

Academic Program [Poster] | 08. Catalysts and Catalysis : Poster

📅 Thu. Mar 27, 2025 3:45 PM - 5:15 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 6:45 AM - 8:15 AM UTC 🏠 Poster Site  
A(4001, Bldg. 4, Area 4 [B1F])

**[[PA]-2vn] 08. Catalysts and Catalysis**

◆ Japanese

[[PA]-2vn-01]

Application of Modulation Excitation Spectroscopy (IR, Raman, XAFS, WAXS/SAXS) in Catalysis Research

○Nobutaka Maeda<sup>1</sup>, Abdullah Al Abdulghani<sup>1</sup>, Ken-ichi Shimizu<sup>2</sup> (1. Kyushu University, 2. Hokkaido University)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-02]

Synthesis of Ag nanoparticles/porous TiO<sub>2</sub> catalysts utilizing wet-thermal decomposition of Ag-alkylamine complexes and their catalytic activity for 4-nitrophenol reduction

○Tomohiro Yahagi<sup>1</sup> (1. National Institute of Technology, Tsuruoka College)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-03]

Production of methane by photocatalytic degradation of glucose

○Yuma Uesaka<sup>1</sup>, Kio Kawakatsu<sup>1</sup>, Sho Usuki<sup>1</sup>, Kazuya Nakata<sup>1</sup> (1. Tokyo Univ. of Agri & Tech)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-04]

Phosphonate modification of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> particles and pH dependence of the photocatalytic hydrogen evolution activity

○Masato Morimoto<sup>1</sup>, Kiyoharu Yamamura<sup>1</sup>, Masataka Yamamoto<sup>1</sup>, Yosuke Kageshima<sup>1,2</sup>, Katsuya Teshima<sup>1,2,3</sup>, Kazunari Domen<sup>2,3,4</sup>, Hiromasa Nishikiori<sup>1,2</sup> (1. Faculty of Engineering, Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University, 3. ARG, Shinshu Univ., 4. The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-05]

Surface modification of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> particles with polymer layer containing phosphate-based functional groups intended for improved photocatalytic hydrogen evolution activity

○Kiyoharu Yamamura<sup>1</sup>, Masataka Yamamoto<sup>1</sup>, Rito Morimoto<sup>2</sup>, Yosuke Kageshima<sup>1,2,3</sup>, Katsuya Teshima<sup>1,2,3,4</sup>, Kazunari Domen<sup>3,4,5</sup>, Hiromasa Nishikiori<sup>1,2,3</sup> (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ., 2. Faculty of Engineering, Shinshu Univ., 3. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ., 4. ARG, Shinshu Univ., 5. The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-06]

Promotion mechanism by adsorbent in photocatalytic decomposition of dissolved Organic matters

○Miu Imai<sup>1</sup>, Hiyori Takeuchi<sup>1</sup>, Yoshiumi Kohno<sup>1</sup>, Keigo Tashiro<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup>, Choji Fukuhara<sup>1</sup> (1. The Univ. of Shizuoka)

◆ Japanese

[[PA]-2vn-07]

Influence of the oxidants addition to the reaction mechanism of degradation of dissolved organic matters by iron oxide photocatalyst

○Naoki Hiratsuka<sup>1</sup>, Yoshiumi Kohno<sup>1</sup>, Keigo Tashiro<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup>, Choji Fukuhara<sup>1</sup> (1. Shizuoka University)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-08]

The effects of loading cocatalysts on O<sub>2</sub> storage for water splitting using NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst

○Kyoko Adachi<sup>1</sup>, Kengo Nagatsuka<sup>1</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Univ. of Science, 2. CVRC, RIST TUS)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-09]

Loading Effect of Various Cocatalysts on Z-Schematic Water Splitting using Long Wavelength Visible Light-Responsive Cu<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.4</sub>In<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>S<sub>2</sub> Photocatalyst

○Riku Nakao<sup>1</sup>, Kengo Nagatsuka<sup>1</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Univ. of Science, 2. CVRC, RIST TUS)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-10]

Photocatalytic nitrate-to-ammonia reduction on iron-doped bismuth vanadate

○Wataru Hiramatsu<sup>1</sup>, Yasuhiro Shiraishi<sup>1</sup>, Takayuki Hirai<sup>1</sup> (1. Osaka University)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-11]

Synthesis of highly crystalline W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> tungsten oxides by Ti doping and their photocatalytic activity

○Takuma Jimbo<sup>1</sup>, Wataru Hiramatsu<sup>1</sup>, Yasuhiro Shiraishi<sup>1</sup>, Takayuki Hirai<sup>1</sup> (1. Osaka University)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-12]

Photocatalytic hydrogen peroxide generation from water and oxygen on N-containing covalent organic frameworks

○Kazuki Terashima<sup>1</sup>, Koki Yoshida<sup>1</sup>, Yasuhiro Shiraishi<sup>1</sup>, Takayuki Hirai<sup>1</sup> (1. Osaka University)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-13]

Development of New Visible-Light-Driven Metal Sulfide Photocatalysts using Machine Learning in the Unexplored Region

○Fuga Kakami<sup>1</sup>, Wataru Takahara<sup>2</sup>, Yosuke Harashima<sup>2,3</sup>, Tomoaki Takayama<sup>2,3</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,4</sup>, Mikiya Fujii<sup>2,3</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,4</sup> (1. Tokyo Univ. of Science, 2. NAIST, Material Science, 3. NAIST, DSC, 4. CVRC, RIST TUS)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-14]

Z-schematic water splitting under visible light irradiation utilizing various cocatalysts-loaded BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La

○Hana Ito<sup>1</sup>, Kengo Nagatsuka<sup>1</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Tomiko M Suzuki<sup>3</sup>, Takeshi Morikawa<sup>3</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Univ. of Science, 2. CVRC, RIST TUS, 3. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-15]

Decomposition of Organic Matter in Water using  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  Composite Photocatalysts

○Yuta Katayama<sup>1</sup>, Morio Nagata<sup>1</sup> (1. Tokyo university of science)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-16]

Photodegradation of Pesticides using  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  Composite Photocatalyst

○Kosei Minowa<sup>1</sup>, Morio Nagata<sup>1</sup> (1. Tokyo University of Science)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-17]

Investigation of Sacrificial Reagents in Pt Loading on  $\text{SrTiO}_3$  Photocatalyst

○Maoto Sawada<sup>1</sup>, Morio Nagata<sup>1</sup> (1. Tokyo University of Science)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-18]

$\text{SiC}/\text{BiVO}_4$  Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction and Measurement of Product Materials

○Ryosuke Fukuda<sup>1</sup>, Morio Nagata<sup>1</sup> (1. Tokyo University of Science)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-19]

Mutations enhancing the nylon-hydrolyzing activity of the end-type NylC enzyme

○Hiroki Anraku<sup>1</sup>, Dai-ichiro Kato<sup>1</sup>, Yoko Furuno<sup>1</sup>, Seiji Negoro<sup>2</sup> (1. Kagoshima University, 2. University of Hyogo)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-20]

Evaluation of catalytic activity of polystyrene-supported Ru nanoparticles in water

○TAN JUN<sup>1</sup>, Kaito Kobayashi<sup>1</sup>, Kenichiro Saito<sup>1</sup>, Yoshimasa Matsumura<sup>1</sup>, Osamu Shimomura<sup>1</sup>, Atsushi Ohtaka<sup>1</sup> (1. Osaka Institute of Technology)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-21]

Effect of Catalyst Preparation Conditions on Nitrate Reduction Using Formic Acid as a Reducing Agent over Pd-Ag Catalysts

Tetsuya Takeda<sup>1</sup>, ○Ikko Mikami<sup>1</sup> (1. Tokai Univ. Graduate School)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-22]

Reaction mechanism analysis for reverse water gas shift reaction over K-Al-Fe-Ni-O catalyst

Shota Fukuda<sup>1</sup>, ○Keita Ikeue<sup>1</sup> (1. Sanyo-Onoda City Univ.)

---

◆ Japanese

[[PA]-2vn-23]

Effect of catalyst particle size on the gas-phase decomposition of dibromomethane using iron-loaded alumina

○Daisuke Fujimoto<sup>1</sup>, Liu Dan<sup>1</sup> (1. National Institute of Technology, Ariake College)

---

## 変調励起分光法 (IR、Raman、XAFS、WAXS/SAXS) の触媒研究への展開

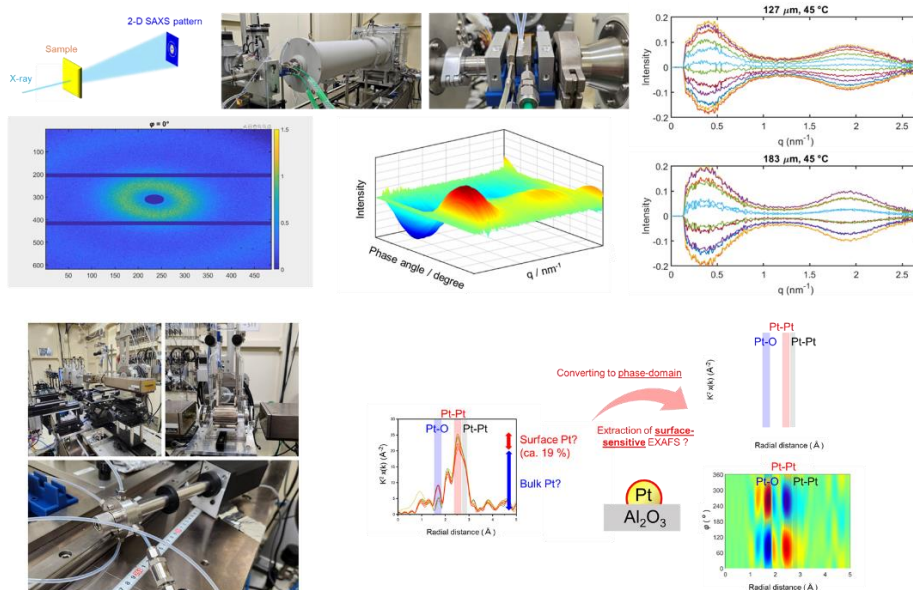
(九大<sup>1</sup>・北大<sup>2</sup>) ○前田 修孝<sup>1</sup>・Abdullah Al Abdulghani<sup>1</sup>・清水 研一<sup>2</sup>

Application of Modulation Excitation Spectroscopy (IR, Raman, XAFS, WAXS/SAXS) in Catalysis Research (<sup>1</sup>Kyushu University, <sup>2</sup>Hokkaido University) ○ Nobutaka Maeda,<sup>1</sup> Abdullah Al Abdulghani,<sup>1</sup> Ken-ichi Shimizu<sup>2</sup>

We herein report on the status of the implementation of modulation excitation spectroscopy (MES) at the International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University. Utilising experience gained in Switzerland, the goal is to establish a base for operando MES in Japan. Currently, MES has been applied to infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (XAFS), and wide-angle/small-angle X-ray scattering spectroscopy (WAXS/SAXS). MES not only significantly improves the S/N ratio of various spectroscopic methods but also enables kinetic analysis of each component through phase-sensitive detection (PSD). In collaboration with the Shimizu Laboratory at Hokkaido University, operando MES is being utilised to elucidate various catalytic reaction mechanisms.

**Keywords :** *Operando Spectroscopy; Modulation Excitation Spectroscopy*

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所の前田グループにおける、変調励起分光法 (MES) の整備状況を報告する。スイスでの経験を活かし、日本にオペランド MES の拠点を構築することを目的としている。現在、MES を赤外分光、ラマン分光、X 線吸収分光(XAFS)、広角/小角 X 線散乱分光(WAXS/SAXS)に応用済みである。MES は各種分光法の S/N 比を大幅に向上させるだけでなく、位相敏感検波 (PSD) によって各成分の速度論解析も可能にする手法である。北大・清水研との共同研究により、オペランド MES を種々の触媒反応機構解明に活用している。



## Ag-アルキルアミン錯体の湿式熱分解を利用した Ag ナノ粒子/多孔質 TiO<sub>2</sub> 触媒の合成とその 4-ニトロフェノール還元反応の触媒活性

(鶴岡高専<sup>1</sup>) ○矢作 友弘<sup>1</sup>

Synthesis of Ag nanoparticles/porous TiO<sub>2</sub> catalysts utilizing wet-thermal decomposition of Ag-alkylamine complexes and their catalytic activity for 4-nitrophenol reduction (<sup>1</sup>*Technical Support Center, National Institute of Technology, Tsuruoka College*) ○Tomohiro Yahagi<sup>1</sup>

Ag nanoparticles-supported catalysts have attracted attention for environmental purification and chemical synthesis. To improve the activity of Ag catalysts, controlling the size and concentration of Ag particles is necessary. Notably, Ag has a lower melting point than those of other precious metals; therefore, Ag particles easily diffuse into each other and grow, especially when the particles are present at high concentrations. In this study, we synthesized porous TiO<sub>2</sub> as a support material and attempted to limit the growth of Ag particles through the pores of the TiO<sub>2</sub> support. To deposit Ag nanoparticles on porous TiO<sub>2</sub>, a thermal decomposition of aqueous Ag-alkylamine complexes was performed at 70 °C for 3 h. This method is a relatively low-temperature process that can directly produce Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> support. Transmission electron microscopy analysis of the prepared Ag catalyst revealed the presence of Ag particles, with a diameter of approximately 10 nm, on TiO<sub>2</sub> particles and without agglomeration (Fig.1). The performance of the synthesized catalyst was evaluated in the reduction of 4-nitrophenol using sodium borohydride. The apparent reaction rate constant was determined to be on the order of 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, indicating good catalytic activity of the synthesized catalyst.

**Keywords :** Ag Catalysts; Ag nanoparticles

Ag ナノ粒子担持触媒は、環境浄化や化学合成の分野で注目されている。Ag 触媒の活性を向上させるには、Ag 粒子のサイズと濃度を制御する必要がある。しかし、Ag は他の貴金属よりも融点が低いため、特に高濃度条件下では Ag 粒子が融合して成長しやすい。本研究では、合成した多孔質 TiO<sub>2</sub> を担体材料として使用し、担体材料の細孔による Ag 粒子の成長抑制を試みた。Ag ナノ粒子を多孔質 TiO<sub>2</sub> に析出させるために、Ag アルキルアミン錯体水溶液を 70 °C で 3 時間熱分解した。この方法は、TiO<sub>2</sub> 担体に直接 Ag ナノ粒子を生成できる比較的低温の触媒調製法である。調製した Ag 触媒の透過型電子顕微鏡分析により、TiO<sub>2</sub> 担体上に直径約 10 nm の Ag 粒子が凝集することなく存在していることが明らかになった(Fig.1)。合成した触媒の性能を、水素化ホウ素ナトリウムによる 4-ニトロフェノールの還元反応で評価したところ、見かけの反応速度定数は 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> のオーダーであり、優れた活性を示した。

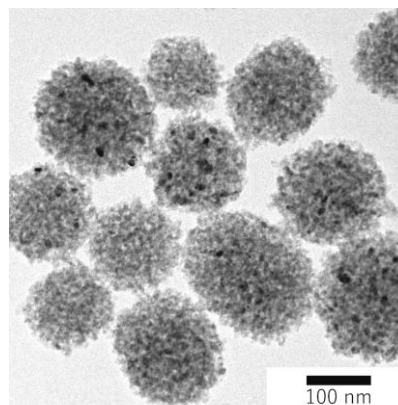


Fig.1 TEM image of the prepared Ag nanoparticles/porous TiO<sub>2</sub> catalyst. The deposited Ag particles (~10 nm) were observed as dark contrasts.

## 光触媒を用いたグルコース分解によるメタン生成

(農工大 BASE<sup>1</sup>) ○上坂 侑正<sup>1</sup>・川勝 葵央<sup>1</sup>・臼杵 翔<sup>1</sup>・中田 一弥<sup>1</sup>

Production of methane by photocatalytic degradation of glucose (<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Yuma Uesaka,<sup>1</sup> Kio Kawakatsu,<sup>1</sup> Sho Usuki,<sup>1</sup> Kazuya Nakata<sup>1</sup>

Methane is an industrially crucial compound used as fuel and chemical feedstock such as synthesis gas. However, current methane production relies primarily on natural gas purification, and concerns about its sustainability are growing as fossil resources continue to deplete. In this study, we examined methane production from glucose using photocatalysts with the aim of establishing a sustainable methane generation process. Photocatalysts offer the advantage of utilizing renewable light energy to promote chemical reactions under mild conditions. Additionally, glucose, which serves as the starting material, is derived from biomass and is gaining attention as a renewable resource. While previous studies have reported methane production through glucose decomposition using TiO<sub>2</sub> and Pd-loaded TiO<sub>2</sub><sup>1</sup>, methane generation using other photocatalysts has not been investigated. Therefore, in this study, we prepared TiO<sub>2</sub> photocatalysts loaded with Pt, Pd, and Cu, and evaluated the effects of these transition metal species on methane generation activity. Furthermore, through quantitative analysis of by-products, we examined the reaction mechanism of methane generation from glucose using photocatalysts.

**Keywords :** *Methane production; Photocatalysis; Glucose; Biomass-derived compound; Ambient conditions*

メタンは、燃料や合成ガスなどの化学原料として工業的に極めて重要な化合物である。しかし、現在のメタン供給は主に天然ガスの精製に依存しており、化石資源の枯渇が進む中、その持続可能性に対する懸念が高まっている。本研究では、持続可能なメタン生成プロセスの構築を目的とし、光触媒を用いたグルコースからのメタン生成反応について検討を行った。光触媒は、再生可能エネルギーである光を利用して、温和な条件下で化学反応を進行させる利点を有している。また、原料となるグルコースはバイオマス由来であり、再生可能資源として注目されている。先行研究では、TiO<sub>2</sub> および Pd 担持 TiO<sub>2</sub> を用いたグルコース分解によるメタン生成が報告されているが<sup>1</sup>、その他の光触媒を用いた場合のメタン生成については十分に検討されていない。そこで本研究では、TiO<sub>2</sub> に Pt、Pd、Cu を担持した光触媒を作製し、それぞれの遷移金属種がメタン生成活性に与える影響を評価した。さらに、副生成物の定量分析を通じて、光触媒を用いたグルコースからのメタン生成反応の反応機構について考察を行った。

1. V. Vaiano *et al.*, “Simultaneous production of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> from photocatalytic reforming of glucose aqueous solution on sulfated Pd-TiO<sub>2</sub> catalysts,” *Oil & Gas Science and Technology- Revue d'IFP Energies nouvelles*, vol. 70, no. 5, pp. 891–902, 2015.

## Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> 粉末へのホスホン基修飾と光触媒的水素生成活性の pH 依存性

(信州大工<sup>1</sup>・信州大先鋭材料研<sup>2</sup>・信州大アクア・リジェネレーション機構<sup>3</sup>・東大<sup>4</sup>)  
 ○森本 理斗<sup>1</sup>・山村 清遥<sup>1</sup>・山本 雅隆<sup>1</sup>・影島 洋介<sup>1,2</sup>・手嶋 勝弥<sup>1,2,3</sup>・堂免 一成<sup>2,3,4</sup>・錦織 広昌<sup>1,2</sup>

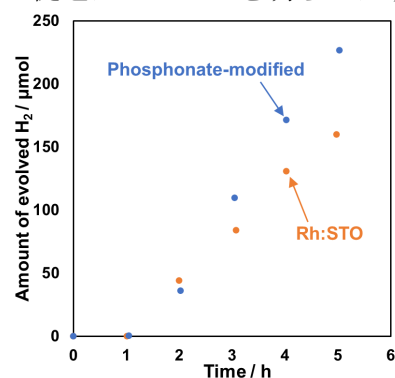
Phosphonate modification of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> particles and pH dependence of the photocatalytic hydrogen evolution activity (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu Univ.*, <sup>2</sup>*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu Univ.*, <sup>3</sup>*Institute for Aqua Regeneration, Shinshu Univ.*, <sup>4</sup>*The Univ. of Tokyo*) ○Masato Morimoto,<sup>1</sup> Kiyoharu Yamamura,<sup>1</sup> Masataka Yamamoto,<sup>1</sup> Yosuke Kageshima<sup>1,2</sup>, Katsuya Teshima<sup>1,2,3</sup>, Kazunari Domen<sup>2,3,4</sup>, Hiromasa Nishikiori<sup>1,2</sup>

We have previously reported that the photocatalytic hydrogen evolution activity could be enhanced by modification of the surface of visible-light-responsive photocatalytic particles with silane coupling agent containing phosphonate groups.<sup>1</sup> In this study, the pH dependence of the hydrogen evolution activity obtained by the phosphonate-modified photocatalysts was elucidated, intended for revealing the mechanism related to accelerated proton supply via the phosphonate groups. Figure 1 shows the time courses of hydrogen evolution half-reaction using Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) photocatalysts under neutral pH conditions. During these trials, Pt was modified as a hydrogen-evolving cocatalyst. It was confirmed that the hydrogen production activity of Rh:STO in steady state was enhanced by the phosphonate modification under the neutral pH condition. In the presentation, the detailed characterizations of the materials, pH dependence of hydrogen production activity, and the application of phosphonate modification to the other visible-light-responsive materials will also be discussed.

**Keywords :** Photocatalysts; Hydrogen Evolution; Phosphate Groups; Silane-Coupling Treatment; pH Dependence

これまでに、可視光応答型光触媒粉末表面にホスホン基を有するシランカップリング剤を修飾することで、光触媒的な水素生成活性を向上可能であることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、ホスホン基を介したプロトン供給の促進メカニズムを明らかにすることを目的し、ホスホン基修飾光触媒の水素生成活性の pH 依存性の解明を試みた。中性条件下における、Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) 光触媒を用いた水素生成半反応の経時変化を Fig. 1 に示す。この時、水素生成用助触媒として Pt を修飾した。中性条件下では、ホスホン基修飾によって Rh:STO の定常状態における水素生成活性が向上することが確認できた。発表では、材料の詳細なキャラクターゼーションや水素生成活性の pH 依存性、他の可視光応答材料へのホスホン基修飾の適用についても議論する。

1) Y. Kageshima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7, 3654-3660.



**Fig. 1.** Time courses of H<sub>2</sub> evolution from methanol aqueous solution using Rh:STO with and without phosphonate modification.

## 光触媒的水素生成活性向上を志向した Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> 粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

(信州大院総合理工<sup>1</sup>・信州大工<sup>2</sup>・信州大先鋭材料研<sup>3</sup>・信州大アクア・リジェネレーション機構<sup>4</sup>・東大<sup>5</sup>) ○山村 清遥<sup>1</sup>・山本 雅隆<sup>1</sup>・森本 理斗<sup>2</sup>・影島 洋介<sup>1,2,3</sup>・手嶋 勝弥<sup>1,2,3,4</sup>・堂免 一成<sup>3,4,5</sup>・錦織 広昌<sup>1,2,3</sup>

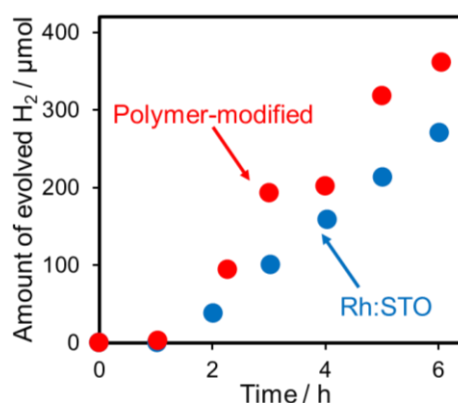
Surface modification of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> particles with polymer layer containing phosphate-based functional groups intended for improved photocatalytic hydrogen evolution activity (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ., <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Shinshu Univ., <sup>3</sup>Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ., <sup>4</sup>ARG, Shinshu Univ., <sup>5</sup>The Univ. of Tokyo) ○Kiyoharu Yamamura<sup>1</sup>, Masataka Yamamoto<sup>1</sup>, Masato Morimoto<sup>2</sup>, Yosuke Kageshima<sup>1,2,3</sup>, Katsuya Teshima<sup>1,2,3,4</sup>, Kazunari Domen<sup>3,4,5</sup>, Hiromasa Nishikiori<sup>1,2,3</sup>

We have reported that modification of visible-light responsive photocatalyst surface using silane-coupling reagents containing phosphonate groups enhances the photocatalytic hydrogen evolution activity. In this study, the concentration of buffering groups at the vicinity of photocatalyst surface was further increased intended for the improved hydrogen evolution activity by modifying the surface of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) with polymer layer containing phosphate functional groups. Figure 1 shows the time courses of hydrogen evolution half-reactions under neutral pH conditions using Rh:STO particles with and without the phosphate-polymer modification. Pt nanoparticles were modified as hydrogen-evolving cocatalysts. The amount of hydrogen evolved using the polymer-modified specimen was improved compared to the case of unmodified one, suggesting the enhanced hydrogen evolution activity by the contribution of buffering groups at the surface. In the presentation, the detailed characterization results obtained by the polymer-modified photocatalytic particles will also be discussed.

**Keywords :** Photocatalysts; Hydrogen Evolution; Phosphate Groups; Silane-Coupling Treatment; Polymerization

これまでに、可視光応答型光触媒表面にホスホン基を有するシランカップリング剤を修飾することで、水素生成活性を向上可能であることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) 表面にリン酸系官能基を有するポリマーを修飾することで、光触媒近傍の緩衝性官能基濃度の増大とそれによる更なる水素生成活性の向上を試みた。Fig. 1 に未修飾の Rh:STO 粉末とリン酸系ポリマーで修飾した試料の pH 中性条件下での水素生成半反応の経時変化を示す。水素生成用助触媒として Pt を修飾した。ポリマー修飾体の水素生成量は、未修飾体に比べ増加しており、表面近傍の緩衝性官能基による水素生成活性の向上が示唆された。発表では、ポリマー修飾した光触媒粉末の詳細なキャラクターゼーションについても議論する。

1) Y. Kageshima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7, 3654-3660.



**Fig. 1.** Time courses of H<sub>2</sub> evolution from methanol aqueous solution using Rh:STO with and without the polymer modification.



## 水中有機物の光触媒分解における吸着剤による反応促進機構

(静岡大学<sup>1</sup>) ○今井 美羽<sup>1</sup>・竹内 日和<sup>1</sup>・河野 芳海<sup>1</sup>・田代 啓悟<sup>1</sup>・渡部 綾<sup>1</sup>・福原 長寿<sup>1</sup>

Promotion mechanism by adsorbent in photocatalytic decomposition of dissolved organic matters (<sup>1</sup>Shizuoka University) ○Miu Imai,<sup>1</sup> Hiyori Takeuchi,<sup>1</sup> Yoshiumi Kohno,<sup>1</sup> Keigo Tashiro,<sup>1</sup> Ryo Watanabe,<sup>1</sup> Choji Fukuhara<sup>1</sup>

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is expected to be utilized for water purification because of its high photocatalytic activity. However, reaction rate is usually not sufficient under low concentration of dissolved organic matters. We have already found that the addition of mesoporous silica (MPS) as an adsorbent increases the reaction rate. In this study, we tried to clarify the mechanism of the reaction rate enhancement by the addition of MPS from the dependency of reaction activity on temperature.

TiO<sub>2</sub> was mixed with MPS (1:4 w:w) and calcined at 500°C for 2 h. The obtained mixture was added to the aqueous methylene blue (MB) solution, stored in the dark to reach adsorption equilibrium, and then irradiated with UV light for 4 hours. The photocatalytic activity was evaluated from the rate of decrease in the absorbance of MB.

Fig. 1 shows the change in the MB concentration during irradiation to the MPS-TiO<sub>2</sub>. The reaction rate increased along with the increase in the reaction temperature. Temperature increase will cause the increase in the local concentration of MB because the absorption/desorption rate of MB between MPS and solution increases. Therefore, the reaction rate increased due to the increase in the contact probability between TiO<sub>2</sub> and MB.

**Keywords :** Photocatalyst, Titanium Dioxide, Adsorbent, Mesoporous Silica, Water Purification

二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は高い光触媒活性を有するため水質浄化システムへの利用が期待されている。しかし低濃度の水中有機物に対して十分な反応速度が得られない点が課題である。我々はこれまでに、吸着材としてメソポーラスシリカ (MPS) を加えることで水中でのメチレンブルー (MB) の光触媒分解の反応速度が向上することを見出している。本研究では、反応温度に対する活性の依存性を調べることで、その反応性向上機構の解明を目指した。

MPS と TiO<sub>2</sub> を質量比 4:1 で混合し、500°C で 2 時間焼成した。この混合物を MB 水溶液に加えて暗中で吸着平衡としたのち紫外光を 4 時間照射し、MB の吸光度の減少率から光触媒活性を評価した。

MPS-TiO<sub>2</sub> 混合物を加えた MB 水溶液に光照射した際の MB 濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。反応温度を上げると反応速度は向上した。温度が上がると MPS 細孔内と溶液との間での MB の吸脱着が速くなるため、細孔内に高濃度の MB を含む MPS 周辺での MB の局所的濃度が上昇する。このため、MPS 近傍にある TiO<sub>2</sub> と MB との接触頻度が増し、これが反応速度の向上を促したと考えた。

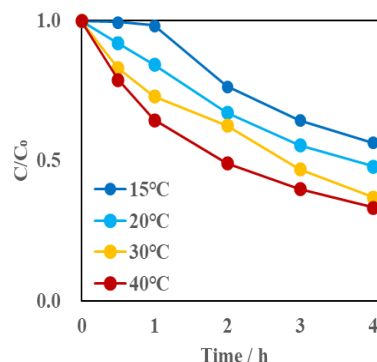


Fig 1. Changes in the concentration of MB under UV irradiation with MPS-TiO<sub>2</sub> at various temperatures.

## 酸化鉄光触媒による水中有機物分解の反応機構に対する酸化剤添加の影響

(静岡大学<sup>1</sup>) ○平塚 直希<sup>1</sup>・河野 芳海<sup>1</sup>・田代 啓悟<sup>1</sup>・渡部 綾<sup>1</sup>・福原 長寿<sup>1</sup>

Influence of the oxidants addition to the reaction mechanism of degradation of dissolved organic matters by iron oxide photocatalyst (<sup>1</sup>*Shizuoka University*) ○Naoki Hiratsuka<sup>1</sup>, Yoshiumi Kohno<sup>1</sup>, Keigo Tashiro<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup>, Choji Fukuhara<sup>1</sup>

Iron oxide is expected as a visible light-driven photocatalyst for water purification, due to the improvement of the photocatalytic activity by high dispersion. We have further improved the activity by the addition of various oxidants such as hydrogen peroxide or peroxodisulfate. However, details about the change in the reaction mechanism with/without oxidants is still unclear. In this study, we obtained the activation energy by controlling the reaction temperature to identify the rate-limiting step in this reaction.

Silica was added to  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{aq}$ . After evaporation, the mixture was calcined at 773 K to obtain the catalyst ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$ ). The amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was 2 wt% toward S.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$  and oxidants were added to an aqueous solution of Sunset Yellow (SY) and irradiated with visible light from 100 W halogen lamp. The activation energy was obtained from the reaction rate constant, under the approximation as a first-order reaction of SY decomposition, using the Arrhenius equation.

The activation energy for SY decomposition by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$  with hydrogen peroxide was 33 kJ/mol. Since the value was close to the energy when hydrogen peroxide dissociates into hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) on metal oxides, we expected a similar transition state. The proposed reaction mechanism of SY decomposition is shown in Fig. 1. It was concluded that the dissociation of the oxidant on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is the rate-limiting step.

**Keywords:** photocatalyst; iron oxide; hydrogen peroxide; peroxodisulfate; water purification

酸化鉄は微粒子化することで、可視光応答性の光触媒として働くため、酸化鉄光触媒を用いた水中有機物の酸化分解による水質浄化への応用が期待される。過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )や過硫酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )などの酸化剤を添加すると、反応速度が大幅に向上した。しかし酸化剤の有無による詳細な反応機構の違いは不明である。本研究では、反応温度の制御から活性化エネルギーを求め、その値から律速段階を特定した。

2 wt%相当の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液にシリカ(比表面積 550  $\text{m}^2/\text{g}$ )を加え、蒸発乾固後に 500  $^\circ\text{C}$  で焼成し触媒( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$ )を調製した。サンセットイエロー(SY)水溶液中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$  と酸化剤を加え、100 W ハロゲンランプからの可視光を照射した。SY 分解を 1 次反応近似した反応速度定数から、活性化エネルギーを求めた。

$\text{H}_2\text{O}_2$  を添加した際の  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$  による SY 分解の活性化エネルギーは 33 kJ/mol であった。この値は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が金属酸化物上でヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )へと解離する際のエネルギーと近く、同様の遷移状態を経ていると考えた。Fig. 1 に、推測した SY 分解の反応機構を示す。光照射により  $\text{H}_2\text{O}_2$  からの  $\cdot\text{OH}$  発生が促され、有機物分解が進行する。その中でも  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の解離が律速段階であると結論した。

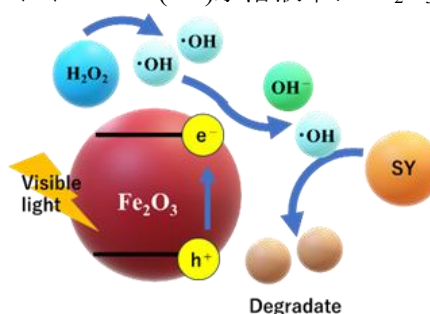


Fig. 1 Reaction mechanism of SY decomposition with  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{S}$  and hydrogen peroxide

## NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いた水分解における酸素貯蔵現象への助触媒担持効果

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリエーション<sup>2</sup>) ○足立 響子<sup>1</sup>・永塚 健悟<sup>1</sup>  
・山口 友一<sup>1,2</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

The effects of loading cocatalysts on O<sub>2</sub> storage for water splitting using NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*)

○Kyoko Adachi<sup>1</sup>, Kengo Nagatsuka<sup>1</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

We have reported a specific phenomenon of O<sub>2</sub> storage during water splitting over a NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst loaded with Rh-Ru and Pd-Ru of noble metal dual cocatalysts. The phenomenon means that lack of O<sub>2</sub> during photocatalytic water splitting evolved immediately after turning off the UV light.<sup>1-3)</sup> However, the detail mechanism has not been clarified yet. In this study, we investigated the effect of various cocatalysts on the O<sub>2</sub> storage phenomenon.

Water splitting under UV light irradiation was carried out over a NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst loaded with Pd-Ru dual cocatalysts by a photodeposition method. Pd-Ru-loaded NaTaO<sub>3</sub>:Sr (Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr) showed O<sub>2</sub> storage as previously reported.<sup>2,3)</sup> In contrast, Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr subsequently loaded with a CrO<sub>x</sub> cocatalyst which is well known to prevent penetration of O<sub>2</sub><sup>4)</sup> did not show O<sub>2</sub> storage whereas the activity for water splitting remarkably enhanced. Additionally, decreased concentration of O<sub>2</sub> was observed on the sample without loading CrO<sub>x</sub> just after turning on the light under Ar-O<sub>2</sub>-flow, whereas it was not observed on the CrO<sub>x</sub>-loaded sample. In conclusion, it was suggested that O<sub>2</sub> storage occurred by photoreduction and photoadsorption of O<sub>2</sub> on Pd-Ru of noble metal dual cocatalysts.

**Keywords :** *Water splitting; Metal oxide; Noble metal cocatalyst; O<sub>2</sub> storage; O<sub>2</sub> photo adsorption*

当研究室では、Rh-Ru および Pd-Ru 複合貴金属助触媒を担持した NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いて水分解を行った際、特異的な酸素貯蔵現象が起こることを報告してきた<sup>1-3)</sup>。本現象は光触媒の水分解中に量論比から不足していた酸素が光消灯後に放出される現象である。しかし、その詳細な機構については明らかになっていない。そこで本研究では、種々の助触媒担持効果を調べることでより本現象の挙動を解明することを目指した。

Pd-Ru 複合助触媒を光電着法により担持した NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いて水分解を行ったところ、従来どおり酸素貯蔵現象が確認された<sup>2,3)</sup>。一方、酸素を透過しないことで知られる CrO<sub>x</sub> 助触媒<sup>4)</sup>を助触媒上に逐次的に光電着法で担持したところ、CrO<sub>x</sub> 未修飾体よりも水分解活性は大きく向上したが、酸素貯蔵現象はみられなかった。また、酸素-アルゴン混合ガス中で光を照射したところ、CrO<sub>x</sub> 未修飾体では光照射直後に酸素濃度の減少が見られたが、CrO<sub>x</sub> 修飾体ではその濃度減少が見られなかった。以上のことから、酸素貯蔵現象は Pd-Ru 複合貴金属助触媒上での酸素の光還元および光吸着に起因していることが示唆された。

1) W. Soontornchaiyakul, A. Kudo, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 20485.

2) 八木橋, 吉野, 山口, 工藤, 日本化学会第 102 春季年会, B304-4-pm-07 (2022).

3) 足立, 山口, 工藤, 第 43 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, P02 (2024)

4) K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7554.

## 長波長応答性 $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{S}_2$ 光触媒を用いた Zスキーム型可視光水分解における種々の助触媒担持効果

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>2</sup>) ○中尾 陸<sup>1</sup>・永塚 健悟<sup>1</sup>・山口 友一<sup>1,2</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

Loading Effect of Various Cocatalysts on Z-Schematic Water Splitting using a Long Wavelength Visible Light-Responsive  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{S}_2$  Photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Riku Nakao,<sup>1</sup> Kengo Nagatsuka,<sup>1</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,2</sup> Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

We have reported Z-schematic water splitting under visible light irradiation using long wavelength visible light-responsive  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{S}_2$  (CGIZS) as a  $\text{H}_2$ -evolving photocatalyst.<sup>1)</sup> To enhance the Z-schematic water splitting activity, it is important to load the appropriate cocatalysts. In the present study, we investigated the loading effects of various cocatalysts on Z-schematic water splitting employing a CGIZS photocatalyst under visible light irradiation.

Z-schematic water splitting under visible light was carried out using a suspension system combined with various metal cocatalysts-loaded CGIZS of  $\text{H}_2$ -evolving photocatalysts and  $\text{RGO-CoO}_x/\text{BiVO}_4$  of an  $\text{O}_2$ -evolving photocatalyst. The activity increased by loading of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  which suppressed a backward reaction of water splitting<sup>2)</sup> on Rh-loaded CGIZS in comparison with the Rh-loaded sample without loading of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and non-cocatalyst-loaded one. In conclusion, we successfully developed efficient Z-schematic water splitting systems under visible light by loading of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on Rh-loaded CGIZS.

**Keywords :** Z-Schematic Water Splitting; Metal Sulfide; Cocatalyst; Visible Light; Long Wavelength

当研究室では、660 nm までの可視光を利用できる  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{S}_2$  (CGIZS) を水素生成光触媒として用いた Z スキーム型可視光水分解を報告している<sup>1)</sup>。本水分解系の高活性化には、適切な助触媒を担持することが重要である。そこで本研究では、本金属硫化物光触媒を用いた Z スキーム型可視光水分解における種々の助触媒担持効果を調べた。

CGIZS に対して光電着法により種々の金属助触媒を担持した。そして、これら水素生成光触媒および  $\text{RGO-CoO}_x/\text{BiVO}_4$  酸素生成光触媒を組み合わせた Z スキーム系による可視光水分解を行った。未担持の場合に比べて金属助触媒を担持することで水分解活性は低下した。しかし、Rh 助触媒を担持したサンプルに対して、水分解の逆反応を抑制する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup> を修飾すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  未修飾および助触媒未担持のものよりも水分解活性が向上した。このように、Rh 助触媒を担持した長波長応答性金属硫化物光触媒に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  修飾を施すことで、従来よりも高活性な可視光水分解用 Z スキーム系の開発に成功した。

1) 中尾, 和田, 永塚, 山口, 工藤, 日本化学会第 104 春季年会, A1458-4am-09 (2024).

2) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7806.

## 鉄ドーピングバナジン酸ビスマスを用いた硝酸—アンモニア可視光還元

(阪大院基礎工) ○平松 航・白石 康浩・平井 隆之

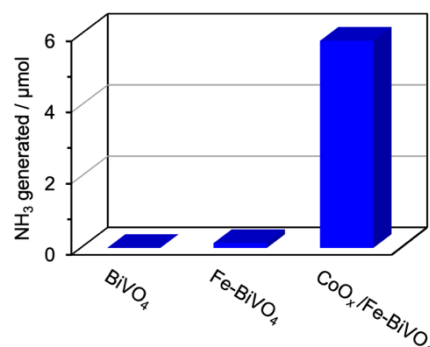
Photocatalytic nitrate-to-ammonia reduction on iron-doped bismuth vanadate

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University), ○Wataru Hiramatsu, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

Previously, we reported that Cu-doped  $\text{TiO}_2$  with surface oxygen vacancies promote  $\text{NO}_3^-$ -to- $\text{NH}_3$  reduction with water as an electron donor under UV light irradiation.<sup>1)</sup> In the present work, Fe-doped  $\text{BiVO}_4$  loaded with  $\text{CoO}_x$  cocatalyst ( $\text{CoO}_x/\text{Fe-BiVO}_4$ ) promoted the  $\text{NO}_3^-$ -to- $\text{NH}_3$  reduction with water under visible light irradiation. The Fe- $\text{BiVO}_4$  was synthesized by the preparation of the gels consisting of Bi(III), V(V), and Fe(III) precursors followed by calcination under air flow.  $\text{CoO}_x$  were loaded by a photodeposition method.  $\text{BiVO}_4$  and Fe- $\text{BiVO}_4$  exhibited almost no activity, whereas  $\text{CoO}_x/\text{Fe-BiVO}_4$  successfully produced  $\text{NH}_3$ . XRD and XPS measurements suggested that Bi was substituted with Fe and spontaneously created surface oxygen vacancies. The surface oxygen vacancies may behave as the active reduction sites and the  $\text{CoO}_x$  behave as the cocatalyst for water oxidation, thus promoting the  $\text{NO}_3^-$ -to- $\text{NH}_3$  reduction with water.

**Keywords :** Bismuth vanadate; Nitrate; Ammonia; Photocatalysis

我々はこれまで、銅イオンドーピング二酸化チタン上に形成された表面酸素欠陥が、水を電子源とする硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) からのアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 合成を紫外光照射下で進行させることを見出しており<sup>1)</sup>、本反応を可視光照射下で進行させる触媒開発を進めている。本研究では、鉄イオンをドーピングしたバナジン酸ビスマス上にコバルト酸化物を助触媒として担持した  $\text{CoO}_x/\text{Fe-BiVO}_4$  光触媒が本反応を可視光照射下で進行させることを見出した。Fe- $\text{BiVO}_4$  は、Bi(III)、V(V)およびFe(III)源からゲルを調製した後、空気流通下で焼成することにより合成した。これらを、 $\text{Co}^{II}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中で光照射して  $\text{CoO}_x$  を担持した。Figure 1 に、 $\text{BiVO}_4$ 、Bi に対して 2% の Fe をドーピングした Fe- $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{CoO}_x/\text{Fe-BiVO}_4$  を純水に懸濁させて可視光を 24 時間照射した場合の  $\text{NH}_3$  生成量を示す。 $\text{BiVO}_4$  および Fe- $\text{BiVO}_4$  はほとんど活性を示さないが、 $\text{CoO}_x/\text{Fe-BiVO}_4$  は活性を発現することが分かる。XRD 測定を行うと、Fe ドーピングにより回折の高角シフトが確認されたことから、イオン半径の大きな Bi サイトに Fe がドーピングされると考えられる。また、XPS 測定を行うと、Fe ドーピングにより V(IV)種が確認され、表面酸素欠陥が形成されることが示唆された。したがって、表面酸素欠陥が還元サイトとして、 $\text{CoO}_x$  が水の酸化サイトとして機能すると考えられる。



**Figure 1.** Amounts of  $\text{NH}_3$  generated during photoirradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ).

1) W. Hiramatsu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/jacs.4c14804

## Ti ドープによる高結晶性 $W_{18}O_{49}$ 酸化タングステンの合成と光触媒活性

(阪大院基礎工) ○神保 拓真・平松 航・白石 康浩・平井 隆之

Synthesis of highly crystalline  $W_{18}O_{49}$  tungsten oxides by Ti doping and their photocatalytic activity (Graduate School of Engineering Science, Osaka University), ○Takuma Jimbo, Wataru Hiramatsu, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

A non-stoichiometric tungsten oxide ( $W_{18}O_{49}$ ) has unique crystalline structure consisting of W(VI) and W(V) species and has attracted attention as a photocatalyst. However, it is thermally unstable and readily transformed to stoichiometric  $WO_3$  structure; therefore, its application to photocatalysis has been difficult. In the present work, we synthesized Ti-doped  $W_{18}O_{49}$  powders. We found that these powders maintain their structures even upon heating at 773 K; therefore, we can obtain highly crystalline  $W_{18}O_{49}$  powders. The Ti-doped  $W_{18}O_{49}$  powders were synthesized via a hydrothermal treatment of W(VI) and Ti(IV) precursors, followed by calcination at 773 K under air flow. XRD patterns revealed that the undoped powder (Ti 0%) was readily transformed to  $WO_3$  upon calcination. In contrast, the powders doped with more than 10% Ti maintained the  $W_{18}O_{49}$  structure with enhanced crystallinity. Partial substitution of W(V) with a thermally stable Ti(IV) may strengthen the  $W_{18}O_{49}$  structure, thus suppressing the phase transition and the oxidation of W(V) to W(VI).

**Keywords :** photocatalyst; non-stoichiometric tungsten oxide; titanium; calcination

非化学量論的酸化タングステン ( $W_{18}O_{49}$ ) は W(VI)と W(V)からなる特殊な結晶構造を有することにより、光触媒への応用が期待されている。しかし、熱的に不安定であり、加熱により安定な  $WO_3$  構造へ容易に相転移してしまう。本研究では Ti をドープした  $W_{18}O_{49}$  (Ti- $W_{18}O_{49}$ ) を合成した。本粉末は空気流通下で焼成処理 (773 K) を行っても構造を維持し、高結晶性の  $W_{18}O_{49}$  を合成できることを見出した。

Ti- $W_{18}O_{49}$  は、W(VI)および Ti(IV)前駆体からなるゲルを水熱処理した後、焼成 (773 K) することにより合成した。Figure 1 には、W に対する Ti 量を変化させて合成した粉末の XRD パターンを示す。

焼成前の粉末はいずれも  $W_{18}O_{49}$  構造をもつが、Ti を含まない粉末 (0%) は、焼成により  $WO_3$  に転移した。一方、10%以上の Ti をドープすると、 $W_{18}O_{49}$  構造は維持された。熱的に安定な Ti(IV)が部分的に W(V)と置換することにより  $W_{18}O_{49}$  構造が安定化され、相転移と W(V)の酸化を抑制するためと考えられる。

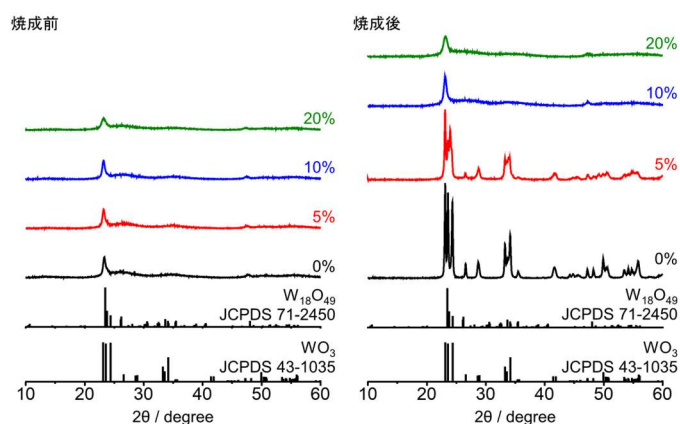


Figure 1. The powder XRD patterns of Ti- $W_{18}O_{49}$ .



## 含窒素共有結合性有機構造体による水と酸素からの過酸化水素合成

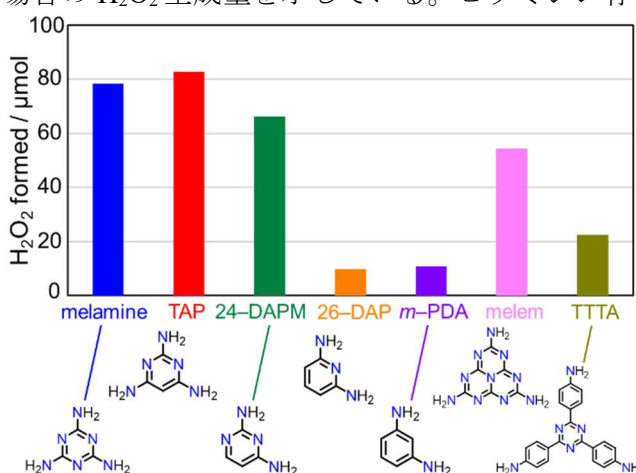
(阪大院基礎工) ○寺嶋 一貴・吉田 光希・白石 康浩・平井 隆之

Photocatalytic hydrogen peroxide generation from water and oxygen on N-containing covalent organic frameworks (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*), ○Kazuki Terashima, Koki Yoshida, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

Covalent Organic Frameworks (COFs) are promising photocatalysts for  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation from water and  $\text{O}_2$  ( $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ ). However, key structural factors for high activity are still unclear. In this study, we synthesized COFs with the donor molecules with different numbers of heterocyclic N atoms and terminal  $-\text{NH}_2$  groups and the acceptor molecule (2,4,6-triformylphloroglucinol). Their photocatalytic activities were evaluated by the photocatalytic  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation in water with  $\text{O}_2$  to identify key factors determining the activity. The COF containing a triamine with a pyrimidine heterocycle (TAP) exhibited the highest activity. EIS measurements indicated that the TAP-containing COF has the lowest charge-transfer resistance. In addition, DFT calculations revealed that the photogenerated holes are localized on the pyrimidine heterocycle. The high activity of the TAP-containing COF originates from its multi-branched structure that enhances the conductivity and its pyrimidine framework that facilitates efficient hole capturing.

**Keywords :** Covalent organic frameworks; Hydrogen peroxide; Photocatalysis; Conductivity

共有結合性有機構造体 (COF) は、水と  $\text{O}_2$  から  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ ) を生成する光触媒として期待されているが、高活性発現のためのファクターは未解明な部分が多い。本研究では、複素環窒素数と末端アミノ基数の異なるドナー分子 (Figure 1) とアクセプター分子 (2,4,6-トリホルミルフロログルシノール) からなる COF を合成した。これらの光触媒活性を調べることで、COF の光触媒活性に対する各種ファクターの影響を調べた。Figure 1 には、各種ドナー分子からなる COF を純水に懸濁させ、 $\text{O}_2$  存在下で可視光を照射した場合の  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量を示している。ピリミジン骨格を有するトリアミン (TAP) を用いた場合に最大活性が発現した。EIS 測定により、トリアミンを用いた場合に電荷移動抵抗が小さいことが分かった。さらに、DFT 計算により、ピリミジン骨格にはホールが局在化することが分かった。したがって、TAP を用いた場合の高い光触媒活性は、多分岐構造に基づく高導電性ならびにピリミジン環による高いホール捕捉能に基づくと考えられる。



**Figure 1.** The amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  formed by 6 h of photoirradiation on the respective COFs. Reaction conditions; water (30 mL), catalyst (50 mg),  $\lambda > 420$  nm (Xe lamp), 298 K.

## 未合成領域における機械学習を用いた新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

(東理大理<sup>1</sup>・奈良先端大物質<sup>2</sup>・奈良先端大 DSC<sup>3</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>4</sup>)  
各務 風雅<sup>1</sup>・高原 渉<sup>2</sup>・原嶋 庸介<sup>2,3</sup>・高山 大鑑<sup>2,3</sup>・山口 友一<sup>1,4</sup>・藤井 幹也<sup>2,3</sup>・  
工藤 昭彦<sup>1,4</sup>

Development of New Visible-Light-Driven Metal Sulfide Photocatalysts using Machine Learning in an Unexplored Region (<sup>1</sup> Faculty of Science, Tokyo University of Science, <sup>2</sup> NAIST, Material Science, <sup>3</sup> NAIST, DSC, <sup>4</sup> Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Fuga Kakami,<sup>1</sup> Wataru Takahara,<sup>2</sup> Yosuke Harashima,<sup>2,3</sup> Tomoaki Takayama,<sup>2,3</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,4</sup> Mikiya Fujii,<sup>2,3</sup> Akihiko Kudo<sup>1,4</sup>

We have reported various visible-light-driven metal sulfide photocatalysts such as  $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  and  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ .<sup>1-3)</sup> However, further development of novel photocatalyst materials is important. We have developed various photocatalysts by experimental approaches so far. In recent years, the development of materials using machine learning has been paid much attention.<sup>4)</sup> In the present study, we developed new visible-light-driven metal sulfide photocatalysts from unknown materials suggested by machine learning using the data of metal sulfide photocatalysts developed in our group.

$\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$  suggested by machine learning as a new photocatalyst was successfully synthesized in an almost single phase and possessed 1.9 eV of the band gap. The photocatalyst showed the sacrificial  $\text{H}_2$  evolution activity under visible light irradiation. In conclusion, we successfully developed a new visible-light-driven metal sulfide photocatalyst from unknown materials using machine learning.

**Keywords :** machine learning, extrapolative search, metal sulfide, new material, visible light

当研究室では、これまでに $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ などの種々の可視光応答性金属硫化物光触媒を開発してきた<sup>1-3)</sup>。しかし、さらなる新規光触媒材料の開発が重要である。当研究室ではこれまで実験的アプローチにより光触媒開発を行ってきた。近年では機械学習を活用した材料開発が大きな注目を集めており、光触媒分野においてもその応用が期待される<sup>4)</sup>。そこで本研究では、当研究室の金属硫化物光触媒データを基に機械学習を行い、報告例のない未知の物質から有望な光触媒の候補を選び出すことで、新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発を目指した。

機械学習により新たな光触媒として提案された  $\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$  新物質を合成したところ、ほぼ単一相と考えられる目的物を得ることに成功した。本材料は 1.9 eV のバンドギャップを有していた。また、本材料は可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成に活性を示した。以上のことから、未合成領域における機械学習を用いた新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発に成功した。

1) T. Kato, Y. Hakari, S. Ikeda, Q. Jia, A. Iwase, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1042.

2) S. Ikeda, N. Aono, A. Iwase, H. Kobayashi, and A. Kudo, *ChemSusChem*. **2019**, 12, 1977.

3) T. Takayama, I. Tsuji, N. Aono, M. Harada, T. Okuda, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 616.

4) M. Fujii, *JSAP Review*. **2022**, 2022, 220416.



## 種々の助触媒を担持した BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La 長波長応答性光触媒を用いた高性能な可視光水分解用 Z スキーム系の開発

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>2</sup>・豊田中研<sup>3</sup>) ○伊藤 端菜<sup>1</sup>・永塚 健悟<sup>1</sup>・山口 友一<sup>1,2</sup>・鈴木 登美子<sup>3</sup>・森川 健志<sup>3</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

Z-schematic water splitting under visible light irradiation utilizing various cocatalysts-loaded BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*, <sup>3</sup>*Toyota Central R&D Labs., Inc.*)○Hana Ito,<sup>1</sup> Kengo Nagatsuka,<sup>1</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,2</sup> Tomiko M. Suzuki,<sup>3</sup> Takeshi Morikawa,<sup>3</sup> Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

We have reported the Z-schematic water splitting under visible light irradiation using Ir and La-codoped BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La) as a H<sub>2</sub>-evolving photocatalyst, BiVO<sub>4</sub> as an O<sub>2</sub>-evolving photocatalyst and Co-complexes as an ionic electron mediators.<sup>1,2)</sup> The system is expected to be more active through the investigate of H<sub>2</sub>-evolving cocatalysts and its reaction conditions such as electron mediators and pH. In this study, we investigated effects of loading of H<sub>2</sub>-evolving cocatalysts and reaction conditions on Z-schematic water splitting under visible light irradiation, aiming at improvement in the activity.

BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La was prepared by a B-flux method<sup>1)</sup>, and H<sub>2</sub>-evolving cocatalysts were loaded on the photocatalyst particles by a precipitation or an impregnation method. BiVO<sub>4</sub> was prepared by a hydrothermal method. Z-schematic water splitting was carried out under visible light irradiation using the photocatalyst powders suspended in aqueous solution including a [Co(dmbpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup> mediator.<sup>2)</sup>

Z-schematic water splitting proceeded using a Pd cocatalyst-loaded BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La in addition to using a conventional Pt cocatalyst-loaded one in an Ar-flow system. The activity in the case using a Pd-loaded sample improved in a CO<sub>2</sub>-flow system compared to that of Pt-loaded sample. In conclusion, we successfully improved the Z-schematic water splitting activity using a (M/BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La)-(BiVO<sub>4</sub>)-([Co(dmbpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup>) system by optimizations of the cocatalysts and reaction conditions.

**Keywords :** Z-schematic water splitting, metal oxide, cocatalyst, transition metal-doping, visible light

当研究室ではこれまでに, Ir および La を共ドーピングした BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La) 水素生成光触媒, BiVO<sub>4</sub> 酸素生成光触媒, および Co 錯体電子伝達剤を組み合わせた Z スキーム系による可視光水分解を報告している<sup>1,2)</sup>. ここで, 本系における水素生成用助触媒の探索ならびに電子メディエーターや pH などの反応条件の検討により, さらなる高活性化が期待される. そこで本研究では, これら助触媒および反応条件の検討による, 本 Z スキーム系を用いた可視光水分解の高性能化を目的とした.

BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La 光触媒をホウ素フラックス法<sup>1)</sup>, BiVO<sub>4</sub> 光触媒を水熱合成法によりそれぞれ調製した. 沈着法または含浸法により BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ir,La 光触媒上に水素生成助触媒を担持した. これら光触媒粉末を, [Co(dmbpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup>電子伝達剤<sup>2)</sup>を含む水溶液中に懸濁させて可視光を照射した.

Ar 流通系を用いて Z スキーム型可視光水分解を行ったところ, 従来の Pt 助触媒の場合に加えて Pd 助触媒を担持させた際にも, 本水分解が進行した. そして, Ar の代わりに CO<sub>2</sub> 流通下で可視光水分解を行ったところ, 従来の Pt 助触媒を担持した場合に比べて, Pd 助触媒を担持した場合の方が高い水分解活性を示した. このように, 助触媒および反応条件の検討を行うことにより, 本水分解系の高性能化に成功した.

1) A. Iwase, A. Kudo, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6156.

2) 和田, 吉野, 山口, 鈴木, 森川, 工藤, 第 130 回触媒討論会, 3F02 (2022).

## MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合光触媒を用いた水中の有機物の分解

(東京理科大工<sup>1</sup>) ○片山悠太<sup>1</sup>・永田衛男<sup>1</sup>

Decomposition of organic matter in water using MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts

(<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Yuta Katayama,<sup>1</sup> Morio Nagata<sup>1</sup>

In developing countries, water contaminated with bacteria is causing health problems. To solve this, sterilization using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst has been attempted, but it has a large band gap, so it requires irradiation with ultraviolet light. Here, it has been reported that the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> can be increased by combining MoS<sub>2</sub>, which has visible light-responsivity and low toxicity. In this study, we aim to achieve a green and efficient sterilization process by applying a new visible light-responsive photocatalyst to the decomposition of organic matter and bacteria.

MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> was prepared by hydrothermal synthesis using molybdenum precursor and TiO<sub>2</sub>. The performance of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> were evaluated by irradiating pseudo-sunlight with methylene blue as a decomposition target. As a result, the prepared MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> showed better visible light responsivity than TiO<sub>2</sub>, and showed higher degradation performance against methylene blue. We will investigate catalyst fabrication methods to further improve the degradation performance.

*Keywords : Photocatalyst, MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Methylene Blue*

発展途上国では菌類の残存した水が健康に被害を及ぼしている。これを解決するために光触媒 TiO<sub>2</sub> による殺菌が試みられているが、バンドギャップが大きく、紫外光を照射する必要がある。ここで可視光応答性を持ち、毒性の低い MoS<sub>2</sub> を TiO<sub>2</sub> と複合することで活性を高める研究が報告されている<sup>1)</sup>。本研究では、この複合触媒を応用し、新たな可視光応答性光触媒で有機物や菌類の分解への応用を目的とし、グリーンかつ効率的な殺菌プロセスの実現を目指した。

モリブデン前駆体、及び TiO<sub>2</sub> を用い水熱合成することで MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> を作製した。性能評価はメチレンブルーを分解対象とし、疑似太陽光を照射することで行った。結果として、MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> は TiO<sub>2</sub> 単体よりも可視光応答性に優れ、メチレンブルーに対し高い分解性能を示した。

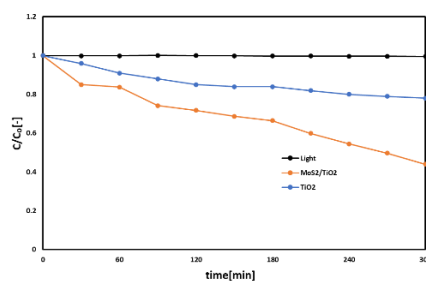


Figure 1. 可視光照射によるメチレンブルーの分解実験

1) Reem A. El-Gendy, Haitham M. El-Bery et al, *scientific reports*. **2023**, 13, 7994

## C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合光触媒を用いた農薬の光分解

(東京理科大工<sup>1)</sup>) ○箕輪 航成<sup>1</sup>・永田 衛男<sup>1</sup>

Photodegradation of pesticides using C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Kosei Minowa,<sup>1</sup> Morio Nagata<sup>1</sup>

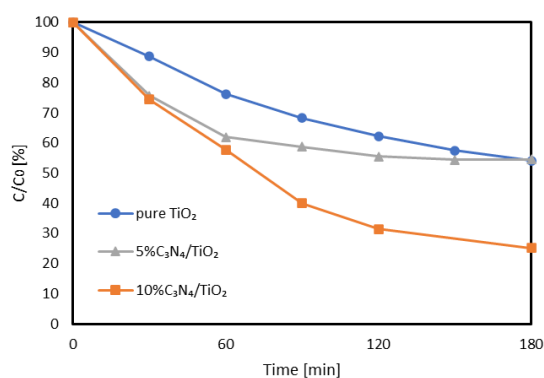
Dinotefuran is a type of pesticide currently in use and is a substance of concern for its ecological impact. It is known to affect the immune system by decreasing the number of white blood cells in mice administered dinotefuran. In this study, we succeeded in the degradation of dinotefuran using a composite photocatalyst.

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has a wide band gap, so that is less active in visible light. Therefore, we focused on graphitic carbon nitride (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), which can be easily synthesized using organic materials such as urea as a precursor. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> has a narrower band gap than titanium dioxide and can excite electrons in visible light. The photocatalyst was synthesized by compositing TiO<sub>2</sub> with C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A sample of TiO<sub>2</sub> with 10wt% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite successfully degraded about 75% of 100 ppm dinotefuran.

**Keywords :** Photocatalyst; Carbon nitride; Titanium dioxide; Dinotefuran

光触媒は光を当てることで酸化還元反応を引き起こし、有機物を分解できる材料である。本研究では、環境への残存および生態系への影響が指摘されているジノテフラン農薬<sup>1)</sup>の光触媒分解を試みた。一般に光触媒に使用される酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、バンドギャップの広さから可視光での活性が低い。一方、グラファイト様カーボンナイトライド(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)は、尿素などの有機材料を前駆体として容易に合成できる物質であり、TiO<sub>2</sub>よりもバンドギャップが狭いことから、可視光で電子を励起できる。TiO<sub>2</sub>とC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を複合させることで、可視光で高い活性を示す触媒を目指した。

複合光触媒は sol-gel 法によって合成し、分解性能の測定にはパックテストを用いた。TiO<sub>2</sub>にC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を10wt%複合させたサンプルは、100ppmのジノテフランを約75%分解することに成功した。



**Figure 1.** 可視光照射によるジノテフランの光触媒分解

- 1) Yukie Tada, Toyohito Tanaka, et al, *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **2017**, 68, 267-275

## SrTiO<sub>3</sub> 光触媒上 Pt 担持における犠牲試薬の検討

(東京理科大工<sup>1)</sup>) ○澤田 真央人<sup>1</sup>・永田 衛男<sup>1</sup>

Investigation of Sacrificial Reagents in Pt Loading on SrTiO<sub>3</sub> Photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Maoto Sawada,<sup>1</sup> Morio Nagata<sup>1</sup>

In photocatalytic hydrogen production, sacrificial reagents for both hydrogen production and loading co-catalysts are important. However, sacrificial reagents for loading co-catalysts have not been sufficiently investigated. The purpose of this study is to investigate sacrificial reagents for Pt load on SrTiO<sub>3</sub> by photodeposition. We compared the amount of hydrogen production and characterized catalysts prepared under the conditions of Pt loaded on SrTiO<sub>3</sub> using various alcohol sacrificial reagents. As a result, the highest hydrogen production activity was observed in the case of Ethylene Glycol.

The discussion of sacrificial reagents in previous study focused on chemical properties<sup>1)</sup>, though based on the results of Figure 1, this study focused on the dispersibility of Pt by adding viscous agents in alcohols to change its viscosity, which is a physical property.

**Keywords :** Photocatalyst; Hydrogen Production; Strontium Titanate; Sacrificial Reagent; Co-catalyst

光触媒を用いた水素生成において、水素生成時と助触媒担持時それぞれの犠牲試薬の選定は重要である。しかし、助触媒担持犠牲試薬の検討は十分に行われていない。本研究では、安価な TiO<sub>2</sub> から作製でき、高活性が見込まれる SrTiO<sub>3</sub> 上に光析出法を用いて Pt を担持する際の犠牲試薬を検討することを目的とした。様々なアルコール犠牲試薬を用いて SrTiO<sub>3</sub> 上に Pt を担持した触媒に対して、水素生成量の比較とこれらに関する物性評価を行った。結果として、エチレングリコールの場合で水素生成活性が最も高くなった。

これまで犠牲試薬の考察では化学的特性に着目されていた<sup>1)</sup>。そこで、Figure 1 の結果を踏まえてアルコールに増粘剤を添加し、物理的特性である粘性を変化させることで Pt の分散性に着目して考察を行った。

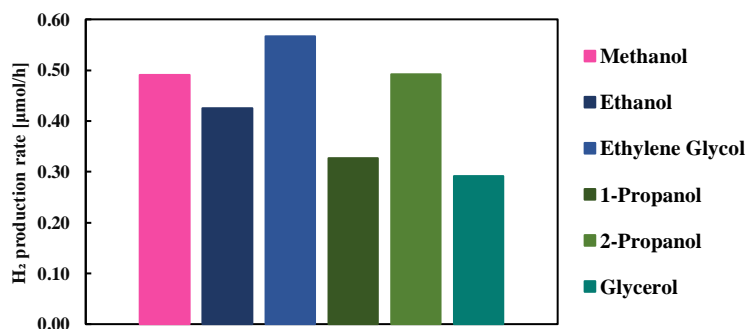


Figure 1. 各犠牲試薬(50vol%)中で Pt を担持した SrTiO<sub>3</sub> の水素生成速度

- 1) Influence of Sacrificial Reagents on the Photodeposition Reaction of Catalysts. Ayako Inaguma, Haruki Nagakawa, Sora Kamata, Morio Nagata, *Adv. Energy. Sustainability. Res.* **2024**, 5, 2300295.

## SiC/BiVO<sub>4</sub> 光触媒による二酸化炭素還元と生成物の測定

(東京理科大工<sup>1</sup>) ○福田 涼介<sup>1</sup>・永田 衛男<sup>1</sup>

SiC/BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction and Measurement of Product Materials (<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Ryosuke Fukuda,<sup>1</sup> Morio Nagata<sup>1</sup>

Carbon dioxide is a substance for which the Japanese Government has set a target of equal emissions and absorption by 2050. It is also useful in C1 chemistry, where it is used as a raw material for organic compounds. Carbon dioxide is chemically stable and requires a large amount of energy to separate bonds. For this reason, the use of photocatalysts, which can catch redox reactions with light, focuses on reducing carbon dioxide at room temperature and pressure. In this study, a composite of two photocatalysts, bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and silicon carbide (SiC), was reacted with an aqueous ammonium bicarbonate solution under xenon lamp irradiation to improve carbon dioxide reduction, and the organic compounds obtained were analyzed.

The amount and rate of formaldehyde production were enhanced when the  $\alpha$ -SiC paste was combined with BiVO<sub>4</sub> precursor solution at a volume ratio of 3:2. Furthermore, it was observed that formic acid to methanol was synthesized over time.

**Keywords :** Carbon Dioxide Reduction; C1 Chemistry; Silicon Carbide; Bismuth Vanadate

二酸化炭素は日本政府が 2050 年までに排出量と吸収量を同じにする目標を掲げる物質であるとともに、C1 化学で有機化合物への原料として利用されるなど有用である。二酸化炭素は化学的に安定であり、結合を切る際に大きなエネルギーが必要となる。そのため、電気エネルギーや熱エネルギーの供給によって反応を進行させやすくした研究が多い<sup>1)</sup>。そこで光で酸化還元反応を起こす光触媒を使用することで、常温常圧での二酸化炭素の還元を行える点に注目した。本研究ではバナジン酸ビスマス (BiVO<sub>4</sub>) と炭化ケイ素 (SiC) の 2 種類の光触媒を複合したものをキセノンランプ照射下で炭酸水素アンモニウム水溶液と反応させることで二酸化炭素還元の向上を狙うとともに、得られる有機化合物を分析した。

$\alpha$ -SiC ペーストと BiVO<sub>4</sub> 前駆体溶液を 3:2 の体積比で複合したところ、ホルムアルデヒドの生成量と生成速度は向上した。さらに、時間経過によりギ酸からメタノールまで合成されることが観測された。

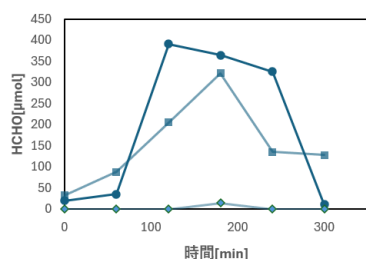


Figure1. ホルムアルデヒドの生成量

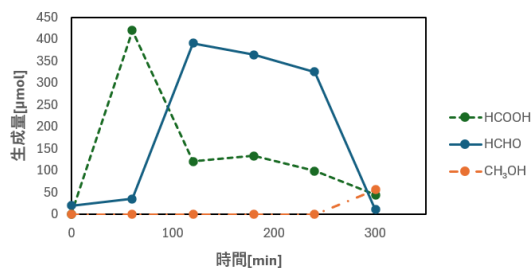


Figure2. SiC/BiVO<sub>4</sub>=3:2の有機化合物生成量

1) Chang Woo Kim, et al., *ACS Catalysis*. **2018**, 8, 968-974.

## エンド型 NylC 酵素のナイロン分解活性向上変異

(鹿児島大院・理工<sup>1</sup>・兵庫県立大院・工<sup>2</sup>)

○安楽弘貴<sup>1</sup>、加藤太一郎<sup>1</sup>、古野洋子<sup>1</sup>、根来誠司<sup>2</sup>

Mutations enhancing the nylon-hydrolyzing activity of the end-type NylC enzyme

(<sup>1</sup> Grad. Sch. Sci. Eng., Kagoshima Univ., <sup>2</sup> Grad. Sch. Eng., Univ. Hyogo)

○Hiroki Anraku<sup>1</sup>, Dai-ichiro Kato<sup>1</sup>, Yoko Furuno<sup>1</sup>, Seiji Negoro<sup>2</sup>

Nylon is a polyamide known for its heat resistance, durability, and chemical resistance, but it does not decompose in nature and lacks a clear recycling method. Since the 1970s, our research group has been exploring microorganisms that degrade nylon oligomers and studying nylon-hydrolyzing enzymes (Nyl series). Recently, by combining chemical pretreatment with enzymatic hydrolysis using the Nyl series, we developed a highly efficient chemical recycling method that converts high molecular weight nylon back to monomer with near 100% efficiency and applied it to market products.<sup>1</sup>

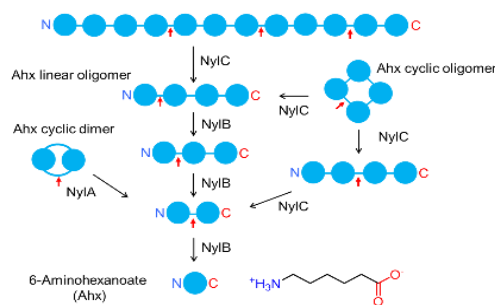
The Nyl series includes three types of enzymes, NylA, NylB, and NylC, with different cleavage modes (Figure). In chemical recycling, the endo-type NylC, which randomly cleaves amide bonds inside nylon polymers, plays a particularly important role. In this presentation, we will introduce our study to improve the degradation activity against various nylons by further amino acid substitutions in a quadruple mutant of NylC (p2-GYAQ).

**Keywords :** Nylon; Chemical Recycling; NylC; Amide Bonds; p2-GYAQ

ナイロンは耐熱性・耐久性・耐薬品性に優れたポリアミドの一種であり、我々の身の回りで様々な用途に用いられている。しかし、その耐久性の高さゆえに自然界において分解されず、明確なリサイクル方法も確立されていない。我々の研究グループでは、1970年代からナイロンオリゴマーを分解・資化可能な微生物を探索し、そこから得たナイロン加水分解酵素群(Nyl series)の研究を進めてきた。最近では、化学的な前処理と Nyl series による酵素加水分解を組み合わせることで高分子量のナイロンをほぼ 100%の効率でモノマーにまで戻すケミカルリサイクル手法を確立し、それを実製品へも応用することに成功している<sup>1</sup>。

Nyl series には切断様式の異なる 3 種類の酵素 NylA, NylB, NylC がある(図)。ケミカルリサイクルでは特に、ナイロンポリマー内部のアミド結合をランダムに切断するエンド型の NylC が重要な役割を果たす。本発表では、NylC の 4 重変異体(p2-GYAQ)に対して更なるアミノ酸置換を施すことで各種ナイロンに対する分解活性の向上に成功したので紹介する。

- 1) 加藤太一郎, 柴田直樹, 根来誠司, プラスチックのリサイクルと再生材の改質技術(技術情報協会), 第 2 章第 10 節, 170-190 (2024).



Nyl series の 3 つの切断様式

## ポリスチレン担持 Ru ナノ粒子の水中での反応における触媒活性評価

### 価

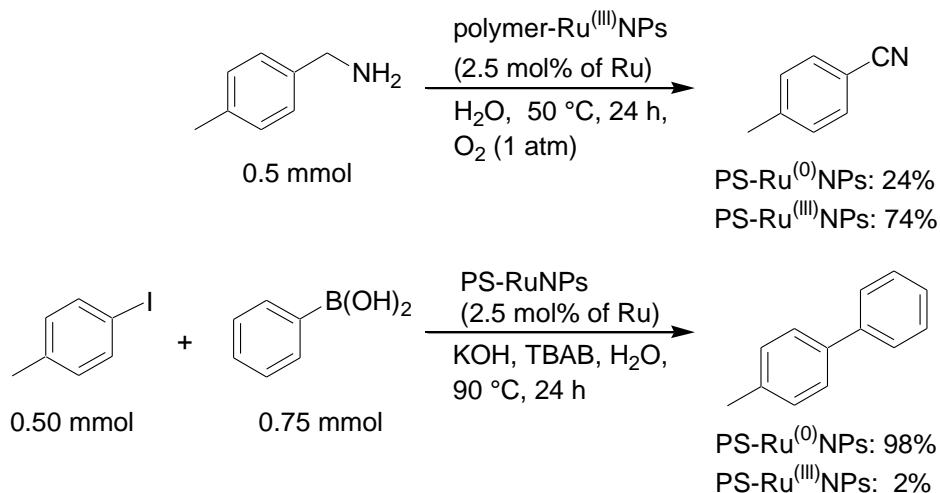
(阪工大工) 小林 海斗・○譚 鈞・齋藤 健一朗・松村 吉将・下村 修・大高 敦

Evaluation of catalytic activity of polystyrene-supported Ru nanoparticles in water (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) Kaito Kobayashi, ○Jun Tan, Kenichiro Saito, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

Ruthenium nanoparticles (Ru NPs) demonstrate catalytic activity in various reactions, including oxidation and Suzuki coupling.<sup>1)</sup> However, the majority of these reactions are conducted in organic solvents, with the catalytic cycle reported to resemble that of homogeneous catalysts. In contrast, we identified a mechanism distinct to metal nanoparticles in certain reactions.<sup>2)</sup> In this study, polystyrene-stabilized Ru NPs was prepared and their catalytic activity in oxidation and Suzuki coupling reactions was investigated. Additionally, valuable insights into the underlying mechanism were obtained.

**Keywords:** Ruthenium nanoparticles; water; Oxidation ; Suzuki coupling.

遷移金属の中でも比較的安価なルテニウムナノ粒子は種々開発されており、酸化反応や鈴木カップリング反応など種々の反応について活性を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら、ほとんどが有機溶媒中での反応であり、反応機構については均一系触媒の場合と同様であると結論づけられている。一方、当研究室ではこれまでに、水中での種々の反応において金属ナノ粒子特有の反応ルートが存在することを報告している<sup>2)</sup>。本研究では、ポリスチレン担持ルテニウムナノ粒子を調製し、水中での酸化反応および鈴木カップリング反応において触媒活性および反応機構に関して種々検討を行った。



- (a) Mizuno, N. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1480. (b) Arisawa, M. *et al. Green Chem.* **2017**, 19, 3357.
- (a) Ohtaka, A. *et al. Organometallics* **2017**, 36, 1618. (b) Ohtaka, A. *et al. ACS Omega* **2019**, 4, 15764.



## ギ酸を還元剤とし Pd-Ag 触媒を用いた硝酸イオン還元における触媒調製条件の影響

(東海大院理) 武田 徹也・○三上 一行

Effect of Catalyst Preparation Conditions on Nitrate Reduction Using Formic Acid as a Reducing Agent over Pd-Ag Catalysts (*Graduate School of Science, Tokai University*) Tetsuya Takeda, ○Ikko Mikami

Nitrate is detrimental to human health and contributes to eutrophication; therefore, wastewater standards have been established to regulate its levels. Our research has focused on the catalytic treatment of nitrate in wastewater, and we have previously found that using formic acid as a reducing agent with a Pd-Ag catalyst enables rapid nitrate reduction. Aiming to convert nitrate into ammonia for resource recovery, this study investigated the effects of Pd-Ag catalyst composition and preparation conditions on nitrate reduction characteristics.

The catalyst prepared by sequentially loading Ag and Pd onto alumina (Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) exhibited higher ammonia selectivity compared to the catalyst prepared in the reverse order (Ag-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Even at higher nitrate concentrations, the catalyst selectively produced ammonium ions. These observations suggest that exposing more Pd sites on the catalyst surface enhances formic acid decomposition, increasing the proportion of hydrogen species on the catalyst. The proportion of decomposed formic acid utilized for nitrate reduction was higher with the Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

**Keywords :** Nitrate; Ammonium ion; Formic acid; Catalyst; Water treatment

硝酸塩は、人体に有害であり、富栄養化の原因となるため排水基準が設定されている。本研究室では、硝酸イオンを含む排水の処理について研究しており、これまでに還元剤をギ酸とし Pd-Ag 触媒を用いた系で高速で処理できることを見出している。硝酸イオンをアンモニアに変換することによる資源化を目指し、本研究では Pd-Ag 触媒の組成や調製条件が硝酸イオン還元特性に与える影響について pH6 一定条件下で検討した。

アルミナに Ag、Pd の順で担持した触媒 (Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はその逆の順で担持した触媒 (Ag-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に比べ、高アンモニア選択的になった。また、Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では主な副生成物が亜酸化窒素から窒素になり、亜酸化窒素の生成を大幅に減らした。さらに、Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では高硝酸イオン濃度でもアンモニウムイオンをより選択的に得ることができた。これらのことは、触媒の表面上に Pd サイトを多く露出させることで、ギ酸分解性能が向上し、触媒上の水素種の割合が増えたためと考えられる。分解したギ酸が硝酸イオン還元を利用された割合も Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高く、これは水素種が Pd サイトから Ag サイトへより円滑に供給されて硝酸イオン還元に使われていることを示唆する。

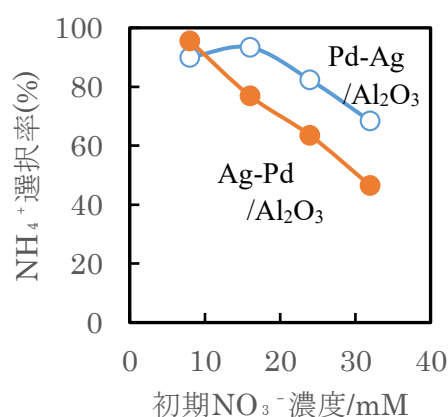


図 1 担持順序が NH<sub>4</sub><sup>+</sup>選択率に与える影響



## K-Al-Fe-Ni-O 触媒上での逆水性ガスシフト反応における 反応機構解析

(山口東京理大工) 福田翔大・○池上啓太

Reaction mechanism analysis for reverse water gas shift reaction over K-Al-Fe-Ni-O catalyst  
(Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University) Shota Fukuda, ○Keita Ikeue

We have found that K-Al-Fe based oxide was effective catalyst for reverses water gas shift reaction and its catalytic activity was improved by the introduction of Ni. From the FT-IR results under catalytic reaction conditions, which were performed to investigate the factors responsible for the high activity of K-Al-Fe-Ni-O, we observed formate species as a reaction intermediate. The decomposition of formate species was enhanced by the introduction of Ni, suggesting that CO formation proceeded efficiently.

**Keywords :** CO<sub>2</sub>, catalyst, CO formation, reaction mechanism

[目的] われわれは CO<sub>2</sub> 吸着機能を有する K-Al-Fe 系酸化物が逆水性シフト反応の触媒として有効であり、Ni を導入することにより触媒活性が向上することを見出してきた。本研究では、K-Al-Fe-Ni 系酸化物(K-Al-Fe-Ni-O)が高活性を示す要因を調べるために触媒反応条件下での FT-IR 測定を行い、反応中間体を解析した。

[実験] K-Al-Fe-Ni 系酸化物はクエン酸錯体重合法で合成した。in-situ 測定用 FT-IR セルに試料を導入して、所定の前処理後に真空排気した状態でバックグラウンドを測定した。室温で CO<sub>2</sub> を 30 min 吸着させて脱気後、5 % H<sub>2</sub>/Ar 気流下で昇温して各段階のスペクトルを測定した。

[結果と考察] Fig. 1 に K-Al-Fe-O および K-Al-Fe-Ni-O の CO<sub>2</sub> 吸着後および 5 % H<sub>2</sub>/Ar 気流中の昇温下での FT-IR スペクトルを示す。

CO<sub>2</sub> 吸着直後では、両触媒とも bicarbonate 種、bidentate bicarbonate 種、monodentate carbonate 種に帰属されるピークが認められ、CO<sub>2</sub> は 3 つの形態で吸着していることがわかった。CO<sub>2</sub> 吸着後に H<sub>2</sub> を導入し昇温すると、150 °C 以上では、bicarbonate 種と bidentate bicarbonate 種のピークが消失し、1580 cm<sup>-1</sup> 付近に formate 種に帰属されるピークが現れた。さらに formate 種のピーク強度は温度の上昇とともに減少していき、300 °C 以上では K-Al-Fe-O より K-Al-Fe-Ni-O の方が速く減少した。以上のことから、formate 種が反応中間体として作用し、K-Al-Fe-Ni-O は formate 種から CO への分解が速く進行するため高い活性を示したと推定される。

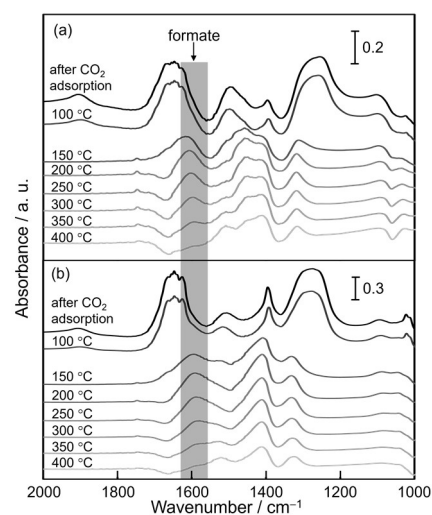


Fig. 1 in-situ FT-IR spectra of (a) K-Al-Fe-O and (b) K-Al-Fe-Ni-O after CO<sub>2</sub> adsorption and subsequent heating in a flowing of 5 %H<sub>2</sub>/Ar.

## 鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における触媒粒径の影響

(有明工業高等専門学校<sup>1</sup>) ○藤本 大輔<sup>1</sup>、劉 丹<sup>1</sup>

Effect of catalyst particle size on the gas-phase decomposition of dibromomethane using iron-loaded alumina (*National Institute of Technology, Ariake College*) ○Daisuke Fujimoto<sup>1</sup>, Liu Dan<sup>1</sup>

Iron-supported catalysts were created by passing spring water containing iron through activated alumina with different particle sizes. These catalysts were placed in a reaction tube set at 300 °C, and decomposition experiments were conducted by passing 600-1000 ppm dibromomethane through it. The catalysts consistently showed a removal rate of 50%-70% for up to six hours, and were found to function as a catalyst. It was found that the removal rate changed significantly by changing the particle size of the catalyst and the reaction temperature.

**Keywords :** Iron-supported alumina, dibromomethane, gas-phase decomposition

湧水を通液することで安価に作製可能な鉄担持アルミナ触媒は揮発性有機臭素化合物の一つであるジブロモメタン(DBM)の気相分解において高い分解能を示すことが報告されているが、詳細な条件の検討はなされていない。そこで本研究では、鉄担持アルミナ触媒の粒径が DBM 気相分解能に与える影響について検討した。また空間速度(SV)、処理温度が DBM 気相分解能に与える影響についても検討した。

鉄担持アルミナ触媒の粒径と SV を変化した際の DBM 分解率を図 1 に示す。SV=5,000 h<sup>-1</sup> の時、粒径 2~3 mm の鉄担持アルミナ触媒を用いた場合の DBM 分解率は 60 %、粒径 4~5 mm は 78 %を示した。また、SV=10,000 h<sup>-1</sup> のとき、粒径 2~3 mm の鉄担持アルミナ触媒を用いた場合の DBM 分解率は 30 %、粒径 4~5 mm では 70 %を示した。

処理温度の違いによる DBM 分解率の変化を図 2 に示す。SV=5,000 h<sup>-1</sup> のとき、粒径 4~5 mm の鉄担持アルミナ触媒を用い、反応管温度を 300 °C、328 °C、355 °C に設定したときの DBM 分解率はそれぞれ 34%、53%、78%となった。温度の上昇に伴い、DBM 分解率が直線的に向上することが確認された。

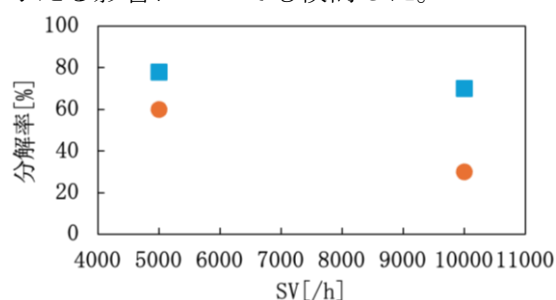


図 1 各粒径における SV=5,000 h<sup>-1</sup> または 10,000 h<sup>-1</sup> での DBM 分解率

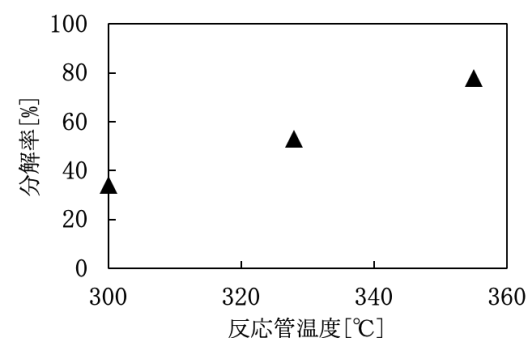


図 2 反応管温度ごとの分解率 (SV=5000 h<sup>-1</sup>, 粒径 4~5 mm)