

令和元年6月20日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04188

研究課題名(和文) 表面欠陥の構造とエネルギーを制御した可視光応答型光触媒の高性能化

研究課題名(英文) Development of highly active visible-light responsive photocatalysts by the control of surface defects

研究代表者

山方 啓 (Yamakata, Akira)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60321915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：粉末光触媒の表面欠陥は再結合中心になると考えられてきた。しかし、我々の実験の結果、欠陥は再結合を抑制し、活性向上に役立つことがあることが明らかにされた。例えば、アナターゼ型酸化チタンの場合、欠陥準位が浅く、大部分の電子は自由電子として残存するので還元活性が高い。一方、ルチルの場合、欠陥準位が深いので、電子は深くトラップされ、還元活性は低くなる。しかし、電子の動きが遅くなるので再結合が遅くなり、正孔の寿命が延びる。その結果、ルチルは高い酸化活性を示すことが分かった。一方、Ga2O3に不純物をドーピングすると、浅い電子トラップ準位が形成され、再結合が遅くなることで反応活性が向上することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒を用いれば、太陽エネルギーを利用して水から水素を製造することができる。しかし、工業的に用いるためには活性をさらに向上させる必要がある。光触媒活性は、光励起電子と正孔の再結合速度と反応分子への電荷移動速度で決まる。光触媒にどのような処理を施せば、どの素過程がどのように変化するのか。このようなメカニズムを解明することで高い活性と選択性を有する光触媒をより戦略的に設計することが可能になる。そのなかでも、欠陥が活性向上に役立つ場合があることを見いだしたことは特に重要である。この新しい知見は、これまでの触媒探索の方向性の転換を迫り、活性向上のブレークスルーにつながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Surface defects have been widely believed to accelerate the recombination and decrease the photocatalytic activities; however in this work, we found that the defects do not always decrease the photocatalytic activities. For example, the differences of photocatalytic activities between anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> are determined by the depth of the electron traps that are associated to oxygen vacancies. The depth was shallower in the order, anatase, brookite ~ TiO<sub>2</sub>(B), and rutile. Free and shallowly trapped electrons have high reactivity, hence anatase shows highest activity for reduction. However, deep electron trapping decreases the probability to meet with holes, hence rutile shows longer lifetime of holes and exhibit the highest activity for oxidation. In the case of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca&Zn-doping makes shallow electron-trapping states and then drastically elongated the lifetime of electrons and holes. The trapped electrons keep high activity to achieve highest photocatalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 表面欠陥 キャリアダイナミクス 再結合 電荷移動 反応機構 時間分解分光

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題や環境問題を解決するために、太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒が注目されている。しかし、工業的に用いるためには、活性をさらに向上させる必要がある。太陽電池をはじめとする半導体デバイスは、表面欠陥が効率を低下させるため、いかにして欠陥が少ない大きな単結晶を安く製造するかが、重要なテーマであった。光触媒の場合にも、表面欠陥は光励起キャリアの再結合を促進すると考えられており、いかにして欠陥を少なくするかということが重要な課題であった。しかし、つい最近、研究代表者は  $\text{TiO}_2$  や  $\text{SrTiO}_3$  の場合には、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時間分解分光測定により実証した。これは、電子が欠陥にトラップされると、電子と正孔の衝突確率が低下するためである。欠陥に捕捉された電子のエネルギー準位が低すぎれば反応活性は低下するが、それが適度な場合には、反応活性はそれほど低下しない。むしろ反応物質を選択的に吸着させることができるため、反応活性は逆に向上する。つまり、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れば光励起キャリアの挙動を制御することができ、光触媒活性を向上できることを実証した。一方、研究分担者の酒多喜久准教授は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粒子の表面に  $\text{Zn}$  や  $\text{Ca}$  などの異原子を添加すると、局所的な表面欠陥が形成され、それに伴って光触媒活性が劇的に向上し、70%を超える量子効率で水を水素と酸素に完全分解することに世界で始めて成功した。これらの結果は、太陽電池の場合とは異なり、光触媒粒子の場合には適切な表面欠陥を導入することで光触媒活性を劇的に向上できることを支持している。

### 2. 研究の目的

本研究では、様々な光触媒材料の粉末欠陥における光励起キャリアの動きやエネルギー状態を解明することで、光触媒活性を低下させる欠陥と向上させる欠陥の構造の違いを明らかにする。そして、その知見を他の光触媒に応用する。このような研究を通して、高い量子効率で水を分解できる光触媒を実現することを最終目的とする。

### 3. 研究の方法

光触媒の活性は、半導体のバンドギャップを光で励起して生成したキャリアの再結合速度と、反応分子への電荷移動速度の比で決まる。したがって、活性を向上させるためには、光励起キャリアの動きやエネルギー状態を理解し、これらを制御することが重要である。我々は、可視から中赤外域の過渡吸収をフェムト秒から秒の時間領域で測定すると、伝導帯に励起された自由電子やトラップ電子、トラップ正孔の減衰過程やトラップ準位の深さを独立に調べることができることを明らかにした。そこで、本研究では、このような広い波長領域における過渡吸収測定を行うことで、粉末表面欠陥における光励起キャリアの挙動を明らかにした。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化チタン多形の欠陥準位とキャリアダイナミクス

まず、酸化チタンのルチルとアナターゼ、ブルッカイトの反応活性が異なるメカニズムを調べた。一般にアナターゼはルチルより高い還元活性を持ち、ルチルはアナターゼより高い酸化活性を有していることが知られている。しかし、その原因はよく分かっていなかった。そこで本研究では、電子と正孔の挙動を個別に調べることで活性が異なる原因を明らかにした。

まず、アナターゼ粉末のバンドギャップを励起して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 1a に示す。その結果、 $4000\text{ cm}^{-1}$  以下に自由電子特有の強い吸収が観測され、アナターゼ粉末の場合、電子は自由電子としてミリ秒以上の長い寿命を有することが分かった。しかし、ルチル粉末の場合には、中赤外域に吸収はほとんどなく、代わりに  $9000\text{ cm}^{-1}$  以上に深くトラップされた電子に帰属される強い吸収が観測された (Fig. 1b)。この深くトラップされた電子は自由電子に比べて反応活性が低い。したがってアナターゼはルチルより高い活性を有していることが分かった。一方、電子が深くトラップされると動きが遅くなり、正孔と衝突する確率が低下する。その結果、正孔の寿命はアナターゼより、ルチルの方が長くなることが分かった。水の酸化のような多電子酸化反応では、光触媒粒子の中に残存する正孔の数が反応活性を支配する。したがってルチルの方がアナターゼより高い酸化活性を示すことが分かった。

一方、ブルッカイトはしばしばアナターゼより高い光触媒活性を有することが報告されている。時間分解測定の結果、Fig. 1c に示すようにルチルと同様ブルッカイトの場合にも光励起電子は欠陥にトラップされることが分かった。しかし、欠陥の深さはルチルほど深くなく、電子は比較的高い還元活性を維持していた。つまり、これらの相乗効果

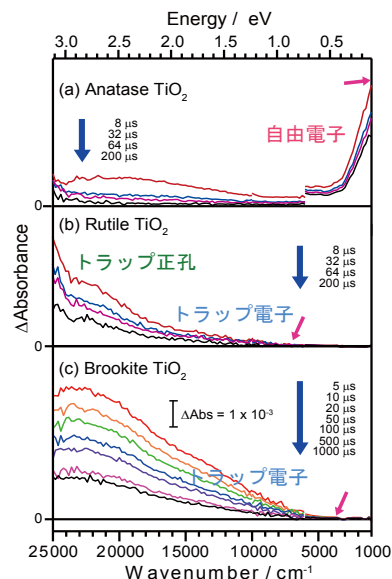


Fig. 1 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト型酸化チタンの過渡吸収スペクトル。

によりブルッカイトは高い活性を有することが分かった。

また、トラップ電子の吸収端波長から、各酸化チタン多形の電子トラップ準位の深さを見積もった結果を Fig. 2 に示す。その深さは、アナターゼ<ブルッカイト~TiO<sub>2</sub>(B)<ルチルの順番に深いことがわかった。時間分解分光測定で見積もった電子トラップ準位の深さの違いは、理論計算による結果と良く一致した。以上の結果より、電子トラップ準位の深さは結晶構造に依存し、この深さの違いが光触媒活性の違いを支配していることを明らかにした。

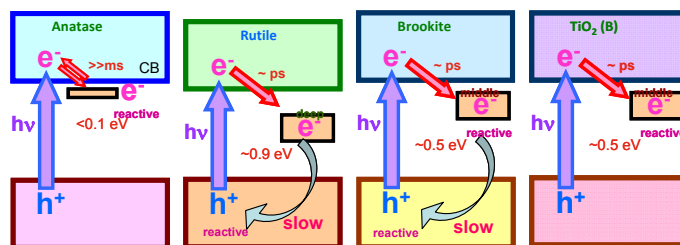


Fig. 2 時間分解分光測定で評価したアナターゼ、ルチル、ブルッカイト、ブロンズ型酸化チタンの電子トラップ準位。

## (2) 不純物ドーピングによる Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系光触媒の活性向上機構

光触媒の活性を向上させるのに有効な方法の一つは触媒に不純物をドーピングすることである。つい最近、山口大学の酒多教授らは Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ca と Zn を共ドーピングすると、254 nm の紫外光における水分解の量子効率 が 70% を超えることを発見した。しかし、Zn と Ca をドーピングすると、なぜ活性が向上するのかそのメカニズムが分かっていない。そこで、本研究では時間分解可視近赤外中赤外分光法を用いて、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ca や Zn をドーピングすると、光励起キャリアの再結合速度や電子のエネルギー状態がどのように変化するかを調べた。

まず、何もドーピングしない Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 266 nm のレーザーパルス照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 3A に示す。バンドギャップを励起すると、20000~15000 cm<sup>-1</sup> に負の信号が観測された。これは光励起キャリアの再結合に伴う発光である。一方、Fig. 3A に示すように 5000~1000 cm<sup>-1</sup> に右肩上がりの構造の無いブロードな吸収が観測された。この結果は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、大部分の電子は自由電子あるいは浅くトラップされた電子として残存していることを意味している。

次に、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ca と Zn を共ドーピングして過渡吸収スペクトルを測定した (Fig. 3B)。バンドギャップを励起すると、1600 cm<sup>-1</sup> (~0.2 eV) 付近にピークが現れると同時に 5000~1000 cm<sup>-1</sup> の吸収強度が増加した。この結果は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ca と Zn を共ドーピングすると、浅い欠陥準位が形成されるとともに、電子の寿命が延びることを意味している。

次に、フェムト秒時間分解分光装置を用いて、光励起電子の寿命を計測した。その結果、光照射 0 ps における電子の数はドーピングの有無でほとんど変化しない。しかし、Ca と Zn をドーピングすると電子の減衰速度は著しく遅くなり、1000 ps までほとんど減少しないことが分かった。次に、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に水素生成活性を促進する Rh ナノ粒子を担持すると、トラップ電子の減衰速度が加速され、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Rh ナノ粒子へ電子が移動することが確認された。この時、Rh への電子移動速度はドーピングによってほとんど変化しない。しかし、水蒸気を導入すると、マイクロ秒領域における電子の減衰速度がさらに加速され、Rh を経由して電子が Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から水分子へ移動することが確認された。ドーピング無しの場合、光照射 1 ms 後における電子の数は、水蒸気を導入すると 10% 程度減少する。しかし、Zn と Ca をドーピングした場合には 90% 以上減少した。これらの結果は、Zn と Ca をドーピングすると、浅い欠陥準位が形成され、電子はここにトラップされることで寿命が長くなることが分かった。しかし、電子はトラップされるにもかかわらず、その反応活性はむしろ高くなることが分かった。これは、Fig. 4 に示すように、より多くの電子が Rh に移動することで Rh のフェルミ準位をより高く押し上げるからだと考えている。

つまり、粉末の欠陥や不純物は、電子トラップ準位を形成するが、その深さを制御することで光触媒活性の向上に役立てることができることを明らかにした。

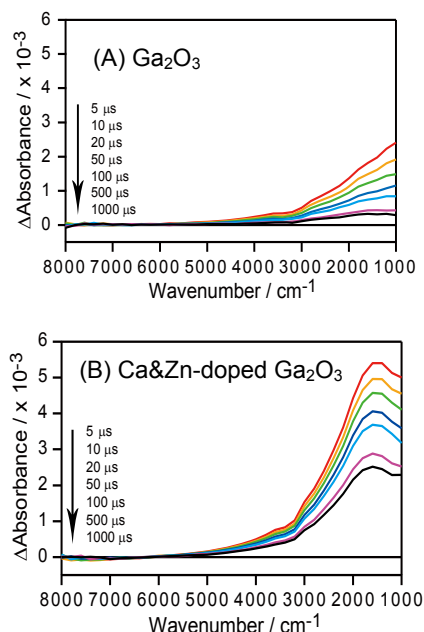


Fig. 3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒の光励起電子の時間分解赤外吸収スペクトル。

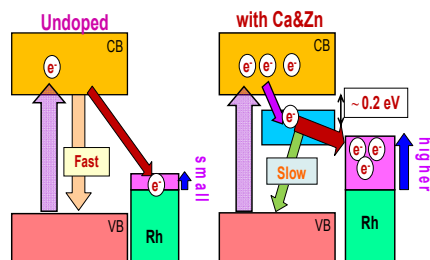


Fig. 4 トラップ準位を経由した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Rh 微粒子への電子移動とフェルミ準位の変化。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 33 件)

- ① P. Hung, J. Vequizo, R. Wu, A. Yamakata, W. Tseng, Effect of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite on photocatalysis and carrier dynamics of electrospun  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers by time-resolved transient absorption spectroscopy, *Ceram. Int.*, 査読有, 45 (2019) 15676-15680, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.080.
- ② T. Iihoshi, T. Ohwaki, J. Vequizo, A. Yamakata, Improvement of photocatalytic activity under visible-light irradiation by heterojunction of Cu ion loaded  $\text{WO}_3$  and Cu ion loaded N-TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有, 248 (2019) 249-254, DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.01.046.
- ③ A. Yamakata, J. Vequizo, Curious Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes at the Defects on Anatase, Rutile, and Brookite TiO<sub>2</sub> Powders: A Review, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem*, 査読有, 印刷中, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001.
- ④ Z. Lian, M. Sakamoto, J. Vequizo, C. Ranasinghe, A. Yamakata, T. Nagai, K. Kimoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, T. Teranishi, Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 141 (2019) 2446-2450, DOI: 10.1021/jacs.8b11544.
- ⑤ M. Sakamoto, T. Kawawaki, M. Kimura, J. Vequizo, H. Matsunaga, C. Ranasinghe, A. Yamakata, H. Matsuzaki, A. Furube, T. Teranishi, Clear and Transparent Nanocrystals for Infrared-Responsive Carrier Transfer, *Nature Communications*, 査読有, 10 (2019) 406, DOI: 10.1038/s41467-018-08226-2.
- ⑥ G. Hasegawa, M. Tanaka, J. Vequizo, A. Yamakata, H. Hojo, M. Kobayashi, M. Kakihana, M. Inada, H. Akamatsu, K. Hayashi, Sodium Titanium Oxide Bronze Nanoparticles Synthesized via Concurrent Reduction and Na<sup>+</sup>-doping into TiO<sub>2</sub>(B), *Nanoscale*, 査読有, 11 (2019) 1442-1450, DOI: 10.1039/C8NR08372J
- ⑦ S. Komatsuda, Y. Asakura, J. Vequizo, A. Yamakata, S. Yin, Enhanced photocatalytic NO<sub>x</sub> decomposition of visible-light responsive F-TiO<sub>2</sub>/(N,C)-TiO<sub>2</sub> by charge transfer between F-TiO<sub>2</sub> and (N,C)-TiO<sub>2</sub> through their doping levels, *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有, 238 (2018) 358-364, DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.038.
- ⑧ K. Okuno, H. Kato, J. Vequizo, A. Yamakata, H. Kobayashi, M. Kobayashi, M. Kakihana, Expansion of the photoresponse window of a BiVO<sub>4</sub> photocatalyst by doping with chromium(VI), *RSC Advances*, 査読有, 8 (2018) 38140-38145, DOI: 10.1039/C8RA07830K.
- ⑨ C. Tsounis, R. Kuriki, K. Shibata, J. Vequizo, D. Lu, A. Yamakata, O. Ishitani, R. Amal, K. Maeda, Copolymerization Approach to Improving Ru(II)-Complex/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hybrid Photocatalysts for Visible-Light CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 査読有, 6 (2018) 15333-15340, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03782
- ⑩ A. Nakada, R. Kuriki, K. Sekizawa, S. Nishioka, J. Vequizo, T. Uchiyama, N. Kawakami, D. Lu, A. Yamakata, Y. Uchimoto, O. Ishitani, K. Maeda, Effects of Interfacial Electron Transfer in Metal Complex-Semiconductor Hybrid Photocatalysts on Z-Scheme CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light, *ACS Catalysis*, 査読有, 8 (2018) 9744-9754, DOI: 10.1021/acscatal.8b03062.
- ⑪ M. Hojamberdiev, Y. Cai, J. Vequizo, M. Khan, R. Vargas, K. Yubuta, A. Yamakata, K. Teshima, M. Hasegawa, Binary flux-promoted formation of trigonal ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> layered crystals using ZnS-containing industrial waste and their photocatalytic performance for H<sub>2</sub> production, *Green Chemistry*, 査読有, 20 (2018) 3845-3856, DOI: 10.1039/C8GC01746H.
- ⑫ R. Kuriki, C. Ranasinghe, Y. Yamazaki, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, Excited-State Dynamics of Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst and Ultrafast Electron Injection to a Ru(II) Mononuclear Complex for Carbon Dioxide Reduction, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 122 (2018) 16795-16802, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03996.
- ⑬ S. Nishioka, J. Hyodo, J. Vequizo, S. Yamashita, H. Kumagai, K. Kimoto, A. Yamakata, Y. Yamazaki, K. Maeda, Homogeneous Electron Doping into Non-stoichiometric Strontium Titanate Improves Its Photocatalytic Activity for Hydrogen and Oxygen Evolution, *ACS Catalysis*, 査読有, 8 (2018) 7190-7200, DOI: 10.1021/acscatal.8b01379.
- ⑭ Z. Lian, M. Sakamoto, H. Matsunaga, 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, *Nature Communications*, 査読有, 9 (2018) 2314, DOI: 10.1038/s41467-018-04630-w.
- ⑮ A. Miyoshi, J. 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*, 査読有, 2 (2018) 2025-2035, DOI: 10.1039/C8SE00191J.
- ⑯ T. Oshima, T. Ichibha, K. Qin, K. Muraoka, J. 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 Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 57 (2018) 8154-8158, DOI: 10.1002/anie.201803931.
- ⑰ K. Maeda, D. An, C. Ranasinghe, T. Uchiyama, R. Kuriki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, A.



- Yamakata, Y. Uchimoto, O. Ishitani, Visible-light CO<sub>2</sub> reduction over a ruthenium(II)-complex/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalyst: the promotional effect of silver species, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, 6 (2018) 9708-9715, DOI: 10.1039/C8TA03245A.
- ⑱ C. Ranasinghe and A. Yamakata, Structural Changes of Water Molecules during Photoelectrochemical Water Oxidation on TiO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 20 (2018) 3388-3394, DOI: 10.1039/C7CP06646E.
- ⑲ J. 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.*, 査読有, 20 (2018) 3241-3248, DOI: 10.1039/C7CP06975H.
- 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*, 査読有, 42 (2017) 27024-27033, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.036.
- ㉑ J. Vequizo, M. Hojamberdiev, K. Teshima, A. Yamakata, Role of CoO<sub>x</sub> Cocatalyst on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalysts Studied by Transient Visible to Mid-Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 査読有, 358 (2018) 315-319, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.005.
- ㉒ C. Ranasinghe, J. Vequizo, A. Yamakata, Fabrication of robust TiO<sub>2</sub> thin films by atomized spray pyrolysis deposition for photoelectrochemical water oxidation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 査読有, 358 (2018) 320-326, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.006.
- ㉓ K. Wada, C. 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 Applied Materials & Interfaces*, 査読有, 9 (2017) 23869-23877, DOI: 10.1021/acsami.7b07484.
- ㉔ A. Yamakata, M. Osawa, Cation-dependent restructure of the electric double layer on CO-covered Pt electrodes: Difference between hydrophilic and hydrophobic cations, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, 800 (2017) 19-24, DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.12.034.
- ㉕ M. Hojamberdiev, M. Bekheet, J. Hart, J. 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.*, 査読有, 19 (2017) 22210-22220, DOI: 10.1039/c7cp03714g.
- ㉖ A. Nakada, S. Nishioka, J. 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*, 査読有, 5 (2017) 11710-11719, DOI: 10.1039/c6ta10541f.
- ㉗ J. 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*, 査読有, 7 (2017) 2644-2651, DOI: 10.1021/acscatal.7b00131.
- ㉘ M. Hojamberdiev, M. Bekheet, E. Zahedi, H. Wagata, J. 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.*, 査読有, 45 (2016) 12559-12568, DOI: 10.1039/c6dt02095j.
- ㉙ Y. Sakata, Y. Miyoshi, T. Maeda, K. Ishikiriyama, 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, *Applied Catalysis a-General*, 査読有, 521 (2016) 227-232, DOI: 10.1016/j.apcata.2015.12.013.
- ㉚ J. 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, *Applied Physics Express*, 査読有, 9 (2016) 067101, DOI: 10.7567/apex.9.067101.
- ㉛ 山方 啓, 酸化チタン光触媒のキャリアーダイナミクス粉末におけるアナターゼとルチルの特異的な挙動 - , *光化学*, 査読有, 47 巻 1 号 (2016) 25-32, [http://photochemistry.jp/journal\\_j/doc\\_journal\\_j/vol47\\_1J.pdf](http://photochemistry.jp/journal_j/doc_journal_j/vol47_1J.pdf)
- ㉜ 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.*, 査読有, 138 (2016) 5159-5170, DOI: 10.1021/jacs.6b01997.
- ㉝ 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*, 査読有, 120 (2016) 7997-8004, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01494

- ① A. Yamakata, Curious Behaviors of Photogenerated Charge Carriers at the Defects on Powder Photocatalysts, International Workshop on Crystalline Materials and Applications (IWCMA-2019), Crystal Growth Centre, Anna University, India, 2019/01/03 (基調講演)
- ② A. Yamakata, J. Vequizo, Time-resolved Absorption Study on the Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Highly Active Photocatalysts, Functional Ceramics forum for the upcoming Annual Materials Science Conference, Feng Chia University, Taiwan, 2018/11/17 (招待講演)
- ③ A. Yamakata, J. Vequizo, Behavior of Photogenerated Charge Carriers on Highly Efficient Photocatalysts, The 8th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD 2018), Thermotechnical Institute, Belgium, 2018/08/18 (招待講演)
- ④ A. Yamakata, J. Vequizo, Effects of Surface Defects on Powder Photocatalysts Studied by Time-resolved Visible to Mid-IR Absorption Spectroscopy, International Workshop on Water Splitting: Challenges and Opportunity, Northwest University, China, 2018/08/04 (招待講演)
- ⑤ A. Yamakata, J. Vequizo, The Role of Powder Defects for Efficient Photocatalytic Reactions, The 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-22), Platinum Hanjue Hotel, China, 2018/08/01 (基調講演)
- ⑥ A. Yamakata, J. Vequizo, Y. Sakata, Defects Induced Enhancement of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Photocatalysts Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy, 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology, University of Sydney, Australia, 2018/07/26 (招待講演)
- ⑦ A. Yamakata, How the Defects Affects the Photocatalytic Activity on Powder and Single Crystalline TiO<sub>2</sub>, International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Suntec Convention & Exhibition Centre, Singapore, 2018/07/23 (招待講演)
- ⑧ A. Yamakata, J. Vequizo, Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on TiO<sub>2</sub> Powders, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Sokhalay Angkor Resort and Spa, Cambodia 2018/03/07 (Symposium Award 受賞講演)
- ⑨ A. Yamakata, J. 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), Holiday Inn Hotel & Suite, Florida, USA, 2017/11/14 (招待講演)
- ⑩ 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) University of San Carlos, Philippines, 2017/10/21 (基調講演)

[図書] (計 2 件)

- ① 久富隆史, 久保田純, 堂免一成; 山方 啓 (コラム執筆), 共立出版(株), エネルギー変換型光触媒, コラム 9 「時間分解過渡吸収分光法によるキャリアダイナミクスの解明」, 2017, 106-107.
- ② 山方 啓 (分担執筆), (株)エヌ・ティー・エス, 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編第5章「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–」, 2017, 158-167.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称: 「構造物及びその製造方法」, 発明者: 山方 啓, 権利者: 同左, 種類: 特許, 番号: 特願 2017-013478, 出願年: 2017, 国内外の別: 国内
- ② 名称: 「構造物及びその製造方法」, 発明者: 山方 啓, 権利者: 同左, 種類: 特許, 番号: PCT/JP2018/2459, 出願年: 2018, 国内外の別: 外国

[その他]

ホームページ等

- ① <https://researchmap.jp/read0165993/>
- ② [http://www002.upp.so-net.ne.jp/yamakata/yama\\_top.html](http://www002.upp.so-net.ne.jp/yamakata/yama_top.html)
- ③ [https://scholar.google.co.jp/citations?user=-qC\\_RwEAAA&hl=ja&oi=ao](https://scholar.google.co.jp/citations?user=-qC_RwEAAA&hl=ja&oi=ao)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 酒多 喜久, ローマ字氏名: Yoshihisa Sakata, 所属研究機関名: 山口大学大学院, 部局名: 創成科学研究科, 職名: 教授, 研究者番号 (8 桁): 40211263