

令和元年6月28日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19040

研究課題名(和文)原子精度精密制御技術の駆使によるメタンをメタノールに転換する担持合金触媒の創製

研究課題名(英文)Creation of Highly-Active Catalysts That Convert Methane into Methanol

研究代表者

根岸 雄一 (Yuichi, Negishi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学学科・教授

研究者番号：20332182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：メタンは、天然ガスとして利用することに加えて、石油の代替品として期待されるメタノールに変換して利用することも可能である。そこで、温和な条件下でメタンをメタノールへと直接変換することが可能な、光触媒反応が注目を集めている。本研究では、こうした反応に対して有効な光触媒として報告のあるメソポーラス酸化タンゲステン(m-WO<sub>3</sub>)に対して、1 nm程度の、様々な金属種から成る微小金属クラスター担持させることで、メタンをメタノールへと高効率で変換させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギー社会の実現に向けて、メタンをメタノールへと変換する技術は今後も確実に進歩してゆくとされる。しかしながら、ブレークスルーの創出には、専門家による継続的な努力に加え、専門分野を超えた学際的な研究が必要になる。申請者らは、金属原子の凝集を原子レベルにて制御するという、いわば、無機ナノ物質に対する極限的なナノテクノロジーを確立している。本研究では、こうした技術を触媒分野に導入することにより、触媒活性を向上させることに成功した。こうした異分野横断研究は、ブレークスルーの創出につながり、夢の触媒材料の実現を大きく加速させるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Methane exists abundantly around Japan as methane hydrate. As the effective use of such a methane, the conversion of methane into methanol has recently attracted much attention. Photocatalytic reaction is one of the methods which convert methane into methanol without using much energy. However, it is indispensable to improve the photocatalytic activity for their practical use. Our group has attempted to improve the activity of m-WO<sub>3</sub> and m-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, which convert methane into methanol, by loading the ultrafine metal clusters as cocatalyst on the photocatalysts. As a result, we have succeeded in loading ultrafine metal-cluster cocatalysts onto m-WO<sub>3</sub> and m-TiO<sub>2</sub>, and thereby improving their photocatalytic activity. Our study also demonstrated that the kind of metal element suitable for each photocatalyst depends on the kind of the photocatalysts and thereby it is important to select the metal clusters suitable to each photocatalyst for improving its photocatalytic activity.

研究分野：クラスター化学

キーワード：メタン メタノール 変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本近海には多くのメタンハイドレートが埋蔵されていると予測されていることから (図 1(a))<sup>1</sup>, 近年, メタン (CH<sub>4</sub>) の有効利用が注目を集めている。CH<sub>4</sub> は燃焼しても, 二酸化炭素や窒素酸化物, 硫化酸化物といった, 環境問題を引き起こす物質の発生量が少ないため (図 1(b))<sup>2</sup>, 比較的クリーンなエネルギー源として使用することが可能である。

しかしながら, CH<sub>4</sub> は気体であるため容積が大きく, その輸送にはコストがかかってしまう。一方, それらを液体であるメタノール (CH<sub>3</sub>OH) に変換すれば, 輸送コストを抑えられる。さらに, 得られた CH<sub>3</sub>OH は, 様々な化学物質の原料として有効利用が可能である。これらのことから, 近年, CH<sub>4</sub> を CH<sub>3</sub>OH に効率良く変換する方法論の開発が注目を集めている。

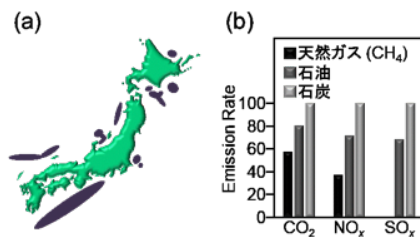


図 1 (a) 日本近海のメタンハイドレート埋蔵分布<sup>1</sup>。(b) 石炭を 100 とした時の単位発熱量あたりの気体発生量<sup>2</sup>。文献 1 及び 2 より引用及び加工。

2. 研究の目的

こうした反応に関して, 現在主流の変換方法では, 800 °C 以上の高温と 50 気圧以上の高圧といった過酷条件が必要であり, さらに反応が二段階であるため, 変換にて大量のエネルギーを消費してしまう。そこで, より温和な条件にて CH<sub>4</sub> を CH<sub>3</sub>OH へ直接変換する手法について多くの研究が行われているが, 現状では, 高温・高圧の条件や酸化剤が必要な反応が殆どである。こうした変換反応に光触媒反応を用いると, より温和な条件にて反応を進行させることが可能であるが<sup>3</sup>, 現状では活性に課題が残されており, その実用化にはさらなる改良が不可欠である。我々は, そうした CH<sub>4</sub> を CH<sub>3</sub>OH へと変換する光触媒に対して, 活性部位 (助触媒) として金属クラスターを表面に担持させることでその活性向上に取り組んでいる。

3. 研究の方法

酸化タングステン (WO<sub>3</sub>) と酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) はどちらも, 反応進行に必要なヒドロキシラジカル (・OH) の生成 (図 2(a)) に対して十分な酸化還元電位を持つ (図 2(b))<sup>4</sup>。

また, それらのメソポーラス構造体 (m-WO<sub>3</sub> 及び m-TiO<sub>2</sub>) では, 大きな比表面積を持つため, 反応分子の吸着が促進される。さらに, m-WO<sub>3</sub> 及び m-TiO<sub>2</sub> では, 規則正しく配列された細孔が電子とホールの再結合を抑制するため, 生成した電子とホールが効率よく反応に使用される<sup>5</sup>。我々は, そうした m-WO<sub>3</sub> と m-TiO<sub>2</sub> について, その高活性化に取り組んだ。

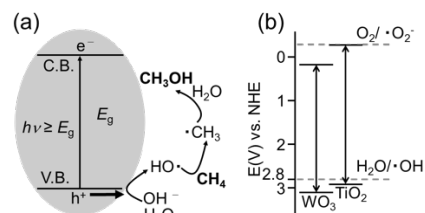


図 2 (a) 光触媒による CH<sub>4</sub> から CH<sub>3</sub>OH への変換メカニズム。(b) 各光触媒の酸化還元電位。(a) において, C.B. は伝導帯, V.B. は価電子帯, E<sub>g</sub> はバンドギャップを表す。文献 4 より引用及び加工。

(1) m-WO<sub>3</sub> 光触媒

①合成と助触媒担持

m-WO<sub>3</sub> は既報<sup>6</sup>と同様に, ハードテンプレート法により合成した。まず, 鋳型となるメソポーラスシリカ (KIT-6) を合成した (図 3(a))。次に, 得られた KIT-6 を 12 タングスト (VI) リン酸 *n* 水和物 (H<sub>3</sub>(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)・*n*H<sub>2</sub>O) とエタノール中にて混合した。生成物を一度乾固させた後, 350°C で 4 時間焼成した。得られた粉末に再び, H<sub>3</sub>(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)・*n*H<sub>2</sub>O のエタノール溶液を加え, 30 分攪拌した。生成物を再度乾固させた後, 今度は 550°C で 6 時間焼成した。最後に, 鋳型である KIT-6 をフッ化水素酸 (HF) により除去することで, m-WO<sub>3</sub> を得た (図 3(b))。こうして得られた m-WO<sub>3</sub> 上に助触媒となる金属クラスターを担持した。我々の水分解光触媒に関する過去の研究<sup>7</sup>より, 化学合成した配位子保護金属クラスターを光触媒上に吸着させた後, その配位子を除去すれば, 制御された金属クラスターを光触媒上に担持できることが明らかになっている。そこで, 本研究でもそのような方法により, 各金属クラスターを m-WO<sub>3</sub> 上に担持させた (図 3(c))。

金属元素には, 助触媒効果の期待できる<sup>8,9</sup>, 銀 (Ag), ニッケル (Ni), 及びコバルト (Co) を選んだ。配位子にはグルタチオネート (SG) を用いた。SG 保護銀クラスター (Ag<sub>*n*</sub>(SG)<sub>*m*</sub>) は, Bakr らの報告<sup>10</sup>を参考に, 固相法にて合成した。Ni<sub>*n*</sub>(SG)<sub>*m*</sub> 及び Co<sub>*n*</sub>(SG)<sub>*m*</sub> については, 過去の SG 保護金クラスター (Au<sub>*n*</sub>(SG)<sub>*m*</sub>) の報告<sup>11</sup>を参考に, 液相法

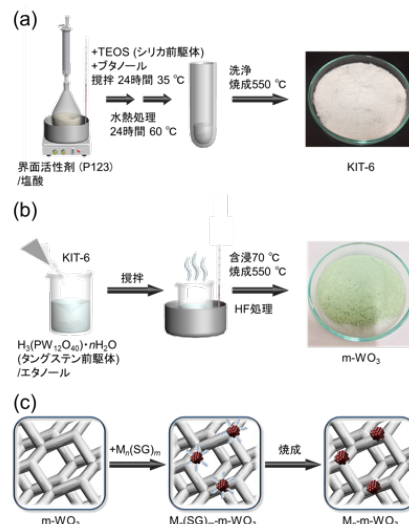


図 3 M<sub>*n*</sub>-m-WO<sub>3</sub> (M = Ag, Ni, もしくは Co) の合成法。(a) KIT-6 の合成, (b) m-WO<sub>3</sub> の合成, 及び (c) M<sub>*n*</sub>-m-WO<sub>3</sub> の合成。

にて合成した。得られた  $M_n(\text{SG})_m$  クラスタ (M = Ag, Ni, もしくは Co) を水に溶解し, そこに  $m\text{-WO}_3$  を加え, 水溶液を攪拌することで,  $M_n(\text{SG})_m$  クラスタを  $m\text{-WO}_3$  上に吸着させた ( $M_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$ ; M = Ag, Ni, もしくは Co)。得られた  $M_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$  を常圧下,  $500^\circ\text{C}$  にて焼成することで,  $M_n(\text{SG})_m$  クラスタの配位子を除去し, 各金属クラスタを  $m\text{-WO}_3$  上に担持させた ( $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$ ; M = Ag, Ni, もしくは Co)。

## ②光触媒活性の評価

光触媒活性は, 石英からなる流通系内部照射型反応管<sup>7</sup>を用いて測定を行った(図4)。まず, 300 mg の  $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  (M = Ag, Ni, もしくは Co) を 300 mL の超純水に分散させた。この溶液に,  $\text{CH}_4$  を 4.5-5 mL/min, またキャリアガスとなるヘリウムを 18 mL/min の流速で流通させ, そこに高圧水銀ランプにより紫外光を照射することで反応を進行させた。反応系の温度はサーキュレーターにより,  $55\sim 60^\circ\text{C}$  に維持した。発生した気体をガスクロマトグラフィーにより分析した。

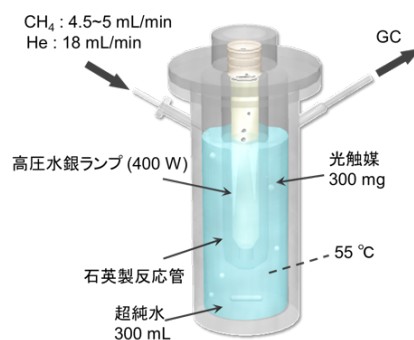


図4 石英ガラス製の流通系内部照射型反応管からなる実験装置。GCはガスクロマトグラフを表す。

## (2) $m\text{-TiO}_2$ 光触媒

### ①合成と助触媒担持

$m\text{-TiO}_2$  も既報<sup>12</sup>に従い合成した。この手法では, 界面活性剤のミセル周辺に光触媒を形成させることで, メソポーラス構造を有する光触媒を合成する。具体的には, まず, チタニルオキシスルフォート硫酸水和物 ( $\text{TiOSO}_4$ ) 水溶液に臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ( $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ ) を加え, 溶液を  $60^\circ\text{C}$  にて 24 時間攪拌した。得られた沈殿物を超純水で洗浄した後,  $120^\circ\text{C}$  で 10 時間乾燥させた。その後, 乾燥後のサンプルを  $450^\circ\text{C}$  にて 2 時間焼成することにより  $m\text{-TiO}_2$  を得た(図5)。こうして得られた  $m\text{-TiO}_2$  の表面に,  $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  と同様の方法(図3(c))により, 各  $M_n$  クラスタ (M = Ag, Ni, もしくは Co) を担持させた。

### ②光触媒活性の評価

こうして得られた一連の  $M_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  の光触媒活性を,  $m\text{-WO}_3$  と同様の方法にて測定した。

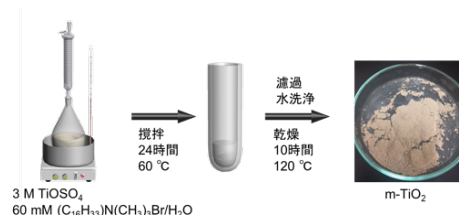


図5  $m\text{-TiO}_2$  の合成法。

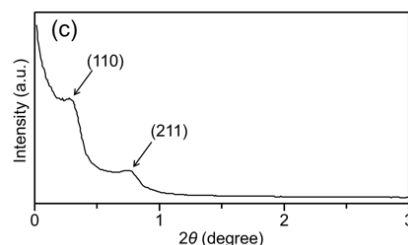
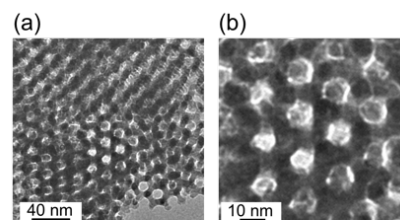


図6  $\text{Co}_n\text{-}m\text{-WO}_3$  の評価。(a) TEM 写真, (b) TEM 写真の拡大版, 及び (c) 小角 XRD パターン。

## 4. 研究成果

### (1) $m\text{-WO}_3$ 光触媒

#### ①構造評価

$m\text{-WO}_3$  の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真には, 10 nm 以下の細孔が観測された(図6(a)(b))。  $m\text{-WO}_3$  の小角 X 線回折 (XRD) パターン(図6(c))には, 文献<sup>13</sup>同様に, 立方  $I4_132$  もしくは  $I4_332$  由来の (110) 面に帰属されるピークに加え, 鋳型として用いた KIT-6 の (211) 面に帰属されるピークが観測された。これらの結果は, 合成した  $m\text{-WO}_3$  は規則正しいメソポーラス構造を有していることを示している。

図7(a)(b)には, 吸着・焼成後の光触媒の一例として,  $\text{Co}_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$  及び  $\text{Co}_n\text{-}m\text{-WO}_3$  の TEM 写真をそれぞれ示す。  $\text{Co}_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$  の TEM 写真には,  $0.93 \pm 0.20$  nm の粒径の粒子が観測された。このことは, 今回の合成では極微細な  $\text{Co}_n(\text{SG})_m$  クラスタが狭い分布幅で合成されたことを示している。  $\text{Co}_n\text{-}m\text{-WO}_3$  の TEM 写真においても, 類似した粒径 ( $0.96 \pm 0.19$  nm) の粒子が観測された。このことは,  $\text{Co}_n$  クラスタは焼成時に凝集することなく,  $m\text{-WO}_3$  上に担持されたことを示している。バルク Co の密度 ( $8.900 \text{ g/cm}^3$ ) に基づくと, 担持後の各粒子には 40 個程度の Co 原子が含まれていると見積もられる。こうした極微細な粒子の担持は, 他の  $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  (M = Ag もしくは Ni) においても同様に観測された。このように, 本研究では, 極微細な  $M_n$  クラス

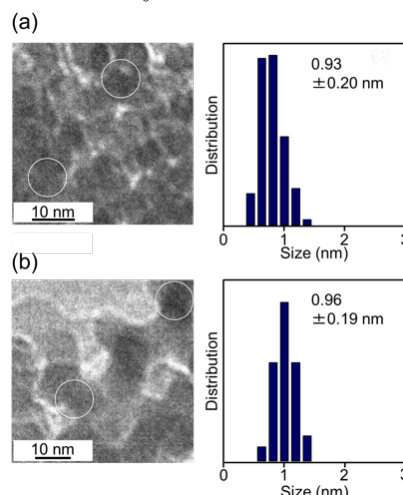


図7 (a)  $\text{Co}_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$  及び (b)  $\text{Co}_n\text{-}m\text{-WO}_3$  の TEM 写真とそれより得られた粒子の粒径分布。

ターを狭い粒径分布にて  $m\text{-WO}_3$  上に担持させることに成功した。

## ②光触媒活性の評価

図 8 に、光照射によって各  $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  もしくは  $m\text{-WO}_3$  を含んだ水溶液より発生した  $\text{CH}_3\text{OH}$  の量を示す。いずれの  $M_n$  クラスタを担持させた光触媒においても、助触媒のない  $m\text{-WO}_3$  と比較して、より多くの量の  $\text{CH}_3\text{OH}$  が発生した。このことは、 $M_n$  クラスタの担持は、 $\text{CH}_4$  から  $\text{CH}_3\text{OH}$  への変換を促進させる効果があることを示している。図 8 より、今回用いた  $M_n$  クラスタの中では、 $\text{Co}_n$  クラスタが最も助触媒効果が高いことが明らかになった。

過去の  $m\text{-WO}_3$  に関する研究<sup>6</sup>に基づく、こうした反応では、まず、光励起により生じたホールが光触媒表面の水酸基 ( $\text{OH}$ ) や表面に吸着している水 ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ ) を酸化し、 $\cdot\text{OH}$  が生成する。 $\cdot\text{OH}$  は強い酸化力をもっており、これが  $\text{CH}_4$  を攻撃することで、メチルラジカル ( $\cdot\text{CH}_3$ ) が生成する。こうして生成した  $\cdot\text{CH}_3$  が  $\text{H}_2\text{O}$  と反応することで、 $\text{CH}_3\text{OH}$  が生成する (図 2(a))。  $m\text{-WO}_3$  上に  $M_n$  クラスタを担持させることにより、電子とホールの電荷分離が促進され、それによりホールが効率よく消費されたため<sup>9</sup>、活性が向上したと推測される。 $\text{Co}_n\text{-}m\text{-WO}_3$  では、他の光触媒と比べ、光触媒の価電子帯の位置と担持  $M_n$  クラスタの軌道の位置の関係、及び/もしくはヒドロキシラジカルの酸化還元電位と担持  $M_n$  クラスタの酸化還元電位の関係が反応促進に対して効果的であったため、最も高い活性を示したと推測される。

## (2) $m\text{-TiO}_2$ 光触媒

### ①構造評価

図 9(a) に、合成した  $m\text{-TiO}_2$  の TEM 写真を示す。この写真より、 $m\text{-TiO}_2$  については、 $m\text{-WO}_3$  (図 4(b)) とは異なったメソポーラス構造が形成されたことが明らかになった。 $m\text{-TiO}_2$  の拡散反射 (DR) スペクトルより、得られた  $m\text{-TiO}_2$  は、3.24 eV 程度のバンドギャップを有していると思積もられた。このことは、今回得られた  $m\text{-TiO}_2$  は、アナターゼ型の構造<sup>12</sup>を有していることを示している。

図 10(a) には、合成した  $M_n(\text{SG})_m$  クラスタの一例として、 $\text{Ni}_n(\text{SG})_m$  の TEM 写真を示す。 $\text{Ni}_n(\text{SG})_m$  の TEM 写真には、 $0.70 \pm 0.14$  nm の粒径の粒子が観測された (図 10(a))。一方、 $\text{Ni}_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  の TEM 写真には、それより若干粒径が大きな粒子 ( $0.92 \pm 0.17$  nm) が観測された (図 10(b))。このことは、 $\text{Ni}_n(\text{SG})_m\text{-}m\text{-WO}_3$  の合成では、吸着もしくは焼成過程において、若干のクラスタ凝集が生じてしまったことを示している。しかしながら、担持後の粒子においてもその粒径分布は非常に狭くなっている。各粒子に含まれる Ni 原子数については、バルク Ni の密度 ( $8.908$  g/ $\text{cm}^3$ ) をもとに、40 原子程度であると見積もられた。こうした極微細な粒子の担持は、他の  $M_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  ( $M = \text{Ag}$  もしくは  $\text{Co}$ ) においても同様に観測された。このように、 $m\text{-TiO}_2$  についても、極微細なクラスタを狭い粒径分布にて光触媒上に担持させることに成功した。

## ②光触媒活性の評価

図 11 に、各  $M_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  もしくは  $m\text{-TiO}_2$  を含んだ水溶液より発生した  $\text{CH}_3\text{OH}$  の量を示す。発生した  $\text{CH}_3\text{OH}$  の量は、 $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  もしくは  $m\text{-WO}_3$  を光触媒に用いた場合と比べて、全体的に減少している。 $\text{TiO}_2$  は伝導体の位置が高いため (図 2(b))、光励起により、酸化力が強いスーパーオキシドラジカルを生成し易い。そうして生成したスーパーオキシドラジカルが  $\text{CH}_3\text{OH}$  を攻撃することで、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の過剰酸化 (分解) が生じたため<sup>14</sup>、 $m\text{-TiO}_2$  を光触媒に用いた場合には、 $m\text{-WO}_3$  を光触媒に用いた場合より、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の生成量が全体的に減少したと解釈される。図 11 より、 $m\text{-TiO}_2$  についても、 $M_n$  クラスタ担持は、 $\text{CH}_4$  から  $\text{CH}_3\text{OH}$  への変換を促進させる効果があることが明らかになった。一方、効果のある金属元素については、前述の  $m\text{-WO}_3$  の場合とは異なり、 $m\text{-TiO}_2$  では、 $\text{Ni}_n$  クラスタが特に高い助触媒効果を示した (図 11)。こうした現象には、光触媒の価電子帯の位置と担持  $M_n$  クラスタの軌道の位置の関係、及び/もしくはヒドロキシラジ

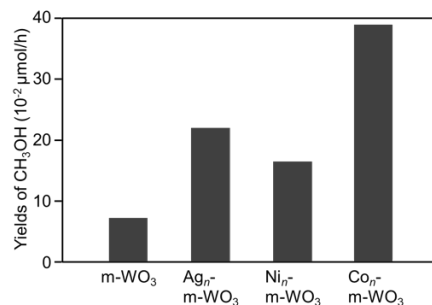


図 8 光照射により  $M_n\text{-}m\text{-WO}_3$  ( $M = \text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ , もしくは  $\text{Co}$ ) もしくは  $m\text{-WO}_3$  を含む水溶液から発生した  $\text{CH}_3\text{OH}$  量。

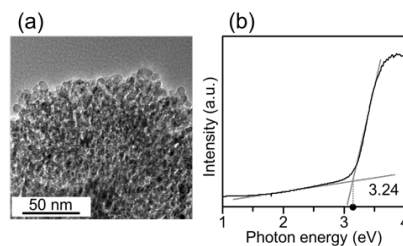


図 9  $m\text{-TiO}_2$  の (a) TEM 写真と (b) DR スペクトル。

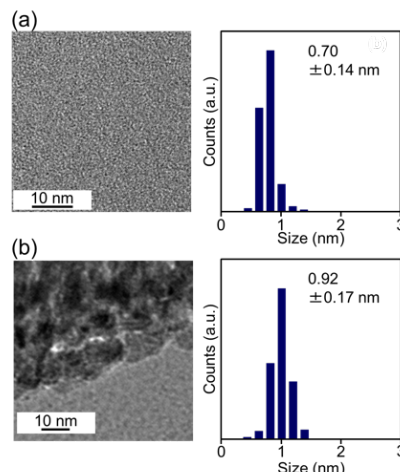


図 10 (a)  $\text{Ni}_n(\text{SG})_m$  クラスタと (b)  $\text{Ni}_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  の TEM 写真とそれより得られた粒子の粒径分布。

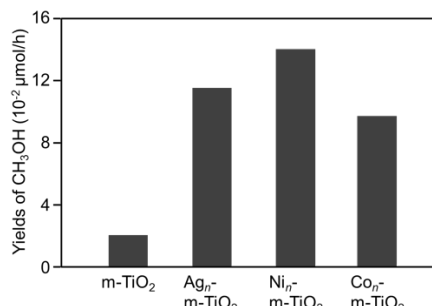


図 11 光照射により  $M_n\text{-}m\text{-TiO}_2$  ( $M = \text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ , もしくは  $\text{Co}$ ) もしくは  $m\text{-TiO}_2$  を含む水溶液から発生した  $\text{CH}_3\text{OH}$  量。

カルの酸化還元電位と担持M<sub>n</sub>クラスターの酸化還元電位の関係が大きく関係していると推測される。これらの結果は、光触媒活性を向上させるためには、光触媒の種類、及び/もしくは形成されるメソポーラス構造に応じて、適切な助触媒を選ぶ必要があることを示している。

<引用文献>

- ①Olah G. A.、Goepfert A.、Prakash G. G. S. 著、小林四郎、齋藤彰久、西村晃尚訳、化学同人、メタノールエコノミー CO<sub>2</sub>をエネルギーに変える逆転の発想、2010
- ②青山千春著、ワニ・プラス、希望の現場 メタンハイドレード、2013
- ③松本良、奥田義久、青木豊著、日経サイエンス社、メタンハイドレート 21世紀の巨大天然ガス資源、1994
- ④Murcia-López, S. M.、Villa, K.、Andreu, T.、Morante, J. R.、Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Bismuth-Based Photocatalysts、ACS Catal.、4巻、2014、3013-3019
- ⑤Li, L.、Krissanasaeranee, M.、Pattinson, S. W.、Stefik, M.、Wiesner, U.、Steinerand, U. and Eder, D.、Enhanced photocatalytic properties in well-ordered mesoporous WO<sub>3</sub>、Chem. Commun.、46巻、2010、7620-7622
- ⑥Villa, K.、Murcia-López, S.、Andreu, T.、Morante, J. R.、Mesoporous WO<sub>3</sub> photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers、Applied Catalysis B: Environmental.、163巻、2015、150-155
- ⑦Kurashige, W.、Kumazawa, R.、Ishii, D.、Hayashi, R.、Niihori, Y.、Hossain, S.、Nair, L. V.、Takayama, T.、Iwase, A.、Yamazoe, S.、Tsukuda, T.、Kudo, A.、Negishi, Y.、Au<sub>25</sub>-Loaded BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Water-Splitting Photocatalyst with Enhanced Activity and Durability Produced Using New Chromium Oxide Shell Formation Method、J. Phys. Chem. C、122巻、2018、13669-13681
- ⑧Hameed, A.、Ismail, I. M. I.、Aslam, M.、Gondal, M. A.、Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO<sub>3</sub>、Applied Catalysis A: General.、470巻、2014、327-335
- ⑨Liu, L.、Ji, Z.、Zou, W.、Gu, X.、Deng, Y.、Gao, F.、Tang, C.、Dong, L.、In Situ Loading Transition Metal Oxide Clusters on TiO<sub>2</sub> Nanosheets As Co-catalysts for Exceptional High Photoactivity、ACS Catal.、3巻、2013、2052-2061
- ⑩Jaya, K. S.、Sinatra, L.、AbdoulHalim, L. G.、Joshi, C. P.、Hedhili, M. N.、Bakr, O. M.、Atomically monodisperse nickel nanoclusters as highly active electrocatalysts for water oxidation、Nanoscale.、8巻、2016、9695-9703
- ⑪Negishi, Y.、Nobusada, K.、Tsukuda, T.、Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals、J. Am. Chem. Soc.、127巻、2005、5261-5270
- ⑫Shibata, H.、Ogura, T.、Mukai, T.、Ohkubo, T.、Sakai, H.、Abe, M.、Direct Synthesis of Mesoporous Titania Particles Having a Crystalline Wall、J. Am. Chem. Soc.、127巻、2005、16396
- ⑬Rossinyol, E.、Arbiol, J.、Peiró, F.、Cornet, A.、Morante, J. R.、Tian, B.、Bo, T.、Zhao, D.、Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications、Sensors and Actuators B: Chemical.、109巻、2005、57-63
- ⑭Gondal, M. A.、Hameed, A.、Yamani, Z. H.、Arfaj, A.、Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> and NiO catalysts、Chem. Phys. Lett.、392巻、2004、372

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ①Jana Jayasmita、Acharyya Paribesh、Negishi Yuichi、Pal Tarasankar、Evolution of Silver-Mediated, Enhanced Fluorescent Au-Ag Nanoclusters under UV Activation: A Platform for Sensi、ACS Omega、査読有、vol. 3、2018、3463~3470  
DOI:10.1021/acsomega.8b00145
- ②Yokoyama Takaho、Hirata Naoyuki、Tsunoyama Hironori、Negishi Yuichi、Nakajima Atsushi、Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected gold and goldpalladium nanoclusters、AIP Advances、査読有、vol. 8、2018、065002  
DOI:10.1063/1.5025509
- ③Omoda Tsubasa、Takano Shinjiro、Yamazoe Seiji、Koyasu Kiichirou、Negishi Yuichi、Tsukuda Tatsuya、An Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> Cluster with a Face-Centered Cubic Core、The Journal of Physical Chemistry C、査読有、vol. 122、2018、13199~13204  
DOI:10.1021/acs.jpcc.8b03841

[学会発表] (計 11 件)

- ①青木麻里花、渡邊誠一郎、藏重亘、根岸雄一、光触媒反応と金属クラスター助触媒を利用したメタンからメタノールへの変換、ナノ学会第16回大会、2018年
- ②Marika Aoki、Yuichi Negishi、Photocatalytic conversion of methane into methanol by the mesoporous photocatalysts using small metal clusters as cocatalysts、Asian Symposium

on Nanoscience and Nanotechnology 2018 "Fundamentals and applications of Nanoclusters and Nanoparticles (国際学会)、2018年

- ③ 根岸雄一、精密金属クラスターの幾何構造、分子研研究会「光とナノ物質の相互作用：分子科学の未来にむけて」、岡崎コンファレンスセンター、2018年6月10日(招待講演)、2018年
- ④ Yuichi Negishi、Precise Synthesis, Functionalization, and Application of Thiolate-Protected Gold Clusters、Special Seminar in University of Liverpool, University of Liverpool (招待講演)(国際学会)、2018年
- ⑤ Yuichi Negishi、Precise Synthesis, Functionalization, and Application of Thiolate-Protected Gold Clusters、Gold 2018 (招待講演)(国際学会)、2018年
- ⑥ 根岸雄一、金属クラスターの精密合成・高機能化・エネルギー分野での応用、北海道大学大学院地球科学学院セミナー(招待講演)、2018年
- ⑦ 青木麻里花、渡邊誠一郎、藏重亘、根岸雄一、光触媒反応と金属クラスター助触媒を利用したメタンからメタノールへの変換、第12回分子科学討論会、2018年
- ⑧ 渡邊誠一郎、青木麻里花、藏重亘、根岸雄一、メタンからメタノールへの変換；光触媒反応と金属クラスター助触媒の利用、第69回コロイドおよび界面化学討論会、2018年
- ⑨ 根岸雄一、金属クラスターの精密合成とその活用による水分解光触媒の高機能化、錯体化学若手の会・中部東海支部勉強会(招待講演)、2018年
- ⑩ 青木麻里花、渡邊誠一郎、藏重亘、根岸雄一、メタンからメタノールへの変換；光触媒反応と金属クラスター助触媒の利用、第8回CSJ化学フェスタ2018、2018年
- ⑪ 渡邊誠一郎、青木麻里花、藏重亘、根岸雄一、メタンからメタノールへの変換；光触媒反応と金属クラスター助触媒の利用、第28回日本MRS年次大会、2018年

[図書] (計 1 件)

Yuichi Negishi, Seiichiro Watanabe, Marika Aoki, Sakiat Hossain, Wataru Kurashige, InTech's publishing, Semiconductor Photocatalysis, 2018, 200

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 (計 1 件)

<https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/ronnbunn.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：藏重亘

ローマ字氏名：Kurashige Wataru

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理学部第一部応用化学科

職名：講師

研究者番号 (8桁)：50734589

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：青木麻里花

ローマ字氏名：Aoki Marika

研究協力者氏名：渡邊誠一郎

ローマ字氏名：Watanabe Seiichiro

※ 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。