でもエッチングが進行するという特異な現象を発見した。Si 表面のシアニ処理については、この方法が Si 表面欠陥の CN 終端化によるキャリア再結合低減のほか、表面清浄化（表面金属の除去）、表面構造制御にも効果を持つことを見出し、アルコールを溶媒に用いたシアニ処理溶液がシリコンの表面荒れを抑制しつつ、高いキャリア再結合低減活性を有する処理溶液となることを明らかにした。また表面凹凸の制御を利用した光閉じこめ効果の開発の可能性を検討した。

可視光応答性の金属酸化物の開拓については、高い活性を有する BiTiVO<sub>6</sub> や ZnO-GaN 固溶体の微粒子薄膜電極の一層の高性能化を検討するとともに、新たに BiInV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub> が可視光により水を酸化できる新規化合物であることを見出した。とくに BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub> はリン酸系金属酸化物として初めての例である。またエキシマレーザー照射により BiVO<sub>4</sub> 粒子を微粒子化できることを見出し、これを利用して良質の微粒子薄膜を作製できることを明らかにした。また窒化リチウムを窒素源とした GaN、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub> などの窒化物半導体の新規合成法を開発し、その可視光応答性について検討した。一方、TaON および可視光応答性 TiO<sub>2</sub> の一層の活性化をめざして、これらナノ粒子、ナノワイヤについて時間分解過渡吸収およびケイ光スペクトルを測定し、電荷キャリアの挙動と寿命の形状依存性について知見を得た。

複合電極の動作のシミュレーションについては、*n*-Si/*p*-Si/WO<sub>3</sub> 複合電極のモデル化を進め、目標の出力特性  $V_{oc} = 1.64 \text{ V}$ ,  $j_{sc} = 8.16 \text{ mAcm}^{-2}$  の出現を確認し、高効率化には WO<sub>3</sub> と *p*-Si とのオーミック性界面の形成が重要であることを明らかにした。また *n*-GaP/*p*-a-SiC<sub>x</sub>:H、*n*-GaP/*p*-μc-Si:H 接合について、バンド構造の違いによる発電特性の違いを検討し、バンドギャップの大きい *p*-a-SiC<sub>x</sub>:H の方が  $V_{oc}$ 、 $j_{sc}$  ともに大きくなることを明らかにした。

### 3. 研究実施体制

#### (1)全体総括・太陽光水分解グループ

##### ①研究者名

中戸 義禮(関西学院大学 客員教授)

##### ②研究項目

- ・ チーム全体の研究方針・計画の策定
- ・ Si/金属酸化物複合電極による太陽光水分解
- ・ Si/GaP複合電極による太陽光水分解

## (2)多結晶 Si 薄膜製造グループ

### ①研究者名

野々村 修一(岐阜大学 教授)

### ②研究項目

- ・ホットワイヤーCVD 法による高品質微結晶シリコン薄膜の製造
- ・n-i 接合、n-i-p 接合微結晶およびアモルファス Si 薄膜電極の製造

## (3)Si 表面ナノ制御グループ

### ①研究者名

中戸 義禮(関西学院大学 客員教授)

### ②研究項目

- ・ Si 表面のアニオン基つきアルキル化
- ・ Si 表面への金属ナノ粒子の担持
- ・ Si 表面のテクスチャー化・無反射処理化
- ・ Si 電極のシアン処理による再結合の低減
- ・ 表面修飾した種々の Si 電極(単結晶ウエーハ、多結晶ウエーハ、微結晶薄膜)の光電気化学特性の測定・評価

## (4)TiO<sub>2</sub> 可視光化・表面処理グループ

### ①研究者名

中戸 義禮(関西学院大学 客員教授)

### ②研究項目

- ・ 金属酸化物薄膜電極による水の太陽光分解
- ・ 新規な可視光応答性金属酸化物の開発
- ・ 光エッチング等の表面処理による高効率化
- ・ 金属酸化物ナノ構造体の光電荷分離機構の解明
- ・ RuO<sub>2</sub>などのナノ触媒の担持による酸素発生特性の向上

## (5)シミュレーショングループ

### ①研究者名

浦岡 行治(奈良先端科学技術大学院大学 助教授)

### ②研究項目

- ・ 複合半導体光電極の動作のシミュレーション

## 4. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

#### 国内

- 中西周次、酒井将一郎、長井智幸、中戸義禮、“電極表面上の吸着界面活性剤の相転移に誘起される振動電析反応と合金多層膜の形成”、*表面科学*、**27**, 408-413 (2006).

#### 国際

- H. Liu, R. Nakamura, Y. Nakato, “Promoted Photooxidation Reactivity of Particulate BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Prepared by a Photoassisted Sol-gel Method”, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, G856-G861 (2005).
- H. Liu, R. Nakamura, Y. Nakato, “Bismuth Copper Vanadate BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> as a Novel Photocatalyst for Efficient Visible-Light-Driven Oxygen Evolution”, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 2499-2502 (2005).
- H. Liu, R. Nakamura, Y. Nakato, “A Novel Visible-Light Responsive Photocatalyst, BiZn<sub>2</sub>VO<sub>6</sub>, for Efficient Oxygen Photoevolution from Aqueous Particulate Suspensions”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, G187-190 (2006).
- S. Sakai, S. Nakanishi, Y. Nakato, “Mechanisms of Oscillations and Formation of Nano-scale Layered Structures in Induced Codeposition of Some Iron-Group Alloys (Ni-P, Ni-W, and Co-W), Studied by an In-situ Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Technique”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11944-11949 (2006).
- T. Kunii, N. Yoshida, Y. Hori, S. Nonomura, “Optical Absorption Spectra of Hydrogenated Microcrystalline Silicon Films by Resonant Photothermal Bending Spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3913-3921 (2006).
- S. Yae, T. Kobayashi, T. Kawagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda, "Structural Change in Porous Si by Photoillumination During Metal Particle Enhanced Etching", Proc. the Intern. Symp. Pits & Pores III: Formation, Properties, and Significance for Advanced Materials, 206 ECS Meeting, Oct. 3-8, Honolulu HI USA, Edited by P. Schmuki, D. J. Lockwood, Y. H. Ogata, M. Seo, and H. S. Isaacs, *ECS Proceedings Vol.*, **2004-19**, 141-146 (2006).
- S. Yae, T. Kobayashi, T. Kawagishi, N. Fukumuro, H. Matsuda, "Antireflective Porous Layer Formation on Multicrystalline Silicon by Metal Particle Enhanced HF Etching", *Solar Energy*, **80**, 701-706 (2006).
- Yueh-Ling Liu, N. Fujiwara, H. Iwasa, M. Takahashi, S. Imai, H. Kobayashi, “Reaction of cyanide ions with copper on Si surfaces and its use for Si cleaning”, *Surf. Sci.*, **600**, 1165-1169 (2006).
- H. Tsurugi, T. Ohno, T. Yamagata, K. Mashima, “Synthesis, Structure, and Reactivity of Tantalum and Tungsten Homoenoate Complexes”, *Organometallics*, **25**, 3179-3189 (2006).
- T. Yamagata, H. Tadaoka, M. Nagata, T. Hirao, Y. Kataoka, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genet, K. Mashima, “Oxidative Addition of RCO<sub>2</sub>H and HX to Chiral Diphosphine Complexes of Iridium(I): Convenient Synthesis of Mononuclear Halo-Carboxylate Iridium(III) Complexes and Cationic Dinuclear Triply Halogen-Bridged Iridium(III) Complexes and Their Catalytic Performance in Asymmetric Hydrogenation of Cyclic Imines and 2-Phenylquinoline”, *Organometallics*, **25**, 2505-2513 (2006).

- S. Teekateerawej, J. Nishino, Y. Nosaka, "TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Micro-Channel Reactors Using Capillary Plates", *Adv. Mater. Res.* **11**, 303-306 (2006).
- Atsuko Y. Nosaka, J. Nishino, T. Fujiwara, T. Ikegami, H. Yagi, H. Akutsu, Y. Nosaka, "Effects of Thermal Treatments on the Recovery of Adsorbed Water and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Systems", *J. Phys. Chem., B*, **110**, 8380-8385 (2006).
- S. Morikawa, S. Yamazaki, Y. Furusaki, N. Amano, K. Zenke, K. Kakiuchi, "Zinc- and Indium-Promoted Conjugate Addition-Cyclization Reactions of Ethenetricarboxylates with Propargylamines and Alcohol: Novel Methylenepyrrolidine and Methylenetetrahydrofuran Syntheses", *J. Org. Chem.*, **71**, 3540-3544 (2006).
- T. Nagai, S. Nakanishi, Y. Mukoyama, Yukio H. Ogata, Y. Nakato, "Periodic and chaotic oscillations of the electrochemical potential of p-Si in contact with an aqueous (CuSO<sub>4</sub> + HF) solution, caused by electroless Cu deposition", *Chaos*, **16**, 37106 (2006).
- Y. Nosaka, H. Natsui, M. Sasagawa, Atsuko Y. Nosaka, "ESR Studies on the Oxidation Mechanism of Sterically Hindered Cyclic Amines in TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Systems", *J. Phys. Chem. B* **110**, 12993-12999 (2006).
- Y. Murakami, K. Endo, Atsuko Y. Nosaka, Y. Nosaka, "Direct Detection of OH Radicals Diffused to the Gas Phase from the UV-irradiated Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Surfaces by means of Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16808-16811 (2006).
- H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, "TiO<sub>2</sub> thin films as protective material for transparent conducting oxides used in Si thin film solar cells", *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **90**, 2867-2880 (2006).
- T. Kunii, T. Honda, N. Yoshida, S. Nonomura, "Optical properties of microcrystalline 3C-SiC:H films measured by resonant photothermal bending spectroscopy", *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1196-1199 (2006).
- M. Ohashi, S. Takabayashi, K. Mashima, Y. Nakato, "Modification of the n-Si(111) Surface with Alkyl Chains Having the Terminal C=C Double Bond", *Chem. Lett.*, **35**, 956-957 (2006).
- M. Ohashi, A. Yagyū, K. Mashima, "Metathesis Approach to Linkage of Two Tetraplatinum Cluster Units: Synthesis, Characterization, and Dimerization of [Pt<sub>4</sub>(μ-OCOCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(μ-OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub>)] (n = 0-3)", *Chem. Lett.*, **35**, 954-955 (2006).
- A. Imanishi, H. Suzuki, K. Murakoshi, Y. Nakato, "Crystal-Face Dependence and Photoetching-Induced Increases of Dye-Sensitized Photocurrents at Single-Crystal Rutile TiO<sub>2</sub> Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21050-21054 (2006).
- T. Nagai, A. Imanishi, Y. Nakato, "Highly Ordered Chevron-Shaped Arrays of Continuous Copper Nano-Dot Lines Formed by Electroless Deposition on Hydrogen-Terminated Si(111) Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25472-25476 (2006).
- S. Yae, T. Kobayashi, M. Abe, N. Nasu, N. Fukumuro, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, H. Matsuda, "Solar to chemical conversion using metal nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film photoelectrode", *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 224-229 (2007).

- Y. Liu, S. Yamazaki, S. Izuhara, "Modification and Chemical Transformation of Si(111) Surface", *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5809-5824 (2006).
- K. Mashima, Y. Shimoyama, Y. Kusumi, A. Fukumoto, T. Yamagata, M. Ohashi, "Formation of a Dative Bond Between Pt<sup>0</sup> and Mo<sup>II</sup> in Linear Pt<sup>0</sup>-Mo<sup>II</sup>-Mo<sup>II</sup>-Pt<sup>0</sup> Complexes, Mo<sup>II</sup><sub>2</sub>Pt<sup>0</sup><sub>2</sub>(pyphos)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Unique 1,4-Oxidative Addition Reaction of Diaryl Disulfides Giving Mo<sup>II</sup><sub>2</sub>Pt<sup>I</sup><sub>2</sub>(pyphos)<sub>4</sub>(SAr)<sub>2</sub> (pyphos = 6-Diphenylphosphanyl-2-pyridonato)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 235-238 (2007).
- M. Ohashi, Y. Nakato, K. Mashima, "Surface Modification of n-Si(111) Electrodes with Brominated and Sulfonylated Alkyl Chains and Their Photoelectrochemical Characteristics", *Chem. Lett.*, **35**, 1360-1361 (2006).
- A. Imanishi, E. Tsuji, Y. Nakato, "Dependence of the work function of TiO<sub>2</sub> (rutile) on crystal faces, studied by a Scanning Auger Microprobe", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2128-2132 (2007).
- S. Nakanishi, T. Tanaka, Y. Saji, E. Tsuji, S. Fukushima, K. Fukami, T. Nagai, R. Nakamura, A. Imanishi, Y. Nakato, "Ordered nano-groove arrays on n-TiO<sub>2</sub> with a variation of the groove depth, formed by self-organized photoetching", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3934-3937 (2007).
- K. Fukami, S. Nakanishi, Y. Sawai, K. Sonoda, K. Murakoshi, Y. Nakato, "In-situ probing of dynamic nano-structural change of electrodeposits in the course of oscillatory growth using SERS", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3216-3219 (2007).
- K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki, T. Tada, K. Sonoda, N. Kamikawa, N. Tsuji, H. Sakaguchi, Y. Nakato, "A general mechanism for the synchronization of electrochemical oscillations and self-organized dendrite electrodeposition of metals with ordered 2D and 3D microstructures", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1150-1160 (2007).
- N. Fukumuro, J. Nishiyama, K. Shigeta, Y. Morimoto, H. Takagami, S. Yae, H. Matsuda, "Co-P multilayer film electrodeposited under DC electrolysis", *Electrochem. Comm.*, **9**, 1185-1188 (2007).
- S. Ogawa, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, "Heterojunction amorphous silicon solar cell with n-type microcrystalline cubic silicon carbide as a window layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 518-522 (2007).
- S. Yamazaki, M. Yamamoto, A. Sumi, "Conjugate addition of aromatic amines to ethenetricarboxylates", *Tetrahedron*, **63**, 2320-2327 (2007).
- T. Oekermann, T. Yoshida, J. Nakazawa, S. Yasuno, T. Sugiura, H. Minoura, "Wall thickness and charge transport properties of nano-honeycomb TiO<sub>2</sub> structures prepared by photoetching", *Electrochim. Acta*, **52**, 4325-4333 (2007).
- Y. Murakami, B. Kasahara, Y. Nosaka, "Photoelectrochemical Properties of the Sulfur Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes: Characterization of the Doped States by Means of the Photocurrent Measurements", *Chem. Lett.*, **36**, 330-331 (2007).
- T. Daimon, Y. Nosaka, "Formation and Behavior of Singlet Molecular Oxygen in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Studied by Detection of Near-Infrared Phosphorescence", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4420-4424 (2007).

- M. Matsushita, Trung H. Tran, Atsuko Y. Nosaka, Y. Nosaka, “Photo-Oxidation Mechanism of L-Alanine in TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Systems as Studied by Proton NMR Spectroscopy”, *Catalysis Today* **120**, 240-244 (2007).
- S. Mitra, N. Tamai, S. Mukherjee, “Intramolecular proton transfer in 4-methyl-2,6-diformyl phenol and its derivative studied by femtosecond transient absorption spectroscopy”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **178**, 76-82 (2006).
- A. Miura, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Tamai, “Femtosecond fluorescence spectroscopy and near-field spectroscopy of water-soluble tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin and its J-aggregate”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **178**, 192-200 (2006).
- S. Ito, T. Sugiyama, N. Toitani, G. Katayama, Lingyun Pan, N. Tamai, H. Miyasaka, “Molecular translational diffusion in solution under radiation pressure of near infrared laser light”, *Proc. SPIE* **6326**, 632605-632612 (2006).
- N. Boens, W. Qin, N. Basari, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vande Ven, N. D. Silva, Jr. Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, “Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy”, *Anal. Chem.*, **79**, 2137-2149 (2007).
- M. Takahashi, Y. -L. Liu, H. Narita, H. Kobayashi, “Si Cleaning Method Having Defect Passivation Effect by Use of HCN Aqueous Solutions”, *Algerian J. Adv. Mater.*, **3**, 131-134 (2006).
- N. Fujiwara, Y. -L. Liu, M. Takahashi, H. Kobayashi, “Mechanism of Copper Removal from SiO<sub>2</sub> Surfaces by Hydrogen Cyanide Aqueous Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G394-G398 (2006).
- Y. -L. Liu, M. Takahashi, H. Kobayashi, “Mechanism of Ni Removal from Si Materials Using Hydrogen Cyanide Aqueous Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H16-H19 (2007).
- M. Oohashi, J.-J. Yi, D. Shimizu, T. Yamagata, T. Ohshima, K. Mashima, “Hexapalladium Cluster: Unique Cluster Construction Reaction of Cyclic Pd<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2-2,6</sub>)<sub>6</sub> and Linear [Pd<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2-2,6</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>”, *J. Organometal. Chem.*, **691**, 2457-2464 (2006).
- H. Fukumoto, K. Mashima, “Unique Preferential Conformation and Movement of RuCp\*Cl Fragment(s) Coordinated in an *h*<sup>4</sup>-*s-cis* Fashion to All Diene Unit(s) of  $\alpha,\omega$ -Diphenylpolyenes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5006-5011 (2006).
- Y. Yang, Y. Murakami, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, “A Novel Photocatalyst, BiCu<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>, for Efficient Visible-Light-Driven Oxygen Evolution,” *Adv. Technol. Mater. Mater. Process, J.*, **9**, 115-118 (2007).

## (2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 6 件)