

Academic Program [Oral A] | 08. Catalysts and Catalysis : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[C]C403(C403, Bldg. 2, Area 2 [4F])

[[C]C403-1am] 08. Catalysts and Catalysis

Chair: Yosuke Kageshima, Osamu Tomita

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[C]C403-1am-01]

Surface modification of GaN with graphene oxide intended for stabilization of oxygen-evolving photoanode

○Ikuto Sasamoto¹, Yosuke Kageshima^{1,2}, Hiroaki Jiroku³, Katsuya Teshima^{1,2,4}, Kazunari Domen^{2,4,5}, Hiromasa Nishikiori^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Shinshu Univ., 2. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), shinshu Univ., 3. Seiko Epson Corporation, 4. ARG, Shinshu Univ., 5. The Univ. of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[C]C403-1am-02]

Construction of secondary maze-like structure based on photocatalysis in interlayer of titania nanosheets and the application to gas barrier coatings

○Toshikazu Hayashi¹, Koharu Yakawa¹, Yosuke Kageshima^{1,2}, Katsuya Teshima^{1,2,3}, Hiromasa Nishikiori^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Shinshu Univ. , 2. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ., 3. ARG, Shinshu Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[C]C403-1am-03]

Photochemical water oxidation reaction using polymorphic iron oxyhydroxide as catalyst

○Kenta Ikegami¹, Mori Seira¹, Megumi Okazaki¹, Kazuhiko Maeda¹ (1. Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[C]C403-1am-04]

Light intensity dependence of CO₂ reduction over metal complexes/polymeric carbon nitride hybrid photocatalysts: Effects of metal complex type and adsorption amount

○Ryuichi Nakada¹, Jo Onodera¹, Tanaka Toshiya¹, Megumi Okazaki¹, Kazuhiko Maeda¹ (1. Institute of Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[C]C403-1am-05]

Creation of supramolecular photocatalysts based on an Ir(III) photosensitizer for application to semiconductor/metal complex hybrid photocatalysts

○Toshiya tanaka¹, Yusuke Kuramochi², Osamu Ishitani³, Kazuhiko Maeda¹ (1. Science Tokyo, 2. Tokyo Univ., 3. Hiroshima Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[C]C403-1am-06]

Effect of Hydrogen Reduction Treatment on Photocatalytic Activity of SrTaO₂N Synthesized by Flux Method

○Taiki Kurachi¹, Shunya Kono², Takashi Hisatomi³, Kazunari Domen³ (1. Faculty of Engineering, Shinshu University, 2. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3. Aqua Regeneration Organization, Shinshu University)

◆ Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[C]C403-1am-07]

Study on the effect of combining GaN:ZnO photocatalysts on the photocatalytic activity

○Atsuto Terui¹, Natsutogi Iwasa², Hiroka Sandaiji¹, Takashi Hisatomi³, Kazunari Domen³ (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 3. Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University)

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[C]C403-1am-08]

Controlling the particle size of GaN:ZnO using molten salts and its influence on the photocatalytic activity

○Kosuke Ebihara¹, Natsutogi Iwasa², Takashi Hisatomi³, Kazunari Domen³ (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[[C]C403-1am-09]

Influence of Li salt treatments on the photocatalytic activity of GaN:ZnO solid solutions

○Airi Izumi¹, Hiroka Sandaiji², Natsutogi Iwasa³, Takashi Hisatomi⁴, Kazunari Domen⁴ (1. Faculty of Engineering, Shinshu University, 2. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3. Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 4. Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[C]C403-1am-10]

Photocatalytic activity for H₂ or O₂ evolution from water under visible light on new Layered Oxy sulfide NaNdTiO_{4-x}S_x with Interlayer Hydration and Ion Exchange Capability

○Hiroki Tsuchida¹, Yusuke Ishii¹, Hajime Suzuki¹, Osamu Tomita¹, Akinobu Nakada¹, Ryu Abe¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[C]C403-1am-11]

Development of Bismuth-Antimony-based layered oxyhalide photocatalysts for visible-light-driven water splitting

○Yoshitaka Moroi¹, Hajime Suzuki¹, Osamu Tomita¹, Akinobu Nakada, Ryu Abe¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[C]C403-1am-12]

Additive effect of citric acid on the hydrothermal synthesis of Pb-Ti oxyfluoride photocatalyst

○Hiroto Ueki¹, Megumi Okazaki¹, Kazuhiko Maeda¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ English

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[C]C403-1am-13]

Nanoparticulate precursor route to synthesize nitrogen/flourine-codoped TiO₂ as an oxygen evolution photocatalyst under visible light○Shuwei Liu¹, Xian Zhang¹, Fumitaka Ishiwari², Megumi Okazaki¹, Akinori Saeki², Kazuhiko Maeda¹ (1. Science Tokyo, 2. Osaka University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[C]C403-1am-14]

Development of visible-light-driven Z-scheme water splitting systems using vanadium-phosphorus based electron mediators.

○Yusuke Hosoi¹, Hajime Suzuki¹, Osamu Tomita¹, Akinobu Nakada¹, Ryu Abe¹ (1. The Univ. of Tokyo)

◆ English

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[C]C403-1am-15]

Dual co-catalyst loading to enhance Z-scheme water splitting using non-oxide photocatalyst sheets

○Rhauane Almeida Galvão¹, Swarnava Nandy¹, Chen Gu¹, Tsuyoshi Takata¹, Takashi Hisatomi¹, Nobuyuki Zettsu¹, Kazunari Domen^{1,2} (1. Shinshu University, 2. The University of Tokyo)

GaN 光アノードの安定化を志向した酸化グラフェン表面修飾

(信州大工¹・信州大先鋭材料研²・セイコーエプソン株式会社³・信州大アクア・リジエネレーション機構⁴) ○笹本郁人¹・影島洋介^{1,2}・次六寛明³・手嶋勝弥^{1,2,4}・堂免一成^{2,4}・錦織広昌^{1,2}

Surface modification of GaN with graphene oxide intended for stabilization of oxygen-evolving photoanode (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, ³*Seiko Epson Corporation*, ⁴*ARG, Shinshu University*)
○Ikuto Sasamoto,¹ Yosuke Kageshima,^{1,2} Hiroaki Jiroku,³ Katsuya Teshima,^{1,2,4} Kazunari Domen,^{2,4} Hiromasa Nishikiori^{1,2}

GaN represents one of the promising photocatalyst and photoelectrode materials for water splitting. However, GaN typically suffers from poor long-term stability due to photocorrosion in water. In this study, we found that the coating of surface of GaN single-crystalline substrate with graphene oxide promoted the formation of a surface oxide functioning as a protective layer and thereby successfully stabilized the GaN photoanode. The photoelectrochemical (PEC) properties of GaN photoanode coated with graphene oxide and unmodified specimen are summarized in Fig. 1. Although the anodic photocurrent at positive potentials was decreased by the graphene oxide modification, the photocurrent at relatively negative potentials in the vicinity of the onset potential was barely affected by the modification (Fig. 1a). In contrast, the graphene oxide modification significantly enhanced the stability of the anodic photocurrent over time obtained by the GaN photoanode (Fig. 1b). In the presentation, optimization of the loading amount of graphene oxide as well as morphological changes of the GaN photoanode after PEC measurements will also be discussed.

Keywords : Photocatalysts; Photoanode; Oxygen Evolution; Gallium Nitride; Surface Modification

有望な水分解用光触媒・光電極材料の一つとして GaN が挙げられる。しかし、水中での光腐食のために、GaN の長期安定性には課題がある。本研究では、GaN 単結晶基板表面に酸化グラフェンを塗布することで、保護層として機能する酸化膜が形成し、それにより GaN 光アノードが安定化することを見出した。酸化グラフェンを塗布した GaN 光アノードと未修飾の光アノードの光電気化学特性を Fig. 1 に示す。酸化グラフェン修飾によって貴な電位における酸化光電流は減少したが、オンセット電位付近の比較的卑な電位における光電流はほとんど変化しなかった(Fig. 1a)。一方、酸化グラフェンを修飾することで、GaN 光アノードの酸化光電流の経時での安定性が大幅に向上した(Fig. 1b)。発表では、酸化グラフェン塗布量の最適化や、光電気化学測定後の GaN 光アノードの形態変化についても議論する。

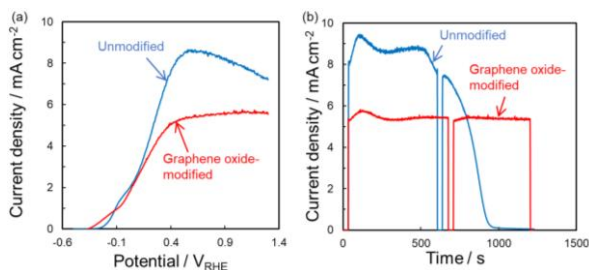


Fig. 1. (a) Current-potential curves and (b) current-time curves of GaN photoanodes with and without the surface modification.

チタニアナノシート層間における光触媒反応を利用した二次迷路構造の構築とガスバリアコーティングへの適用

(信州大工¹・信州大先鋭材料研²・信州大アクア・リジェネレーション機構³) ○林俊和¹・矢川 小春¹・影島 洋介^{1,2}・手嶋 勝弥^{1,2,3}・錦織 広昌^{1,2}

Construction of secondary maze-like structure based on photocatalysis in interlayer of titania nanosheets and the application to gas barrier coatings (¹*Faculty of Engineering, Shinshu Univ.*, ²*Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ.*, ³*ARG, Shinshu Univ.*) ○Toshikazu Hayashi,¹ Koharu Yakawa,¹ Yosuke Kageshima,^{1,2} Katsuya Teshima,^{1,2,3} Hiromasa Nishikiori^{1,2}

We have reported that ultraviolet-light irradiation to titania nanosheet (TNS) stacked films immersed in tetraethyl orthosilicate solution promoted silica deposition in the interlayers.¹ In this study, the influence of light irradiation duration and precursor solution conditions on the amount and chemical state of the silica nanoparticles formed between the TNS interlayers was evaluated intended to elucidate the mechanism of the photo-induced silica deposition. Fig. 1 shows the XPS spectra of the TNS film and the silica modified specimen coated on an aluminum foil. Both peaks assignable to O 1s and Si 2p shifted to the higher binding energy after the silica deposition. Especially, the silica deposition significantly increased the Si signal intensity. In addition, XRD peak derived from the interlayer spacing was confirmed to shift to the low-angle side. From these results, it can be concluded that the silicate precursor was hydrolyzed through the photocatalysis by TNS, and that the silica nanoparticles were formed between the interlayers. In the presentation, the application of the silica-modified TNS films to gas barrier coatings will also be discussed.

Keywords : Photocatalysts; Gas Barrier; Titania Nanosheet; Silica

これまでに、オルトケイ酸テトラエチル溶液に浸漬させたチタニアナノシート (TNS) 積層膜に紫外光を照射すると、層間にシリカが析出することを報告している¹⁾。本研究では、光照射時間や前駆体溶液条件が TNS 層間の析出シリカの量や化学状態に与える影響を評価することで、シリカ析出のメカニズム解明を試みた。アルミ箔上に堆積させた TNS 薄膜、及びシリカ修飾 TNS 薄膜の XPS スペクトルを Fig. 1 に示す。O 1s 及び Si 2p に帰属されるピークは、どちらもシリカ修飾によって高結合エネルギー側にシフトした。特にシリカ修飾によって Si のピーク強度が大幅に増大した。また、シリカ修飾によって TNS の層構造に由来する XRD ピークが低角シフトした。これらの結果から、TNS の光触媒作用によってケイ酸塩が加水分解し、層間でシリカが析出したと結論付けられる。発表では、シリカ修飾 TNS 膜のガスバリアコーティングとしての応用についても議論する。

1) 矢川ら, 2022 年光化学討論会, 2P56 (2022)

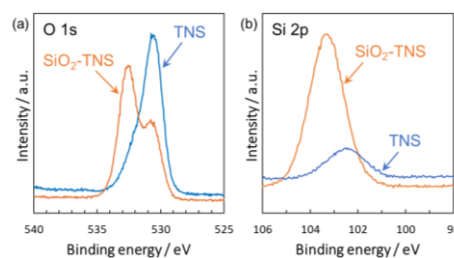


Fig. 1. (a) O 1s and (b) Si 2p XPS spectra of TNS and silica-modified TNS thin films.

多形酸水酸化鉄を触媒として用いた光化学的な水の酸化反応

(東京科学大) ○池上 建太・森 せいら・岡崎 めぐみ・前田 和彦

Photochemical water oxidation reaction using polymorphic iron oxyhydroxide as catalyst
(Institute of Science Tokyo) ○Kenta Ikegami, Seira Mori, Megumi Okazaki, Kazuhiko Maeda

Iron oxyhydroxide (FeOOH) is known to exhibit electrocatalytic activity for water oxidation reaction. While FeOOH has several polymorphs showing different electrocatalytic performance^[1] (Figure 1), there are few reports on the water oxidation activity under non-electrochemical conditions. In order to investigate the relationship between the crystal structure and water oxidation ability, in this work, photochemical water oxidation with Ru(II) complex photosensitizer was conducted^[2].

As a result, we successfully synthesized four types of polymorphs of FeOOH. Also, it was found that the O₂ evolution rate depended on FeOOH polymorphs. In particular, δ -FeOOH showed the highest activity while α -FeOOH hardly proceed water oxidation reaction.

Keywords : Water oxidation, Polymorphous iron hydroxide, Ru(II) complex

酸水酸化鉄 (FeOOH) は水の酸化電極触媒として作用することが知られている。FeOOH は異なる電気触媒性能を示す多形構造を有する(Figure 1)ことが知られている^[1]ものの、非電気化学的な条件下での水の酸化反応に対する活性の差異に関する報告は数少ない。そこで本研究では、FeOOH の結晶構造の違いが与える水の酸化触媒活性への影響について詳細に調査することを目的として、非電気化学的な反応系として Ru(II)錯体を光増感剤として用いた光化学的な水の酸化反応を行った^[2]。

複数の合成法を用い、多形 FeOOH を得ることに成功した。また、光化学的な水の酸化反応の結果、 δ -FeOOH では最高活性を示した一方で、 α -FeOOH では活性が著しく低下した。したがって、酸素生成速度は結晶構造に大きく影響を受けることが確認された。

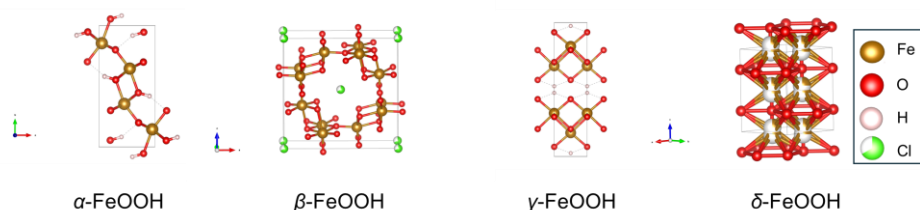


Figure 1. Crystal structure of FeOOH polymorphs

[1] Hu, J. *et al.* Understanding the Phase-Induced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity on FeOOH Nanostructures. *ACS Catal.* **9**, 10705–10711 (2019).

[2] Okazaki, M. *et al.* Discovery of the threshold potential that triggers photochemical water oxidation with Ru(II) photosensitizers and MO catalysts. *Chem Catal.* **5**, 101167 (2024).

金属錯体/ポリマー状窒化炭素を光触媒とした CO₂ 還元に対する光強度依存性：金属錯体の種類と吸着量の効果

(東京科学大理¹) ○仲田 竜一¹・小野寺 丈¹・田中 寿弥¹・岡崎 めぐみ¹・前田 和彦¹

Light intensity dependence of CO₂ reduction over metal complexes/polymeric carbon nitride hybrid photocatalysts: Effects of metal complex type and adsorption amount (¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*)

○Ryuichi Nakada,¹ Jo Onodera,¹ Toshiya Tanaka,¹ Megumi Okazaki,¹ Kazuhiko Maeda¹

A hybrid photocatalyst of polymeric carbon nitride (PCN) and a Ru(II) mono-nuclear complex (*trans*(Cl)-[Ru(bpyX₂)(CO)₂Cl₂]) (X = PO₃H₂, CH₂PO₃H₂), (represented as **RuP** and **RuCP** hereafter) is active for visible-light CO₂ reduction reaction to yield HCOOH^{1,2}). The light intensity dependence of CO₂ reduction performance has been investigated with respect to the potential of the Ru complexes³). However, the effect of the amount of adsorbed Ru complex on light intensity dependence has not been clarified. In this study, we investigated the light intensity dependence of **RuP**/Ag/PCN in terms of the amount of Ru complexes adsorbed on PCN, and the factors contributing to the CO₂ reduction reaction rate and HCOOH selectivity were clarified. At 2.0 μmol g⁻¹ **RuP** adsorption and light intensity below 6.6 mW cm⁻², the reaction order of HCOOH formation rate with respect to light intensity was 0.83 ($v_{\text{HCOOH}} \propto I^{0.83}$). On the other hand, in the region above 6.6 mW cm⁻², the rate of HCOOH formation reached a plateau. The reaction order remained unchanged when 5, 10, or 20 μmol g⁻¹ of **RuP** was adsorbed. *Keywords: Artificial photosynthesis; Hydrogen carrier; Organic semiconductor; Metal complex*

Ru(II)単核錯体触媒 (*trans*(Cl)-[Ru(bpyX₂)(CO)₂Cl₂] (X = PO₃H₂, CH₂PO₃H₂; 以降 **RuP** と **RuCP** と略記) と有機半導体のポリマー状窒化炭素 (PCN) 複合光触媒は、可視光照射下で CO₂ 還元反応に活性を示すことが報告されている^{1,2}). これまでに Ru 錯体の還元電位と光強度が CO₂ 還元反応の活性や主生成物の HCOOH 選択率について検討が行われてきた³). しかし、Ru 錯体の吸着量が光強度依存性に対して及ぼす影響は明らかにされていない。本研究では Ru 錯体の吸着量依存の観点から **RuP**/Ag/PCN の光強度依存性を調べ、CO₂ 還元反応速度や HCOOH 選択率に寄与する要素を調査した。2.0 μmol g⁻¹ の吸着量で、6.6 mW cm⁻² 以下の光強度では、ギ酸生成速度の光強度に対する反応次数は 0.83 ($v_{\text{HCOOH}} \propto I^{0.83}$) であった。一方で 6.6 mW cm⁻² 以上の領域ではギ酸生成速度は頭打ちになった。対して 5, 10, 20 μmol g⁻¹ の **RuP** を吸着した場合には反応次数が頭打ちになる現象は起こらなかった。

1) R. Kuriki, *et al.*, Visible-Light-Driven CO₂ Reduction with Carbon Nitride: Enhancing the Activity of Ruthenium Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406–2409.

2) N. Sakakibara, *et al.*, Synergetic Effect of Ligand Modification of a Ru(II) Complex Catalyst and Ag Loading for Constructing a Highly Active Hybrid Photocatalyst Using C₃N₄ for CO₂ Reduction. *Energy Fuels*, **2024**, *38*, 2343–2350.

3) R. Nakada, *et al.*, Light-intensity dependence of visible-light CO₂ reduction over Ru(ii)-complex/Ag/polymeric carbon nitride hybrid photocatalysts. *Sustain. Energy Fuels*, in press. DOI: 10.1039/D4SE01488J.

半導体/金属錯体複合型光触媒への応用を目的とした Ir(III)錯体光増感剤を骨格とする超分子光触媒の創出

(東京科学大¹・東大²・広大院先進理工³) ○田中 寿弥¹・倉持 悠輔²・石谷 治³・前田和彦¹

Creation of supramolecular photocatalysts based on an Ir(III) photosensitizer for application to semiconductor/metal complex hybrid photocatalysts (¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*, ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, ³*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Toshiya Tanaka,¹ Yusuke Kuramochi,² Osamu Ishitani,³ Kazuhiko Maeda¹

Hybrid photocatalysts, which consist of a visible-light driven semiconductor photocatalyst and metal complexes with high CO₂ reduction activity, have been developed. These hybrid photocatalysts can convert CO₂ to CO or HCOOH by combining with supramolecular photocatalysts (Ru(II)-Re(I) or Ru(II)-Ru(II)) based on a Ru(II) complex photosensitizer and carbon nitride or tantalum oxynitride.¹ In these photocatalysts, the undesired electron transfer of excited electron on the metal complexes to the semiconductors occurs, and suppression of this electron transfer might be improved the activity. In this study, we synthesized a supramolecular photocatalyst based on a cyclometalated Ir(III) complex photosensitizer in which the excited electron was localized on the ligand away from the semiconductor surface, and aimed to improve the activity by suppression of the undesired electron transfer to the semiconductor (Figure 1).

Keywords : CO₂ reduction, hybrid photocatalyst, Ir(III) complex photosensitizer

光酸化力に優れた可視光応答型の半導体光触媒と優れた CO₂ 還元能を有する金属錯体を組み合わせた複合型光触媒が近年開発されている。Ru(II)光増感剤を骨格に持つ超分子光触媒(Ru(II)-Re(I)や Ru(II)-Ru(II))は可視光応答型の半導体光触媒である窒化炭素や酸窒化タンタルと組み合わせることで CO₂ を CO や HCOOH へと変換する¹。このような複合型光触媒では、金属錯体上の励起電子が半導体上へと移動する望まない電子移動が起こり、この電子移動を抑制することで活性が向上すると考えられる。本研究では、励起電子を半導体表面から離れた位置に局在化させたシクロメタレート型の Ir(III)錯体光増感剤を骨格に持つ超分子光触媒を合成し、望まない半導体への電子移動を抑制することで活性の向上を目指した(Figure 1)。当日は、超分子光触媒の物性や様々な半導体光触媒と組み合わせた光触媒反応結果を報告する予定である。

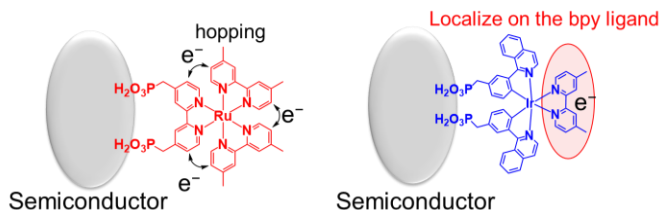


Figure 1 半導体光触媒上の Ru(II)光増感剤および Ir(III)光増感剤の励起電子の挙動
1) A. Nakada, H. Kumagai, M. Robert, O. Ishitani, K. Maeda, *Acc. Mater. Res.* **2021**, 2, 458-470.

フラックス法で合成した SrTaO₂N の光触媒活性に対する水素還元処理の効果

(¹信大工、²信大院総合理工、³信大アクア・リジェネレーション機構) ○倉知 汰貴¹・河野駿哉²・久富隆史³・堂免一成³

Effect of Hydrogen Reduction Treatment on Photocatalytic Activity of SrTaO₂N Synthesized by Flux Method (¹Faculty of Engineering, Shinshu University, ²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ³Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University) ○Taiki Kurachi,¹ Shunya Kono,² Takashi Hisatomi,³ Kazunari Domen³

SrTaO₂N synthesized in the presence of NaCl flux was subjected to hydrogen reduction treatment prior to cocatalyst loading, and the photocatalytic activity was investigated. The hydrogen evolution rate from aqueous methanol solution was improved by the hydrogen reduction treatment. The activity was maximized at a treatment temperature of 573 K, which was about two times higher than that of the pristine sample. XPS analysis revealed that the hydrogen reduction treatment decreased the ratio of Ta⁴⁺ and N³⁻ species on the sample surface, which may explain why the activity peaked at a certain temperature.

Keywords: oxynitride, visible light, cocatalyst, hydrogen evolution

SrTaO₂N はペロブスカイト構造を有する可視光応答性酸窒化物である。NaCl をフラックスとして合成される SrTaO₂N は{100}面と{110}面が露出し、高効率な水分分解を達成した SrTiO₃:Al に類似した粒子形態を有する。しかし、この方法で合成された SrTaO₂N による水の完全分解反応の達成は報告されていないため、後処理や助触媒担持方法の改善による活性向上に期待がもたれる。そこで本研究では、水素生成助触媒担持前の SrTaO₂N に対して水素還元処理を行い、光触媒活性に対する影響を検討した。

SrTaO₂N は Ta₂O₅、SrCO₃、NaCl を用いて窒化することで合成したり。得られた SrTaO₂N に対して水素還元処理を行った後、水素生成助触媒として Pt をエチレングリコール中のマイクロ波加熱法で担持した。その後、メタノール水溶液中で Cr₂O₃ を光電着しながら可視光照射下での水素生成活性を測定した。

水素還元処理温度の異なる SrTaO₂N の水素生成活性を図 1 に示す。水素生成速度は水素還元温度が 573 K の時に最大になり、未処理の試料に比べ 2 倍程度向上した。XPS から、水素還元処理により試料表面の Ta⁵⁺の割合が増える一方で、Ta⁴⁺の割合が減少していることがわかった。還元された Ta⁴⁺は再結合を促進すると考えられ、その濃度が低下したことが活性向上の要因だと考えられる。また、高温で水素還元処理をするほど粒子表面の N の割合が減少する傾向がみられ、活性低下を引き起こしたと考えられる。

1) Galvão *et al.* *Small* **2024**, 20, 231170.

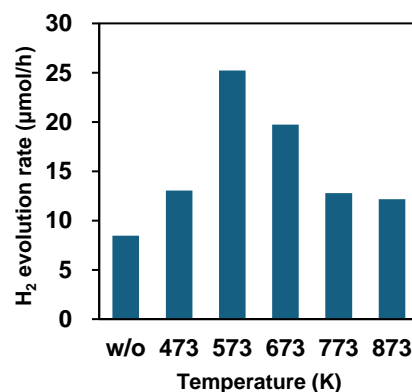


図1 水素還元温度の異なる Cr₂O₃/Pt/SrTaO₂N の水素生成活性

GaN:ZnO 光触媒の複合化が光触媒活性に与える影響の検討

(信大院総合理工¹・信大院総合医理工²・信大アクア・リジェネレーション機構³)
○照井 淳斗¹・岩佐 捺伽²・三大寺 広花¹・久富 隆史³・堂免 一成³

Study on the effect of combining GaN:ZnO photocatalysts on the photocatalytic activity
(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, ³Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University) ○Atsuto Terui,¹ Natsutogi Iwasa,² Hiroka Sandaiji¹, Takashi Hisatomi,³ Kazunari Domen³

The photocatalytic activity of GaN:ZnO obtained by combining GaN:ZnO with different compositions was investigated. The absorption edge of GaN:ZnO was located between those of the GaN:ZnO materials used for composite formation, suggesting that the GaN:ZnO materials with different compositions were homogenized by forming solid solution. The photocatalytic activity and physical properties of the obtained GaN:ZnO were compared.

Keywords: Oxynitride, Visible light, Photocatalytic activity

固体窒素源を用いて真空封管法で合成される GaN:ZnO 固溶体光触媒は、580 nm までの光を吸収して水分解活性を示す¹⁾。δ-Ga₂O₃ を原料として合成される GaN:ZnO (GaN:ZnO(δ))は、β-Ga₂O₃ より合成される GaN:ZnO (GaN:ZnO(β))と比べて、ZnO 濃度が高いために吸収端がより長波長にあり、可視光域で 10%を超える外部量子効率で酸素生成反応を駆動する²⁾。また、GaN:ZnO(δ)を真空封管内で熔融塩処理すると、吸収端が短波長化し、水素生成活性が向上することが報告されている³⁾。しかし、いずれも水の完全分解活性は低い。そこで、本研究では、異なる組成を有する GaN:ZnO 同士を複合化させることで物性を制御し、光触媒活性を改善することを試みた。

複合化の手法として、GaN:ZnO(δ)及び GaN:ZnO(β)を GaN:ZnO(β)原料と共に封管内で焼成する方法(条件①)と、GaN:ZnO(δ)及び熔融塩処理 GaN:ZnO(δ)を GaN:ZnO(δ)原料と共に封管内で焼成する方法(条件②)を検討した。GaN:ZnO の吸収端は、条件①では GaN:ZnO(δ)と GaN:ZnO(β)の間に、条件②では、GaN:ZnO(δ)と熔融塩処理 GaN:ZnO(δ)の間にそれぞれ位置した(図 1)。これは、焼成(850°C、5 時間)により組成の異なる GaN:ZnO が固溶して均質化したことを示している。得られた GaN:ZnO の光触媒活性と物性を比較検討した。

1) Iwasa *et al.* *Chem Mater.* **36**, 2917 (2024).

2) Iwasa *et al.* *J. Mater. Chem. A* **12**, 20247 (2024).

3) 泉ら、日本化学会 第 135 回春季年会 (2025).

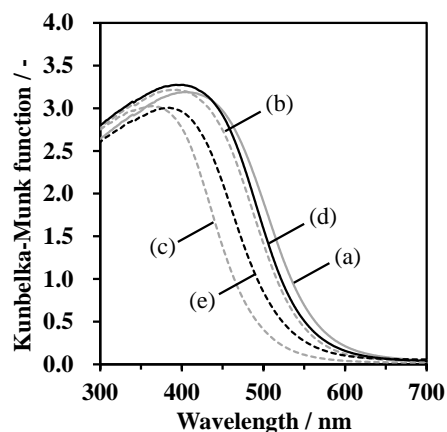


図 1 : 調製した各種 GaN:ZnO の拡散反射スペクトル. (a) GaN:ZnO(δ)、(b) GaN:ZnO(β)、(c) 熔融塩処理 GaN:ZnO(δ)、(d) GaN:ZnO(条件①)、(e) GaN:ZnO(条件②)

δ -Ga₂O₃ を出発原料とする GaN:ZnO の合成における溶融塩の影響

(信大院総合理工¹・信大院総合医理工²・信大アクア・リジェネレーション機構³)
 ○海老原宏輔¹・岩佐捺伽²・久富隆史³・堂免一成³

Controlling the particle size of GaN:ZnO using molten salts and its influence on the photocatalytic activity (¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, ³Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University) Kosuke Ebihara,¹ Natsutogi Iwasa,² Takashi Hisatomi,³ Kazunari Domen³

GaN:ZnO was synthesized by heating δ -Ga₂O₃ and Zn₃N₂ in sealed evacuated tubes in the presence of varying amounts of molten salt to control its particle morphology, and the influence on the photocatalytic activity was investigated. Single-phase GaN:ZnO was obtained even when the amount of molten salt added was reduced to 1/20 of the conventional amount. A sample most active in the oxygen evolution reaction from silver nitrate aqueous solution was obtained when the amount of molten salt was 3/8 of the conventional amount.

Keywords : Oxynitride; Sealed Evaluated Tube; Oxygen Evolution Activity

GaN:ZnO 固溶体はウルツ鉱型構造を有する酸窒化物であり、真空封管中で δ -Ga₂O₃ と Zn₃N₂ を ZnI₂ 及び Zn の存在下で反応させることにより高結晶性の長波長応答型 GaN:ZnO を合成することができる¹⁾。しかし、溶融塩が GaN:ZnO の合成過程や物性に及ぼす影響は十分に解明されていない。本研究では、GaN:ZnO 合成における溶融塩及びその添加量を検討することで粒子形態を制御し、光触媒活性の向上を目指した。

δ -Ga₂O₃、Zn₃N₂、ZnI₂、Zn の混合物を真空封管中で加熱して GaN:ZnO を合成した。ZnI₂ の δ -Ga₂O₃ に対するモル比は、従来の 2.0 から 0 (未添加) まで変化させた。

ZnI₂ モル比が 0.1 から 2.0 の範囲では、GaN:ZnO が単相で得られた。SEM 像より、ZnI₂ モル比が 0.1 から 0.5 の試料には、大きく凝集あるいは成長している粒子が多くみられた。一方、ZnI₂ モル比が 0.75 では、従来条件と同様六角柱状の粒子が多くみられ、かつ粒子の分散性が改善されていた。また、試料の ZnO 含有量は ZnI₂ モル比が 0.50 及び 0.75 の試料では 64 mol%と従来条件 (62 mol%) と同程度であったが、吸収端波長近傍の光吸収はより明瞭となった。

Ir 系助触媒を担持した GaN:ZnO の硝酸銀水溶液からの酸素生成反応の外部量子効率、ZnI₂ モル比 0.1、0.5、0.75、2.0 の場合にそれぞれ 0.8%、2.3%、8.3%、6.4% (波長 420 nm) であり、0.75 の試料が最も高い活性を示した。

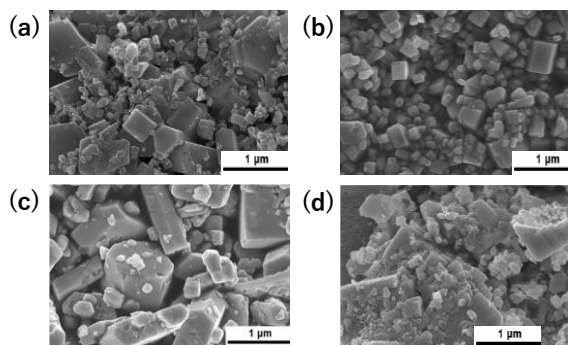


図1 GaN:ZnO の SEM 像。合成時の Ga₂O₃ に対する ZnI₂ のモル比 : (a) 2.0、(b) 0.75、(c) 0.5、(d) 0.1。

1) Iwasa *et al.*, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 2917.

GaN:ZnO 固溶体の Li 塩処理が光触媒活性に与える影響

(信大工¹・信大院総合理工²・信大院総合医理工³・信大アクア・リジェネレーション機構⁴) ○泉 愛栞¹・三大寺 広花²・岩佐 捺伽³・久富 隆史⁴・堂免 一成⁴

Influence of Li salt treatments on the photocatalytic activity of GaN:ZnO solid solutions (¹Faculty of Engineering, Shinshu University, ²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ³Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, ⁴Institute for Aqua Regeneration) ○Airi Izumi,¹ Hiroka Sandaiji,² Natsutogi Iwasa,³ Takashi Hisatomi,⁴ Kazunari Domen⁴

A GaN:ZnO photocatalyst synthesized in a sealed evacuated tube was treated with different Li molten salts. The GaN:ZnO sample subjected to a treatment with a mixture of Li₃N and LiCl showed an absorption edge at a shorter wavelength and XRD peaks at higher angles due to the decrease in the ZnO concentration, while resulting in improved water splitting activity under visible light.

Keywords: Oxynitride, Sealed Evacuated Tube, Molten Salt, Water splitting, Hydrogen Evolution

真空封管法を用いることで波長 600 nm 付近までの光を吸収し、水分解反応に応用可能な GaN:ZnO 粉末を合成できる¹⁾。しかし、酸素生成活性に比べて水素生成活性が非常に低く、高効率可視光水分解の実現に向けて還元活性の向上が望まれる。本研究では、GaN:ZnO 粉末に対して真空封管中での種々の Li 溶融塩処理を行い、物性及び光触媒活性に与える影響を検討した。

真空封管法により、吸収端が 600 nm 程度にある GaN:ZnO を合成した。得られた GaN:ZnO を Li₃N 及び LiCl と混合して真空封管中で加熱し、洗浄・回収したところ、試料の吸収端波長は図 1A に示すように短波長化した。また、不純物は生成しなかったが、XRD パターンは高角度側にピークシフトした。これらの結果は、Li 溶融塩処理により ZnO 濃度が低下したことを示唆している。

未処理の GaN:ZnO は助触媒を担持しても水素生成活性を示さず、可視光水分解反応を駆動しなかったが、Li₃N 及び LiCl 共存下で処理した試料は、水素生成活性及び水分解活性を示した (図 1B)。このことから、表面 ZnO 濃度の減少や Li 修飾による p 型化によって活性が向上した可能性が考えられる。

1) Iwasa *et al. J. Mater. Chem. A.* **2024**, *12*, 20247.

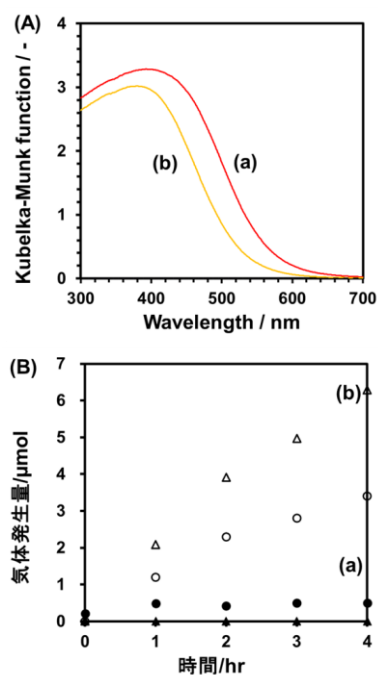


図 1 (a)未処理及び(b)Li 溶融塩後の GaN:ZnO の(A)拡散反射スペクトルと(B)可視光水分解活性(Δ :水素、 \circ :酸素)。

層間水和・イオン交換能を有する新規酸硫化物光触媒 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ の可視光水素および酸素生成活性

(京大工¹・京大院工²・JST さきがけ³) ○土田 紘生¹・石井 佑典²・鈴木 肇²・富田 修²・中田 明伸^{2,3}・阿部 竜²

Photocatalytic activity for H_2 or O_2 evolution from water under visible light on new layered oxysulfide $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ with interlayer hydration and ion exchange capability (¹*Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, ³*PRESTO/JST*) ○Hiroki Tsuchida,¹ Yusuke Ishii,² Hajime Suzuki,² Osamu Tomita,² Akinobu Nakada,^{2,3} Ryu Abe²

Visible-light-driven water splitting using semiconductor photocatalysts has been actively studied for clean hydrogen production. Very recently, we have successfully synthesized new layered oxysulfides $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ ¹⁾ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}$) via H_2S sulfurization of layered oxides NaNdTiO_4 ²⁾. These oxysulfides possess ion exchange and interlayer hydration capabilities, and show visible-light-driven H_2 and O_2 evolution activity. In this study, we attempted to synthesize the layered oxysulfide via solid state reaction (SSR) to improve the activity and avoid using toxic H_2S . $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ was successfully prepared via SSR by employing appropriate starting materials and optimizing the calcination conditions. The SSR sample showed a higher H_2 evolution activity than that prepared via H_2S sulfurization. Furthermore, another new layered oxysulfide was obtained during the search for calcination conditions, showing a wider visible light absorption than $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ and visible-light-driven H_2 evolution activity.

Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Layered oxysulfide; Cocatalyst; Visible light

近年、可視光水分解用光触媒として複合アニオン化合物光触媒（例えば、酸窒化物や酸硫化物、酸ハロゲン化物）の開発が盛んに行われている。ごく最近当研究室では、Ruddlesden-Popper 型の層状酸化物 NaNdTiO_4 ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}$)¹⁾ の H_2S 硫化処理によって新規層状酸硫化物 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ (Fig. 1a) の合成に成功した²⁾。本物質は、母体の層状酸化物が有する層間水和能とイオン交換能を同様に有し、犠牲還元・酸化剤存在下で可視光水素・酸素生成活性を示すことを見出した。

本研究では、本物質の更なる高活性化と有毒な H_2S を使用しない新たな合成法の開発を目的として $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ の固相合成に取り組んだ。適切な原料を用い、焼成条件を精査したところ、 $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ が単相で得られた。得られた固相合成試料 (SSR) は、従来の H_2S 硫化処理試料を上回る可視光水素生成活性を示した (Fig. 1b)。また、固相合成の条件精査時に、異なる層構造を有する新規層状酸硫化物がほぼ単相で得られ、本物質は $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ よりも長波長の可視光域に吸収端 (約 620 nm) を有し、犠牲還元剤存在下で可視光水素生成活性を示すことを見出した。

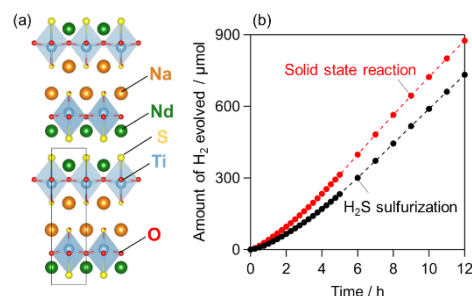


Fig. 1 (a) Crystal structure of $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$. (b) H_2 evolution using $\text{NaNdTiO}_{4-x}\text{S}_x$ prepared via SSR or H_2S sulfurization from $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ aq. under visible light ($\lambda > 400$ nm). Rh was in situ photodeposited.

1) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 656.

2) Japanese patent 2024-178391

可視光水分解用アンチモン系層状酸ハロゲン化物光触媒の開発

(京大工¹・京大院工²・JST さきがけ³) ○諸井 由嵩¹・鈴木 肇²・富田 修²・中田 明伸^{2,3}・阿部 竜²

Development of Antimony-based layered oxyhalide photocatalysts for visible-light-driven water splitting (¹*Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, ³*PRESTO/JST*)
○Yoshitaka Moroi,¹ Hajime Suzuki,² Osamu Tomita,² Akinobu Nakada,^{2,3} Ryu Abe²

In recent years, our research group has found various Sillén–Aurivillius-type layered oxyhalides function as photocatalysts for visible-light-driven water splitting. This material consists of three layers (fluorite, perovskite, and halogen layers) and its band structure and photocatalytic properties can be tuned by altering the layer combinations, stacking patterns, or through elemental substitution. In this study, we synthesized $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ and evaluated its carrier transport properties. Single phase $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ was synthesized by a flux method. The carrier transport properties were evaluated through time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements (Fig. 1). The TRMC signal of $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ was approximately 10 times greater than that of the $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$. Theoretical and experimental results suggested that the significantly improved TRMC signal of $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ is due to the contribution of Sb orbitals to the conduction band minimum, promoting the electron mobility in the out-of-plane direction. **Keywords** : Photocatalyst; Water splitting; Layered oxyhalide; Antimony; Flux synthesis

近年当研究室では、Sillén–Aurivillius 構造を有する Bi 系層状酸ハロゲン化物が可視光水分解用光触媒として有望な物質群であることを見出した。本物質群は、フルオライト層、ペロブスカイト層、ハロゲン層が交互に積層した構造を有し、層の組み合わせや積層パターンの変更、元素置換によりバンド構造や光触媒特性が劇的に変化する¹⁾。代表的な $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ をはじめとして多くの物質では、その二次元的な軌道分布によって、電子・ホール共に、面内方向への移動が支配的である²⁾。このようなキャリア移動は、電荷分離や反応場分離の観点からは不利と考えられ、本質的な改善が求められていた。そこで本研究では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンド構造制御を目的とし、 Nb^{5+} を Sb^{5+} に置換した $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ の合成とそのキャリア移動特性評価を行った。DFT 計算から、Nb 体では Bi 軌道のみが伝導帯下端に寄与するのに対し、Sb 体では Sb 軌道も寄与し、三次元的な軌道分布を有することが示された。適切な焼成雰囲気・温度でのフラックス合成により、 $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ の単相合成に成功した。そのキャリア移動特性を時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定により評価したところ、Nb 体に比べ約 10 倍のシグナルを示した (Fig. 1)。バンド計算や 還元的金属光析出の結果等から、Sb 置換によって面外方向 (積層方向) への電子移動が促進され、三次元的なキャリア移動が実現し、高い TRMC シグナルを示したと考えられる。発表当日は、 $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$ の光触媒能や Nb 体との活性の比較なども議論する。

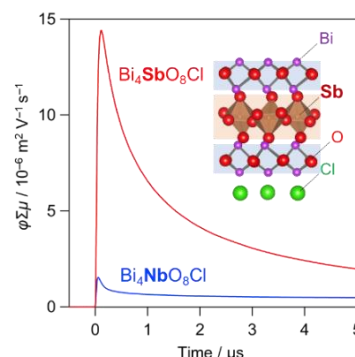


Fig. 1. TRMC kinetics of $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ and $\text{Bi}_4\text{SbO}_8\text{Cl}$.

- 1) D. Kato, H. Suzuki, R. Abe, H. Kageyama, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11719.
- 2) K. Ogawa, R. Sakamoto, H. Kageyama, R. Abe *et al.*, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3118.

Pb-Ti 系酸フッ化物光触媒の水熱合成におけるクエン酸の添加効果

(科学大理¹) ○植木 広登¹・岡崎 めぐみ¹・前田 和彦¹

Additive effect of citric acid on the hydrothermal synthesis of Pb-Ti oxyfluoride photocatalyst (¹ *School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Hiroto Ueki,¹ Megumi Okazaki,¹ Kazuhiko Maeda¹

An oxyfluoride $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}\text{F}_{2.8}$ (PTOF) is a potential candidate that can stably reduce and oxidize water simultaneously under visible light irradiation¹⁾. PTOF synthesized via a hydrothermal method showed higher H_2 evolution activity than a conventional solid-state reaction product²⁾. In this study, the effect of citric acid as an additive to the reaction solution in the hydrothermal synthesis was investigated. The addition of citric acid made reaction solution transparent, resulting in the formation of nanoparticulate PTOF. Moreover, pH range where a single phase of PTOF could be obtained was expanded. The photocatalytic activity of PTOF synthesized under more basic conditions was significantly improved, as compared to those obtained under other conditions.

Keywords : Artificial photosynthesis; Hydrogen evolution; Metal oxyfluoride

酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}\text{F}_{2.8}$ (PTOF)は可視光照射下で安定に水分解反応を駆動する光触媒材料の候補であり、水熱法で合成した PTOF は従来の固相法生成物よりも高い水素生成活性を示す^{1, 2)}。しかし、前駆体として用いる四塩化チタンは不安定であり、反応溶液中で沈澱を形成してしまう。そこで、水溶性のチタンクエン酸錯体を前駆体に用いることで PTOF はナノ粒子化し、活性が向上することを報告した³⁾。本研究では四塩化チタンを用いた反応溶液中にクエン酸を添加することで、クエン酸の存在が生成物に及ぼす影響を調査した。クエン酸がキレート剤としてはたらくことで反応溶液中の沈澱は消失し⁴⁾、また、生成した PTOF はナノ粒子化していた。加えて、クエン酸添加により PTOF の単一相が得られる pH 領域が拡大しており、pH をより塩基性側にして合成することで光触媒活性が顕著に向上することが確認された。

- 1) A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction. R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6648-6655.
- 2) Low-Temperature Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ Photocatalyst for Improved H_2 Evolution under Visible Light. K. Aihara, R. Mizuochi, M. Okazaki, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Yokoi, F. Ishiwari, A. Saeki, M. Inada, K. Maeda, *ACS Materials Lett.* **2023**, *5*, 2355-2360.
- 3) $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ のナノ粒子化と光触媒活性の向上。植木広登、相原賢太、岡崎めぐみ、石割文崇、佐伯昭紀、前田和彦。日本化学会第 104 春季年会、**2024**, A1458-4am-05.
- 4) Preparation of fine particles of sheelite-monoclinic phase BiVO_4 via an aqueous chelating method for efficient photocatalytic oxygen evolution under visible-light irradiation. S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, R. Abe, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3926-3932.

Nanoparticulate precursor route to synthesize nitrogen/fluorine-codoped TiO₂ as an oxygen evolution photocatalyst under visible light

(¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Shuwei Liu,¹ Xian Zhang,¹ Fumitaka Ishiwari,² Megumi Okazaki,¹ Akinori Saeki,² Kazuhiko Maeda¹

Keywords: Photocatalyst; Water Splitting; Mixed-Anion Compounds; Microwave-Assisted Solvothermal Method

Mixed-anion compounds exhibit exceptional electronic structure and properties¹ that can be effectively tuned by changing their anionic features specially for energy conversion.² Oxynitrides are regarded as responsive photocatalysts with high activity for photocatalytic water oxidation, since nitridation makes the valence-band potential of the oxide semiconductor negative through the contribution of N 2p orbital.³ Here, F was utilized to compensate the unbalanced charge during the substitution ($2\text{O}_2^- \longleftrightarrow \text{N}_3^- + \text{F}^-$) thereby improving the nitrogen incorporation into a host oxide with a wide variety of compositions.⁴

Herein, rutile TiO₂ was prepared by a facile microwave-assisted solvothermal method. The as-prepared pristine TiO₂ showed uncommonly mesoporous monodispersed spherical morphology that consisted of numerous rod-like crystal. The as-prepared TiO₂ was mixed with different concentration of (NH₄)₂TiF₆ as the F source precursor and heated (the ratio of TiO₂ and (NH₄)₂TiF₆ refers as 100:0, 95:5, 85:15, 75:15, 65:35) under a NH₃ flow to obtain TiO₂:N,F. It turned out that 85:15 showed the highest activity among all the synthesized samples, with the average oxygen evolution rate of 10.5 μmol h⁻¹. The as-prepared TiO₂:N,F still remained the mesoporous structure after nitridation which may be beneficial for providing the active sites for water adsorption, and oxidation leading to 7 times higher photocatalytic activity after codoping with N and F, compared with the N and F codoped rutile TiO₂ (JRC-TIO-6), which was reported previously.⁴

The apparent quantum yields of the optimal sample were 55.4% at 365 nm and 2.3% at 400 nm, respectively. It was suggested that N and F played an important role in the absorption of light and the enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light.

- 1) Kageyama, H., et al., Nat. Commun. **2018**, 9, 772.
- 2) Maeda, K., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. **2022**, 95, 26.
- 3) Miyoshi, A., et al., Sustain. Energy & Fuels. **2018**, 2, 2025.
- 4) Miyoshi, A., et al., J. Mater. Chem. A. **2020**, 8, 11996.

バナジウム-リン系電子伝達体を用いた Z-スキーム型可視光水分解系の開発

(京大工¹・京大院工²・JST さきがけ³) ○細井 勇輔¹・鈴木 肇²・富田 修²・中田 明伸^{2,3}・阿部 竜²

Development of visible-light-driven Z-scheme water splitting systems using vanadium-phosphorus based electron mediators (¹Fac. of Eng., Kyoto Univ., ²Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ., ³PRESTO/JST) ○Yusuke Hosoi,¹ Hajime Suzuki,² Osamu Tomita,² Akinobu Nakada,^{2,3} Ryu Abe²

Z-scheme water splitting system has been extensively studied as a promising technology for solar hydrogen production. Our research group has developed various electron mediators such as IO_3^-/Γ^- , polyoxometalates, and metal hexacyanoferrates. However, further improvements of electron mediators are needed to enhance the overall efficiency of the system. In this study, we developed new vanadium-phosphorous based electron mediators in the Z-scheme system. Water splitting reaction proceeds under visible light from water containing both VCl_3 and Na_3PO_4 , using $\text{Rh}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ -loaded $\text{TaON}^{(1)}$ and $(\text{Fe}, \text{Ru})\text{O}_x$ -loaded $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}^{(2)}$ as photocatalysts for hydrogen and oxygen evolution, respectively (Fig. 1). Comparative experiments strongly suggest that this reaction proceeds via the vanadium-phosphorus species functioning as an electron mediator. **Keywords :** Photocatalyst; Z-scheme water splitting; Visible light; Electron mediator; Vanadium

太陽光水素製造を目的として、可視光を有効に利用可能な Z-スキーム水分解系の高効率化が盛んに研究されている。本系は、2種類の異なる光触媒とその間の電子伝達を担うイオン対や固体メディエーターにより構成され、様々な光触媒が適用可能であることに加え、利用波長の長波長化も比較的容易である。当研究室ではこれまでに電子伝達体として、 IO_3^-/Γ^- やポリオキソメタレート、メタルヘキサシアノフェレート等を適用・開発してきたが、系全体の高効率化のためには、光触媒材料に加えてこれら電子伝達体の更なる改良が望まれる。本研究では、Z-スキーム型水分解系で機能する新たなバナジウム-リン系電子伝達体の開発に取り組んだ。 $\text{Rh}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 助触媒を担持した $\text{TaON}^{(1)}$ を水素生成系、 $(\text{Fe}, \text{Ru})\text{O}_x$ 助触媒を担持した $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}^{(2)}$ を酸素生成系光触媒として純水に懸濁させ、ここへ VCl_3 と Na_3PO_4 の双方を添加したところ、可視光照射下で水分解反応が進行することを見出した(Fig 1)。種々の比較実験等から、バナジウム-リン種が電子伝達体として機能することで水分解反応が進行していることが強く示唆された。発表では、バナジウム-リン種の駆動機構や他の光触媒の適用例についても紹介する。

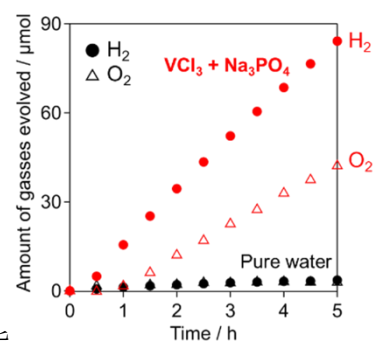


Fig. 1 Gasses evolution using a mixture of TaON and $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$ photocatalysts with or without VCl_3 and Na_3PO_4 under visible light ($\lambda > 400 \text{ nm}$).

1) H. Matsuoka, T. Inoue, R. Abe, et al., *Sol. RRL*, **2023**, 7, 2300431

2) A. Nakada, R. Abe, et al., *ACS Appl. Mater. Interface* **2019**, 11, 45606–45611.

Dual co-catalyst loading to enhance Z-scheme water splitting using non-oxide photocatalyst sheets

(¹Shinshu University, ²The University of Tokyo) ○Rhauane Almeida Galvao,¹ Swarnava Nandy,¹ Chen Gu,¹ Tsuyoshi Takata,¹ Takashi Hisatomi,¹ Nobuyuki Zettsu,¹ Kazunari Domen^{1,2}

Keywords: Oxynitride; Oxysulfide; Carbon nanotubes; Charge transfer

Photocatalyst sheets made of SrTaO₂N and La₅Ti₂Cu_{0.9}Ag_{0.1}O₇S₅ (LTCA) as oxygen and hydrogen evolution photocatalysts, respectively, and carbon nanotube (CNT) as a conductor show activity in Z-scheme water splitting (1). However, the activity of the resulting photocatalyst sheet degraded gradually during the reaction. In this work, we report an improvement in the stability of the activity of the photocatalyst sheet by co-loading Ir and CoO_x as cocatalysts and TiN and CNTs as electron mediators on SrTaO₂N.

SrTaO₂N was prepared by flux-assisted method by heating a mixture of Ta₂O₅, SrCO₃ and NaCl under an ammonium flow. CoO_x was loaded by impregnation/reduction method on all samples from Co(NO₃)₂ solution, while TiN and CNTs were loaded as requested from titanium tetraisopropoxide/H₂O₂ aqueous solution and a suspension containing CNTs, respectively. Ir species was loaded by microwave-assisted solvothermal method from IrCl₃ in an ethyleneglycol/H₂O solution. LTCA was prepared as previously reported (1). LTCA/CNT_{sus}/SrTaO₂N photocatalyst sheets were prepared by filtration of a suspension containing 30 mg of each photocatalyst in an aqueous solution (10% methanol, pH 10), which was added with CNT_{sus} and stirred for about one minute before filtration.

Fig. 1 shows the time course of water splitting reactions of selected samples. In comparison to the standard sample using SrTaO₂N loaded with CoO_x, TiN, and CNTs (Fig. 1a), the sample using SrTaO₂N with the additional loading of Ir species exhibited noticeably improved stability, probably because it promoted water oxidation and suppress self-oxidation of the oxynitride, even though the initial water splitting activity was hardly changed (Fig. 1b). When TiN was absent (Fig. 1c), the durability of the sample was slightly lowered, suggesting that the Ir species may also play a role as an electron extractor.

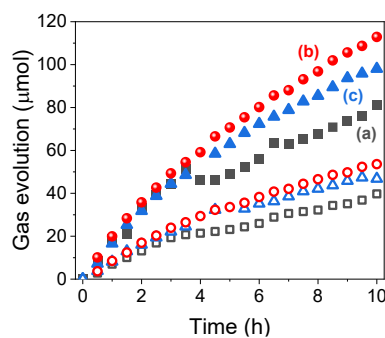


Fig. 1. Time courses of gas evolution during Z-scheme water splitting using LTCA/CNT_{sus}/SrTaO₂N photocatalyst sheets. SrTaO₂N were modified with (a) CNT/TiN/CoO_x, (b) CNT/TiN/Ir/CoO_x, and (c) CNT/Ir/CoO_x, respectively.

1) R. A. Galvao, S. Nandy, C. Gu, T. Takata, T. Hisatomi, N. Zettsu, K. Domen. 104th CSJ, A1458-3am-10.