#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業



#### 6 月 2 1 日現在 令和 3 年

機関番号: 1 5 1 0 1
研究種目: 基盤研究(C) ( 一般 )
研究期間: 2018 ~ 2020
課題番号: 1 8 K 0 5 2 7 5
研究課題名(和文)超微粒子化による多元系遷移金属酸化物の物性変化と可視光応答型光触媒への展開
研究課題名(央文)Physical properties of solid solution oxides with single-nanometer dimensions and using for photocatalytic water splitting under visible light
研究代表者
辻 悦司(TSUJI, Etsushi)
鳥取大学・工学研究科・准教授
研究者番号:80610443
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000 円

研究成果の概要(和文):本研究では、逆ミセル法やソルボサーマル法を利用し、酸素発生反応に対して触媒活 性を示すブラウンミラーライト型やスピネル型多元系遷移金属酸化物を数nmの超微粒子や超薄膜にする新規合成 法を開拓した。いずれの試料でも超微粒子にすることでバルクに比べ光吸収波長が短波長へとシフトした。また 酸素発生反応に対する触媒活性が大きく向上し、可視光応答型光触媒の酸素発生助触媒として機能することを明 らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究では、これまで数nmスケールの超微粒子化が困難であった結晶性多元系遷移金属酸化物を3~9 nmの超微 粒子にする技術を開発した。超微粒子化により結晶性多元系遷移金属酸化物の光吸収波長の短波長化と触媒活性 の向上を見出し、また可視光応答型光触媒の助触媒として利用できることを明らかにした。これによりこれまで 可視光応答型光触媒に利用されてこなかった多元系遷移金属酸化物触媒の新たな設計指針を見出した。

研究成果の概要(英文): In this study, we developed new synthesis methods of brownmillerite-type or spinel-type solid solution oxides ultrasmall particles with single-nanometer dimensions, which are electrocatalysts for oxygen evolution reaction, using a reverse micelle method or a solvothermal method. Wavenumber of the ultrasmall particles of all solid solution oxides were shorter than those of the bulk ones. The catalytic activity of the solid solution oxides for oxygen evolution reaction were largely improved by decreasing particle size to with single-nanometers, and they acted as cocatalysts of photocatalysts for water splitting using visible light.

研究分野:光電気化学、電気化学、触媒化学

キーワード: 多元系遷移金属酸化物 超微粒子 超薄膜 逆ミセル法 ソルボサーマル法

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、研究者個人に帰属します。

様式C-19、F-19-1、Z-19(共通)

#### 1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用した水分解( $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ )による水素生成は、対反応である酸素発生反応 (OER)の過電圧が大きく十分な変換効率が得られていない。そのため本反応に用いる光触媒で は、太陽光(特に割合の多い可視光)の吸収、可視光により励起された電子と正孔の分離(電 荷分離)、に加え、触媒表面でのOER、のすべてが効率よく機能する必要がある。光触媒開発 では主に、に着目した研究が多く、については水電解や金属-空気二次電池の触媒開発に おいて盛んに研究されている。では特にペロブスカイトなどの多元系遷移金属酸化物が注目 されており、最近、申請者らもブラウンミラーライト (BM)型 Ca<sub>2</sub>FeCoO<sub>5</sub> (CFCO)が貴金属酸 化物をも凌ぐ極めて高いOER 活性を示すことを見出した[E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 2864.]。しかし、これら多元系遷移金属酸化物を光触媒や OER 助触媒として利用した例は少な い。これは、バンドギャップが小さく光生成した正孔の酸化力が弱いこと、電気抵抗が高く電子 と正孔の再結合が起こりやすいこと、助触媒として用いるにも粒子径が大きく光触媒微粒子に うまく担持できないこと、が要因である。

一方金属や化合物半導体では、数 nm の超微粒子化によりバルクとは大きく物性が変化することがよく知られている。また Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などの単純酸化物でも、超微粒子化による光触媒活性の発現が報告されている[N. Zhang et al., *Chem. Commun.* 2014, 50, 2002.]。これに対して上述した多元系 遷移金属酸化物については、合成時に高温での焼成過程が必要であるため、その粒径は小さくとも数十 nm であり、超微粒子の物性は未知の部分が多い。

## 2. 研究の目的

本研究では OER に対して極めて優れた触媒活性を示す BM 型 CFCO を中心に、数 nm の超微 粒子を合成する。吸収波長や吸光係数、表面触媒活性などの物性がバルクに比べてどのように変 化するかを明らかにする。最終的にはこれら物性変化を理解した上で、酸化タングステンや酸化 鉄などの可視光応答型光触媒と組み合わせた新たな光水分解システムの構築を目指す。

#### 3.研究の方法

逆ミセル法と両性酸化物担体を用いることで BM 型 CFCO 超微粒子、およびスピネル型 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NCO) 超微粒子を合成した。Ca:Fe:Co=2:1:1 (モル比) を含む硝酸塩溶液と、クロヘキ サン、hexaethyl glycol nonylphenyl ether (NP-6) を 10°C の水浴中で撹拌し逆ミセル (RM) 溶液を 調製した。10% TMAH aq.、シクロヘキサン、NP-6 を含む RM 溶液も同様に調製した。これら の溶液を10°C の水浴中で混合・撹拌した後、超音波処理した。そこへさまざまな酸化物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 PbO<sub>2</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>)/シクロヘキサン分散溶液と RM 開裂剤として過剰量のエタノー ルを加え、室温で撹拌した。得られた溶液を遠心分離し、上澄み溶液を捨て、沈殿物を回収し た。その後 110°C で乾燥、600°C で 5 h 焼成した。担持量は 10 wt% で統一した。Ni:Co=1:2 (モ ル比) を含む硝酸塩水溶液用いた場合も同様に合成した。ZnO (和光純薬より購入) または液相 ゲル化法で合成した ZnO (粒子径を変えるために 500、700、900°C であらかじめ焼成) を担体 とし、最終的に得られた試料は 350°C で 5 時間焼成した。次に担体を溶解除去するために塩基 処理を行った。得られた試料を 1.5 M KOH aq.中 150°C で一晩撹拌した。得られた固体を遠心 分離し、洗浄後、最終的な沈殿物を乾燥させて NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を得た。また比較のために従来の液相 ゲル化法により CFCO (SG)、NCO (SG) を合成した。

一方、ソルボサーマル法によりスピネル型 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NFO) 超微粒子も合成した。Ni:Fe=1:2 の モル比となるように Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O と NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O を水-プロピレングリコール混合溶媒に溶解 させた (0.15 mol<sub>Ni+Fe</sub> dm<sup>-3</sup>)。撹拌しながらジエタノールアミンを滴下、撹拌した後、得られた懸 濁液をテフロン容器に移した。オートクレーブに入れて 165~190°C、3 時間保持した。その後遠 心分離し、沈殿物を洗浄、乾燥させた。

#### 4. 研究成果

## 【さまざまな酸化物担体上での BM 型 CFCO の超微粒子化】

Table 1 に担体と CFCO 前駆体の等電点とエタ ノール中でのゼータ電位を示す。ゼータ電位が正 の値を示す Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO<sub>2</sub>、ZnO は担持のとき溶液 \_ 中で正に帯電し、負の値を示す TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、前駆 \_ 体は負に帯電していると考えられる。

SAED、XAS により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>上 では BM 型 CFCO の電子回折がみられたが、WO<sub>3</sub> 上ではほとんどみられなかった。Fig. 1 に HRTEM 像を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO<sub>2</sub>、ZnO 上では BM 型 CFCO が薄膜となって表面を覆ったと解釈され (Fig. 1a~c)、PbO<sub>2</sub>上では 8 nm 程度の BM 型 CFCO 超微 粒子が凝集している箇所も見られた。SnO<sub>2</sub>上では

Table 1.	担体酸	化物と	CFCO	前駆体の	等
売上 レー		비바코	تلہ:	方電位	

電点とエラノール	$T \subset U$	ビーノ电位
試料	等電点	ゼータ電位 / mV
$AI_2O_3$	9	31.3
PbO <sub>2</sub>	9	—
ZnO	9	29.8
TiO <sub>2</sub>	6	-2.58
SnO <sub>2</sub>	4.5	-17.8
Ca₂FeCoO₅前駆体		-19.4
WO <sub>3</sub>	2	-41.2

9 nm 程度の BM 型 CFCO 超微粒子が担持あるいは凝集しており、これまでに報告されている TiO2上と類似した形態をしていた (Fig. 1de)。前駆体は溶液中で負に帯電しているので、正に帯 電している Al2O3、PbO2、ZnO 上に担持されやすいため、担体表面を覆った BM 型 CFCO 超薄膜 が形成したと考えられる。ゼータ電位が前駆体と近い場合には超微粒子となり、WO3 は前駆体 より負のゼータ電位を示すので BM 型 CFCO が形成しにくかったと考えられる。



Fig. 1 a) 10 wt% CFCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、b)10 wt% CFCO/PbO<sub>2</sub>、c) 10 wt% CFCO/ZnO、d) 10 wt% CFCO/SnO<sub>2</sub>、e) 10 wt% CFCO/TiO<sub>2</sub>  $\mathcal{O}$  HRTEM 像

これらの OER 活性を評価した。Fig. 2 に示すよう に CFCO 超薄膜を形成した 10 wt% CFCO/PbO2、 CFCO/ZnO、CFCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が、CFCO 超微粒子を形 成した 10 wt% CFCO/SnO2、CFCO/TiO2よりも高い活 性を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上で合成した CFCO 超薄膜は比較 的活性が低かったが、これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気伝導性が他 の酸化物担体に非常に大きく、抵抗が大きすぎたため だと推察される。このように BM 型 CFCO 超薄膜の 方が超微粒子よりも活性が高かったのは、超薄膜構造 になることによる反応サイトの増加と導電性助剤で あるアセチレンプラックとの界面の増加によるもの だと考えられる。

次に塩基性水溶液中で両性酸化物担体を溶解、除去 し、CFCO 超微粒子の単離を行った。担体の除去によ り沈殿物が得られたが、XRD により結晶構造解析を 行ったところいずれの試料もアモルファス化してい



CFCO/PbO<sub>2</sub>、CFCO/ZnO、CFCO/SnO<sub>2</sub>、 CFCO/TiO<sub>2</sub>のOER 活性

ることがわかった。BM型 CFCO は塩基性条件下でアモルファス化することが報告されていることから、本手法による CFCO 超微粒子の単離は困難であると考えられる。

## 【可視光応答型光触媒と CFCO の複合化】

BM型 CFCO が光水分解反応の酸素発生助触媒として機能するか明らかにするために、さまざ まな光触媒上に担持し助触媒効果を評価した。Fig. 3a に BM型 CFCO (SG)の UV-Vis-NIR スペク トルから作成した Tauc プロットを示す。これより、BM型 CFCO のバンドギャップエネルギー が 1.5 eV であることがわかった。さらに BM型 CFCO の Mott-Schottky プロットを Fig. 3b に示 す。(容量 C)-<sup>2</sup> と電位の間に正の相関が示され、BM型 CFCO は n型半導体であり、直線部分を 外挿した x 切片は 1.6 V vs. RHE であることから、BM型 CFCO のフラットバンド電位が 0. 16 V vs. RHE であることがわかった。以上より、BM型 CFCO の各光触媒との相対エネルギー準位は Fig. 3c のように推定される。光触媒上に BM型 CFCO を担持し、OER を促進しようとしたとき、 光生成した電子は対極方向へ移動し、光生成した正孔は BM型 CFCO に移動して反応する必要 がある。そのため、伝導帯 (CB) 下端が BM型 CFCO の CB下端よりも負側にある Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や TiO<sub>2</sub> よりも、CB下端と価電子帯 (VB) 上端がそれぞれ、BM型 CFCO のものより正側にある WO<sub>3</sub> と の組み合わせが高い触媒活性を与えると考えられる。



Fig. 3 a) BM 型 CFCO 粉末の UV-Vis-NIR 測定結果から作成した Tauc プロット、b) BM 型 CFCO の Mott-Schottky プロット、c) 各触媒の相対バンド位置

各光触媒上に BM 型 CFCO を担持したときのサイクリックボルタンメトリー測定結果を Fig. 4 に示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TiO<sub>2</sub> では OER に由来する飽和光電流が得られたが、BM 型 CFCO を担持す ることにより光電流が流れなくなった。これは、Fig. 3c に示すように BM 型 CFCO の CB 下端 が Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や TiO<sub>2</sub> の CB 下端よりも正側にあるため、光触媒上で生成した正孔に加え電子も BM 型 CFCO に移動し、再結合が促進されたためと考えられる。一方 WO<sub>3</sub> では、BM 型 CFCO を担持 することにより担持前と比べて光電流密度が増加した。インピ - ダンス測定より BM 型 CFCO を担持すると系全体の電荷移動抵抗が減少したことから、WO<sub>3</sub>-CFCO 界面での電荷移動や OER が促進されたことがわかった。また、WO<sub>3</sub> は光 OER と同時に自身の光溶解反応が進行すると報 告されている。しかし、BM 型 CFCO を担持すると耐久性も向上し(Fig. 4c 挿入図)、光溶解が抑 制されることがわかった。



Fig. 4 a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, b) TiO<sub>2</sub>, c) WO<sub>3</sub> に BM 型 CFCO を担持したときのサイクリックボルタンメトリー測 定結果 (挿入図: 1.23 V vs. RHE における光電流密度).

Fig. 5 に WO<sub>3</sub> 電極と BM 型 CFCO/WO<sub>3</sub> 電極の IPCE 値を示す。各波長での IPCE 値から、BM 型 CFCO を 担持すると 460 nm 以下の IPCE 値が向上したことが わかった。また、BM 型 CFCO を担持しても WO<sub>3</sub> が 吸収する光の波長範囲以外 (>500 nm)の IPCE 値は 向上しなかった。つまり BM 型 CFCO で励起した正 孔が OER に利用されておらず、BM 型 CFCO の担持 による光電流密度の向上が光増感によるものではな いことを示し、WO<sub>3</sub>の光の利用効率が向上しているこ とがわかった。以上のことから、BM 型 CFCO が WO<sub>3</sub> の OER 助触媒として機能することを見出した。



Fig. 5 WO3 電極と BM 型 CFCO/WO3 電 極の IPCE 値 (挿入図: WO3 と BM 型 CFCO の UV-Vis-NIR スペクトル)

## 【酸化亜鉛上でのスピネル型多元系遷移金属酸化物超微粒子の合成と単離】

BM 型 CFCO を ZnO 上で合成後、塩基処理による単離を試みたが、アモルファス化したため 単離できなかった。そこで BM 型 CFCO と同じく OER 活性が報告されており、塩基性条件下で 安定に存在でき多元罫線貴金属酸化物であるスピネル型 NCO に対して同様の実験を行った。 塩基処理後の NCO の XRD ではスピネル型 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に帰属される回折パターンのみが見られ た。TEM では 10 nm 以下の粒子が見られた。Fig. 6 の 10 wt% NCO/ZnO の HRTEM 像から、塩基 処理前には ZnO 上に粒子径が 5~10 nm 程度の超微粒子が担持されていることがわかった。塩基 処理後の試料を同様に評価したところ、5~10 nm 程度の超微粒子のみが観察された。またこれら の格子編はどちらもスピネル型 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の面間隔と一致した。さらに HRTEM-EDS より、塩基 処理後の Ni と Co の原子比が 1:2 であることがわかり、 $5\sim10$  nm 程度の自立型結晶性 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子が合成されることがわかった。また UV-vis スペクトルより、粒子径数十 nm 程度の NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SG) は 1200 nm 以下の波長の光を広く吸収した。一方 RM 法で合成し塩基処理により 単離した NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子はこれとは異なり、吸収端が低波長側にシフトした。これは粒子径が 数 nm になることで量子サイズ効果によりバンドギャップが拡大したためと考えられる。



Fig. 6 NCO/ZnO 塩基処理前後の HRTEM 像と単離した NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の UV-vis-NIR 測定

【ソルボサーマル法によるスピネル型多元系遷移金属酸化物超微粒子の合成と OER 触媒活性】 上述した逆ミセル法により OER 触媒として機能する結晶性多元系遷移金属酸化物の超微粒子 化には成功したものの、本手法では一度に得られる試料量がごく少量である。そこで、新たにソ ルボサーマル法によるスピネル型 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子の合成を試み、超微粒子化による OER 活性 の変化を評価した。

ソルボサーマル法により合成した NFO では、ブロードであるがスピネル型 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の(311)、(400)、(440)面に帰属される XRD パターンが観察された (Fig. 7)。シェラーの式より(311)、(440) 面から算出した NFO の結晶子径は、液相ゲル化法で合成した試料が 14 nm であったのに対し、 NFO-165:0.6 nm、-170:1.1 nm、-175:2.7 nm、-175-c:2.4 nm、-180:3.4 nm、-190:3.4 nm で、 ソルボサーマル法により超微粒子が形成されたことがわかった。また合成温度の上昇に伴い粒 子が大きくなった。

Fig. 8 に NFO の電流-電圧曲線を示す。ソルボサーマル法で合成したいずれの試料も、液相ゲル化法で合成したバルクのスピネル型 NiFe2O4 微粒子と比較して高い電流密度と低い過電圧を示した。同じ濃度で合成した試料の間では 175°C で合成したものが最も高い活性を示した。さらに合成時の原料溶液の濃度を 2 倍することで、さらに高活性になることを見出した。これらのことから結晶子径 2.4 nm 程度のときに OER 活性が最大となり、バルク体よりもはるかに高い OER 触媒活性を達成した。

 $\mathrm{cm}^{-2}$ 

Current density/mA



Fig. 7 ソルボサーマル法で合成した スピネル型 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子の XRD パターン





#### 5.主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1.者者名 E. Tsuji, R. Nanbu, Y. Degami, K. Hirao, T. Watanabe, N. Matsumoto, S. Suganuma and N. Katada	4 . 查 37
2.論文標題	5 . 発行年
Brownmillerite-type Crystalline Ca2FeCoO5 Ultrasmall Particles with Single-nanometer Dimensions	2020年
3 雑誌名	6 最初と最後の百
Part. Part. Syst. Charact.	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/ppsc.202000053	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

#### 〔学会発表〕 計19件(うち招待講演 2件/うち国際学会 7件)

1.発表者名 多郎畑匠、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

2.発表標題

ソルボサーマル法によるスピネル型複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生に対する触媒活性

## 3.学会等名

電気化学会第88回大会

4.発表年 2021年

#### 1.発表者名

藤田悠平、松本直也、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

## 2.発表標題

水溶液中でのスピネル型(Fe, Mn, Ni)Co204/Ga203による二酸化炭素光還元

#### 3 . 学会等名

第126回触媒討論会

4 . 発表年 2020年

### 1.発表者名

足立廉、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

#### 2.発表標題

逆ミセルと酸化物担体を利用する結晶性Ca2FeCo05ナノ薄膜の合成と酸素発生電極触媒活性

## 3 . 学会等名

第126回触媒討論会

4 . 発表年

2020年

#### .発表者名 辻悦司

正儿可

1

# 2.発表標題

人工光合成を目指した結晶性複合酸化物超微粒子助触媒の合成

3 . 学会等名

大阪大学ナノテクノロジー設備共用拠点 微細構造解析プラットフォーム 2020年度 第1回地域セミナー(招待講演)

4.発表年 2020年

1.発表者名

Etsushi Tsuji, Kei Hirao, Yoshiki Degami, Ryosuke Nanbu, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

#### 2.発表標題

Composite Photocatalyst of Brownmillerite-type Ca2FeCo05 Ultrafine Particles and Anodic Porous Film for Oxygen Evolution Reaction

3 . 学会等名

3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology(国際学会)

# 4.発表年

2019年

## 1.発表者名

足立廉、南部良輔、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

2.発表標題

Influence of Oxide Supports on Nanostructure of Brownmillerite-type Ca2FeCo05 Synthesized by Reverse Micelle Method

# 3.学会等名

第10回触媒科学研究発表会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名 多郎畑匠、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

#### 2.発表標題

逆ミセル法によるZnO上でのスピネル型NiCo204超微粒子の合成と単離

#### 3 . 学会等名

第13回触媒道場

4 . 発表年

2019年

## 1.発表者名

足立廉、南部良輔、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

## 2.発表標題

さまざまな酸化物担体上での結晶性コバルト系複合酸化物ナノ構造体の合成と酸素発生触媒活性

3.学会等名 第12回触媒道#

第13回触媒道場

4 . 発表年 2019年

#### 1.発表者名

Etsushi Tsuji, Ryosuke Nanbu, Takeyuki Watanabe, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

#### 2.発表標題

Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO2 for Oxygen Evolution by Brownmillerite-type Ca2FeCo05 Ultrafine Particles

3 . 学会等名

The 14th European Congress on Catalysis(国際学会)

4.発表年 2019年

## 1.発表者名

辻 悦司、南部 良輔、出上 慶貴、菅沼 学史、片田 直伸

2.発表標題

逆ミセル法による結晶性Ca2FeCo05超微粒子酸素発生助触媒の構造制御と光触媒活性

3.学会等名

第124回触媒討論会

4.発表年 2019年

1.発表者名

Etsushi Tsuji

#### 2.発表標題

Synthesis of Ultrafine Particles of Crystalline Solid Solution with a Single Nano-metric Dimension for Photooxidation of Water

#### 3 . 学会等名

The 36th International Japan–Korea Seminar on Ceramics(招待講演)(国際学会)

4 . 発表年 2019年

## 1 . 発表者名

足立廉、南部良輔、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

## 2.発表標題

ブラウンミラーライト型Ca2FeCo05ナノ薄膜の合成と酸素発生触媒活性

3.学会等名 2010年日本化学会中国四

2019年日本化学会中国四国支部大会

4.発表年 2019年

## 1.発表者名

Yoshiki Degami, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

#### 2.発表標題

Enhancement of Photocatalytic Activity of Tungsten Oxide for Water Splitting by Modification with Brownmillerite-type Fe-Co Oxide

#### 3 . 学会等名

The 8th Tokyo Conderence on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)

4.発表年 2018年

#### 1.発表者名

Ryosuke Nanbu, Takeyuki Watanabe, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

2.発表標題

Synthesis of Brownmillerite Ca2Fe2-xCoxO5 Ultrafine Particles with Nano Metric Dimension on Titanium Dioxide Surface by Reverse Micelle Method

## 3 . 学会等名

The 8th Tokyo Conderence on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)

4.発表年 2018年

## 1.発表者名

Kei Hirao, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

#### 2.発表標題

Incorporation of Brownmillerite-type Ca2FeCo05 Ultrafine Particles into Macropores of TiO2 Nanotubular Film by Electrophoretic Method

#### 3 . 学会等名

The 8th Tokyo Conderence on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)

4. <u>発</u>表年 2018年

#### 1.発表者名

Naoya Matsumoto, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada

## 2.発表標題

Influence of Loading of Brownmillerite-type Ca2FeCo05 on Photocatalytic Activity of Iron Oxide for Oxygen Evolution Reaction

3 . 学会等名

The 8th Tokyo Conderence on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)

4.発表年 2018年

2.発表標題

ブラウンミラーライト型Ca2FeCo05超微粒子複合型光触媒の合成と光酸素発生活性

3.学会等名 2019年電气化学秋季-

2018年電気化学秋季大会

4.発表年 2018年

1.発表者名

出上慶貴、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

2.発表標題

W03へのブラウンミラーライト型Ca2FeCo05の担持による水の光電気分解反応の促進

3.学会等名

2018年電気化学会秋季大会

4.発表年 2018年

 1.発表者名 南部良輔、渡辺武之、辻悦司、菅沼学史、片田直伸

2.発表標題

直径約4 nmのブラウンミラーライト型Ca2FeCoO5を担持した複合型光触媒の合成と光酸素発生触媒活性

3 . 学会等名

第122回触媒討論会

4 . 発表年

2018年

### 〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件		
産業財産権の名称	発明者	権利者
金属酸化物含有複合体およびその製造法、ならびにそれを用いた酸素の発生方法	辻悦司、足立廉、菅 沼学史、片田直伸	同左
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、特願2021-024411	2021年	国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

 鳥取大学工学部化学バイオ系学科片田研究室 http://katalab.org/ 鳥取大学工学部化学バイオ系学科片田研究室 http://katalab.org/

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
	菅沼 学史	鳥取大学・工学研究科・准教授	
研究分担者	(SUGANUMA Satoshi)		
	(90731753)	(15101)	

#### 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------