

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

## 研究進捗状況報告書の概要

### 1 研究プロジェクト

学校法人名	トヨタ学園	大学名	豊田工業大学
研究プロジェクト名	水素原子・分子の活用技術革新のための先進触媒の研究		
研究観点	研究拠点を形成する研究		

### 2 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

【目的】 資源や環境の保全とエネルギー確保の観点から、水素の発生・活用技術の高度化と水素に関連する物質製造工程の革新が急務である。本プロジェクトでは「水素」原子や分子の発生と利活用に関する主要課題の解決を目指し、水素を中心とする炭素、窒素、酸素、ケイ素との元素間結合の活性化と切断・生成反応の高度制御を「デザインされた高機能金属触媒」により達成することで、低炭素社会を支える再生可能エネルギーの有効活用と有用物質の効率的合成の実現を目的とする。

【意義】 水素関連化合物を用いた効率的反応を可能とする触媒の開発により、国が進める元素戦略の5本柱のうち、材料の減量(高活性化、高選択性)、循環(再利用性)、新機能(新反応)に大きく貢献できる。また、本プロジェクトで得た光触媒や還元用触媒の知見は、燃料電池電極や水素センサ等の水素関連材料、排気ガス用環境触媒の開発に展開でき、波及効果も期待できる。さらに世界をリードする日本の触媒科学を、より高いレベルに引き上げることができる。

【計画の概要】 本プロジェクトにおける研究は、「水素」の制御・利用における緊急課題を解決するために精密有機合成・光化学や光電変換・精密構造解析の各分野で蓄積してきた高度な研究経験や実績を融合させ、「水素の製造-蓄積-利用」に関わる水素関連技術の基となる高機能触媒の開発とそれに伴う精密構造解析手法の開発を目指している。主なターゲットとして、I-A)水の光分解による水素生成用触媒の創製とその機構解明、I-B)水素の貯蔵(水素化)-放出(脱水素化)を制御しうる触媒の創製、および II)水素関連化合物を用いた多重結合の「還元」用触媒の創製と高効率な物質変換反応の開発、を設定している。

#### I-A) 水分解光触媒の開発:

光触媒の活性向上には、光励起電子と正孔の動きを理解する必要がある。本研究では電子と正孔の動きをフェムト秒から分の時間領域で独立に再結合速しうる新しい分光測定装置と解析手法を開発し、これまで未解明であった様々な光触媒反応のメカニズムの解明と共に、最終的には太陽光を用いた高活性な水分解光触媒による水素製造の実現を目指す。

#### I-B) 水素の貯蔵と放出用の高機能触媒開発:

水を電気分解することを目的とした太陽電池には、高い変換効率に加えて電気分解に適した高い電圧を有することが重要である。本研究では新規太陽電池としてpn接合を持たないキャリア選択型太陽電池を設計する。また、新規な水素貯蔵システムとして

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

水溶性カルボニル化合物を水素キャリアとし、ダイレクト燃料電池の発電で実証する。  
水電解および燃料電池の電極触媒の開発：

電極触媒の比表面積(質量当たりの面積)、および比活性(表面積当たりの活性)の向上により、触媒の質量活性(質量当たりの活性)が向上できる。本研究では金属触媒のナノ粒子化や多金属との合金化、さらに炭素担体への窒素ドーピングに基づく精密構造制御を施し、触媒の電気化学特性評価だけでなく、固体高分子形水電解槽の実セルを用いた評価を行う。

II) 高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発：

還元用触媒に求められる要素として、高い活性と官能基選択性が挙げられる。本研究では、担体および金属ナノ粒子の精密構造制御による高活性化、ならびに担体への他元素ドーピングに基づく電子構造制御により高選択性を実現する。

上記の触媒創製にあたり、触媒機能は金属粒子のサイズおよび担体の表面・電子構造に大きく依存することから、触媒や担体の静的・動的構造解析に必要な新規な化学構造計測手法の開発も併せて行う。

[年次計画の概要]

27 年度： I-A) 可視光吸収型光触媒の高度化と光吸収特性の検討

I-B) 水分解用高効率太陽電池デバイスの開発；

II) 窒素ドーピング炭素材料とそれらを担体とする金属担持被毒触媒の合成と解析

28 年度： I-A) 光励起キャリア再結合の機構解明と速度制御

I-B) 直列型水分解システムの構築と化合物探索

II) 被毒触媒の各種水素化反応における触媒機能評価と触媒の再設計

29 年度： I-A) 触媒の再設計

I-B) システム改良と触媒探索

II) 官能基選択的水素化反応の実現

30 年度： I-A) 電子-正孔分離機構解析と p-n 接合型触媒創製

I-B) 触媒合成法とシステム構築の技術の検討

II) ヒドロシランによる低反応性化合物用の触媒探索と高活性触媒反応の構築

31 年度： 各研究課題の達成度の見極めと最終調整、およびプロジェクトの総括

さらに得られた成果に基づき、さらなる機能点性能向上の方向性を示す。

### 3 研究プロジェクトの進捗及び成果の概要

上述の計画に従って研究を遂行しており、全体として計画通り、もしくはそれ以上に進捗していると考えられる。

#### 【水分解光触媒の開発】

一般に光触媒の活性向上には欠陥の低減が重要である。しかし  $\text{TiO}_2$  や  $\text{SrTiO}_3$  の場合、欠陥の少ない単結晶よりも不純物や表面欠陥の多い粉末の方が光励起キャリアの寿命が著しく長いことを明らかにした。

光触媒粒子の表面欠陥の幾何学的構造と電子構造を制御することで、光励起電子と正孔の寿命が制御可能であり、光触媒活性を向上させることができることを明らかにした。

従来の定説に反し、欠陥導入による活性向上することを明らかにした本研究成果から、より

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

高い活性と反応選択性を有する触媒の開発には、試行錯誤的な触媒探索手法だけでは不十分であり、反応機構を解明する基礎研究が重要であることが示された。

#### 【水素の貯蔵と放出用の高機能触媒開発】

高い変換効率かつ水の電気分解に適した高い電圧を有する新規太陽電池として pn 接合を持たないキャリア選択型太陽電池を設計し、電子選択用材料としてチタン酸化物、正孔選択用材料としてモリブデン酸化物が最適であることを見出した。

エネルギー貯蔵システムでは、水素キャリアとして水溶性のカルボニル化合物を選択して触媒探索を行った結果、特にニッケル触媒が高い水素化活性を有し、かつ副反応を抑制することを見出した。

水素キャリアとして水溶性のカルボニル化合物が利用可能なことを明らかにしたことから、今後は生分解性で低毒性な水溶性有機ヒドライドの研究が期待される。

#### 【水電解および燃料電池の電極触媒の開発】

$\text{IrO}_2$  ナノ粒子をグラフェンや炭素ナノチューブなどに担持した新規な水電解用のアノード触媒(酸素発生反応(OER)触媒)触媒の合成に成功した。

また、ナノ炭素担体上に  $\text{IrO}_2$  ナノ粒子を担持した触媒では、触媒中の Ir 原子の電子状態が変化すること、これまでの  $\text{IrO}_2$  粉末触媒より 10 倍以上活性が向上することを明らかにした。

さらにグラフェン担体への窒素ドーピングにより活性の向上を実現した。また、 $\text{IrO}_2$  への  $\text{RuO}_2$  の合金化でも活性の向上に成功した。

構造が簡易な固体高分子形水電解槽(PEWE)は高電流作動が可能で、供給電力の変動への応答速度が速いことから、余剰電力による水素製造装置として期待されているが、貴金属を用いるため、触媒活性の更なる向上と金属量の低減が必須であることから、従来の 50 倍以上の活性を示す本触媒は、PEWE の実用化に大きく貢献できると考える。

#### 【高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発】

担持型 Pd 粒子を用いたヒドロシリル化反応の真の触媒活性種が溶出した Pd クラスターであること、反応後には担体上に再固定されるという「可逆的触媒発生・回収機構」であることを解明した。

さらにラク톤の選択的変換反応では、世界で初めて中および大員環での高選択的反応を実現した。

中・大員環骨格は多くの天然物に含まれることから、本手法による中・大員環ラク톤からラクツールやエーテルへの新規な触媒的変換手法は、これらの効率的合成反応への応用が期待される。

また、*N*-CNF-H を担体とする新規な被毒触媒は多官能性化合物の選択的水素化が可能となることから、医薬品や機能性有機材料合成への応用が期待される。

#### 【炭素材料への元素ドーピング手法の開発】

グラファイトに窒素や水素ガスをプラズマ化したガスに曝露することで、炭素材料表面への欠陥導入に成功した。

また、導入した欠陥量とグラファイト表面の触媒活性の相関について検証した。

さらに、走査トンネル顕微鏡(STM)によるグラファイト表面の原子像観察より、プラズマ照射により形成される欠陥の特徴的構造(ジグザグエッジ)についても明らかにした。

燃料電池の電極触媒としては、現在、主に貴金属である Pt が用いられているが、コスト削減のためには、貴金属を用いない触媒の開発が求められている。本研究によって作製された

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

欠陥導入グラファイトでの触媒活性向上により、金属触媒を用いない電極触媒の開発が進み、燃料電池の触媒のコスト低減につながる。

**【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】**

水素触媒のひとつのモデルとして高分子-無機化合物複合体における分子間相互作用を電子レベルから解明し、かつ水素原子位置の特定のための技術開発を目指した研究を進めてきている。

複合体の例としては、高分子および低分子モデル化合物のヨウ素錯体を中心に研究を進め、結晶格子中における高分子とヨウ素イオンの充填配置構造の X 線並びに中性子回折データ解析に基づく解明を行った。ラマン散乱など分光学的観点からの詳細な検討も行い、相互作用の大きさなどを密度汎関数理論計算に基づいて評価した。

また電子共役系高分子の代表としてポリジアセチレンの X 線結晶構造解析を高エネルギー放射光 X 線(SPring-8)、中性子線(J-PARC)など最先端量子ビームシステムの利用によって遂行し、結合電子密度分布状態について理論計算との間に定量的な一致を得ることに成功した。

偏光板はコンピューターディスプレイなど極めて幅広い分野で利用されている。本研究における高分子ヨウ素錯体の実験および理論計算による詳細な検討結果は、これらの工業製品の改品質の点からも大きく注目されている。

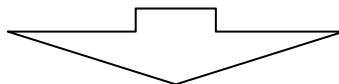


法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

旧

プロジェクトでの研究課題	所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
担持型金属ナノ粒子の触媒 反応開発	大学院 工学研究科・ ポスドクラル研究員	細川 さとみ	担持型金属ナノ粒子の触媒 機能評価

(変更の時期:平成 29 年 4 月 30 日)



新

変更前の所属・職名	変更(就任)後の所属・職名	研究者氏名	プロジェクトでの役割
九州大学大学院理学研 究院・学術研究員	大学院工学研究科・ ポスドクラル研究員	張 振中	担持型金属ナノ粒子の触媒 機能評価

(変更の時期:平成 29 年 4 月 1 日)

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

## 11 研究進捗状況(※ 5枚以内で作成)

### (1) 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

資源や環境の保全とエネルギー確保の観点から、水素の発生・活用技術の高度化と水素に関連する物質製造工程の革新が急務である。本プロジェクトでは、「水素」原子や分子の発生と利活用に関する主要課題の解決を目指す。特に、水素に関連する「触媒」技術に焦点を絞り、I-A) 水分解光触媒の動作機構の解明と高度化、I-B) 太陽電池を電源とする水の電気分解で生じた水素の貯蔵と再放出の制御や水電解および燃料電池の電極触媒の開発、II) 水素関連化合物における多重結合の「還元」を制御し、物質の変換や合成反応の効率を格段に高める「新たにデザインされた高機能触媒」の開発を目指す。

本研究は水素と触媒を鍵に、物質合成とエネルギー技術を有機的に繋ぐことで水素の発生と活用の技術の革新を目指しており、水素の需給システムの進化と水素を用いる物質変換・合成技術の発展への寄与が期待できる。

### (2) 研究組織

本学の物質工学と電子工学に属する5研究室の6名の教員(当初は5名)が「先端触媒開発研究センター」を形成し、基礎科学研究から応用開発研究までを有機的な連携体制により推進する。これらに加え、学内外の関連する教員からも適宜協力を得て研究代表者が統括して実施している。また、各担当教員の指導の下で博士研究員や大学院生、学部4年生の30名ほどが研究に参加している。研究設備としては、参加教員の保有する分析機器の相互利用に加え、本学の施設である「共同利用クリーンルーム」も利用している。

また、東京大学大学院の堂免一成教授ならびに九州大学大学院の徳永信教授に外部評価委員をお願いし、適宜助言を頂いている。

### (3) 研究施設・設備等

核磁気共鳴装置 (JEOL JMN-ECZ400R)  
 元素分析装置 (PerkinElmer 2400 II)  
 グローブボックス (MBRAUN Labster 1200/780 W)  
 赤外分光装置 (ブルカーオプティクス社・Vertex80)  
 ナノ欠陥イメージング装置 (堀場製作所・ZAT)  
 原子層堆積装置 (Ultratech Savannah G2 S100)

### (4) 進捗状況・研究成果等 ※下記、13及び14に対応する成果には下線及び\*を付すこと。

#### 【水分解光触媒の開発】

##### <現在までの進捗状況及び達成度>

一般に光触媒の活性向上には欠陥の低減が重要である。しかし  $\text{TiO}_2$  や  $\text{SrTiO}_3$  の場合、欠陥の少ない単結晶よりも不純物や表面欠陥の多い粉末の方が光励起キャリアーの寿命が著しく長いことを明らかにした。<sup>\*4,7</sup>

光触媒粒子の表面欠陥の幾何学的構造と電子構造を制御することで、光励起電子と正孔の寿命が制御可能<sup>\*3,13</sup>であり、光触媒活性を向上させることができることを明らかにした。

##### <特に優れた研究成果>

電子と正孔の動きを個別に調べることで、アナターゼ型とルチル型  $\text{TiO}_2$  のいずれの触媒も酸素欠陥近傍の  $\text{Ti}^{4+}$  が光励起電子により  $\text{Ti}^{3+}$  となるが、ルチル型の結晶格子の方が歪みやすく  $\text{Ti}^{3+}$  がより安定化されるためにトラップ電子はアナターゼの方が高活性なこと、ルチル型

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

は残存正孔数が増加するために酸素生成反応に有利に働く<sup>\*4,13</sup>こと, を明らかにした。

#### <問題点とその克服方法>

光触媒の活性向上には光励起電子と正孔の動きを理解する必要があるが、キャリアーの挙動を調べる従来研究のほとんどは電子あるいは正孔の片方だけをフェムト秒からナノ秒、あるいはナノ秒からミリ秒の範囲でのみ観察し、再結合速度だけを評価するものであり、光触媒活性を支配する光励起キャリアーの動きを理解したことにはならない。そこで本研究では、電子と正孔の動きをフェムト秒から分の時間領域で独立に評価し、再結合速度だけではなく分子との反応過程やキャリアーのエネルギー状態を評価できる独自の新しい分光測定装置と解析手法を開発し、これまで未解明であった様々な光触媒反応のメカニズムを解明する。

#### <研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見直しを含む。)>

従来の定説に反し、欠陥導入による活性向上することを明らかにした本研究結果から、より高い活性と反応選択性を有する触媒の開発には、試行錯誤的な触媒探索手法だけでは不十分であり、反応機構を解明する基礎研究が重要であることが示された。

#### <今後の研究方針>

ドーピングや原子置換による異原子導入手法で欠陥構築を行い、光触媒活性の向上を目指す。さらに可視光応答型光触媒へと展開し、太陽光を用いた水素製造の実現を目指す。

#### 【水素の貯蔵と放出用の高機能触媒開発】

##### <現在までの進捗状況及び達成度>

高い変換効率かつ水の電気分解に適した高い電圧を有する新規太陽電池としてpn接合を持たないキャリア選択型太陽電池を設計し、電子選択用材料としてチタン酸化物、正孔選択用材料としてモリブデン酸化物が最適であることを見出した。

エネルギー貯蔵システムでは、水素キャリアとして水溶性のメチルキノン(トルキノン)を選択して触媒探索を行った結果、特にニッケル触媒が高い水素化活性を有し、かつ副反応を抑制することを見出した。

##### <特に優れた研究成果>

有機ハイドライドをキャリアとする場合にはベンゼン環の炭素-炭素二重結合に水素を付加させるが、今回は水溶性化合物のカルボニル基の(C=O)の酸素に水素を付加させ、これが水素貯蔵システムとして機能することをダイレクト燃料電池での発電で実証した。

##### <問題点とその克服方法>

発電後の水素キャリア(酸化体)の水素化(還元)による燃料の再生過程時の副反応の抑制(変換効率の向上)が必要であり、金属種だけでなく触媒担持媒体の精査が必要である。

##### <研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見直しを含む。)>

水素キャリアとして水溶性のカルボニル化合物が利用可能なことを明らかにしたことから、今後は生分解性で低毒性な水溶性有機ハイドライドの研究が期待される。

##### <今後の研究方針>

水分解用太陽電池では、選定した材料に対し仕事関数制御やキャリア輸送特性を改善し、本研究の目的に最適なデバイス構造の探索を進める。

#### 【水電解および燃料電池の電極触媒の開発】

##### <現在までの進捗状況及び達成度>

IrO<sub>2</sub>ナノ粒子をグラフェンや炭素ナノチューブなどに担持した 新規な水電解用のアノード触媒(酸素発生反応(OER)触媒)触媒の合成に成功した。<sup>\*1</sup> また、ナノ炭素担体上にIrO<sub>2</sub>ナノ粒子を担持した触媒では、触媒中のIr原子の電子状態が変化すること、これまでのIrO<sub>2</sub>粉末触



法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

媒より10倍以上活性が向上することを明らかにした。さらにグラフェン担体への窒素ドーピングにより活性の向上を実現した。<sup>\*2</sup> また、 $\text{IrO}_2$ への $\text{RuO}_2$ の合金化でも活性の向上に成功した。

#### <特に優れた研究成果>

OERの触媒として用いる $\text{IrO}_2$ をナノ粒子化することで、触媒の比表面積(質量当たりの面積)を大きく向上させることに成功した。また、グラフェン担体への窒素ドーピングや触媒の合金化によりIr原子の電子状態が修飾され、比活性(表面積当たりの活性)の向上に成功した。

#### <問題点とその克服方法>

Irの電子状態が触媒の比活性に影響を与えることを明らかとしたが、最適な触媒組成は未だ不明である。そこで窒素ドーピング量や合金化の比率とIrの電子状態変化の相関を精査し、最適な触媒の組成を明らかにする。また、触媒に要求される耐久性向上の要素を明らかにするため、触媒の劣化挙動について電子顕微鏡やプローブ顕微鏡を用いて検証する。

#### <研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見直しを含む。)>

構造が簡易な固体高分子形水電解槽(PEWE)は高電流作動が可能で、供給電力の変動への応答速度が速いことから、余剰電力による水素製造装置として期待されている。しかし貴金属を用いるため、触媒活性の更なる向上と金属量の低減が必須であることから、従来の50倍以上の活性を示す本触媒は、PEWEの実用化に大きく貢献できると考える。

#### <今後の研究方針>

合金化した $\text{IrO}_2$ ナノ粒子を窒素ドーピング型ナノ炭素担体に担持した触媒の創製と触媒組成の最適化を行う。また、実用化に向けた高耐久性触媒に必要な要素技術(担体の高耐久化、Irの溶解・凝集の低減など)の開発を行う。また、触媒の電気化学特性だけでなく、PEWEの実セルによる評価も行っていく。

### 【高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発】

#### <現在までの進捗状況及び達成度>

活性炭担持パラジウム粒子(Pd/C)と二官性シロキシシランを用いると、アミド化合物の脱酸素型還元反応が速やかに進行すること、<sup>\*1</sup> さらにこの触媒系に銅塩を添加すると、環状エステル(ラクトン)の選択的部分還元反応が高選択的に進行することを見出し、ラクツールや環状エーテルへの高効率的な変換手法を確立した。<sup>\*3</sup>

また、燃料電池の電極では炭素材料に窒素原子をドーピングすると触媒活性が向上するが、多重結合の水素化反応では導入窒素が担持金属粒子の触媒剤として機能する。この効果を活用し、窒素含有炭素ナノ繊維に担持したパラジウムナノ粒子(Pd/N-CNF-H)が、芳香族ケトンから過還元を抑制した選択的水素化反応やベンジル位の水素化分解を抑制した官能基選択的水素化を実現した。<sup>\*2</sup>

#### <特に優れた研究成果>

担持型Pd粒子を用いたヒドロシリル化反応の真の触媒活性種が溶出したPdクラスターであること、反応後には担体上に再固定されるという「可逆的触媒発生・回収機構」であることを解明した。さらにラクトンの選択的変換反応では、世界で初めて中および大員環での高選択的反応を実現した。

#### <問題点とその克服方法>

N-CNF-Hに含まれる窒素は担持金属粒子を効果的に被毒できるが、汎用な触媒とするにはN-CNF-Hの製造コストがかかりすぎる。そのため、新たに安価に合成可能な窒素含有活性炭を担体とする金属ナノ粒子触媒へと展開していく。

水素化反応では高い選択性を発現しうる触媒設計指針を確立することはできたが、触媒活性の向上が望まれる。水素化反応の触媒機能は担持金属の粒子径に大きく依存することか

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

ら、現在の数ナノサイズからより小さな金属クラスター触媒へと展開していく。

<研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見通しを含む。)>

中・大員環骨格は多くの天然物に含まれることから、本手法による中・大員環ラクトンからラクトールやエーテルへの新規な触媒の変換手法は、これらの効率的合成反応への応用が期待される。また、*N*-CNF-H を担体とする新規な被毒触媒は多官能性化合物の選択的水素化が可能となることから、医農薬品や機能性有機材料合成への応用が期待される。

<今後の研究方針>

ヒドロシランによる可逆的金属クラスターの発生法の他の触媒反応系への展開。

新規な窒素含有活性炭(*N*-AC)担持金属ナノ粒子の創製と選択的水素化反応の開発。

有機金属錯体からの微小金属クラスター発生法の確立と水素化触媒活性の向上。

【炭素材料への元素ドーピング手法の開発】

<現在までの進捗状況及び達成度>

グラファイトに窒素や水素ガスをプラズマ化したガスに曝露することで、炭素材料表面への欠陥導入に成功した。<sup>\*5</sup> また、導入した欠陥量とグラファイト表面の触媒活性の相関について検証した。さらに、走査トンネル顕微鏡(STM)によるグラファイト表面の原子像観察より、プラズマ照射により形成される欠陥の特徴的構造(ジグザグエッジ)についても明らかにした。

<特に優れた研究成果>

本研究により、プラズマを用いたグラファイト表面への欠陥導入方法が確立できた。また、グラファイトに導入した欠陥構造と触媒活性の相関を明らかにすることにより、グラファイト上での触媒反応機構の解明が可能となる。

<問題点とその克服方法>

グラファイトに導入される欠陥の構造や欠陥量の制御には、プラズマの発生条件や照射時間の正確な制御が必要である。STM によるナノ構造計測で欠陥構造は観察できるが、化学構造(欠陥の酸化状態など)の計測は困難である。そこでナノスケールでの化学構造計測が可能なチップ増強ラマン分光測定法を用いて欠陥の化学構造ならびに欠陥導入の反応挙動を解明する。またグラファイトのバルク特性(相境界)の関係も調べる必要がある。

<研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見通しを含む。)>

燃料電池の電極触媒としては、現在、主に貴金属である Pt が用いられているが、コスト削減のためには、貴金属を用いない触媒の開発が求められている。本研究によって作製された欠陥導入グラファイトでの触媒活性向上により、金属触媒を用いない電極触媒の開発が進み、燃料電池の触媒のコスト低減につながる。

<今後の研究方針>

プラズマ処理による制御された欠陥の導入手法の確立に向けて、プラズマ処理条件の最適化を進める。また、カーボン上のナノスケールの欠陥構造を正確に計測する手法を確立し、カーボン材料表面での様々な化学反応に対する欠陥の役割を明らかにすることで、カーボン材料の触媒への利用につなげる。

【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】

<現在までの進捗状況及び達成度>

水素触媒のひとつのモデルとして高分子-無機化合物複合体における分子間相互作用を電子レベルから解明し、かつ水素原子位置の特定のための技術開発を目指した研究を進めてきている。複合体の例としては、高分子および低分子モデル化合物のヨウ素錯体を中心に研究を進め、結晶格子中における高分子とヨウ素イオンの充填配置構造の X 線並びに中性

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

子回折データ解析に基づく解明を行った。ラマン散乱など分光学的観点からの詳細な検討も行い、相互作用の大きさなどを密度汎関数理論計算に基づいて評価した。また電子共役系高分子の代表としてポリジアセチレンの X 線結晶構造解析を高エネルギー放射光 X 線 (SPring-8)、中性子線(J-PARC)など最先端量子ビームシステムの利用によって遂行し、結合電子密度分布状態について理論計算との間に定量的な一致を得ることに成功した。

#### <特に優れた研究成果>

これまで、高分子ヨウ素錯体について実験及び理論計算からここまで詳細な検討を行った例は皆無であり、偏光板など実用的見地からも高く評価されている。<sup>\*3,19</sup> また、高分子における電子密度分布についても量子ビームを駆使した研究に世界で初めて成功し、構造と物性との関係を電子レベルから実験的に検討する道を開いた。<sup>\*30</sup>

#### <問題点とその克服方法>

水素原子位置の正確な位置決定を行うためには、全重水素化高分子物質の調製が必要であり、現在、その合成を試みている。

#### <研究成果の副次的効果(実用化や特許の申請など研究成果の活用の見直しを含む。)>

偏光板はコンピューターディスプレイなど極めて幅広い分野で利用されている。本研究の成果は、これらの工業製品の改品質の点からも大きく注目されている。

#### <今後の研究方針>

ヨウ素イオンなど、触媒モデル系における高分子と無機イオンとの相互作用についての検討を構造科学の立場からより詳細に行う。

#### <今後期待される研究成果>

- ・ 可視光応答型光触媒への応用展開
- ・ 電子と正孔の動きをフェムト秒から分の時間領域で独立に評価可能な独自で新しい分光測定装置と解析手法による、様々な光触媒反応のメカニズムの解明
- ・ 生分解性で低毒性な水溶性有機ハイドライドによるダイレクト燃料電池への応用展開
- ・ 固体高分子形水電解槽による余剰電力を利用した水素製造装置の開発
- ・ 多官能性化合物の選択的水素化による医薬品や機能性有機材料の効率的合成
- ・ 欠陥導入グラファイトによる金属触媒を用いない電極触媒の開発
- ・ 水素原子位置特定のための分析技術を用いた担体-触媒間の構造化学的解析への展開

#### <自己評価の実施結果及び対応状況>

学内に「先進触媒開発研究センター」を設置し、定期的に研究方針の策定、予算執行状況の確認、および進捗状況の確認を行うとともに、本研究成果を基盤とするプロジェクト終了後の新たな方向性についても議論を開始している。

#### <外部(第三者)評価の実施結果及び対応状況>

東京大学の堂免 一成 教授と九州大学の徳永 信 教授のお二人に評価をお願いしている(添付)。両氏からの評価は概ね良好であると考えているが、残りの2年間はこれまで以上に基礎から応用までをバランスよく、さらに研究を加速させてより良い成果を生み出していく所存である。

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

12 キーワード(当該研究内容をよく表していると思われるものを8項目以内で記載してください。)

- (1) 水分解光触媒 (2) キャリア選択型太陽電池 (3) 燃料電池  
 (4) 炭素材料 (5) 金属ナノ粒子 (6) 還元反応  
 (7) 元素ドーピング (8) 分子間相互作用

13 研究発表の状況(研究論文等公表状況。印刷中も含む。)

上記、11(4)に記載した研究成果に対応するものには\*を付すこと。

<雑誌論文>

【水分解光触媒の開発】

- 1 K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "NH<sub>3</sub>-Assisted Flux-Mediated Direct Growth of LaTiO<sub>2</sub>N Crystallites for Visible-Light-Induced Water Splitting", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15896-15904.
- 2 M. Hojamberdiev, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "NH<sub>3</sub>-Assisted Flux Growth of Cube-like BaTaO<sub>2</sub>N Submicron Crystals in a Completely Ionized Nonaqueous High-Temperature Solution and Their Water Splitting Activity", *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4663-4671.
- 3 A. Yamakata, Y. Ham, M. Kawaguchi, T. Hisatomi, J. Kubota, Y. Sakata, K. Domen, "Morphology-sensitive trapping states of photogenerated charge carriers on SrTiO<sub>3</sub> particles studied by time-resolved visible to Mid-IR absorption spectroscopy: The effects of molten salt flux treatments", *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2015**, *313*, 168-175. (\*3)
- 4 A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, "Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24538-24545. (\*4)
- 5 Y. Ham, T. Hisatomi, Y. Goto, Y. Moriya, Y. Sakata, A. Yamakata, J. Kubota, K. Domen, "Flux-mediated doping of SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts for efficient overall water splitting", *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3027-3033.
- 6 M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, K. Kawashima, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "KCl Flux-Induced Growth of Isometric Crystals of Cadmium-Containing Early Transition-Metal (Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, and Ta<sup>5+</sup>) Oxides and Nitridability to Form Their (Oxy)nitride Derivatives under an NH<sub>3</sub> Atmosphere For Water Splitting Application", *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *182*, 626-635.
- 7 A. Yamakata, M. Kawaguchi, R. Murachi, M. Okawa, I. Kamiya, "Dynamics of Photogenerated Charge Carriers on Ni- and Ta-Doped SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts Studied by Time-Resolved Absorption and Emission Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7997-8004. (\*7)
- 8 R. Kuriki, H. Matsunaga, T. Nakashima, K. Wada, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, "Nature-Inspired, Highly Durable CO<sub>2</sub> Reduction System Consisting of a Binuclear Ruthenium(II) Complex and an Organic Semiconductor Using Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5159-5170.
- 9 山方啓, 「酸化チタン光触媒のキャリアーダイナミクスー粉末におけるアナターゼとルチルの特異的な挙動ー」, *光化学* **2016**, *47*, 25-32.
- 10 J. J. M. Vequizo, M. Yokoyama, M. Ichimura, A. Yamakata, "Enhancement of Photoelectrochemical Activity of SnS Thin-film Photoelectrodes using TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Metal Oxide Layers", *Appl.*

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- Phys. Express* **2016**, *9*, 067101.
- 11 Y. Sakata, Y. Miyoshi, T. Maeda, K. Ishikiriya, Y. Yamazaki, H. Imamura, Y. Ham, T. Hisatomi, J. Kubota, A. Yamakata, K. Domen, "Photocatalytic Property of Metal ion Added SrTiO<sub>3</sub> to Overall H<sub>2</sub>O splitting", *Appl. Catal. A- Gen.* **2016**, *521*, 227-232.
  - 12 M. Hojamberdiev, M. F. Bekheet, E. Zahedi, H. Wagata, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, K. Yubuta, A. Gurlo, K. Domen, K. Teshima, "The contrasting effect of the Ta/Nb ratio in (111)-layered B-site deficient hexagonal perovskite Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>15</sub> crystals on visible-light-induced photocatalytic water oxidation activity of their oxynitride derivatives", *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12559-12568.
  - 13 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata, "Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO<sub>2</sub> Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders", *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 2644-2651. (\*13)
  - 14 A. Nakada, S. Nishioka, J. J. M. Vequizo, K. Muraoka, T. Kanazawa, A. Yamakata, S. Nozawa, H. Kumagai, S. Adachi, O. Ishitani, K. Maeda, "Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst", *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 11710-11719.
  - 15 M. Hojamberdiev, M. F. Bekheet, J. N. Hart, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, K. Yubuta, A. Gurlo, M. Hasegawa, K. Domen, K. Teshima, "Elucidating the Impact of A-Site Cation Change on Photocatalytic H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Evolution Activities of Perovskite-Type LnTaON<sub>2</sub> (Ln = La and Pr)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 22210-22220.
  - 16 M. Hojamberdiev, M. F. Bekheet, J. N. Hart, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, K. Yubuta, A. Gurlo, M. Hasegawa, K. Domen, K. Teshima, "Cation-dependent restructure of the electric double layer on CO-covered Pt electrodes: Difference between hydrophilic and hydrophobic cations", *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, *800*, 19-24.
  - 17 K. Wada, C. S. K. Ranasinghe, R. Kuriki, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, "Interfacial Manipulation by Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Boost CO<sub>2</sub> Reduction into CO on a Metal-Complex/Semiconductor Hybrid Photocatalyst", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 23869-23877.
  - 18 J. J. M. Vequizo, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata\*, "Oxygen Induced Enhancement of NIR Emission in Brookite TiO<sub>2</sub> Powders: Comparison with Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Powders", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 3241-3248.
  - 19 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, "Structural Changes of Water Molecules during Photoelectrochemical Water Oxidation on TiO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 3388-3394.
  - 20 M. Hojamberdiev, K. Kawashima, M. Kumar, A. Yamakata, K. Yubuta, A. Gurlo, M. Hasegawa, K. Domen, K. Teshima, "Engaging the Flux-Grown La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> Crystals in Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation", *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *42*, 27024-27033.
  - 21 J. J. M. Vequizo, M. Hojamberdiev, K. Teshima, A. Yamakata, "Role of CoOx Cocatalyst on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalysts Studied by Transient Visible to Mid-Infrared Absorption Spectroscopy", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2018**, *358*, 315-319.
  - 22 C. S. K. Ranasinghe, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, "Fabrication of Highly Active Transparent TiO<sub>2</sub> Thin Films by Atomized Spray Pyrolysis Deposition for Photoelectrochemical Water Oxidation", *J. Photochem.*

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- Photobiol. A: Chemistry*, **2018**, 358, 320-326.
- 23 K. Maeda, D. An, C. S. K. Ranasinghe, T. Uchiyama, R. Kuriki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, Y. Uchimoto, O. Ishitani, “Characterization of silver species on graphitic carbon nitride nanosheets as promoters for photocatalytic carbon dioxide reduction under visible light with a mononuclear ruthenium(II) complex”, *J. Mater. Chem.*, **2018**, in press.
- 24 T. Oshima, T. Ichiba, K. S. Qin, K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, K. Hibino, R. Kuriki, S. Yamashita, K. Hongo, T. Uchiyama, K. Fujii, D. Lu, R. Maezono, A. Yamakata, H. Kato, K. Kimoto, M. Yashima, Y. Uchimoto, M. Kakihana, O. Ishitani, H. Kageyama, K. Maeda, “Undoped Layered Perovskite Oxynitride  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  for Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction with Visible Light”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, in press.
- 25 Z. Lian, M. Sakamoto\*, H. Matsunaga, J. J. Vequizo, A. Yamakata, M. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, T. Teranishi, “Near Infrared Light Induced Plasmonic Hot Hole Transfer At a Nano-Heterointerface”, *Nat. Commun.*, **2018**, in press.
- 26 A. Miyoshi, J. J. M. Vequizo, S. Nishioka, Y. Kato, M. Yamamoto, S. Yamashita, T. Yokoi, A. Iwase, S. Nozawa, A. Yamakata, T. Yoshida, K. Kimoto, A. Kudo, K. Maeda, “Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting”, *Sustainable Energy & Fuels*, **2018**, in press.

#### 【水電解および燃料電池の電極触媒の開発】

- 1 M. Hara, R. Badam, K. De Silva, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Fabrication and Evaluation of Nanocarbon supported Iridium Oxide catalysts for Water Electrolysis”, *PGIS research Congress 2017*, **2017**, 4, 125. (\*1)
- 2 M. Hara, R. Badam, G. J. Wang, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Synthesis and Evaluation of Iridium Oxide Nanoparticle Catalysts Supported on Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxides”, *ECS transactions*, **2018**, 85, 27-35. (\*2)

#### 【高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発】

- 1 S. Hosokawa, K. Teramoto, Y. Motoyama, “Palladium on Carbon-Catalyzed Silane-Reduction of Tertiary Carboxamides: Soluble Palladium Colloids are an Active Catalyst Species”, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 2594-2602. (\*1)
- 2 Y. Motoyama, K. Morii, S. Ishizuka, S. Inomoto, Z. Zhang, S.-H. Yoon, “Specific Inhibition of the Hydrogenolysis of Benzylic C–O Bond Using Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber”, *ChemCatChem* **2018**, 10, 505-509. (\*2)
- 3 S. Hosokawa, M. Toya, A. Noda, M. Morita, T. Ogawa, Y. Motoyama, “Catalytic Silane-Reduction of Carboxylic Esters and Lactones: Selective Synthetic Methods to Aldehydes, Lactols, and Ethers via Silyl Acetal Intermediates”, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 2958-2961. (\*3)

#### 【炭素材料への元素ドーピング手法の開発】

- 1 A. Okada, Y. Nakata, K. Minou, M. Yoshimura, K. Kadono, “Effect of solvent evaporation temperature on the structure of two-dimensional melamine networks on Au(111)”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, 55, 125001.
- 2 Y. You, J. Deng, X. Tan, N. Gorjizadeh, M. Yoshimura, S. C. Smith, V. Sahajwalla, R. K. Joshi, “On the mechanism of gas adsorption for pristine, defective and functionalized graphene”, *Phys. Chem. Chem.*

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

*Phys.* **2017**, *19*, 6051-6056.

- 3 A. Okada, S. Hara, M. Yoshimura, “Atomistic study of comblike structure on the MoO<sub>2</sub>/Mo(110) surface by scanning tunneling microscopy and density functional theory calculations”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, *56*, 095501.
- 4 S. Suzuki, Y. Terada, M. Yoshimura, “Suppression of Graphene Nucleation by Turning Off Hydrogen Supply Just before Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth”, *Coatings* **2017**, *7*, 206.
- 5 Y. Hashimoto, S. Katafuchi, M. Yoshimura, T. Hara, Y. Hara, M. Hamagaki, “Effect of low-energy nitrogen ion treatment of highly ordered pyrolytic graphite on oxygen reduction reaction activity”, *Nanomaterials and Nanotechnology* **2017**, *7*, 1-8. (\*5)

### 【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】

- 1 D. Xu, Y. Bin, K. Tashiro, “Detailed analysis of temperature dependences of spherulite morphology and crystallite orientation of poly(vinylidene fluoride) via a combinatorial method”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2015**, *53*, 253-261.
- 2 K. Tokumitsu, T. Matuura, S. Kawasaki, K. Tashiro, “A Study on Crystallization Behavior for Poly(Lactic Acid) in Addition of Cardo Materials”, *J. Soc. Mat. Sci., Jpn.*, **2015**, *64*, 1-6.
- 3 K. Tashiro, H. Kitai, S. M. Saharin, A. Shimazu, T. Itou, “Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques”, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 2138-2148. (\*3)
- 4 P. Jariyasakoolroj, K. Tashiro, W. Hai, H. Yamamoto, W. Chinsirikul, N. Kerddonfag, S. Chirachanchai, “Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film”, *Polymer*, **2015**, *68*, 234-245.
- 5 P. Nimmanpipug, T. Laosombat, V. Sanghiran Lee, S. Vannarat, S. Chirachanchai, J. Yana, K. Tashiro, “Proton transfer mechanism of 1,3,5-tri(2-benzimidazolyl) benzene with a unique triple-stranded hydrogen bond network as studied by DFT-MD simulations”, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *137*, 404-411.
- 6 J. Yana, S. Chirachanchai, C. Jarumaneeroj, V. S. Lee, K. Kodchakorn, K. Tashiro, P. Nimmanpipug, “DFT Study of Proton Transfer in Methyl Urocanate and Butyl Urocanate”, *Macromolecular Symposia*, **2015**, *354*, 99-103.
- 7 S. Kummara, K. Tashiro, T. Monma, K. Horita, “Isotope Effect on the Melt–Isothermal Crystallization of Polyoxymethylene D/H Random Copolymers and D/H Blend Samples”, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8070-8081.
- 8 S. Kummara, K. Tashiro “Phenomenological study of the isotope effect on the equilibrium melting point of polymer crystal”, *Polymer*, **2015**, *80*, 138-145.
- 9 S. M. Saharin, T. Takahama, S. Nonogaki, K. Saito, K. Tashiro, “Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers”, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8867-8876.
- 10 P. Tanphibal, K. Tashiro, S. Chirachanchai, Molecular assembly of highly symmetric molecules under a hydrogen bond framework controlled by alkyl building blocks: a simple approach to fine-tune nanoscale structures”, *Soft Matter*, **2016**, *12*, 486-491.

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 11 S. M. Saharin, T. Takahama, S. Nonogaki, K. Saito, K. Tashiro, "The effect of counter cation species on the formation of various crystal forms and their phase transition behavior of poly(vinyl alcohol)-iodine complex", *Polymer*, **2016**, *89*, 81-93.
- 12 J. Hu, K. Tashiro, "Relation between higher-order structure and crystalline phase transition of oriented isotactic polybutene-1 investigated by temperature-dependent time-resolved simultaneous WAXD/SAXS measurements", *Polymer*, **2016**, *90*, 165-177.
- 13 H. Wang, K. Tashiro, "Reinvestigation of Crystal Structure and Intermolecular Interactions of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate)  $\alpha$ -Form and the Prediction of Its Mechanical Property", *Macromolecules*, **2016**, *49*, 581-594.
- 14 K. Tashiro, J. Hu, H. Wang, M. Hanesaka, S. Alberto, "Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them", *Macromolecules*, **2016**, *49*, 1392-1404.
- 15 T. Yoshioka, K. Tashiro, N. Ohta, "Molecular Orientation Enhancement of Silk by the Hot-Stretching-Induced Transition from  $\alpha$ -Helix-HFIP Complex to  $\beta$ -Sheet", *Biomacromolecules*, **2016**, *17*, 1437-1448.
- 16 S. Kummara, K. Tashiro, "Isotope effect on the structural evolution process in the isothermal crystallization phenomenon of polyoxymethylene", *Polymer*, **2016**, *90*, 76-88.
- 17 P. Tanphibal, K. Tashiro, S. Chirachanchai, "Construction of  $\pi$ -Electron-Conjugated Diarylbutadiene-Based Polydiacetylene under Molecular Framework Controlled by Hydrogen Bond and Side-Chain Substituent Position", *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, *37*, 685-690.
- 18 J. Hu, K. Tashiro, "Time-Resolved Imaging of the Phase Transition in the Melt-Grown Spherulites of Isotactic Polybutene-1 as Detected by the Two-Dimensional Polarized IR Imaging Technique", *J. Phys. Chem., B*, **2016**, *120*, 4689-4698.
- 19 T. Takahama, S. M. Saharin, K. Tashiro, "Details of the intermolecular interactions in poly(vinyl alcohol)-iodine complexes as studied by quantum chemical calculations", *Polymer*, **2016**, *99*, 566-579.  
(\*19)
- 20 H. Yamamoto, K. Tashiro, K. Ishino, M. Takahashi, R. Endo, M. Asada, Y. Li, K. Katsube, T. Ishii, , "Crystal structures and phase transition behavior of Poly(nonamethylene terephthalamide) and its model compounds", *Polymer*, **2017**, *116*, 378-394.
- 21 T. Yoshioka, K. Tashiro, N. Ohta, "Observation of Water-Stimulated Supercontraction of Uniaxially-Oriented Poly(vinyl Alcohol) and the Related Hierarchical Structure Change Revealed by the Time-Resolved WAXD/SAXS Measurements", *Macromolecules*, **2017**, *50*, 2803-2813.
- 22 H. Wang, J. Zhang, K. Tashiro, Phase Transition Mechanism of Poly(L-Lactic Acid) among the  $\alpha$ ,  $\delta$ , and  $\beta$  Forms On the Basis of the Reinvestigated Crystal Structure of the  $\beta$  Form, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 3285-3300.
- 23 M. Ishinabe, Y. Yamashita, K. Tsutsumiuchi, K. Tashiro, K. Imaeda, M. Kawamura, "Effect of Crystal Status Transformation on the Thermal Shrinkage Characteristics and Extensional Characteristics of Acetaldehyde Solvent-Induced Crystallization PET Film", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **2017**, *42*, 97-101.



法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 24 K. Tashiro, N. Kouno, H. Wang, H. Tsuji, “Crystal Structure of Poly(lactic acid) Stereocomplex: Random Packing Model of PDLA and PLLA Chains As Studied by X-ray Diffraction Analysis”, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 8048–8065.
- 25 K. Tashiro, H. Wang, N. Kouno, J. Koshobu, K. Watanabe, “Confirmation of the X-ray-Analyzed Heterogeneous Distribution of the PDLA and PLLA Chain Stems in the Crystal Lattice of Poly(lactic acid) Stereocomplex on the Basis of the Vibrational Circular Dichroism IR Spectral Measurement”, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 8066–8071.
- 26 W. Mengfan, K. Tashiro, Y. Ozaki, “Reinvestigation of the  $\beta$ -to- $\alpha$  Crystal Phase Transition of Poly(butylene adipate) by the Time-Resolved X-ray Scattering and FTIR Spectral Measurements in the Temperature Jump Process”, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 3883-3889.
- 27 X. Zhang, L. Santonja-Blasco, K. B. Wagener, E. Boz, M. Tasaki, K. Tashiro, R. G. Alamo, “Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Characterization of Dimorphic Crystalline Structures of Polyethylenes with Halogens Placed at Equal Distance along the Backbone”, *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 10166-10179.
- 28 T. Yoshioka, T. Kameda, K. Tashiro, N. Ohta, A. K. Schaper, “Transformation of Coiled  $\alpha$ -Helices into Cross- $\beta$ -Sheets Superstructure”, *Biomacromolecules*, **2017**, *18*, 3892-3903.
- 29 M. A. Barique, E. Tsuchida, A. Ohira, K. Tashiro, “Effect of Elevated Temperatures on the States of Water and Their Correlation with the Proton Conductivity of Nafion”, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 349-360.
- 30 K. Tashiro, K. Kusaka, T. Hosoya, T. Ohhara, M. Hanesaka, Y. Yoshizawa, H. Yamamoto, N. Niimura, I. Tanaka, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, “Structure Analysis and Derivation of Deformed Electron Density Distribution of Polydiacetylene Giant Single Crystal by the Combination of X-ray and Neutron Diffraction Data”, *Macromolecules*, in press (DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00650). (\*30)

## <図書>

### 【水分解光触媒の開発】

- 1 山方啓, 「光半導体による水分解の反応機構 時間分解分光測定を用いた光触媒のキャリアダイナミクス」, 光触媒/光半導体を利用した人工光合成—最先端科学から実装技術への発展を目指して—, 第3編, (株)エヌ・ティー・エス, **2017**, 第5章, pp. 158-167 (分担執筆; 章著) .
- 2 A. Yamakata, “Behavior of Charge Carriers at the Defects on Powder Photocatalysts -Time-resolved Visible to mid-IR Absorption Study-”, Understanding Charge transfer Processes on Metal Oxide Surfaces through Laser Flash Photolysis Analysis (Editor: Prof. D. Bahnemann), Pan Stanford Publishing, Singapore, **2018**. (分担執筆; 章著) .

### 【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】

- 1 田代孝二, 「日本の高分子科学技術史第2巻 (高分子学会編)」, 研究史2 「高分子科学の発展を支えた分析器の進歩 (概観)」, **2016**, s8-s11.
- 2 K. Tashiro, “Microscopically Viewed Relationship Between Structure and Mechanical Property of Crystalline Polymers: An Important Guiding Principle for the Development of Super Fibres”, in “High-Performance and Specialty Fibres” (The Society of Fiber Science and Technology, Japan), **2016**, Chapter 6, pp. 95-108.

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- |   |  |
|---|--|
| 3 | K. Tashiro, "Progress in Structure Analysis Techniuques of Fibers", in "High-Performance and Specialty Fibrs" (The Society of Fiber Science and Technology, Japan), <b>2016</b> , Chapter 2, p. 21-47. |
|---|--|

## <学会発表>

### 国内

#### 【水分解光触媒の開発】

- 1 山方啓, Y. Ham, 久富隆史, 久保田純, 堂免一成, 「時間分解可視中赤外分光測定でみた光触媒のキャリアダイナミクス」, 2015年光化学討論会(大阪) **2015** (9/11).
- 2 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, "Dynamics of photocarriers in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> photocatalysts studied by transient absorption spectroscopy from visible to mid-IR region", 第116回触媒討論会(三重) **2015** (9/16).
- 3 松永大典, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光法を用いた光触媒のキャリアダイナミクス」, 第116回触媒討論会(三重) **2015** (09/17)
- 4 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, M. Hojamberdiev, K. Yubuta, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "Dynamics of Photogenerated Charge Carriers in Metal Nitride Photocatalysts Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy", 第25回日本MRS年次大会(横浜) **2015** (12/09).
- 5 松永大典, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光を用いた可視光照射下の光触媒のキャリアダイナミクス」, 第25回日本MRS年次大会(横浜) **2015** (12/09).
- 6 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「酸化チタン光触媒のフェムト秒時間分解分光測定」, 第15回日本表面科学会中部支部学術講演会(名古屋) **2015** (12/19).
- 7 J. J. M. Vequizo, Akira Yamakata, "Time-resolved Spectroscopic Analysis of the Dynamics of Charge Carriers in Metal Nitride Photocatalysts", 「スマートエネルギー技術研究センター」第7回シンポジウム(名古屋) **2016** (2/04).
- 8 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Kawashima, K. Yubuta, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "Transient Absorption Spectroscopic Analysis of the Dynamic of Photocarriers in Metal OxyNitrides Photocatalysts", 第16回先端フォトンテクノロジー研究センターシンポジウム(名古屋) **2016** (3/04).
- 9 山方啓, 「粉末系光触媒のキャリアダイナミクス」, 第16回先端フォトンテクノロジー研究センターシンポジウム(名古屋) **2016** (3/04).
- 10 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光法を用いた TiO<sub>2</sub>光触媒のキャリアダイナミクス触媒のキャリアダイナミクス」, 第16回先端フォトンテクノロジー研究センターシンポジウム(名古屋) **2016** (3/04).
- 11 村知良亮, 山方啓, 「複合型触媒のキャリアダイナミクス」, 第16回先端フォトンテクノロジー研究センターシンポジウム(名古屋) **2016** (3/04).
- 12 J. J. M. Vequizo, 松永大典, 山方啓, 横野照尚, 「ブルッカイト酸化チタンのキャリアダイナミクス」, 第35回光がかかわる触媒化学シンポジウム(東京) **2016** (6/10).
- 13 西岡駿太, 兵頭潤次, 山方啓, 山崎仁丈, 前田和彦, 「酸素欠陥濃度を制御した不定比 SrTiO<sub>3-δ</sub>の水分解光触媒活性」, 第35回光がかかわる触媒化学シンポジウム(東京) **2016** (6/10).
- 14 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光法を用いた TiO<sub>2</sub>粉末と単結晶

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

のキャリアダイナミクス」, 2016 年光化学討論会 (東京) **2016** (9/7).

15 山方啓, J. J. M. Vequizo, 松永大典, 「時間分解可視赤外分光法を用いた粉末酸化チタンのキャリアダイナミクス」, 第 10 回分子科学討論会 2016 (神戸) **2016** (9/13).

16 西岡駿太, 兵頭潤次, 山方啓, 山崎仁丈, 前田和彦, 「酸素欠損型不定比 SrTiO<sub>3-δ</sub> の水分解光触媒活性」, 第 118 回触媒討論会 (盛岡) **2016** (9/21).

17 C. S. K. Ranasinghe, 山方啓, “Transient Absorption Study of Photogenerated Charge Carriers in Electrochemical Systems”, 第 118 回触媒討論会 (盛岡) **2016** (9/22).

18 栗木亮, 松永大典, 中島拓哉, 山方啓, 石谷治, 前田和彦, 「有機半導体と金属錯体との複合体を光触媒とした可視光駆動型 CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応」, 第 118 回触媒討論会 (盛岡) **2016** (9/22).

19 J. J. M. Vequizo, 山方啓, M. Hojamberdiev, K. Kawashima, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, 堂免一成, K. Teshima, “Transient Visible to Mid-IR Absorption Spectroscopic Analysis of the Dynamics of Photocarriers in Metal Nitride/Oxynitride Photocatalysts”, 第 118 回触媒討論会 (盛岡) **2016** (9/22).

20 山方啓, 「半導体光触媒の光励起ダイナミクス」, 第 2 回 半導体による太陽光-水素エネルギー変換技術研究会 (名古屋) **2016** (10/13). (招待講演).

21 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, 「柔らかな固液界面における化学反応ダイナミクス -TiO<sub>2</sub> 光電極における光励起ダイナミクス-」, 新学術領域研究 柔らかな分子系 第 4 回公開シンポジウム (名古屋) **2016** (10/27).

22 松永大典, 山方啓, 「柔らかな固液界面における化学反応ダイナミクス -フェムト秒時間分解分光法による光触媒の光励起ダイナミクス-」, 新学術領域研究 柔らかな分子系 第 4 回公開シンポジウム (名古屋) **2016** (10/27).

23 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Photogenerated Electron-Hole Dynamics in BiVO<sub>4</sub> Based Photoelectrodes”, 「スマートエネルギー技術研究センター」 第 8 回シンポジウム (名古屋) **2016** (11/18).

24 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, A. Yamakata, T. Ohno, “Dynamics of Photocarriers of Brookite TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Studied by Transient Absorption and Emission Spectroscopy”, 「スマートエネルギー技術研究センター」 第 8 回シンポジウム (名古屋) **2016** (11/18).

25 松永大典, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光法による酸化チタン光触媒のキャリアダイナミクス」, 2016 年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム「インテリジェント電気化学の新潮流」(札幌) **2016** (11/23).

26 山方啓, 「時間分解分光測定を利用した金属微粒子を担持した光触媒のキャリアダイナミクス」, 第 36 回表面科学学術講演会 (名古屋) **2016** (11/30), (依頼講演).

27 J. J. M. Vequizo, 松永大典, S. Okamura, T. Ohno, 山方啓, “Transient Absorption and FT-IR Analysis of the Carrier Dynamics of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts”, 第 36 回表面科学学術講演会 (名古屋) **2016** (11/30).

28 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光測定を用いた光触媒のキャリアダイナミクス」, 第 36 回表面科学学術講演会 (名古屋) **2016** (11/30).

29 山方啓, 「新しい分光技術を利用した光触媒反応の機構解明」, 『山口大学 光・エネルギー研究センターシンポジウム 光科学が生み出す新しい世界-光制御と分光技術の最前線-』, 山口大学

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 常盤キャンパス (山口) **2016** (12/14), (招待講演).
- 30 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes in  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x$  Heterojunctions”, 第 16 回日本表面科学会中部支部 学術講演会 (名古屋) **2016** (12/17).
- 31 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光測定を用いた酸化チタン表面欠陥におけるキャリアダイナミクス」, 第 16 回日本表面科学会中部支部 学術講演会 (名古屋) **2016** (12/17), (講演奨励賞).
- 32 山方啓, 「光励起キャリアーの動きとエネルギー制御」, JST さきがけ「光エネルギーと物質変換」第 3 期研究者研究成果報告会 (東京) **2017** (1/28).
- 33 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Time-resolved Absorption Study on the Behavior of Photogenerated Charge Carriers in Visible-Light Active Photoelectrochemical Systems”, 「スマートエネルギー技術研究センター」第 9 回シンポジウム (名古屋), **2017** (1/30).
- 34 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, A. Yamakata, T. Ohno, “Photodynamics of Anatase, Rutile and Brookite  $\text{TiO}_2$  Powders Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 「スマートエネルギー技術研究センター」第 9 回シンポジウム (名古屋) **2017** (1/30).
- 35 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Enhancement of Photocatalytic Activity in  $\text{BiVO}_4$  Based Visible Active Photoanodes”, 先進触媒開発研究センター 第 1 回シンポジウム (名古屋) **2017** (3/10).
- 36 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, A. Yamakata, T. Ohno, “Distinctive Behavior of Photocarriers in  $\text{TiO}_2$  Powders (Anatase, Rutile, and Brookite) Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 先進触媒開発研究センター 第 1 回シンポジウム (名古屋) **2017** (3/10).
- 37 山方啓, 「半導体光触媒の光励起ダイナミクス」, 先進触媒開発研究センター 第 1 回シンポジウム (名古屋) **2017** (3/10).
- 38 松永大典, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 「フェムト秒時間分解分光法による単結晶と粉末  $\text{TiO}_2$  の光励起キャリアの挙動とエネルギー状態」, 先進触媒開発研究センター 第 1 回シンポジウム (名古屋) **2017** (3/10).
- 39 R. Kuriki, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, “Visible-light-driven photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction reaction using hybrid with an organic semiconductor and a Ru(II) binuclear complex”, 日本化学会第 97 春季年会 (千葉) **2017** (3/18).
- 40 石山翔太, 張仕麒, 横川俊哉, 山方啓, 酒多喜久, 「Ca イオンを添加した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の  $\text{H}_2\text{O}$  完全分解反応に対する光触媒特性」, 第 119 回触媒討論会 (東京) **2017** (3/22).
- 41 山方啓, 「金属酸窒化物複合アニオン型光触媒のキャリアーダイナミクス」, 新学術領域研究 (平成 28~32 年度) 複合アニオン化合物の創製と新機能 第 2 回トピカル会議 (機能) (宮城) **2017** (8/7), (招待講演).
- 42 R. Kuriki, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, “Development of hybrid photocatalysts for visible-light  $\text{CO}_2$  reduction using carbon nitride and a binuclear Ru(II) complex”, 2017 年光化学討論会 (宮城) **2017** (9/4).
- 43 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Fabrication of Highly Efficient  $\text{TiO}_2$  Photoanodes by Atomized Spray Pyrolysis Deposition”, 2017 年光化学討論会 (宮城) **2017** (9/4).

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 44 J. J. M. Vequizo, S. Ishiyama, Y. Sakata, A. Yamakata, “Dynamics of Photocarriers in Metal Ion Doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 2017 年光化学討論会 (宮城) **2017** (9/4).
- 45 石山翔太, 横川俊哉, 山方啓, 酒多喜久, 「金属イオン添加 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒の H<sub>2</sub>O 完全分解反応に対する光触媒特性」, 第 120 回触媒討論会 (愛媛) **2017** (9/13).
- 46 汪雨濃, J. J. M. Vequizo, 岡崎めぐみ, 前田和彦, 山方啓, 「コバルト酸化物を担持した酸化チタンのキャリアダイナミクス」, 第 120 回触媒討論会 (愛媛) **2017** (9/13).
- 47 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Behavior of Photogenerated Charge Carriers in SnO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>/CoO<sub>x</sub> Heterostructure Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 第 120 回触媒討論会 (愛媛) **2017** (9/14).
- 48 J. J. M. Vequizo, S. Ishiyama, Y. Sakata, A. Yamakata, “Effects of Metal Ion-Doping on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 第 120 回触媒討論会 (愛媛) **2017** (9/14).
- 49 山方啓, J. J. M. Vequizo, 石山翔太, 酒多喜久, 「金属イオンをドーブした Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の光励起ダイナミクス」, 第 11 回分子科学討論会 (宮城) **2017** (9/16).
- 50 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, “Transient Absorption Study of Photogenerated Charge Carriers in Electrochemical Systems”, スマートエネルギー技術研究センター 第 10 回シンポジウム (名古屋) **2017** (10/13).
- 51 J. J. M. Vequizo, C. S. K. Ranasinghe, S. Ishiyama, Y. Sakata, A. Yamakata, “Effects of Surface Modification on Powder Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, スマートエネルギー技術研究センター 第 10 回シンポジウム (名古屋) **2017** (10/13).
- 52 山方啓, 「超高活性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系水分解光触媒の反応機構」, スマートエネルギー技術研究センター 第 10 回シンポジウム (名古屋) **2017** (10/13).
- 53 兵頭潤次, 西岡駿太, 熊谷啓, 前田和彦, J. J. M. Vequizo, 山方啓, 山崎仁丈, 「酸素空孔濃度および電子濃度を制御した SrTiO<sub>3</sub> における光触媒特性 - 欠陥化学と光化学反応 -」, 第 43 回固体イオニクス討論会 (山形) **2017** (12/5).
- 54 K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, “Oxygen-Doped Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as a Building Block for Z-scheme CO<sub>2</sub> Reduction with a Binuclear Ru(II) Complex Workable under a Wide Range of Visible Light”, 日本化学会第 98 春季年会 (千葉) **2018** (3/21).
- 55 T. Ohwaki, A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, T. Iihoshi, “Improvement of photocatalytic activity under visible light irradiation by composite with Cu/WO<sub>3</sub> and Cu/N-TiO<sub>2</sub>”, 日本化学会第 98 春季年会 (千葉) **2018** (3/21).
- 56 T. Oshima, K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, S. Yamashita, A. Yamakata, K. Kimoto, O. Ishitani, K. Maeda, “Synthesis and photocatalytic activity of a layered perovskite oxynitride Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N”, 日本化学会第 98 春季年会 (千葉) **2018** (3/21).
- 57 栗木亮, C. S. K. Ranasinghe, 山方啓, 石谷治, 前田和彦, 「C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の光励起キャリアダイナミクスと錯体触媒への電子移動過程の観察」, 第 121 回触媒討論会東京 **2018** (3/22).

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

### 【水素の貯蔵と放出用の高機能触媒開発】

- 1 磯貝勇樹, 神岡武文, リ ヒュンジュ, 小島信晃, 大下祥雄, 「反応性プラズマ蒸着プロセスの影響によるライフタイム変化」, 第 14 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム(名古屋), 2017.

### 【水電解および燃料電池の電極触媒の開発】

- 1 原正則, Kanishka De Silva, Hsin-Hui Huang, 吉村雅満, 「IrO<sub>2</sub>担持グラフェン触媒による水電解反応の評価」, 第 36 回表面科学学術講演会 (名古屋) 2016, 1Ga03 (11/29) .
- 2 Badam Rajashekar, Kanishka De Silva, 原正則, 吉村雅満, 「IrO<sub>2</sub>/carbon NanoHybrid as Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts」, 第 16 回日本表面科学会中部支部学術講演会 (名古屋) 2016, 12 (12/17) .
- 3 原正則, Badam Rajashekar, Kanishka De Silva, Hsin-Hui Huang, 吉村雅満, 「IrO<sub>2</sub>担持グラフェン触媒上における酸素発生反応の電気化学特性評価」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会(横浜) 2017, 14p-P4-23 (3/14) .
- 4 Badam Rajashekar, Hsin-Hui Huang, 原正則, 吉村雅満, 「IrO<sub>2</sub> Decorated Functionalized Acetylene Black as Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts」, 電気化学会第 84 回大会 (東京) 2017, 1K17 (3/25) .
- 5 Rajashekar Badam, Wang Guan Jhong, Hsin-Hui Huang, 原正則, 吉村雅満, 「IrO<sub>2</sub> Decorated Nitrogen Doped Graphene Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction」, 電気化学会第 85 回大会 (東京) 2018, S11-1014 (3/9) .
- 6 原正則, Rajashekar Badam, Hsin-Hui Huang, 吉村雅満, 「酸素発生反応用 IrRuO<sub>x</sub> / Graphene 触媒の合成と特性評価」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (東京) 2018, 17p-202-14 (3/17) .

### 【高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発】

- 1 森井昂至, 井本聡, 細川さとみ, 本山幸弘, 「窒素含有炭素ナノ繊維担持 Pd ナノ粒子による芳香族ケトンの選択的水素化反応」, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (津) 2015, 2P70.
- 2 寺本一季, 細川さとみ, 本山幸弘, 「活性炭担持パラジウム触媒による新規なアミド化合物のシラン還元反応」, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (津) 2015, 2P69.
- 3 細川さとみ, 寺本一季, 本山幸弘, 「パラジウム触媒を用いたカルボニル化合物の簡便な還元法」, 日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム (名古屋) 2016, 2P-15.
- 4 寺本一季, 細川さとみ, 本山幸弘, 「パラジウム触媒によるアミド化合物のシラン還元: 反応機構の解析」, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (豊橋) 2016, 1P-06.
- 5 戸谷元紀, 細川さとみ, 本山幸弘, 「環状エステルの新規な選択的シラン還元反応の開発」, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (岐阜) 2017, 2PC08.
- 6 石塚翔也, 森井昂至, 張振中, 本山幸弘, 「窒素含有炭素ナノ繊維担持パラジウムナノ粒子による選択的水素化反応の開発」, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (岐阜) 2017, 2PC10.

### 【炭素材料への元素ドーピング手法の開発】

- 1 甲斐鈴菜, 原民夫, 原正則, 吉村雅満, 「大気圧プラズマによる欠陥導入 HOPG の触媒活性の評価」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (横浜) 2017, 14p-P4-22 (3/14) .

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

### 【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】

- 1 田代孝二, 山元博子, 王海, 太田昇, 「透過赤外・放射光広角小角 X 線散乱同時時間分解測定に基づくイソタクティックポリプロピレンのメルト等温結晶化過程における構造発展追跡」, 高分子学会予稿集 (神戸), **2016**, 65, 1Pc029.
- 2 吉岡太陽, 亀田恒徳, 田代孝二, 「シルク繊維の引張り過程における構造変化と力学挙動の関係」, 高分子学会予稿集 (神戸), **2016**, 65, 1Pc039.
- 3 吉岡弥生, 田代孝二, 「ナノファイバー状芳香族ポリアミドの形成過程における構造変化」, 高分子学会予稿集 (神戸), **2016**, 65, 1Pf076.
- 4 田代孝二, S. M. Saharin, 高濱智彦, 「ポリビニルアルコール・ヨウ素錯体の新しい結晶型の検出と構造転移機構」, 高分子学会予稿集 (神戸), **2016**, 65, 1Ph032.
- 5 田代孝二, S. Kumbara, 「一連の D/H ランダム共重合体を用いたポリオキシメチレンのメルト等温結晶化速度のスケーリング」, 高分子学会予稿集 (神戸), **2016**, 65, 1Pg037.
- 6 田代孝二, H. Jian, 「イソタクティックポリブテン-1 の II 型—I 型結晶相転移機構解明」, 繊維学会年次大会 (東京), **2016**, 1C05.
- 7 吉岡太陽, 亀田恒徳, 田代孝二, 「応力ひずみ特性の異なる二種類のシルクの延伸時構造変化の比較から考えるシルクの構造と物性の関係性」, 繊維学会年次大会 (東京), **2016**, 2C16.
- 8 河原豊, 藤井秀彰, 吉岡太陽, 田代孝二, 渡邊千咲, 玉田靖, 「樹状構造を発現した液状絹エアロゲルの水溶性」, 繊維学会年次大会 (東京), **2016**, 2C016.
- 9 高濱智彦, 田代孝二, 「PVA-ヨウ素錯体の構造と形成機構に関する量子化学的検討」, 高分子計算機科学研究会 (東京), **2016** (招待講演).
- 10 田原大輔, 田代孝二, 「力学変形過程におけるエラストマーの高次構造変化: モンテカルロシミュレーション法に基づく 2 次元広角小角 X 線散乱図形実測データの再現」, 高分子討論会予稿集 (神奈川), **2016**, 65, 1H15.
- 11 田代孝二, 山元博子, 田原大輔, W. Hai, 吉岡太陽, 「高分子の熔融等温結晶化における構造発展過程と中間相の役割」, 高分子討論会予稿集 (神奈川), **2016**, 65, 1H12.
- 12 田代孝二, 「高分子・ヨウ素錯体の結晶構造と相互作用」, 高分子討論会予稿集 (神奈川), **2016**, 65, 1H11.
- 13 田代孝二, 高濱智彦, 「種々の高分子・ヨウ素錯体の結晶構造解析と分子間相互作用」, 日本結晶学会 (茨城), **2016**, p. 33.
- 14 山元博子, 田代孝二, 浅田光則, 勝部勝義, 「ポリノナメチレンテレフタルアミドとそのモデル化合物の結晶相転移挙動」, 東海支部若手繊維研究会 (岐阜), **2016**, P. 7.
- 15 山元博子, 田代孝二, 浅田光則, 勝部勝義, 「ポリノナメチレンテレフタルアミドとそのモデル化合物の結晶相転移挙動」, 東海支部若手繊維研究会 (岐阜), **2016**, P. 7.

### 国際会議

#### 【水分解光触媒の開発】

- 1 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, A. Yamakata, “Distinctive photocatalytic activities of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> studied by transient absorption spectroscopy”, 2015 International Conference on Applied Materials and Optical Systems (ICAMOS), (Cavite, Philippines), **2015** (10/22).

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 2 A. Yamakata, "Behaviors of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder SrTiO<sub>3</sub>", 2015 EMN Meeting on Photocatalysis (Energy Materials Nanotechnology), (New York, Las Vegas, USA), **2015** (11/23) (招待講演).
- 3 A. Yamakata, M. Kawaguchi, J. Kubota, K. Domen, "Time-resolved visible to mid-IR absorption study on the behavior of photogenerated electrons and holes in LaTiO<sub>2</sub>N visible light responsive water splitting photocatalysts", Pacificchem 2015 (Hawaii, USA), **2015** (12/16).
- 4 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, "Dynamics of photocarriers in SrTiO<sub>3</sub> studied by transient absorption spectroscopy: Elucidation of the effects of defects", Pacificchem 2015 (Hawaii, USA), **2015** (12/17).
- 5 A. Yamakata, "Behavior of Photogenerated Electrons and Holes on Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders", Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2016 (Incheon, South Korea), **2016** (6/22), (招待講演).
- 6 A. Yamakata, "Curious Behaviors of Photogenerated e<sup>-</sup> and h<sup>+</sup> in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders", IKM International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016 (Kuching, Malaysia), **2016** (8/17), (招待講演) .
- 7 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, "Time-resolved IR absorption study of photogenerated charge carrier dynamics in BiVO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> and BiVO<sub>4</sub>/CoOx heterojunctions", 4th Conference on Sri Lanka - Japan Collaborative Research - 2016 (SLJCR-2016) (Kandy, Sri Lanka), **2016** (8/20).
- 8 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, M. Hojamberdiev, K. Kawashima, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, "Dynamics of Photocarriers of Metal Nitrides/Oxynitrides Studied by Transient Absorption Spectroscopy: Controlling the Effects of Defects", 2016 International Conference on Materials Science and Nanotechnology (ICMSN) (Dumaguete City, Philippines), **2016** (10/21).
- 9 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ohno, A. Yamakata, "Dynamics of Photocarriers of Brookite TiO<sub>2</sub> Studied by Spectroscopic Techniques: A Comparison with Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Photocatalysts", 第26回日本MRS年次大会, (神奈川), **2016** (12/20), (招待講演).
- 10 A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, "Behavior of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders studied by transient absorption spectroscopy from visible to mid-IR region", 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP 2017), (Kyoto), 2017,(3/2-5).
- 11 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata, "Photodynamics of Brookite TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Studied by Time-resolved Vis to mid-IR Absorption Spectroscopy", Artificial Photosynthesis (ICARP 2017): Faraday Discussion, (Kyoto), **2017** (3/2-5).
- 12 S. Nishioka, J. Hyodo, A. Yamakata, Y. Yamazaki, K. Maeda, "Photocatalytic Activity of Oxygen Deficient SrTiO<sub>3</sub>-□ Prepared by Reduced Atmosphere Calcination", 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis , Kaderu 2.7, (Hokkaido, Japan), **2017** (5/15).
- 13 C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, "Behavior of Photogenerated Charge Carriers in BiVO<sub>4</sub> Based Heterojunctions", 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis , Kaderu 2.7, (Hokkaido, Japan), **2017** (5/15).
- 14 J. J. M. Vequizo, S. Ishiyama, Y. Sakata, A. Yamakata, "Dynamics of Photocarriers in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based



法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- Photocatalyst Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis , Kaderu 2.7, (Hokkaido, Japan), **2017** (5/15).
- 15 K. Maeda, A. Nakada, K. Ishimaki, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, O. Ishitani, “Water Splitting and CO<sub>2</sub> Fixation on Visible-Light-Responsive Rutile TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts”, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis , Kaderu 2.7, (Hokkaido, Japan), **2017** (5/17).
- 16 A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, “Difference in the Behavior of Photogenerated Electrons and Holes on Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders”, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis , Kaderu 2.7, (Hokkaido, Japan), **2017** (5/17).
- 17 A. Yamakata, “Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes in Photoelectrochemical Interfaces”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, (Ho Chi Minh City, Vietnam), **2017** (6/8), (招待講演).
- 18 A. Yamakata, “Reaction dynamics at the liquid/solid soft-interfaces”, KAKENHI International Symposium on “Studying the Function of Soft Molecular Systems”, (Hokkaido, Japan), **2017** (6/27), (招待講演).
- 19 K. Ishikiryama, Y. Goto, T. Hisatomi, T. Yokogawa, A. Yamakata, Y. Sakata, K. Domen, “Effects of the Preparation Methods of Na ion Doped SrTiO<sub>3</sub> to the Photocatalytic Property of Overall H<sub>2</sub>O Splitting”, 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017), (Florence, Italy), **2017** (8/28).
- 20 S. Ishiyama, S. Zhang, A. Yamakata, T. Yokogawa, Y. Sakata, “Influences of the Metal Ion Addition to Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the Photocatalytic Property of Overall H<sub>2</sub>O Splitting”, 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) (Palazzo Congressi, Florence, Italy) **2017** (08/28).
- 21 J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, “Impact of Metal Ion Doping on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 2017 ASEAN Conference on Advanced Functional Materials and Nanotechnology (ASEAN-AFMN), (Cebu City, Philippines), **2017** (10/19), (招待講演).
- 22 A. Yamakata, “Mechanism of Photocatalytic Reactions on TiO<sub>2</sub> Powders”, 19th SPVM National Physics Conference, 2017 ASEAN Conference on Advanced Functional Materials and Nanotechnology (ASEAN-AFMN), and 5th International Meeting on Complex Systems (IMCS), (Cebu City, Philippines), **2017** (10/21), (Plenary 基調講演)
- 23 P.-H. Hung, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, W. J. Tseng, “Carrier Dynamics on TiO<sub>2</sub> Powders Studied by Time-Resolved IR Absorption Spectroscopy”, 6th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society (ACTSEA 2017), (Kaohsiung, Taiwan), **2017** (11/1).
- 24 J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ohno, A. Yamakata, “Trapping States and Behavior of Photocarriers in Brookite TiO<sub>2</sub> Powders Studied by Transient Absorption and Emission Spectroscopies”, The 6th Toyota RIKEN International Workshop 2017 (Aichi, Japan), **2017** (11/11).
- 25 A. Yamakata, “Behaviors of Electrons and Holes in Photocatalysts Studied by Time-resolved Visible to Mid-IR Absorption Spectroscopy”, International Conference on Photochemistry and Its Applications (ICPA 2017) (Kottayam, Kerala, India), **2017** (11/11), (招待講演).
- 26 A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, “Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes on TiO<sub>2</sub> Powder Photocatalysts”, The 22nd International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-22) (Florida, USA), **2017** (11/14) (招待講演).
- 27 A. Yamakata, “Principal Difference in the Behaviors of Photogenerated e<sup>-</sup> and h<sup>+</sup> in Anatase and Rutile

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- TiO<sub>2</sub> Powders”, 東京大学第5回伊藤国際学術研究センター会議 (IIRC5) –Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction– (東京), **2017** (11/21).
- 28 A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, “Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on TiO<sub>2</sub> Powders”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (Siem Reap, Cambodia), **2018** (3/7), (招待講演 Symposium Award 受賞講演).

#### 【水素の貯蔵と放出用の高機能触媒開発】

- 1 Y. Isogai, T. Kamioka, H. Lee, N. Kojima, Y. Ohshita, “Influence of ITO-RPD Process on Effective Minority Carrier Lifetime in Reactive Plasma Deposited ITO/SiO<sub>2</sub>/Si Structure”, The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27), 2018.

#### 【水電解および燃料電池の電極触媒の開発】

- 1 M. Hara, B. Rajashekar, K. De Silva, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Fabrication and characterization of IrO<sub>2</sub> / nano-carbon catalysts”, The 52nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General symposium(Tokyo) **2017**, 3-8(3/3).
- 2 B. Rajashekar, K. De Silva, M. Hara, M. Yoshimura, “IrO<sub>2</sub>/carbon Nano Hybrids as Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts”, FiMPART’17 (Bordeaux, France) **2017**, F3 (7/11).
- 3 M. Hara, B. Rajashekar, K. De Silva, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Fabrication and Evaluation of Nanocarbon supported Iridium Oxide catalysts for Water Electrolysis”, PGIS research Congress 2017 (Peradeniya, Sri Lanka) **2017**, ID50 (9/9).
- 4 B. Rajashekar, M. Hara, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “IrO<sub>2</sub> Based Modified Graphene Materials as Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (Ibaraki) **2017**, 6PN-72 (10/26).
- 5 M. Hara, B. Rajashekar, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Synthesis of Novel IrRuO<sub>x</sub> / Graphene Catalyst for Oxygen Evolution Reaction”, The 54th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General symposium (Tokyo) **2018**, 1P-26(3/10).
- 6 M. Hara, R. Badam, G. J. Wang, H.-H. Huang, M. Yoshimura, “Synthesis and Evaluation of Iridium Oxide Nanoparticle Catalysts Supported on Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxides”, 233<sup>rd</sup> Electrochemical Society (Seattle USA) **2018**, I03-1664(5/14).

#### 【高機能触媒による水素化およびヒドロシリル化反応の開発】

- 1 S. Hosokawa, K. Teramoto, Y. Motoyama, “Facile Silane-Reduction of Tertiary Carboxamides by Using Palladium on Carbon Catalyst”, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13) (Kyoto) **2015**, PB(C)-32.

#### 【炭素材料への元素ドーピング手法の開発】

- 1 R. Kai, M. Hara, M. Yoshimura, “Catalytic Activity of Defective Highly Oriented Pyrolytic Graphite Modified by Hydrogen Plasma”, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (Shizuoka) **2017**, S4-49 (12/7).

#### 【触媒・有機化合物および高分子錯体の静的・動的構造解析】

- 1 K. Tashiro, “Novel Concepts in the Study of Phase Transition and Crystallization Phenomenon of Polymers Viewed from the Wide Hierarchical Points”, MACRO2017, Trivandrum (India) **2017** (Invited Lecture).

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

- 2 K. Tashiro, "A new aspect of crystal phase transition and its relation with the hierarchical structure change of crystalline polymers", Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (Bangkok) (Plenary Lecture).

#### <研究成果の公開状況>(上記以外)

シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等  
ホームページで公開している場合には、URL を記載してください。

##### <既に実施しているもの>

シンポジウム 第1回 2017.3.10 開催

website: <https://www.toyota-ti.ac.jp/advancedcatalysis/index.html>

##### <これから実施する予定のもの>

シンポジウム 第2回 2018 年度中に開催予定

#### 14 その他の研究成果等

「12 研究発表の状況」で記述した論文、学会発表等以外の研究成果及び企業との連携実績があれば具体的に記入してください。また、上記11(4)に記載した研究成果に対応するものには\*を付してください。

#### 15 「選定時」に付された留意事項とそれへの対応

##### <「選定時」に付された留意事項>

「拠点としての特徴を明確にして研究を進めていただきたい」

##### <「選定時」に付された留意事項への対応>

本学は「先端ハイブリッド工学」という独自の理念の下に、小規模大学の利点を活かして複数の分野の有機的結合を重視した研究体制の確立と推進に取り組んでおり、光と物質科学を基盤とした新素材・素子の開発研究とエネルギー分野への展開を重点目標のひとつとしている。本研究拠点は現在、物質工学と電子工学に属する5研究室の協力体制で水素の発生・活用技術の高度化とエネルギー蓄積や水素に関連する物質製造工程の革新を「先進触媒」により実現するための拠点として設立されており、これらに関する基礎学術の確立と産業応用への展開を加速すべく注力している。

なお、さらなる学内連携として現在の物質工学と電子工学に加え、本学の3分野の残りの1つである機械工学の研究室で再生可能エネルギーとして注目されているバイオマスの高効率エネルギー変換に関する研究を開始した教員にも参入してもらい、化石燃料やバイオマスからの新たな触媒的水素製造手法の開発研究を実施する予定である。

このように「水素」と「触媒」を基軸として、本学における3分野が有機的に結びついた中核となる研究拠点として、さらに特徴づけていきたい。

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

## 16 施設・装置・設備・研究費の支出状況(実績概要) (千円)

年度・区分	支出額	内 訳						備考
		法人負担	私学助成	共同研究機関負担	受託研究等	寄付金	その他( )	
平成27年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	104,401	34,800	69,601				
	研究費	37,286	19,091	18,195				
平成28年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	19,915	6,639	13,276				
	研究費	30,215	18,059	12,156				
平成29年度	施設	0						
	装置	0						
	設備	0						
	研究費	46,793	28,325	18,468				
総額	施設	0	0	0	0	0	0	0
	装置	0	0	0	0	0	0	0
	設備	124,316	41,439	82,877	0	0	0	0
	研究費	114,294	65,475	48,819	0	0	0	0
総計	238,610	106,914	131,696	0	0	0	0	

17 施設・装置・設備の整備状況(私学助成を受けたものはすべて記載してください。)  
《施設》(私学助成を受けていないものも含め、使用している施設をすべて記載してください。) (千円)

施設の名 称	整備年度	研究施設面積	研究室等数	使用者数	事業経費	補助金額	補助主体
触媒有機化学研究室・実験室	昭和56年度	199m <sup>2</sup>	1	16	不明	0	
量子界面物性研究室・実験室	平成7年度	247m <sup>2</sup>	1	15	不明	0	
表面科学研究室・実験室	平成7年度	343m <sup>2</sup>	1	10	不明	0	

※ 私学助成による補助事業として行った新增築により、整備前と比較して増加した面積

0 m<sup>2</sup>

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

《装置・設備》(私学助成を受けていないものは、主なもののみを記載してください。)(千円)

装置・設備の名称	整備年度	型番	台数	稼働時間数	事業経費	補助金額	補助主体
(研究装置) なし							
(研究設備)							
デジタル核磁気共鳴装置	27		1	2,000 h	47,952	31,968	私学助成
全自動元素分析装置	27		1	700 h	13,996	9,331	私学助成
フーリエ変換型赤外分光装置	27		1	1,800 h	12,495	8,330	私学助成
ナノ欠陥イメージング装置	27		1	2,000 h	21,999	14,666	私学助成
グローブボックス	27		1	1,500 h	7,959	5,306	私学助成
薄膜製造装置	28		1	1,000 h	19,915	13,276	私学助成
(情報処理関係設備) なし							

18 研究費の支出状況 (千円)

年度	平成 27 年度		
小科目	支出額	積算内訳	
		主な用途	金額
教育研究経費支出			
消耗品費	12,644	試薬、溶媒、光学部品	12,644
光熱水費	5,302	電気代	5,302
通信運搬費	9	ガス容器処分代	9
印刷製本費	591	研究成果報告書印刷代	591
旅費交通費	585	学会発表にかかる旅費	585
賃借料	10	学外研究施設利用料金	10
報酬・委託料	11	装置調整代	11
諸会費	15	学会参加費	15
修繕費	7,643	装置保守費	7,643
出版物費	359	論文別刷代	359
計	27,169		
アルバイト関係支出			
人件費支出 (兼務職員)	0		0
教育研究経費支出 計	0		
設備関係支出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	7,100		7,100
図書	32		32
計	7,132		
研究スタッフ関係支出			
リサーチ・アシスタント			
ポスト・ドクター	2,985		2,985
研究支援推進経費 計	2,985		外国1人

法人番号	231023
プロジェクト番号	S1511022

年 度	平成 28 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消耗品費	6,584	試薬、溶媒、光学部品	6,584
光熱水費	2,921	電気代	2,921
通信運搬費	6	宅配便代	6
印刷製本費	162	シンポジウム要旨集作成代	162
旅費交通費	2,200	学会発表にかかる旅費	2,200
報酬・委託料	159	講師謝礼	159
出版物費	94	論文掲載料	94
雑費	20	学外講演者宿泊代	20
修繕費	2,111	実験装置修理	2,111
諸会費	366	学会・講演会参加費	366
計	14,623		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	824		824
教育研究経費支出			補助的業務(書類整理やデータ入力)に係る賃金
計	824		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	10,440		10,440
図 書	50		50
計	10,490		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント			
ポスト・ドクター	4,278		4,278
研究支援推進経費			外国1人
計	4,278		

年 度	平成 29 年度		
小 科 目	支 出 額	積 算 内 訳	
		主 な 使 途	金 額
教 育 研 究 経 費 支 出			
消耗品費	9,023	試薬、溶媒、光学部品	9,023
光熱水費	3,384	電気代	3,384
通信運搬費	11	宅配便代	11
印刷製本費	0		0
旅費交通費	2,599	学会発表にかかる旅費	2,599
賃借料	41	学外研究施設利用料金	41
報酬・委託料	55	試料測定依頼	55
修繕費	1,251	実験装置修理	1,251
諸会費	491	学会・講演会参加費	491
出版物費	15	研究資料代	15
損害保険料	5	海外出張付帯保険	5
計	16,875		
ア ル バ イ ト 関 係 支 出			
人件費支出 (兼務職員)	167		167
教育研究経費支出			
計	167		
設 備 関 係 支 出(1個又は1組の価格が500万円未満のもの)			
教育研究用機器備品	21,045		21,045
図 書			
計	21,045		
研 究 ス タ ッ フ 関 係 支 出			
リサーチ・アシスタント			
ポスト・ドクター	8,706		8,706
研究支援推進経費			外国2人
計	8,706		

## 「先進触媒開発研究センター」 研究活動評価票

評価者 氏名： 堂免 一成  
所属・職名： 東京大学大学院工学系研究科・教授

(記入日：2018年5月26日)

本プロジェクトでは、低炭素社会を支える水素社会の実現に貢献することを目的として、触媒開発を基軸にした再生可能エネルギーを利用した水素製造やその貯蔵方法、そして、その新しい活用方法の探索に関する研究が展開されている。

一つの研究テーマは太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒の開発である。新しい半導体材料が開発され、活性が向上している状況の中で、さらなるブレークスルーのためには、反応機構に関する基礎研究が重要である。半導体粉末における光励起キャリアの挙動は極めて複雑であるが、それを理解することに役立つ分光計測技術と解析手法を確立し、新規な知見を得ることに成功している。

また、太陽電池を利用した水の電気分解に関する研究も行われており、従来のpn接合を持たない新しいタイプの太陽電池を設計し、高い電位差が得られ、なおかつ、キャリア選択性に優れた新しい電極材料の探索に成功している。電極触媒の実装には、貴金属の使用量低減とさらなる高活性化が最重要課題となるが、合金化や担体として用いる炭素材料へのドーピングなどにより、これに成功している。さらに、欠陥を導入したグラファイトは貴金属を用いなくても電極触媒として利用することが可能であるので、欠陥導入と表面構造の制御により活性をさらに高める研究が展開されている。

水素貯蔵に関しては、有機ハイドライドの利用が検討され、アルケンやカルボニル基への水素付加を促進する触媒が開発されている。活性を向上させるために担体や金属微粒子の構造を精密に制御すると共に、他元素をドーピングする研究が行われており、一定の成果が得られている。

また、最先端の量子ビームシステムを利用し、ポリジアセチレンや高分子ヨウ素錯体の結合電子密度分布状態の解析にも成功している。

水素社会の実現には水素の新しい製造技術の開発だけではなく、貯蔵技術や新しい利用法の開発を同時に進める必要がある。本プロジェクトでは各メンバーが有する専門知識をバランス良くうまく融合できている。

評価者は、長く大学で研究を行ってきたが、大学では基礎研究と応用研究をバランス良く実施することが不可欠であると考えている。ブレークスルーは時として基礎研究によってもたらされることがある。本プロジェクトでは基礎研究と応用研究がうまく融合されており、今後の発展を期待することができる。

また、学会発表や論文発表も積極的に行われているようである。残りの2年間もさらに研究を加速させ、優れた研究成果を出されることを期待する。

## 「先進触媒開発研究センター」 研究活動評価票

評価者 氏名： 徳永 信  
所属・職名： 九州大学大学院理学研究院・教授

(記入日：2018年5月28日)

現代の技術者・研究者には、複眼的な発想や学際的なアプローチが求められるなか、豊田工業大学では「先端ハイブリッド工学」という独自の概念のもとに、機械システム、電子情報、物質工学などの専門分野の壁を越えた分野横断型研究を推進している。物質工学と電子工学に属する5 研究室の協力体制で水素の発生・活用技術の高度化とエネルギー蓄積や水素に関連する物質製造工程の革新を先進触媒により実現するための拠点として活動している。

水の分解による水素発生の研究では、酸化チタンやチタン酸ストロンチウムの場合、不純物や表面欠陥の多い粉末の方が、結晶よりも光励起キャリアーの寿命が著しく長いという興味深い成果を得ている。更なる高活性触媒の開発に向けて、試行錯誤的なスクリーニングに頼るのではなく、詳細な反応機構の解明に向っているのは正しい姿勢と思われる。特に、光励起電子のみ、正孔のみではなく、両者の動きをフェムト秒単位で測定できる新しい分光測定装置と解析手法を開発したのは優れた成果と評価できる。

ほかにもいくつか特筆すべき成果が出ている。たとえば、水素の関わる有機合成用の触媒反応の展開として、担持パラジウム触媒による水素化およびヒドロシリル化反応が精力的に進められている。もともとカルボニルアミドは反応性が低く、還元が難しい官能基であるが、活性炭担持パラジウム触媒およびシロキシシランを用いて脱酸素型還元反応の開発に成功している。また、これを、ラクトールや環状エーテルの合成へと展開している。中員環、大員環のラクトールやエーテルは合成が難しく今後の展開が楽しみな成果といえる。

また、うがい薬などでも使われている汎用の高分子ヨウ素錯体であるポリビニルアルコールのヨウ素錯体詳細な構造解析を、放射光X線を用いた分析で行っている。生成機構や構造に関する優れた知見を得ることに成功している。

本プロジェクトは、水素社会の実現に向けて、製造技術、貯蔵技術、応用技術を多角的に展開し、進展させている。目的や出口を意識しつつやみくもに探索を行うのではなく、原理や基礎に立ち返った実験や考察を重ねつつ、さらに新発見に向けて探索も行うという調和のとれた進展をしていると高く評価できる。学会発表、論文発表も順調に行われており、残り期間での更なる展開が期待できる。