

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21310076

研究課題名（和文） ナノサイズ ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合体による  
新規可視光機能性光触媒の開発研究課題名（英文） Development of a novel visible-light responsive photocatalyst by  
nano-sized ZrO<sub>2</sub>/carbon clusters composite materials

研究代表者

松井 英雄 (MATSUI HIDEO)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：60340759

研究成果の概要（和文）：本研究の主要な成果は以下の通りである。

- (1) フェノール樹脂を有機マトリックスに用い、親水化処理を行うことで、ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合体の光触媒活性が向上した。
- (2) 複合体の酸化サイトに MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> を選択的に担持することで、水の可視光完全分解反応が進行した。
- (3) 可視光応答性は、酸素欠損や炭素ドーピングによるバンド構造のスプリット化と、炭素クラスターの電荷分離能の相乗的效果であることが示唆された。
- (4) 絶縁体である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を導入した系においても可視光応答化することが判明した。
- (5) 隔膜セルに適用可能な電荷分離機能を示す傾斜組成薄膜の構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：The main results of this research are as follows.

- (1) ZrO<sub>2</sub>/carbon clusters composite materials obtained by using of phenol resin as organic-matrix showed high photocatalytic activity. The activity of the composite materials increases by the surface hydrophilization.
- (2) The MnO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub>-loaded composite materials proceeded water splitting reaction under irradiation of a visible light.
- (3) The visible light-responsive photocatalytic activity induced by the synergistic effect of splitization of the band structure due to O vacancy, C-dope and charge separation ability of the carbon cluster.
- (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>/carbon cluster composite materials also indicated that visible light-responsive photocatalytic activity.
- (5) We have succeeded in constructing composition graded-films with charge separation ability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス  
キーワード：ナノ機能材料, 複合光触媒, 可視光応答化

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大量消費に伴う大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の増加に起因する地球温暖化は、すでに深刻な領域に達していることは周知であり、早急かつ抜本的な対策を施す必要がある。特に、燃料電池が次世代エネルギーシステムの中核として位置付けられる中、再生可能エネルギーである太陽光と、ほぼ無尽蔵に存在する水から水素を生成する、高効率かつ低コストな可視光応答性光触媒の開発が望まれている。これまでに、可視光応答性光触媒としては、酸化物半導体に Fe, Cr, V, Ru, Si 等の金属イオンや C, N, S, Te 等のヘテロ原子をドーピングする手法 (Serpone, Nick ら, *Langmuir*; 10(3), (1994), 643-52; Chu, Song-Zhu ら, *Langmuir*, 21(17), (2005), 8035-8041; Reddy, K. Madhusudan ら, *J. Solid State Chem.*, 178(11), (2005), 3352-3358 等) や、酸化物結晶格子中に酸素欠陥を導入する手法 (I. Nakamura ら, *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 16, (2000), 205-212) が開発され、励起波長の吸収端は 600 nm に迫っているものの、励起極大は 400 nm 程度である。また、量子効率の向上を目的とし、酸化物半導体 1 次粒子の微細化も検討されているが、光触媒に関しては極度なナノサイズ化は触媒活性の低下を招くことが知られている (Zhibo Zhang ら, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 10871-10878)。この原因としては、ナノサイズ化によるバンド構造の離散化によって励起波長が短波長シフトすることや、界面近傍において励起電子-正孔対の再結合が促進するためとされている。

現状を考慮すると、可視光変換効率の高い光触媒を開発するためには、励起極大を 500 nm 付近へ長波長化するとともに、1 次粒子のナノサイズ化による再結合の促進を抑制する必要があるものと考えられる。そこで、我々は次に示す基本戦略を考案した。

- (1) 励起極大を長波長化するためには酸化物半導体への異種原子のドーブおよび酸素欠陥の導入は不可欠であり、特に双方を内包させることによって励起波長の長波長化を実現する酸化物半導体を合成する。
- (2) 励起波長の長波長化による酸化還元ポテンシャルの低下には、バンドギャップ (BG) が大きい (ワイドバンドギャップ) 半導体の活用することで対応する。
- (3) 触媒活性の向上には 1 次粒子のナノサイズ化は不可欠であり、励起電子-正孔対の再結合を抑制するために速やかな電荷分離を達成する異種物質をヘテロ接合させる。

この件を満たす新規複合系を開発すれば、

高効率可視光変換光触媒を実現できるものと考えた。これまでに、我々は、エポキシ樹脂等の有機マトリックス中に、金属のアセチルアセトナト錯体も等を分散させた前駆体を、還元雰囲気下で焼成することで、グラファイト様の炭素クラスター (C<sub>x</sub>) マトリックス中に、2~10 nm 程度の酸化物半導体 (M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>) 粒子が均一に分散した構造を有する複合体を構築しており、これらが可視光応答性光触媒として機能することを明らかにしている。これまでの検討結果より、光触媒活性の高い酸化物半導体の組み合わせ、ならびに、酸化側の機能性を向上させる助触媒の担持法に関する知見を得ているものの、太陽光による水素製造に適用できる、さらに高い光触媒活性を示す複合体を構築するためには、構築条件そのものの最適化を行う必要性があった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノサイズ金属酸化物/炭素クラスター複合系新規可視光応答型光触媒の高活性化であり、具体的には、以下の 4 項目に関する検討を実施した。

- (1) ZrO<sub>2</sub>/C<sub>x</sub> 複合体を基軸とした複合体構築条件の最適化

有機マトリックスの種類の検討, 複合体の比表面積と触媒活性の相関, 助触媒の種類ならびに担持法の最適化, CO<sub>2</sub> 賦活処理と光触媒活性との相関

- (2) 複合体の可視光応答性ならびに炭素クラスターの電荷分離機能に関するメカニズムの検討

炭化過程において形成される ZrO<sub>2</sub> 粒子の組成の検討, 炭素クラスターの組成の検討, 欠陥構造を含む ZrO<sub>2</sub> 粒子/グラファイト様炭素クラスター接合系モデルの電子状態の理論計算

- (3) ZrO<sub>2</sub> 系より活性の高い金属酸化物との複合化

メカニズム的かつ理論的に ZrO<sub>2</sub> より高い活性を示すと考えられる金属酸化物を導入した複合体の構築

- (4) 隔膜セルを用いた水素製造システムの雛形の作製

導電性薄膜の表裏に酸化機能と還元機能を個別に強化した複合体を担持したシステムの構築

### 3. 研究の方法

上記 ~ の細目について、下記の方法で検討を行った。

有機マトリックスの種類の検討

有機マトリックスに、芳香環を有し比較的強固なフェノール樹脂、飽和系で比較的柔軟

なポリビニルアルコール、飽和系で極めて柔軟なポリエチレン、の3種を用いた複合体を構築し、可視光応答性ならびに光触媒活性に及ぼす影響を検討した。

複合体の比表面積と触媒活性の相関

エポキシ樹脂を有機マトリックスに用いた  $ZrO_2/C_x$  複合体を乾式法で粉碎することで、比表面積の異なる試料を調製し、比表面積と光触媒活性との相関を検討した。

助触媒の種類ならびに担持法の最適化

複合体の酸化側に担持する助触媒として  $MnO_2$ ,  $CeO_2$  を選択し、Pt 粒子の光電着法による還元サイトへの選択的析出と組み合わせることで、酸化サイトへの選択的担持を検討した。

$CO_2$  賦活処理と光触媒活性との相関

複合体の比表面積を増大させるために、水蒸気賦活と比較して反応性が低く、炭素クラスターの電荷分離能に対する影響が少ないと考えられる  $CO_2$  賦活を行った。

炭化過程において形成される  $ZrO_2$  粒子の組成の検討

有機マトリックスの炭化過程で形成した  $ZrO_2$  について、粉末 X 線回折(XRD), 固体核磁気共鳴(Solid-NMR)スペクトル, X 線光電子スペクトル(XPS)測定を行い、酸素欠損の導入および炭素の結晶格子中への取込みについて評価した。

炭素クラスターの組成の検討

炭素クラスターの組成を明確にするために、複合体の Solid-NMR スペクトル、ならびに、蛍光スペクトル測定を行った。

欠陥構造を含む  $ZrO_2$  粒子/グラファイト様炭素クラスター接合系モデルの電子状態の理論計算

酸素欠損、ならびに、炭素ドープ (アニオンサイト, カチオンサイト)を行ったクラスターモデルを作成し、その電子状態を検討するために、密度汎関数法(DFT)による理論計算を行った。なお、計算プログラムには、GAMESS, DV-X $\alpha$ を用いた。

メカニズム的かつ理論的に  $ZrO_2$  より高い活性を示すと考えられる金属酸化物を導入した複合体の構築

DFT 計算より比較的高い活性を示すことが予想された、 $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  系の複合体を構築し、光触媒活性を評価した。

導電性薄膜の表裏に酸化機能と還元機能を個別に強化した複合体を担持したシステムの構築

助触媒のみを担持した酸化サイト優勢型、Pt のみを担持した還元サイト優勢型の複合体を作成し、導電性薄膜 (Al 箔, Cu 板) の両側にそれぞれをディップコートした試験体を作成し、隔膜セル(Fig. 1)によって水素および酸素の分離発生について検討を行った。

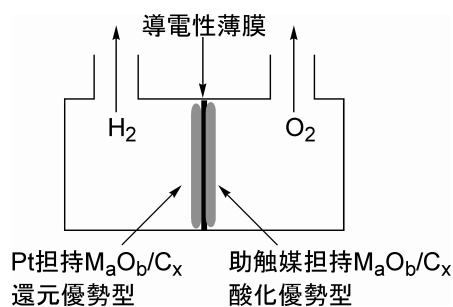


Fig. 1

#### 4. 研究成果

##### (1) $ZrO_2/C_x$ 複合体を基軸とした複合体構築条件の最適化

はじめに、前駆体の有機マトリックスとして、芳香環を有し比較的強固なフェノール樹脂、飽和系で比較的柔軟なポリビニルアルコール、飽和系で極めて柔軟なポリエチレン、の3種を用いた複合体を構築し、メチレンブルーの可視光( $\lambda > 460$  nm)光分解反応によって、触媒活性を評価した。その結果、フェノール樹脂系の分解活性は  $13.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であったのに対し、ポリビニルアルコール系では  $2.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、ポリエチレン系では  $1.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ となり、芳香環骨格を有し、比較的強いマトリックスを形成するフェノール樹脂を用いることで  $ZrO_2$  の成長をナノサイズに抑制できるとともに(Fig. 2)、グラファイト構造が発達した電荷分離能の高い炭素クラスターマトリックスを形成することが判明した。

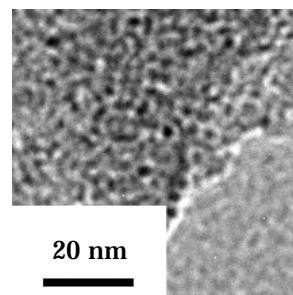


Fig. 2

また、フェノール樹脂のオリゴマーを用いる手法によって、比表面積が  $307.9 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を示す複合体が得られたが、複合体表面の疎水性が高く、触媒活性は  $5.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ と大きく低下した。そこで、得られた複合体の  $CO_2$  賦活処理を試みた。 $CO_2$  流量  $5 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $900$  ,  $5 \text{min}$  の処理によって、比表面積は  $512.2 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ となったものの、表面の疎水化は改善せず、触媒活性は  $5.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ とほとんど変化しなかった。複合体表面を親水化させるため、複合体を空気雰囲気下  $500$  で  $5 \text{min}$  加熱し、 $O_2$  による酸化処理を行ったところ、複合体表面が親水化され、比表面積は  $406.9 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であったものの、光触媒活性は  $19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ と向上した。

次に、複合体の酸化機能の向上を目的として、 $ZrO_2/C_x$  複合体の表面に助触媒である  $MnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_2$  等の担持を試みた。複合体を  $KMnO_4$  水溶液に分散させ、還元剤

にエタノールを加えることで、 $\text{MnO}_2$  担持体を、 $\text{Ce}(\text{acac})_3$  を吸着させた後、空気雰囲気下、300 °C で 10 分加熱することで  $\text{CeO}_2$  担持体を得た。複合体表面に Pt を担持させた後、可視光 ( $\lambda > 460 \text{ nm}$ ) を 3 時間照射して水の分解反応を行った結果、助触媒を担持しなかった系では水素の生成が認められなかったのに対して、 $\text{Pt-MnO}_2/\text{ZrO}_2$  では 201 nmol,  $\text{Pt-CeO}_2/\text{ZrO}_2$  では 112 nmol の水素が生成し、 $\text{MnO}_2$  担持系が比較的の高い活性を示した。しかしながら、水素と酸素の生成比は、水の完全分解における量論比が 2:1 であるのに対して、最も量論比に近かった  $\text{Pt-MnO}_2/\text{ZrO}_2$  系においても 3.5:1 であり、非選択的に助触媒を担持する手法では円滑な酸化還元反応が進行していない可能性がある。そこで、Pt を光電析法によって先に担持させることで、複合体表面の還元サイトを選択的に被覆させた後、 $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  を担持したところ、 $\text{MnO}_2\text{-Pt}/\text{ZrO}_2 = 238 \text{ nmol}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Pt}/\text{ZrO}_2 = 268 \text{ nmol}$  の水素が生成し、水素と酸素の生成比も概ね 2:1 となり、可視光による水の完全分解反応が進行することが明らかとなった。

## (2) 複合体の可視光応答性ならびに炭素クラスターの電荷分離機能に関するメカニズムの検討

助触媒を担持した系において、光触媒活性の向上が認められたため、光励起中心である  $\text{ZrO}_2$  コア、ならびに、炭素クラスターの組成を評価した。複合体の XRD 測定を行った結果、有機マトリックスの種類を問わず、炭化過程で生成する酸化ジルコニウムの組成は  $\text{ZrO}_{1.95}$  であり、本法によって容易に酸素欠損が導入されることが判明した。さらに、solid-NMR の解析結果より、150 ppm 付近にグラフェン骨格に由来するシグナルが認められるとともに、85 ppm, 230 ppm にも比較的シャープなシグナルが観測され、酸化ジルコニウム結晶格子中のカチオンサイトならびにアニオンサイトに炭素がドーピングされるとともに、クラスター状のグラフェン炭素も取り込まれていることが明らかとなった。この、酸素欠損、炭素ドーピング、グラフェン炭素取り込みの相乗的な効果によって、5.0 eV とバンドギャップの大きな酸化ジルコニウムが可視光応答することが強く示唆される。また、室温における一般的なグラファイトの solid-NMR スペクトルは半値幅が 100 ppm 以上となりシグナルとして観測できないほどブロードになるが、本系の炭素クラスターは半値幅が 60 ppm 程度であり、エネルギー準位が離散化した、ドメインサイズ 50 nm 以下のグラフェン骨格であることも示され、酸化ジルコニウムからの励起電子、もしくは、正孔を効果的に捕捉するものと考えら

れる。

これらの効果を理論的に解明するため、酸化ジルコニウムの結晶構造の一部を切出した  $\text{Zr}_{13}\text{O}_{56}$  クラスターの DFT 計算を DV- $X\alpha$  を用いて行った。 $\text{ZrO}_2$  のバンドギャップは 4.95 eV であるのに対して、 $\text{Zr}_{13}\text{O}_{56}$  クラスターのバンドギャップはほぼ 5 eV となり、当該クラスターを用いることで、定量的な評価が可能であることが示された。そこで、 $\text{Zr}_{13}\text{O}_{56}$  クラスターから酸素原子を 1 つ除去した酸素欠損モデル ( $\text{Zr}_{13}\text{O}_{55}$  クラスター) を計算したところ、伝導帯を形成するジルコニウムの 4d 軌道のエネルギーが約 0.5 eV 低下した (Fig. 3)。さらに、カチオンサイトへの炭素ドーピングモデル ( $\text{Zr}_{12}\text{O}_{56}\text{C}_1$  クラスター) の計算結果には、価電子帯と伝導帯のほぼ中間に電子が占有されていない炭素の 2p 軌道の準位が形成し、バンド構造がスプリット化することも示唆された。

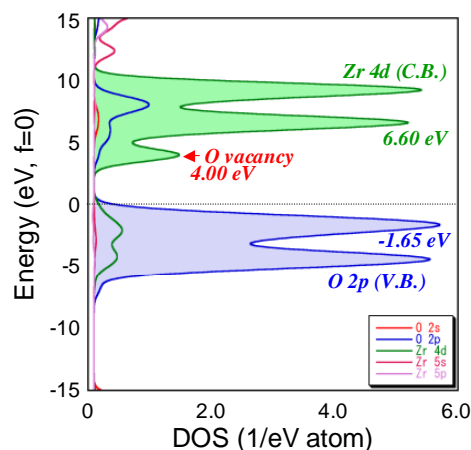


Fig. 3

また、蛍光スペクトルの測定結果からも、酸素欠損に由来すると考えられる 250 nm の励起に対する 400 nm の蛍光、ならびに、炭素ドーピングに由来すると考えられる 500 nm の励起に対する 600 nm の蛍光が認められ、酸化ジルコニウム骨格に対する酸素欠損や炭素ドーピングによるバンド構造のスプリット化と、炭素クラスターの高い電荷分離能が相乗的に機能することで、本系の複合体が可視光応答型光触媒として機能していることが強く示唆された。

## (3) $\text{ZrO}_2$ 系より活性の高い金属酸化物との複合化

メカニズムの検討より、本系における可視光応答性の発現は、酸化物結晶格子の酸素欠損、ならびに、炭素ドーピングによるバンド構造のスプリット化に由来することが示唆された。この結果は、さらにバンドギャップの大きい金属酸化物を光励起中心とすることで、可視光応答化と高い酸化還元活性を両立で

きることを示している。すなわち、バンドギャップ大きな金属酸化物を用いれば、価電子帯と伝導帯の準位の差が大きいため、酸化還元ポテンシャルの向上が期待されるものの、励起波長は短波長化するのに対し、本系の複合化手法を用いれば、バンド構造のスプリット化によって可視光応答性を示す可能性がある。バンドギャップの大きな金属酸化物のクラスターモデル計算を行ったところ、バンドギャップが6.0 eVのHfO<sub>2</sub>, 8.8 eVのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.0 eVのSiO<sub>2</sub>においてもスプリット化が生じる可能性が示された。

そこで、HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>系の複合体を調製し、水の可視光分解反応を行った。現段階では助触媒を非選択的に担持した系の検討しかできていないものの、Pt-MnO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>系で187 nmol, Pt-CeO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>では117 nmolの水素の生成が認められ、ZrO<sub>2</sub>系とほぼ同等の活性を示すことが判明した。さらに、Pt-MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で51 nmol, Pt-MnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>で135 nmolの水素が生成し、本法を適用することで、絶縁体を導入した系でも可視光応答化できることが明らかになるとともに、SiO<sub>2</sub>系もZrO<sub>2</sub>系とほぼ同等の活性を示した。

#### (4) 隔膜セルを用いた水素製造システムの雛形の作製

助触媒を酸化サイトに選択的に担持したMnO<sub>2</sub>-Pt/ZrO<sub>2</sub>ならびにCeO<sub>2</sub>-Pt/ZrO<sub>2</sub>系において、比較的高い水の可視光分解活性が認められたため、隔膜セルを用いた水素製造システムの雛型を、Pt担持ZrO<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>(還元優勢型)とMnO<sub>2</sub>担持ZrO<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>(酸化優勢型)の複合体を、Al箔もしくはCu板の片面にそれぞれ電着させた膜を用いて検討を行った結果、還元側において若干量の水素の生成が認められたものの、酸化側ではほとんど酸素が生成しないことが判明し、Al箔もしくはCu板と複合体の間で電荷分離が生じていないことを強く示唆している。この原因としては、還元優勢型の価電子帯に生成した正孔がAl箔もしくはCu板に注入されても、酸化優勢型への分離はキャリアの拡散のみに依存しているため、両複合体間での円滑な電子移動を阻害している可能性が考えられる。そこで、注入した正孔もしくは励起電子を膜の片側へ効果的に電荷分離する薄膜の構築できれば、この問題を解決できるものと考えた。このような膜の調製を目的に、比較的に安価かつ簡便な手法である、アノード酸化を基盤とした電流反転法もしくはカソード電析法の検討を行った。その結果、MgSO<sub>4</sub>を溶解させた電解浴中にAl板を浸漬し、電解電圧ならびに印加時間を制御したアノード酸化を基盤とする電流反転法では、膜表面(MgO)~電極界面(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)において組成が連続的に変化する薄膜が得られ(Fig. 4)、一方、MgSO<sub>4</sub>な

らびにAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を溶解させた電解浴中にAl板を浸漬し、電析電圧を制御するカソード電析法では膜表面(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)~電極界面(MgO)となる傾斜組成薄膜が容易に得られることが判明した。これらを用いて、水の電気分解反応を行ったところ、膜表面(MgO)~電極界面(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)型では正孔注入によって水の酸化反応が、一方、膜表面(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)~電極界面(MgO)型では電子注入によって還元反応が促進され、傾斜組成薄膜が電荷分離能を有することも明らかとなった。従って、今後は、傾斜組成薄膜に複合体を担持した隔膜セルを構築し、水の可視光分解による水素製造システムの構築を試みたいと考えている。

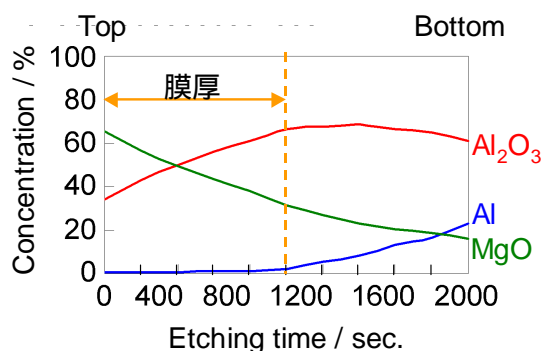


Fig. 4

以上、本研究により、複合体表面の親水化ならびに助触媒の選択的担持によって光触媒活性が向上することが判明した。特に、絶縁体系における可視光応答型光触媒の構築、ならびに、液相法による電荷分離機能を有する傾斜組成薄膜の調製は、我々が調査した範囲ではこれまでに報告例がなく、複合系光触媒の開発、ならびに、長距離電荷分離材料の構築に対して新たな指針を与えるものと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

The photoelectronic behaviors of MoO<sub>3</sub>-loaded ZrO<sub>2</sub>/carbon cluster nanocomposite materials, H. Matsui, A. Ishiko, S. Karuppuchamy, M. A. Hassan, M. Yoshihara, *Appl. Nanosci.*, 査読有, 2, 2012, 25-30,

[DOI:10.1007/s13204-011-0035-y](https://doi.org/10.1007/s13204-011-0035-y)

Visible light-sensitive MnO<sub>2</sub>- and CeO<sub>2</sub>-loaded ZrO<sub>2</sub>/carbon cluster/Pt nanocomposite materials, H. Matsui, M. Ikegami, S. Karuppuchamy, M. A. Hassan, M. Yoshihara, *Superlattices and Microstructures*, 査読有, 51, 2012, 239-246,

DOI: 10.1016/j.spmi.2011.11.016  
Efficient photocatalytic activity of MnO<sub>2</sub>-loaded ZrO<sub>2</sub>/carbon cluster nanocomposite materials under visible light irradiation, H. Matsui, N. Bandou, S. Karuppuchamy, M. A. Hassan, M. Yoshihara, *Ceramics International*, 査読有, 38, 2012, 1605-1610,  
DOI:10.1016/j.ceramint.2011.09.049  
Visible light induce photocatalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon cluster/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials, S. Karuppuchamy, H. Matsui, K. Kira, M. A. Hassan, M. Yoshihara, *Ceramics International*, 査読有, 38, 2012, 1515-1521,  
DOI:10.1016/j.ceramint.2011.09.035  
Visible light induced electron transfer behavior of a CeO<sub>2</sub>-loaded HfO<sub>2</sub>/carbon cluster nanocomposite material, H. Matsui, N. Nishii, S. Karuppuchamy, J.-M. Jeong, M. A. Hassan, M. Yoshihara, *J. Alloys and Compounds*, 査読有, 513, 2012, 184-188,  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.016  
Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>/carbon cluster nanocomposite materials, H. Matsui, N. Bando, S. Karuppuchamy, J.-M. Jeong, M. Yoshihara, *Superlattices and Microstructures*, 査読有, 50, 2011, 427-436,  
DOI: 10.1016/j.spmi.2011.08.007  
Synthesis and Characterization of MoO<sub>3</sub> / Carbon Clusters / ZrO<sub>2</sub> Composite Materials, H. Matsui, A. Ishiko, S. Karuppuchamy, M. Yoshihara, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, 473, 2009, L33-L38,  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.039  
The Electronic Behavior of ZrO<sub>2</sub> / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Carbon Clusters Composite Material, H. Miyazaki, H. Matsui, Y. Kita, S. Karuppuchamy, S. Ito, M. Yoshihara, *Current Applied Physics*, 査読有, 9, 2009, 155-160,  
DOI: 10.1016/j.cap.2008.01.005

[学会発表](計6件)

アノード酸化法を基盤とする Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 傾斜組成薄膜の作製と機能性, 今森 康輔, 松井 英雄, 第 13 回関西表面技術フォーラム, キャンパスプラザ京都(京都府), 2011 年 11 月 29 日  
カソード電析法を用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 傾斜組成薄膜の作製と機能性, 茅野 真一, 松井 英雄, 第 13 回関西表面技術フォーラム, キャンパスプラザ京都(京都府), 2011 年 11 月 29 日

アノード酸化法を基盤とする Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 傾斜組成薄膜の作製, 今森 康輔, 松井 英雄, 表面技術協会第 123 回講演大会, 関東学院大学(神奈川県), 2011 年 3 月 18 日(東日本大震災により開催中止, 規定により発表成立)

カソード電析法を用いた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 傾斜組成薄膜の作製, 茅野 真一, 松井 英雄, 表面技術協会第 123 回講演大会, 関東学院大学(神奈川県), 2011 年 3 月 17 日(東日本大震災により開催中止, 規定により発表成立)

ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合系光触媒の表面酸化処理による高活性化, 日永田 悠, 松井 英雄, 第 37 回炭素材料学会年会, 姫路市民会館(兵庫県), 2010 年 12 月 1 日  
ナノサイズ ZrO<sub>2</sub> / 炭素クラスター複合体による新規可視光機能性光触媒の開発, 日永田 悠, 松井 英雄, 第 10 回 GSC(グリーン・サステイナブル ケミストリーネットワーク)シンポジウム, 学術総合センター橋記念講堂(東京都), 2010 年 3 月 4 日

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

松井 英雄 (MATSUI HIDEO)  
近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 60340759

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

多田 弘明 (TADA HIROAKI)  
近畿大学・理工学部・教授  
研究者番号: 60298990

伊藤 征司郎 (ITO SEISHIRO)  
近畿大学・理工学部・教授  
研究者番号: 40088448