

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13601

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2019

課題番号：16KK0110

研究課題名（和文）酸化チタンナノ粒子の光触媒作用による自己表面修飾機構の解明（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Elucidation of reaction mechanism of modification on titania nanoparticle surface using its photocatalytic reaction(Fostering Joint International Research)

研究代表者

錦織 広昌（Nishikiori, Hiromasa）

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00332677

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,900,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：酸化チタンナノ粒子の光触媒作用による自己表面修飾機構を明らかにするため、酸化チタンナノ結晶試料に分子プローブとして色素分子（フルオレセイン）を吸着させ、フェムト秒過渡吸収分光法により、酸化チタン結晶中での電荷分離過程に続く粒子表面の水酸基の酸塩基平衡を観測した。その結果、酸化チタンの光励起により、フルオレセイン色素から酸化チタン表面へのプロトン移動が観測された。酸化チタンに紫外光照射を行うと、表面に塩基性水酸基が生成するため、表面付近の水やその他のドナー分子から酸化チタン表面へのプロトン移動がおこる。この過程が酸化チタン粒子のシリカ等での自己表面修飾過程を促進させることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化チタンナノ粒子に照射する光子量を変化させ、表面水酸基の生成密度を調整することで、活性点濃度の制御を行うことができる。これを利用すると、ナノ粒子表面にサブナノレベルで制御した吸着剤や助触媒等の超微粒子を生成が可能になり、高機能、高性能な光触媒の創製につながる。この精密な制御のためには、超微粒子の形成過程を明らかにすることが重要である。酸化チタンナノ粒子表面に分子プローブとして色素分子を吸着させ、フェムト秒過渡分光測定を行うという間接的な測定手法を開発し、これにより微小な挙動を高感度に観測することに成功した。結果として、超微粒子の光誘起生成過程解明という学術的にインパクトの大きい成果を得た。

研究成果の概要（英文）：A xanthene dye, fluorescein, as a in situ probe molecule was deposited from a solution onto a titania surface in order to probe acid-base equilibrium of hydroxyl groups on the titania surface and clarify the mechanism of surface modification by photocatalytic reaction on the titania itself. Transient absorption spectroscopy using a femtosecond pulse laser revealed the transformation from the monoanion to the dianion via the excited states, i.e., photoinduced proton transfer from the fluorescein to the titania surface. The UV irradiation increases the basic hydroxyl groups on the titania surface, which accepts protons from the water molecules or proton donors on the surface and has a positive charge. These processes promoted the reaction for the surface modification of the titania with very small particles or thin layers of silica, etc.

研究分野：光物理化学

キーワード：光触媒 光化学 酸化チタン 色素 分子プローブ 過渡分光法 水酸基生成 プロトン移動

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 1. 研究開始当初の背景

科学研究費補助金（基盤研究 C）による研究課題「光触媒作用により自己表面修飾した酸化チタンナノ粒子の吸着・分解機能(15K05472)」(基課題)を学術的に充実させるための国際共同研究として、本研究課題を計画した。基課題においては、酸化チタン自身の光触媒能を利用した表面ゾル-ゲル法により、酸化チタンナノ粒子表面のごく一部を、光により活性化し表面反応を促進することで、極性物質の吸着性に優れたシリカまたはシリカアルミナ超微粒子で修飾する新しい技術開発（自己表面修飾）のための研究を推進した。この表面修飾技術では、酸化チタンの光触媒能を阻害することなく、その表面での有機分子、活性種源となる水分子の吸着および酸素分子の収集を促進でき、分解効率の高い反応場を創出できることを特長としている。基課題では、表面ナノ構造の形成過程と、表面での有機分子の吸着・分解機構解明をめざした。さらに、光燃料電池電極への応用と性能向上のために、有機物質の酸化分解と電子伝達に適した表面構造制御をめざして、研究を進めてきた。

この時点での進捗状況は、シリカおよびシリカアルミナの原料の光触媒反応の条件を決定し、生成した超微粒子のキャラクタリゼーションと機能の確認を行っている段階であった。(1)中性付近の溶液中でシリカおよびシリカアルミナの原料の反応が光触媒により促進され、超微粒子を形成すること、(2)有機物質分解の反応場として有効な吸着機能を示すことが明確になってきていた。

光触媒のナノ粒子表面は、光照射により多くの塩基性水酸基を生成し、超親水性を示す。照射光子密度を変化させることで、表面水酸基の生成密度を原子レベルで制御できる。生成した塩基性水酸基を活性点として利用し、サブナノレベルで表面を制御した複合体を創製する。本国際共同研究では、様々な時間幅のパルスレーザーと広範囲の高速分光装置を用いて、光照射後のフェムト秒からミリ秒までの長い時間スケールにおける表面の活性種やナノ構造の形成過程の解明をめざして研究を開始した。

## 2. 研究の目的

酸化チタン薄膜を構成するナノ粒子表面に光照射すると、ナノ粒子内での電荷分離に続き、塩基性水酸基の生成と電位の変化が誘起される。照射光子密度を変化させ、表面水酸基の生成密度を原子レベルで調整することで、活性点濃度の制御を行う。シリカまたはシリカアルミナの原料溶液中における酸化チタンナノ粒子に、この制御法を適用する。これを用いた表面ゾル-ゲル法により、酸化チタンナノ粒子表面のごく一部に目的の量のシリカまたはシリカアルミナ超微粒子を生成させ、サブナノレベルで表面を制御した複合体を創製する。各種表面分析によりこの形成過程を明らかにすることができる。

このための表面分析手法の一つとして、様々な時間間隔で発振するパルスレーザーを用いた、時間分解（過渡）分光分析が有効である。可視から赤外領域の光を用いて、フェムト秒からミリ秒までの時間スケールで過渡分光測定を行うことにより、電荷分離状態、水酸基の生成、およびシリカおよびシリカアルミナの核生成過程の時間変化を追うことができる。

基課題の研究を発展させ、機能性超微粒子の光誘起生成過程解明という国際的にインパクトの大きい成果を得るためにはこの手法による分析が不可欠である。本国際共同研究によってこの実現をめざした。

## 3. 研究の方法

### (1) 酸化チタン光触媒薄膜の作製とシリカまたはシリカアルミナ生成過程の観測

シリカガラス基板または金をスパッタコーティングしたシリコン基板上にチタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応溶液(酸化チタン前駆体ゾル)をディップコーティングし、500℃で焼成することにより酸化チタンナノ結晶(アナターゼ型)薄膜を作製した。テトラエトキシシラン(TEOS)または、ジエトキシシロキサン-s-ブチルアルミネート(DESBA)のエタノール溶液に上記の酸化チタンナノ結晶薄膜を浸漬し、常温で紫外光照射を行い、シリカまたはシリカアルミナ-酸化チタン複合光触媒薄膜を作製した。シリカまたはシリカアルミナ修飾機構の解明のため、原料の濃度、光照射時間の異なる条件で複合体を作製した。酸化チタン粒子表面でのシリカおよびシリカアルミナの生成を観測するため、FTIR スペクトルおよびラマンスペクトルを測定した。

### (2) 電荷分離過程の観測

フェムト秒パルスレーザーを用いて、酸化チタンナノ結晶粉末試料に紫外光(ポンプ光)を照射し、同時に白色プローブ光を照射し、過渡吸収スペクトル測定を行った(ポンプ-プローブ法)。フェムト秒からピコ秒の時間スケールで、可視光領域の測定を行い、酸化チタン結晶中で電子と正孔を生成する電荷分離の過程を観測した。

### (3) 水酸基生成過程の観測

酸化チタン薄膜に1~3時間紫外光照射を行い、キサンテン系色素であるフルオレセインの水溶液からディップコーティングにより色素を析出させ、光照射による色素の担持量と化学種の変化をUV-Vis 吸収スペクトル、FTIR スペクトル、ラマンスペクトル測定により調べた。また、シリカガラスと酸化チタン薄膜付きシリカガラスにフルオレセインを析出させ、それぞれについてフェムト秒レーザーを用いたポンププローブ分光法により、350 nm 励起における紫外可視領域の過渡吸収スペクトルを測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸化チタン薄膜上でのシリカまたはシリカアルミナ超微粒子形成過程

TEOSの原液に暗条件および紫外光照射条件で3時間酸化チタン薄膜を浸漬して作製した試料および紫外光照射条件で10分間浸漬して作製した試料のFTIRスペクトルを測定した。3時間の紫外光照射下で作製した試料では、シリカ由来のSiO伸縮振動ピークが1100および790 cm<sup>-1</sup>に、SiOH伸縮振動ピークが930 cm<sup>-1</sup>に見られた。DESBAの系では、シリカアルミナに帰属されるSi-O-Al伸縮振動ピークを1200~950 cm<sup>-1</sup>付近に観測した。この結果、酸化チタンへの紫外光照射によりシリカおよびシリカアルミナが生成したことを確認した。酸化チタンの光触媒特性の1つである粒子表面での塩基性水酸基の生成が関与していると考えられる。原料の濃度が低い場合や光照射時間が短い場合には、FTIR分析からは、明確なシリカの生成は確認できなかった。

このため、金微粒子の表面プラズモン共鳴により、赤外吸収やラマン散乱を増強させる方法も試みた。しかし、いずれの場合も1秒よりも短い時間の紫外光照射で、表面水酸基の生成のみならずシリカやシリカアルミナの生成も確認することはできなかった。すなわち、信号強度の変化が非常に小さく、計画していた直接的な測定方法では、詳細な反応過程を明らかにすることは困難であることがわかった。そこで、酸化チタンナノ結晶薄膜試料に分子プローブとして色素分子を吸着させ、フェムト秒パルスレーザーを用いて、色素分子の過渡吸収スペクトルを測定するという新しい間接的な測定手法を開発し、酸化チタン結晶中で電子と正孔を生成する電荷分離の過程およびそれに続く酸化チタン粒子表面の水酸基の生成過程を観測した。

Fig. 1は、ディップコーティングにより水溶液から酸化チタン薄膜上に析出させたフルオレセインの量を、紫外光照射時間に対して相対的に示したものである。また、フルオレセインの酸塩基平衡にかかわるジアニオン種とアニオン種との存在比より求めたpHの値もプロットした。酸化チタン薄膜の親水化に伴って水との濡れ性が高くなるため、酸化チタンへの光照射時間に伴い色素の析出量も増加した<sup>1)</sup>。また、pHの塩基性への変化より酸化チタン薄膜の表面電荷の変化は明確である。これは、紫外光照射に伴い塩基性の水酸基が生成し、表面電荷は正に大きくなるため、負電荷をもつフルオレセインは吸着量が増加することを示唆している<sup>1,2)</sup>。色素の析出量については、ディップコーティング時の液膜が流れ落ちる過程と水が蒸発する過程との競争の間における色素の吸着が大きく関与すると考えられる。

酸化チタン表面への紫外光照射に伴う、表面の塩基性シフトについて、フルオレセインのアニオン種からジアニオン種への変化をFTIRスペクトル、ラマンスペクトル測定でも確認した。Fig. 2は、金をスパッタコーティングしたシリコン基板上に作製した酸化チタン薄膜への紫外光照射前および1時間、3時間照射後にディップコーティングにより水溶液から析出させたフルオレセインのFTIRスペクトルとそのCOO<sup>-</sup>逆対称伸縮のピーク位置を示したグラフである。1時間、3時間照射後に析出させたフルオレセインは、光照射前に比べて低波数側にピークがシフトした。これは、アニオン種からジアニオン種への変化を示している。同様に、Fig. 3に酸化チタン膜への紫外光照射前および0.5時間、1時間照射後に析出さ

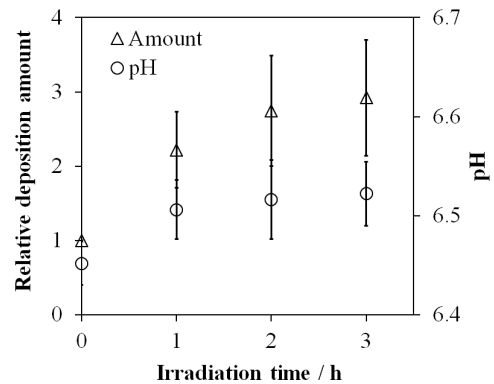


Fig. 1 Dependences of the relative deposition amount of the fluorescein onto the titania films and the surface acidity estimated from the dianion/monoanion ratio of the fluorescein depending on the UV irradiation time.

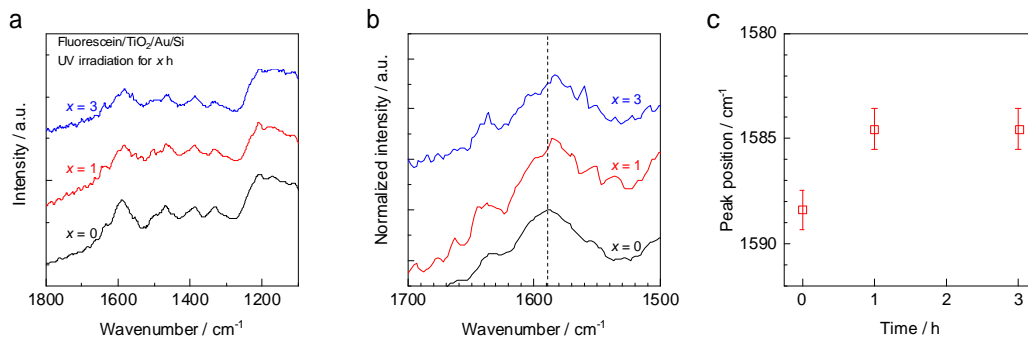
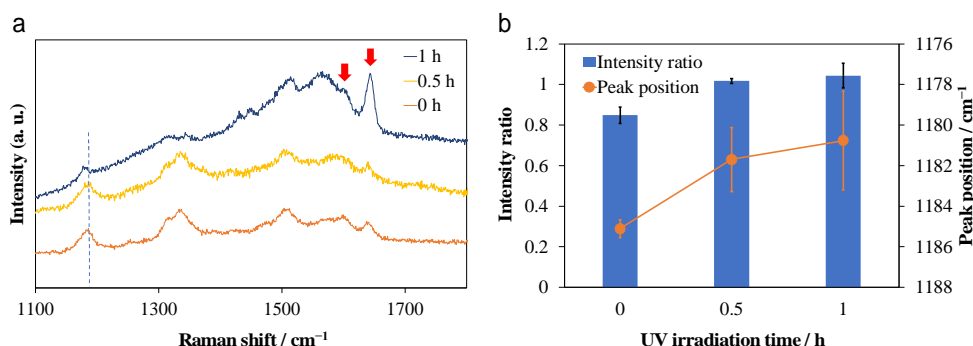


Fig. 2 (a,b) FTIR spectra of the fluorescein deposited onto the titania films UV-irradiated for 0-3 h and (c) the peak position for the asymmetric COO<sup>-</sup> stretch.

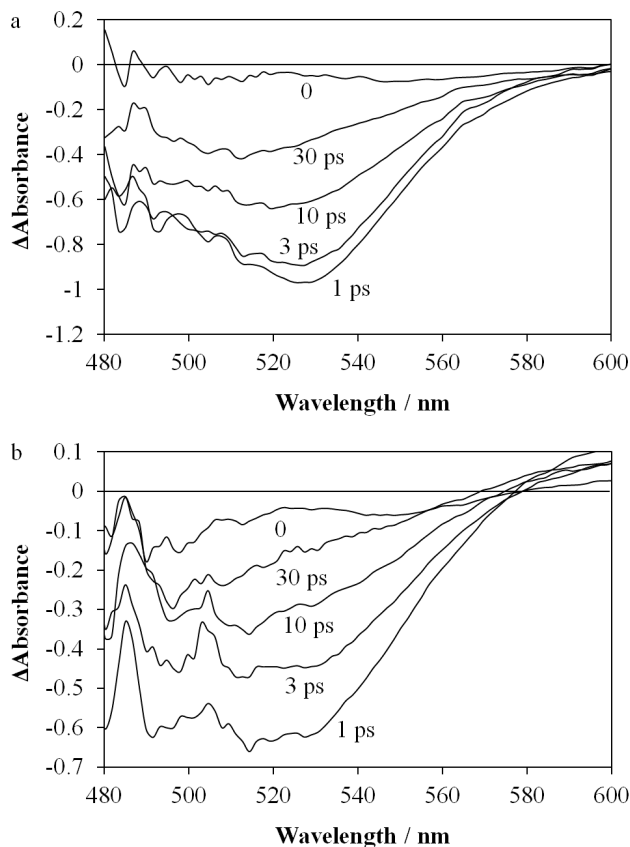
せたフルオレセインの金薄膜による増強ラマンスペクトルを示す。フルオレセインのジアニオン種に特徴的なキノン様構造に由来する $1640\text{ cm}^{-1}$ のC=OおよびC=C伸縮振動ピークとアニオン種のキサンテン骨格の $1600\text{ cm}^{-1}$ の伸縮振動との比に注目した。さらに、 $1180\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるジアニオン種のCCH変角振動とアニオン種のCCHおよびC-OHの変角振動のピークシフトからも分子種の変化を調べた。その結果、0.5時間の照射より、アニオン種からジアニオン種への変化が進行していることを観測した。



**Fig. 3** (a) Raman spectra of the fluorescein deposited onto the titania films UV-irradiated for 0, 0.5, and 1 h and (b) the intensity ratio for the  $1640/1600\text{ cm}^{-1}$  bands and the peak position for the CCH and C-OH bend or CCH bend.

酸化チタン薄膜の過渡吸収スペクトルを測定したところ、 $350\text{ nm}$ の光励起後サブピコ秒で $550\text{ nm}$ より長波長の領域に正の吸収の信号が立ち上がり、電荷分離による電子および正孔の生成を確認した。

Fig. 4にスライドガラスおよび酸化チタン膜付きスライドガラス上に析出したフルオレセインの過渡吸収スペクトルを示す。励起直後から $480\text{--}580\text{ nm}$ の範囲で負の信号が現れ、通常のレーザー色素で観測される誘導放出と基底状態ブリーチングに帰属される<sup>3)</sup>。 $350\text{ nm}$ の光励起により、酸化チタンだけでなく色素も励起されているためである。経過時間とともにこれらの信号強度は減衰し、数十~百psのオーダーで色素の基底状態が回復した。この時間スケールにおいて、酸化チタン上では、シリカガラス上と比較して、アニオン種に帰属される $500\text{ nm}$ 付近の負の強度がジアニオン種に帰属される $520\text{ nm}$ 付近に比べて大きい。これは、酸化チタン上では、相対的にアニオン種の量が多くジアニオン種の量が少ないことを示している。基底状態ブリーチングの回復が、ジアニオンのほうが速いためと考えられる。すなわち、酸化チタンの光励起により、アニオン種からジアニオン種への変化がおこっていることを示唆している。



**Fig. 4** Transient absorption spectra of the fluorescein deposited on the (a) glass plate and (b) titania film.

過渡吸収信号の減衰過程について、それぞれアニオン種およびジアニオン種の寄与が大きい $490\text{ nm}$ および $520\text{ nm}$ における時間プロファイルを解析したところ、二重指数関数( $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + \text{const.}$ )でフィッティングすることができた。その結果得られたパラメーターをTable 1に示す。短寿命および長寿命成分はそれぞれ誘導放出と基底状態ブリーチングに帰属される<sup>3)</sup>。シリカガラス上では、誘導放出の寿命は、 $490\text{ nm}$ より $520\text{ nm}$ で観測したほうが著しく長い。これは、ジアニオン種ほうが励起一重項寿命が長いことを示している。一方、 $520\text{ nm}$ の誘導放出の寿命は、シリカガラス上より酸化チタン上のほうが著しく短い。これは、ジアニオン種の誘導放出が酸化チタンへの電子注入により消光されるためである。酸化チタン上での基底状態ブリーチングの寿命は、シリカガラス上に比べて $490\text{ nm}$ では長く、 $520\text{ nm}$ では短い。

シリカガラス上での寿命に対する酸化チタン上での寿命の比は、490 nmより520 nmで観測したほうが小さい。すなわち、酸化チタン上ではアニオン種よりジアニオン種のほうが速く基底状態を回復し、アニオン種からジアニオン種への変化を示唆している。よって、色素から酸化チタンへのプロトン移動が観測されたといえる。

**Table 1** Fitting parameters for the transient absorption time profiles of the fluorescein deposited onto the silica glass plate and titania film.

	490 nm		520 nm	
	$\tau_1$ /ps ( $A_1$ )	$\tau_2$ /ps ( $A_2$ )	$\tau_1$ /ps ( $A_1$ )	$\tau_2$ /ps ( $A_2$ )
Silica glass plate	0.158 (1.000)	57.6 (0.509)	13.7 (1.000)	121 (0.452)
Titania film	0.863 (1.000)	69.2 (0.510)	4.91 (1.000)	53.1 (0.378)
Ratio of lifetime (Titania/Silica)	5.462	1.201	0.358	0.441

以上の結果より、酸化チタンに紫外光照射を行うと、電荷分離により生じた正孔をトラップした表面に塩基性水酸基が生成するため、表面付近の水またはその他のプロトンドナーから酸化チタン表面へのプロトン移動がおこることを提案する<sup>4)</sup>。この表面過程がシリコンアルコキシド等のゾル-ゲル反応を局所的に進行させ、酸化チタンナノ粒子表面にシリカ等の超微粒子を生成させることが明らかになった。

<引用文献>

- 1) Hiromasa Nishikiori, Kotaro Tagami, Shingo Matsunaga, Katsuya Teshima, In situ probing of photoinduced hydrophilicity on titania surface using dye molecules. *ACS Omega*, 4, 2019, 5944-5949.
- 2) Nobuyuki Sakai, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 1028-10358.
- 3) Hiromasa Nishikiori, Wei Qian, Mostafa A. El-Sayed, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Change in titania structure from amorphousness to crystalline increasing photoinduced electron-transfer rate in dye-titania system. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 9008-9011.
- 4) Hiromasa Nishikiori, Hayato Kondo, Yosuke Kageshima, Nasrin Hooshmand, Sajanal Panikkanvalappil, David Valverde-Chávez, Carlos Silva, Mostafa El-Sayed, Katsuya Teshima, Observation of photoinduced proton transfer between the titania surface and dye molecule. *J. Phys. Chem. C*, 124, 2020, 4172-4178.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nishikiori Hiromasa, Harata Naoya, Yamaguchi Saho, Ishikawa Takashi, Kondo Hayato, Kikuchi Ayaka, Yamakami Tomohiko, Teshima Katsuya	4. 巻 9
2. 論文標題 Formation of CuO on TiO <sub>2</sub> Surface Using its Photocatalytic Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 383 ~ 383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9040383	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishikiori Hiromasa, Takizawa Yuki, Teshima Katsuya	4. 巻 48
2. 論文標題 Performance of Photofuel Cells Effectively Using Cellulose Film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 437 ~ 440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kageshima Yosuke, Fujita Takumi, Takagi Fumiaki, Minegishi Tsutomu, Teshima Katsuya, Domen Kazunari, Amai Yutaka, Nishikiori Hiromasa	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrochemical Evaluation for Multiple Functions of Pt loaded TiO <sub>2</sub> Nanoparticles Deposited on a Photocathode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 4859 ~ 4866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.201901453	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishikiori Hiromasa, Kondo Hayato, Kageshima Yosuke, Hooshmand Nasrin, Panikkanvalappil Sajanlal R., Valverde-Chavez David A., Silva Carlos, El-Sayed Mostafa A., Teshima Katsuya	4. 巻 124
2. 論文標題 Observation of Photoinduced Proton Transfer between the Titania Surface and Dye Molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4172 ~ 4178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11633	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nishikiori Hiromasa, Watanabe Mizuki, Nakase Miku, Kikuchi Ayaka, Yamakami Tomohiko, Teshima Katsuya	4. 巻 266
2. 論文標題 Water retentivity of allophane-titania nanocomposite films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 118659 ~ 118659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2020.118659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromasa Nishikiori, Taisuke Hizumi, Kazuki Kawamoto, Katsuya Teshima	4. 巻 44
2. 論文標題 Phase transition and crystal growth of a titania layer on a titanium metal plate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES	6. 最初と最後の頁 7539-7555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11164-018-3572-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga, Moeko Iwasaki, Nobuyuki Zettsu, Mari Yamakawa, Ayaka Kikuchi, Tomohiko Yamakami, Katsuya Teshima	4. 巻 241
2. 論文標題 Formation of silica nanolayer on titania surface by photocatalytic reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL	6. 最初と最後の頁 299-304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2018.09.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiromasa Nishikiori, Kotaro Tagami, Shingo Matsunaga, Katsuya Teshima	4. 巻 4
2. 論文標題 In Situ Probing of Photoinduced Hydrophilicity on Titania Surface Using Dye Molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS OMEGA	6. 最初と最後の頁 5944-5949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 錦織広昌、信本雅斗、山川麻里、天尾豊	4. 巻 40
2. 論文標題 銀とシリカを担持したチタニアの光触媒活性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 環境科学年報 信州大学	6. 最初と最後の頁 9-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計27件(うち招待講演 2件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Yosuke Kageshima, Takumi Fujita, Katsuya Teshima, Kazunari Domen, Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Multiple Functions of the Pt-Deposited TiO <sub>2</sub> Nanoparticles Layer Formed onto the Photocathode
3. 学会等名 The 17th Korea - Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Photofuel Cells Using Porous Titania Anodes
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayato Kondo, Yosuke Kageshima, Katsuya Teshima, Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Spectroscopic Study for Fluorescein Adsorbed on TiO <sub>2</sub> Surface by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Takumi Yoshimura, Yosuke Kageshima, Katsuya Teshima, Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Effective Utilization of Cellulose Thin Film Deposited on Porous TiO <sub>2</sub> Photoanode in a Photofuel Cell
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 錦織広昌、野口 翔、松永紳吾
2. 発表標題 光触媒能を利用したチタニアのシリカアルミナ修飾
3. 学会等名 日本ソル-ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 影島洋介、藤田 匠、手嶋勝弥、堂免一成、錦織広昌
2. 発表標題 光カソード表面へのPt/TiO <sub>2</sub> ナノ粒子層修飾による水素生成用反応場の構築
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口鈴菜、影島洋介、錦織広昌
2. 発表標題 BaTaO <sub>2</sub> N光アノード表面への活性点構築
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林克矢、影島洋介、錦織広昌
2. 発表標題 TNS層間へのSiO <sub>2</sub> 修飾による二次迷路構造の構築
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 錦織広昌、近藤隼斗、影島洋介、Carlos Silva、Mostafa A. El-Sayed
2. 発表標題 色素とチタニア間における光誘起プロトン移動
3. 学会等名 第38回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 百瀬悠、影島洋介、手嶋勝弥、堂免一成、錦織広昌
2. 発表標題 チタニアナノシートと半導体光触媒粉末の複合体からなる半透明光アノードの作製
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 影島洋介、尾嶋由梨奈、手嶋勝弥、錦織広昌
2. 発表標題 液相中セルロースの電気化学的酸化分解と燃料電池への展開
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田口鈴菜、影島洋介、手嶋勝弥、堂免一成、錦織広昌
2. 発表標題 BaTaO <sub>2</sub> N粉末光アノード表面へのCo/TiO <sub>2</sub> 修飾の検討
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 錦織広昌
2. 発表標題 色素分散チタニア薄膜の光化学および光電気化学特性
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会 第16回討論会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiromaa Nishikiori, Yuki Takizawa
2. 発表標題 Properties of photofuel cells using cellulose film
3. 学会等名 27th PhotoIUPAC Dublin 2018 Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村匠、影島洋介、錦織広昌
2. 発表標題 セルロースを直接燃料とした光燃料電池におけるTiO <sub>2</sub> 光アノードの開発
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤隼斗, 影島洋介, 錦織広昌
2. 発表標題 TiO <sub>2</sub> 表面における紫外光照射下での親水性表面発現に関する分光学的評価
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takumi Yoshimura, Yosuke Kageshima, Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Photofuel Cells Consisting of a Particulate TiO <sub>2</sub> Photoanode with Using Cellulose as a Direct Fuel
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hayato Kondo, Yosuke Kageshima, Hiromasa Nishikiori
2. 発表標題 Spectroscopic Study for Hydrophilic Surface of TiO <sub>2</sub> Photocatalysts Modified with Au Nanoparticles
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 錦織広昌、松永紳吾、岩崎萌子
2. 発表標題 光触媒反応を利用したチタニアのシリカ修飾
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会 第15回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 滝沢勇樹、錦織広昌
2. 発表標題 チタニアとセルロース膜を用いた光燃料電池の特性
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮川周平、錦織広昌
2. 発表標題 チタニアの光触媒特性を利用した結晶成長とその反応機構の考察
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga
2. 発表標題 Silica modification of titania surface by photocatalyzed sol-gel reaction
3. 学会等名 19th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 錦織広昌、原田直弥、山口紗穂
2. 発表標題 光触媒反応を用いて作製したCuO/TiO <sub>2</sub> 複合体の活性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 滝沢勇樹、錦織広昌
2. 発表標題 固体バイオマスを用いた光燃料電池の特性
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松永紳吾、是津信行、手嶋勝弥、錦織広昌
2. 発表標題 光触媒能を利用したチタニアのシリカ修飾とその光電気化学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 錦織広昌、田上光太郎、渡邊瑞貴、中瀬未来
2. 発表標題 チタニア薄膜の親水性と色素吸着特性
3. 学会等名 第36回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 錦織広昌、中瀬未来、渡邊瑞貴
2. 発表標題 粘土鉱物アロフェンを担持したチタニア薄膜表面の親水化
3. 学会等名 日本ゼオライト学会 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

## 〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kazunori Matsui, Hiromasa Nishikiori, Tsuneo Fujii	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 3789
3. 書名 Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

発表論文(Nishikiori et al., J. Phys. Chem. C, 124, 4172, 2020)の内容は同誌のSupplementary Coverに掲載された。

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	エル - セイド モスタファ エイ  (El-Sayed Mosfata A.)	ジョージア工科大学・レーザーダイナミクス研究所・所長、 教授	
その他の研究協力者	シルバ カルロス  (Silva Carlos)	ジョージア工科大学・化学・生物化学科、物理学科・教授	
その他の研究協力者	影島 洋介  (Kageshima Yosuke)	信州大学・工学部 物質化学科・助教  (13601)	