

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	電荷分離状態の長寿命化と二酸化炭素の光資源化
研究機関・ 部局・職名	新潟大学大学院・自然科学系材料生産システム専攻・准教授
氏名	由井 樹人

1. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年03月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	115,000,000	115,000,000	2,527	115,002,527	115,002,527	0	
間接経費	34,500,000	34,500,000	0	34,500,000	34,500,000	0	
合計	149,500,000	149,500,000	2,527	149,502,527	149,502,527	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	144,648	16,918,433	28,106,691	48,599,379	93,769,151
旅費	0	825,076	2,046,370	1,651,210	4,522,656
謝金・人件費等	0	3,817,046	6,740,777	4,840,453	15,398,276
その他	12,120	99,960	988,265	212,099	1,312,444
直接経費計	156,768	21,660,515	37,882,103	55,303,141	115,002,527
間接経費計	47,030	6,498,154	15,105,816	12,849,000	34,500,000
合計	203,798	28,158,669	52,987,919	68,152,141	149,502,527

4. 主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
スピコーター1式	ミカサ社製 MS-A100	1	590,625	590,625	2011/9/27	新潟大学
分析天秤	メトラートレド XP205V	1	713,048	713,048	2011/11/18	新潟大学
デスクトップX線回折装置	リガク社製 MiniFlex	1	5,157,600	5,157,600	2011/12/15	新潟大学
光触媒反応評価装置	大塚電子製 MCPD-3700	1	9,996,000	9,996,000	2012/3/22	新潟大学
光学照射装置	ウシオ電気 製OPM2- 502HQ 500W	1	971,250	971,250	2012/7/30	新潟大学
金/板	0.5x50x50mm 99.5%	1	703,729	703,729	2013/3/8	新潟大学
電子スピン共鳴装置	JEOL Resonance製	1	21,997,500	21,997,500	2013/3/27	新潟大学
高速冷却遠心機	Hitachi製作 所.>6000rpm	1	1,700,000	1,700,000	2013/7/16	新潟大学
蛍光寿命測定装置	堀場製作所, <200ps分解	1	13,125,000	13,125,000	2013/10/23	新潟大学
量子効率測定システム	大塚電子製, 1100nm	1	6,993,000	6,993,000	2013/10/29	新潟大学
フーリエ変換赤外分光光度計	島津製作所	1	3,845,100	3,845,100	2014/2/21	新潟大学
ガスクロマトグラフ質量分析装置	島津製作所	1	11,980,500	11,980,500	2014/2/21	新潟大学
絶対PL量子収率測定装置	浜松フォトニクス	1	4,987,500	4,987,500	2014/3/7	新潟大学
蛍光分光光度計	フィリップス製	1	3,017,700	3,017,700	2014/3/14	新潟大学

5. 研究成果の概要

研究成果の概要; 研究計画に記載した個々の内容に即して、本研究成果の概要を述べる

(1) 長寿命電荷分離状態; 従来報告した長寿命電荷分離系の構成要素である、シリカナノ薄膜を球状シリカに、カチオン性色素をアニオン性色素にそれぞれ変更した新規積層複合材料を作成した。この膜に光を照射したところ、数時間に及ぶ電荷分離寿命が観測できた。この結果は、以前に報告した電荷分離寿命が、限定された材料でのみ生ずるのでは無く、一般性の高い挙動である可能性を示している。さらに、この電荷分離状態が酸素・水の存在により著しく、その寿命を変化させることから、特に水による膜の構造変化が電荷分離寿命の長寿命化に寄与していることを明らかにした。

(2) 光エネルギー集約; 細孔壁を有機分子で修飾したナノ細孔材料 (PMO) と金属錯体を複合化させることで、光合成と同様に多段階のエネルギー集約が可能な系を、世界に先駆けて構築した。さらにナノ細孔材料に金属錯体を安定的に固定化する手法の開発を見いだすことができたため、実際に光CO₂還元反応を行うための足がかりが構築できたと考えている。実際にこれらの技術を組合せることで、光合成と同様に可視光の光捕集→光エネルギー集約→触媒へのエネルギー移動が可能な系を構築した。このような系を用いて、CO₂雰囲気下で複合材料に可視光を照射したところ、非常に高い耐久性(触媒回転数600回以上)でCO₂がCOへと変換されることを、明らかにした。

(3) 光触媒; 高い量子収率でCO₂を光変換させる触媒開発を行った。成果(2)で報告した系にもちる錯体は、従来の錯体と同程度の効率でCO₂をCOへと変換可能であり、複合化・集積化に用いるに十分な性能を有していることを確認している。現在、課題(2)で構築した触媒の効率(量子収率)を測定することを試みているが、光散乱のある粒子を用いているため、正確な量子収率測定は、世界的にも例が無く非常に困難である。現在、信頼できる量子収率の測定方法から開発を行っている。

(4) 要素技術の集積と反応; 層状半導体とCO₂還元可能な触媒群との複合化を行った。特にCO₂の還元助触媒として機能することが知られている、Cu微粒子と層状半導体の複合化に世界に先駆けて成功している。さらに、CuのみならずAgなどの金属でも、類似の複合体が形成できることを確認しており、汎用性の高い手法であると思われる。同様に、CO₂光還元が可能なRe錯体と層状半導体との複合化にも一部成功したと考えているが、錯体の吸着量等の基礎的知見が未だ不足しているため、これらの知見を得るための研究を早急に展開している。

課題番号	GR041
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
研究成果報告書**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	電荷分離状態の長寿命化と二酸化炭素の光資源化
	Stabilization of Charge Separated States and Photochemical Carbon Resource Production from CO ₂
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	新潟大学・自然科学系・准教授
	Associate Prof. Grad. School of Sci. Tech., Niigata Univ.
氏名 (下段英語表記)	由井樹人
	YUI Tatsuto

研究成果の概要

(和文): 本課題によるいくつかの研究成果のうち、特に先進性や優位性が認められた2点の研究成果を列挙する。1) 長寿命な電荷分離系(大気下・>2.5h)のメカニズム解明を行った。従来のカチオン性色素の代わりにアニオン性色素(TCPP)を用いたところ、TCPP 酸化種の生成が明瞭に認められたことから、色素に依存しない長寿命電荷分離系が構築できることを確認した。2) 光エネルギーを効率良く集約する細孔材料(PMO)と光により CO₂ を資源化可能な金属錯体を複合化したところ、高い耐久性で CO₂ が CO へと変換された。1,2)の系共に、これまで報告例が無い挙動であり、新たな CO₂ 資源化系への展開が多いに期待される。

(英文): Several unique results has been observed in the research project, and two special results were listed as follows: 1) Mechanism and origin of the long-lived charged separate (> 2.5 h in ambient condition) sates has been investigated. Anionic dye (TCPP) was used instead of ordinary used cationic dyes. Characteristic absorption of one-electron oxidized TCPP was observed, indicating the charge separated sate were observed even in the different systems. 2) Hybridization of light harvesting porous materials (PMO) and metal complexes have been examined. Upon the visible-light irradiation, reduction of CO₂ and production of CO was observed with high durability. Observed results were very important for chemical resource production from CO₂.

様式21

1. 執行金額 149,502,527 円
(うち、直接経費 115,002,527 円、間接経費 34,500,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

太陽光を用いて、二酸化炭素(CO₂)の資源化を行う光エネルギー変換システムの構築を行う。特に光反応を制御する上で重要な、電荷分離状態の制御と安定化さらに化学反応との共役に関して検討を行う。また目的達成に必要な要素技術である、光捕集系、電子伝達系さらには、高性能な CO₂ 還元光触媒の構築も同時に行い CO₂ の光資源化を目指す。

二酸化炭素(CO₂)は、地球温暖化の主要原因と考えられており、世界規模で CO₂ 排出量低減が求められている。一方で CO₂ は、石油や木材に代わり、枯渇する事の無い炭素資源としても有望である。ほぼ無限な太陽エネルギーにより、CO₂ の変換と資源化が行えれば、環境問題、資源枯渇、さらにはエネルギー問題の解決つながる。このような背景のもと、太陽光の利用や CO₂ の資源化に関する研究が近年活発化している。

植物が行っている光合成は、光エネルギーを用いて CO₂ を糖という炭素資源へと変換する極めて興味深い反応系である。光合成は様々な機能を有しているが、特に約1秒と言う驚異的な長寿命電荷分離状態を維持することで、CO₂ との反応を始めとする光合成反応を進行させており、電荷分離の長寿命化は、重要な研究課題である。

一方、人工的な電荷分離状態はナノ～マイクロ秒程度であり、これが反応効率や生成物選択性の低下につながっている。申請者らは、無機細孔体・半導体光触媒・有機色素からなる複合材料を用いることで、室温・大気下で2時間以上もの長寿命電荷分離寿命を達成している。これまでに報告のある電荷分離寿命は、凍結溶液下でも十数分程度であり、本系は驚異的な安定化を達成している。さらに申請者らは、CO₂ と選択的に反応する金属錯体光触媒、超分子金属錯体の高効率光エネルギー移動、金属錯体複合体による多電子の蓄積、さらに無機細孔体と金属錯体間での光捕集系の構築等に成功している。これらの要素技術を複合・集積化することで、CO₂ の光資源化が可能な、光エネルギー変換システムの構築を目指す。

4. 研究計画・方法

本研究助成申請時には、以下の研究計画に則り研究を行う予定であった。研究の進展とともに一部内容の変更も有ったが、同時に新規な知見を得ることが出来たため、研究目的を逸脱しない程度に、柔軟な研究計画の見直しを行い研究を遂行してきた。

最終目標である、CO₂ の光資源化には、以下に列挙する要素技術の集積化が必須である。

現在までに、申請者らを始めとする様々な研究グループから、各要素技術に関する基礎的知見と、世界的にインパクトのある研究成果を報告されている。しかし緻密かつ系統だった研究に関してはまだ進展段階であり、学術的な知識の集積や実用化に向けた性能などが欠落しているのが現状である。そのため研究初期段階では、以下の各要素技術の確立とブラッシュアップを行い、学術的・技術的な価値の向上に努める。中期段階では、各要素技術の集積化を試み、集積化した化学反応系を用いてCO₂雰囲気下での光反応を行う。最終的には、集積体全体のポテンシャルと問題点等を明らかにして、グリーン・イノベーションの進展を図る。

- (1) 長寿命電荷分離状態; 電荷分離の長寿命化は、本研究において中核をなす最重要課題である。申請者らは、天然系を遥かに凌ぐ長寿命な電荷分離寿命を報告しているが、そのメカニズムは全く不明であり、本研究にてその真理について明らかにする。現状では、本系を用いて化学反応を行い生成物を得るまでには至っていない。そこで、電荷分離状態からの反応を行い、反応生成物制御などを行う。電荷分離状態からの反応では、界面での電子輸送も重要であり、同様にそのメカニズム解明と性能向上を行う。
- (2) 光エネルギー集約; 申請者らは、ナノ細孔材料と金属錯体複合体において、ナノ材料が補足した約 400 もの光を、一つの金属錯体に集約させることを見いだしている。しかし、集約した光エネルギーを化学反応に転化することができてない。本研究では、集約した光エネルギーを反応に転化できるシステムを構築する予定である。
- (3) 光触媒; CO₂ の資源化には、CO₂ と直接反応を行う光触媒の性能向上が必須である。Ishitani らは、量子収率~60%の効率で CO₂ を資源化する触媒を見いだしている。しかし、更なる性能向上、特に量子収率と耐久性の向上が必要であり、主に錯体合成的な観点から光触媒の性能向上を狙う。
- (4) 要素技術の集積と反応; これらの要素技術を集積することで、CO₂ の資源化システムを構築し、反応を行うが、個々の要素技術を繋ぐインターフェースに関する知見が不足している。効率的な反応を行うための、インターフェースを模索しながら、システム構築とそのポテンシャルを明らかにする。

5. 研究成果・波及効果

化石燃料・資源の大量消費により、現代人類は豊かな生活を維持できている。しかし化石資源は有限な資源であるため、その枯渇が憂慮されている。また先の原発事故により、原子力発電の問題点が浮き彫りになっていることから、早急な代替エネルギーの開発が世界的に求められている。さらに化石資源の大量消費に伴う二酸化炭素(CO₂)の大量放出と地球環境変動に与える悪影響も、人類が解決すべき大きな課題となっている。太陽光(エネルギー)は、ほぼ枯渇することの無いエネルギー源であることから、太陽光発電などの太陽光の有効利用が模索されているが、電力は蓄積と運搬が非常に困難なエネルギー形態であるため、太陽光の実用的な活用には多くの制限がある。もし、太陽光を用いて、CO₂ を原料として石油に類似したエネルギー・化学原料資源となりうる化学物質が合成できれば、エネルギー・資源の枯渇やCO₂問題を

一挙に解決できるだけでなく、太陽光発電とは異なるメリットを有する、グリーンイノベティブなシステムを構築できる可能性がある。天然の植物が行っている光合成反応は、CO₂と太陽光を源に、安定なエネルギー・資源である有機物を生産する反応であり、光合成系を模倣した材料の開発は、上記研究課題の解決に直結する重要な研究対象である。

本研究では、光によりCO₂を有用な化学物質へと変換する材料系の構築を目的としている。これらの目的を達成するには、光合成が行っている要素反応の模倣し、かつそれらの要素技術を組織化する必要がある。そこで本研究では、光合成の要素機能の模倣に深く関連した、上記4つの課題を主に立案し、光によるCO₂の変換系の構築について検討を行った。光でCO₂を変換するには、原理上以下に示すような大きな制約があり、特に課題(1)、(2)はこの制約を克服するための非常に重要な研究である。

光CO₂変換により得られる化学物質として有望なのが、一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH₄)であるが、これらの化合物を得るにはCO₂に2~8個の電子を同時に挿入する(還元という)必要がある。しかし通常の光反応では、1つの光子につき1つので電子しか駆動できない。さらに分子が光エネルギーを受け取ることで反応活性な状態(励起状態という)を維持できるのは、長くて1マイクロ秒程度と極めて短い。ところが、地表に届く太陽光の強度では、同一の分子が再度光を吸収して励起状態となる頻度は1秒に1回程度と極めて長い時間を要するため、分子が再度励起状態となる時間と励起状態が消失する寿命の間には大きな時間的なギャップが存在する。この状態をイメージしやすくするため、分子の寿命(1マイクロ秒)を人間の寿命(100年とする)で換算すると、1億年異なる時期に誕生した2~8人の人間が共同して働かないと目的を達成できないことに相当する。

- (1) 長寿命電荷分離系の構築とメカニズム解明; 多くの場合、化学反応は分子間で電子をやり取りすることで、その反応を進行させている。このことを示したのが式(1)であり、電子を放出、受取る分子をそれぞれD, Aとする。



Dは電子を放出するのでプラス電荷を、Aを電子を受取るのでマイナス電荷を帯びることとなり、この状態を電荷分離状態と言う。電子の授受を伴った化学反応では、この電荷分離状態を経ることで、目的とする化学物質が生成される。しかし、電荷分離状態はプラスとマイナスの対であり、お互いが強く引き付け合う結果、容易に元の状態に戻ってしまう(式(2))。



それ故、多くの場合における電荷分離の寿命はマイクロ秒程度と極めて短く、上記の例で示したように、光生成した電荷分離状態を利用して複数の電子を同時に移動させることは極めて困難である。一方、天然の光合成は安定な電荷分離状態を達成する仕組みを持っており、その寿命は約1秒と極めて長い。このことが、光合成反応が進行する1つの要因となっており、人工的に電荷分離寿命を安定化させることは極めて重要な課題となっている。

我々は、電子移動は行えるが、逆の電子移動の障壁となる半導体材料を、二つの分子の

間に挿入することで、電荷分離状態の安定化を試みた。分子として、陽イオン性ポルフィリン (TMPyP)およびメチルビオローゲン(MV)を、半導体として層状の半導体(TNS)を、さらに TMPyP を入れておく空間としてシリカナノ構造体(MPS)を選択し、MV を含む TNS と TMPyP を含む MPS を積層した複合膜を合成した。この複合膜に光を照射したところ、大気下で2時間以上の電荷分離状態が観測できた。この系の一般性・拡張性を確認するため、TMPyP に代わり陰イオン性の色素や MPS に変わる AMSS と呼ばれる材料を用いて同様に反応を行ったところ、同じく長寿命な電荷分離状態が観測された。この結果は、本系が極めて限定された系でのみ実現される挙動では無く、ある程度一般・拡張性に富む挙動であることを示唆している。また、先行研究では電荷分離状態が形成されている直接証拠に乏しかったが、アニオン性色素を用いることで、電荷分離状態の生成を直接観測できた点で大幅な研究進展が認められた。さらに、酸素や水などの第三成分の存在により、本電荷分離状態の寿命が大きく変化することを見いだした。特に水が共存する系では TNS 層の間隔が大きく変化したことから、膜の構造変化が電荷分離寿命に大きな影響を与えることを示唆している。本研究で得られた知見を集約することで、より電荷分離寿命の長い系の構築できる可能性が出て来ており、多数の電子移動を伴う光 CO₂ 還元系の要素技術として極めて興味深い。

- (2) 光エネルギー集約: 太陽光の光子密度は極めて低く、同一の分子を再度励起状態にしうる間隔は1秒程度である。この点を克服するため天然の光合成系では、光子濃度を濃縮するための光捕集・集約系を備えており、約1000個の分子が吸収した光を1つの反応系に集約していると考えられている。本系では、光集約が可能なナノ細孔体(メソポーラス有機シリカ: PMO)と様々な金属錯体の複合化を行い、その光捕集・集約特性を明らかにすると同時に、光集約を介した光 CO₂ 還元系の構築を行った。この研究に先だって開発した、Ru-Re5分子は、末端の Re 分子が吸収した光を中心の Ru 部位へ光集約する分子である。この分子と PMO とを複合化したところ、PMO → Re5 部位 → Ru 部位へと多段階の光エネルギー集約・移動が生ずることを世界に先駆けて見いだした。このような多段階のエネルギー集約・移動は光合成が行っている方式と同様であり(図-1)、大変興味深い。

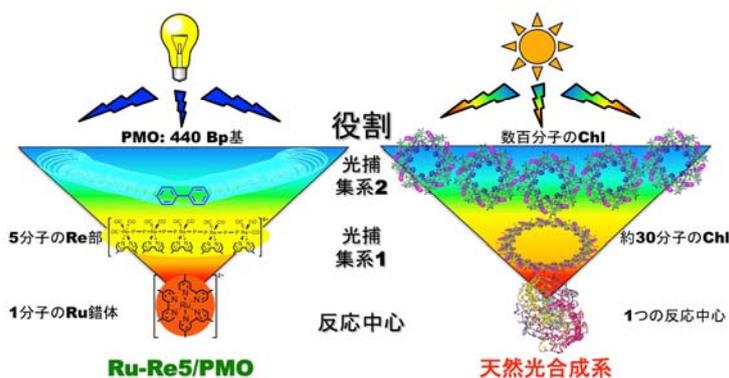


図-1 光合成系統類似した多段階光捕集・集約が可能な Ru-Re5/PMO と多段階光集約の模式図。

PMO に対して金属錯体を安定に固定化する技術開発に成功できたため、PMO を光触媒反応へと適応可能となった。光 CO₂ 還元可能な金属錯体を新規に合成し、PMO 細孔内に固定化することに成功し

た。さらに、本材料に可視光を照射すると、CO₂が2電子還元されたCOの生成が観測された(図-2)。この結果は、可視光捕集→光集約→エネルギー移動→CO₂還元が段階的に進行していることを示している。これは正に光合成系を極めて高精度で模倣した反応系であるといえる。さらに特筆すべきは、触媒の回転数を示すターンオーバー数が600以上に達した点であり、金属錯体を用いたCO₂還元系にターンオーバー数としては極めて高い点にある。

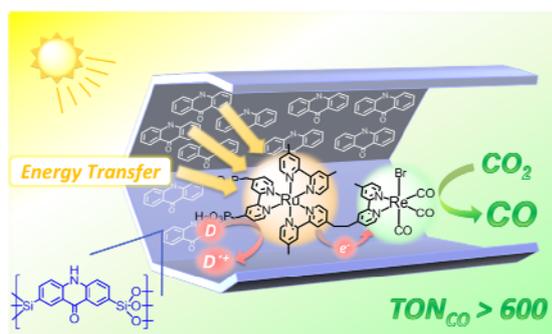


図-2 光捕集能とCO₂還元機能を連結させた、ナノ細孔体-金属錯体複合体による光CO₂還元の模式図。

- (3) 光触媒;高い量子収率でCO₂を光変換させる触媒開発を行った。成果(2)で報告した系にもちる錯体は、従来の錯体と同程度の効率でCO₂をCOへと変換可能であり、複合化・集積化に用いるに十分な性能を有していることを確認している。現在、課題(2)で構築した触媒の効率(量子収率)を測定することを試みているが、光散乱のある粒子を用いているため、正確な量子収率測定は、世界的にも例が無く非常に困難である。現在、信頼できる量子収率の測定方法から開発を行っている。
- (4) 要素技術の集積と反応;層状半導体とCO₂還元可能な触媒群との複合化を行った。特にCO₂の還元助触媒として機能することが知られている、Cu微粒子と層状半導体の複合化に世界に先駆けて成功している。さらに、CuのみならずAgなどの金属でも、類似の複合体が形成できることを確認しており、汎用性の高い手法であると思われる。同様に、CO₂光還元が可能なRe錯体と層状半導体との複合化にも一部成功したと考えているが、錯体の吸着量等の基礎的知見が未だ不足しているため、これらの知見を得るための研究を早急に展開している。

6. 研究発表等

雑誌論文 計 14 件	<p>(掲載済み一査読有り) 計 11 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tatsuto Yui*, Yuka Kobayashi, Yuri Yamada, Kazuhisa Yano, Yoshiaki Fukushima, Tsukasa Torimoto, and Katsuhiko Takagi*, "Photoinduced Electron Transfer between the Anionic Porphyrins and Viologens in Titania Nanosheets and Monodisperse Mesoporous Silica Hybrid Films" <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> (ISSN: 1944-8244), 2011, 3 (4), pp 931-935. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am101281n) 2. Tatsuto Yui, Yusuke Tamaki, Keita Sekizawa, and Osamu Ishitani, "Photocatalytic Reduction of CO₂: From Molecules to Semiconductors" <i>Topics in Current Chemistry</i>, 2011, 303, 151-184. (ISSN: 0340-1022). 3. Tatsuto Yui, Akira Kan, Chieko Inoue, Kazuhide Koike, Takashi Ibusuki, Osamu Ishitani, "Photocatalytic Reduction of CO₂: Effects of Organic Adsorbates on TiO₂ and Deposition of Pd onto TiO₂" <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> (ISSN: 1944-8244), 2011, 3, 2594-2600. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200425y?prevSearch=%255BContrib%253A%2BTatsuto%2BYui%255D&searchHistoryKey=) 4. 由井樹人、「人工光合成を実現する光触媒開発」東京工業大学環境報告書 2012, P24 (2012). 5. 松原一喜・由井樹人、「ナノ空間における光誘起電荷分離状態の長寿命化」日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、No. 1, 10-13 (2012). (http://photolowd.chemistry.or.jp/index.files/Newslet_1.pdf) 6. 関澤佳太・由井樹人・石谷治、「二酸化炭素の資源化を目指した人工光合成系の開発」光学、Vol. 41, No. 6, 324-329 (2012). 7. Kenji Saito, Shintaro Kazama, Kazuki Matsubara, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi, M. "Monoclinic Ag₂Mo₂O₇ nanowire: A new Ag-Mo-O nanophotocatalyst material" <i>Inorganic Chemistry</i> 2013, 52, 8297-8299. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic401236b?prevSearch=%255BContrib%253A%2BTatsuto%2BYui%255D&searchHistoryKey) 8. Tatsuto Yui, Shiunsuke Fujii, Kazuki Matsubara, Ryo Sasai, Hirohisa Yoshida, Katsuhiko Takagi, Inoue, Haruo, "Microscopic Structure and Orientation of Polyfluorinated Surfactant Clay/Hybrid Compound" <i>Langmuir</i>, 2013, 29, 10705-10712. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la4019212?prevSearch=%255BContrib%253A%2BTatsuto%2BYui%255D&searchHistoryKey) 9. Yasuhito Koyama, Tohru Matsumura, Tatsuto Yui, Osamu Ishitani, Toshikazu Takata, "Fluorescence Control of Boron Enaminoketonate Using a Rotaxane Shuttle" <i>Organic Letter</i> 2013, 15, 4686-4689. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol401984j) 10. Yohei Yamamoto, Hiroyuki Takeda, Tatsuto Yui, Yutarou Ueda, Kazuhide Koike, K. Shinji Inagaki, Osamu Ishitani, "Efficient Light Harvesting via Sequential Two-Step Energy Accumulation Using a Ru-Re₅ Multinuclear Complex Incorporated into Periodic Mesoporous Organosilica" <i>Chemical Science</i> 2014, 5, 639-648. (http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/sc/c3sc51959g#!divAbstract) 11. Tatsuto Yui, Keita Sekizawa, Hiroyuki Takeda, Yutarou Ueda, Kazuhide Koike, Shinji Inagaki, Osamu Ishitani, "Hybridization of Phosphoric Acid Substituted Ru(II)-polypyridyl Complexes and Biphenylene Aligned Periodic Mesoporous Organosilica and Photoinduced Energy Transfers between Them" <i>ACS Applied Material and Interfaces</i> 2014, 6, 1992-1998. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am405065a) <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 由井樹人、石谷治、「人工光合成も夢じゃない！？ 有機分子による光捕集システムの開発」化学(化学同人)、Vol.69, No.6, 12-16 (2014). 2. 由井樹人、「電子スピン共鳴装置(ESR/EPR)の紹介」新潟大学 機器分析センター報, Vol.8, P12-14 (2014).
--------------------	---

	<p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>1. Yasuhito Koyama, Tohru Matsumura, Satoshi Uchida, Morio Yonekawa, Tatsuto Yui, Osamu Ishitani, Toshikazu Takata, T. "Fluorescent Poly(boron enamino-ketone): Synthesis via Direct Modification of Polyisoxazole Obtained by Click Polymerization of Homoditopic Nitrile N-Oxide and Diyne" <i>Polymer Journal</i>. In press.</p>
<p>会議発表 計 57 件</p>	<p>専門家向け 計 49 件</p> <p>1. 佐原豪・森川健志・関澤佳太・由井樹人・関藤武士・梶野勉・石谷治、「ルテニウム(II)錯体-半導体膜複合系における光電子移動の方向性制御」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>2. 由井樹人・関澤佳太・竹田浩之・稲垣伸二・石谷治、「有機メソポーラスシリカ/Ru 錯体複合体における光エネルギー移動反応」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>3. 上田裕太郎・由井樹人・竹田浩之・稲垣伸二・石谷治、「アクリドン架橋メソポーラス有機シリカと Ru(II)錯体の複合化による光捕集系の構築」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>4. 浅谷 剛・中川優樹・森本 樹・由井樹人・石谷 治、「リング状ルテニウム(I) 4 核錯体-ポリ酸ハイブリッドの合成と光化学的多電子蓄積能」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>5. 関澤佳太・前田和彦・西村直之・小池和英・由井樹人・堂免一成・石谷治、「Ru 錯体の発光消光現象を用いた半導体表面欠陥の解析」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>6. 高木克彦・岡崎健一・鳥本司・由井樹人、「可視光を用いたチタニアナノシート層間での長寿命電荷分離」日本化学会第 91 春期年会(神奈川県、平成 23 年 3 月 26-29 日)、日本化学会主催</p> <p>7. Tatsuto Yui "Photoinduced Charge-separation in Inorganic/Inorganic Integrated Systems" XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry (Coimbra Univ., Portugal, 15-20, July 2012) T. Yui.</p> <p>8. H. Takeda, M. Ohashi, Y. Goto, T. Tani, Y. Ueda, T. Yui, O. Ishitani, S. Inagaki "Construction of Organic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas" 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2013). (Awaji, Hyogo, Japan, 20-24, 2013).</p> <p>9. 上田裕太郎・竹田浩之・由井樹人・稲垣伸二・小池和英・石谷治、「金属錯体/メソポーラス有機シリカ複合系を用いた可視光捕集型 CO₂ 還元光触媒反応」2012 年光化学討論会(東工大岡山、平成 24 年 9 月 12-14 日)</p> <p>10. 浅谷 剛・恩田 健・小池 和英・由井 樹人・石谷 治、「リング状ルテニウム(I)多核錯体-ポリ酸ハイブリッドを用いた CO₂ 光触媒還元反応」錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</p> <p>11. 米山 森彦・庄司 章紀・山崎 啓智・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、「金属酸化物半導体吸着単核ルテニウム(II)錯体のプロトン共役電子移動と電気触媒化学的酸素発生」錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</p> <p>12. 稲葉 啓介・袴田 智也・平原 将也・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、「4'-エトキシ-2,2':6',2''-ターピリジンを含む単核ルテニウム錯体の配位子置換平衡及び塩化物イオン誘起異性化反応の解析」錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</p> <p>13. 袴田 智也・平原 将也・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、「trans- および cis-[Ru(tpy)(pynp)OH₂]²⁺異性体 (tpy = 2,2'-6'',2''-ターピリジン, pynp = 2-(2-ピリジル)-1,8-ナフテリジン)を触媒としたオレフィンのエポキシ化反応」錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</p> <p>14. 佐藤圭太・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、「新規人工系 PS II 構築の試み」化学フェスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</p> <p>15. 佐藤充啓・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、「無機ナノ構造体を用いた不安定化学種の安定化」化学フェスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</p> <p>16. 米山森彦・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、「酸化チタン吸着単核ルテニウム錯体のプロトン共役電子移動と電気触媒化学的酸素発生」化学フェスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</p> <p>17. 松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、「(MV²⁺-TNS)/(TMPyP-MPS)積層膜界面における光誘起電荷分離」低次元系光機能材料研究会第一回サマーセミナー(福岡工業大学、平成 24 年 7 月 7-8 日)</p> <p>18. Tatsuto Yui, Kazuki Matsubara, and Masayuki Yagi "Photoinduced Long-lived Charge Separated State between Porphyrins and Viologens in Mesoporous Silica / Layered Metal Semiconductor Hybrid Films" International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), Poster presentation, Mercure Hotel, Brisbane, Australia, Oct. 22-25th, 2012.</p> <p>19. Kazuki Matsubara, Masayuki Yagi, Katsuhiko Takagi, and Tatsuto Yui, "Long-Lived Charge</p>

	<p>Separation in Organic/Inorganic Multilayered Nanocomposite Materials” International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), Poster presentation, Mercure Hotel, Brisbane, Australia, Oct. 22-25th, 2012.</p> <p>20. Kazuki Matsubara, Masayuki Yagi, Katsuhiko Takagi, and Tatsuto Yui, “Long-Lived Photoinduced Charge Separations at the Interface Between Two Different Organic/Inorganic Nanohybrid Materials”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Poster presentation, Ichō Kaikan, Osaka University, Suita, Osaka, Japan, Nov. 12-15th, 2012.</p> <p>21. 松原一喜・八木政行・高木克彦・由井樹人, 「有機/無機ナノハイブリッド材料における電荷分離状態の長寿命化」2012年光化学討論会, ポスター発表, 2012年9月12-14日, 東京工業大学 大岡山キャンパス</p> <p>22. 松原一喜・八木政行・由井樹人, 「分子配置制御による人工光化学系 II(PSII)の構築」新学術領域研究「人工光合成」第1回公開シンポジウム, ポスター発表, 2012年12月17-18日, 東京工業大学 大岡山キャンパス.</p> <p>23. 風間翔太郎・齊藤健二・由井樹人・八木政行, 「Ag₂Mo₂O₇ ナノワイヤー光触媒の開発」日本セラミックス協会 2013年年会(東京工業大学、平成25年3月19日)</p> <p>24. Kenji Saito, Shotaro Kazama, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi “Complex oxide nanowire possessing UV and visible light response” International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (University of Namur, Belgium, July, 2013)</p> <p>25. Kenji Saito, Shotaro Kazama, Kazuki Matsubara, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi “Development of monoclinic Ag₂Mo₂O₇ nanowire photocatalyst with visible light response” ICANM 2013: International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials (Laval University, Canada, August, 2013)</p> <p>26. Masayuki Yagi, Shou Nagai, Keito Inaba, Tkahiko Hakamata, Masayuki Hirahara, Kenji Saito, Tatsuto Yui “Design and Activity Control of Water Oxidation Catalysts based on Photoisomerization of Mononuclear Ruthenium(II) Aquo Complexes” 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (20th ISPPCC) (Michigan, USA, 7-12, Jul. 2013)</p> <p>27. Hiroyuki Takeda, Msaki Ohashi, Yasutomo. Goto, Tkahiko Tani, Yutaro Ueda, Tatsuto Yui, Osamu Ishitani, Shinji Inagaki. “Construction of Organic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas” 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2013). (Awaji, Hyogo, Japan, 20-24, 2013).</p> <p>28. Tatsuto Yui, Kazuki Matubara, Kenji Sato, Mitsuhiro Saito, Masayuki Yagi. “Construction of Organic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas” International Photochemistry Conference 2013 (ICP 2013) (Leuven, Belgium, 21-26, July 2013).</p> <p>29. 小平晃・原田拓典・朴鐘震・森山広思・佐原豪・由井樹人・石谷治, 「セキシチオフェン/Zr(IV)ハイブリッド薄膜の作製と光機能物性」2012年光化学討論会(東工大岡山、平成24年9月12-14日)</p> <p>30. 竹田浩之・大橋雅卓・後藤康友・谷 孝夫・上田裕太郎・由井樹人・石谷 治・稲垣伸二, 「メソポーラス有機シリカを用いた有機系光触媒の構築」第28回ゼオライト研究発表会(東京、平成24年11月29-30日)</p> <p>31. 風間翔太郎・齊藤健二・由井樹人・八木政行, 「Ag₂Mo₂O₇ ナノワイヤー光触媒の開発」日本セラミックス協会 2013年年会(東京工業大学、平成25年3月19日)</p> <p>32. 庄司 章紀, Chandra Debraj, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 「結晶性メソポーラスWO₃電極の合成と高効率可視光駆動型酸素発生光」2013年電気化学秋季大会(東工大岡山、平成25年9月27-28日)</p> <p>33. 相蘇 薫, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 「コバルトオキシハイドロオキサイド電極の水の電気触媒化学的酸化活性」2013年電気化学秋季大会(東工大岡山、平成25年9月27-28日)</p> <p>34. 阿部 尚人, Chandra Debraj, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 「メソポーラス酸化イリジウムを用いた水の酸化触媒膜の合成と電気触媒活性」2013年電気化学秋季大会(東工大岡山、平成25年9月27-28日)</p> <p>35. 松原一喜, 佐藤充啓, 齊藤健二, 八木政行, 由井樹人, 「ラジカル安定性を示す有機/無機ナノハイブリッド材料の構築」光化学討論会 2013(愛媛大学、平成25年9月11-13日)</p> <p>36. 稲葉 啓介・平原 将也・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行, 「4'-エトキシ-2,2':6',2"-ターピリジン有する単核ルテニウムアコ錯体の多重異性化平衡と水の酸化触媒活性」錯体化学会第63回討論会(琉球大学(沖縄)平成25年11月2-4日)</p> <p>37. 平原 将也・永井 翔・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行, 「水の酸化触媒活性を示す二核ルテニウム錯体の架橋・非架橋オキソ配位子」錯体化学会第63回討論会(琉球大学(沖縄)平成25年11月2-4日)</p> <p>38. 相蘇薫, 齊藤健二, 由井樹人, 八木政行, 「コバルトオキシハイドロオキサイド電極の水の電気触媒化学的酸化活性」2013 日本電気化学会秋季大会(東工大岡山、平成25年9月27-28日)</p> <p>39. 由井樹人, 「粘土表面上でのピレン誘導体から Ru(bpy)₃²⁺への光エネルギー移動反応」第二回フォーラム人工光合成(立命館大学朱雀キャンパス、平成25年10月24日)</p> <p>40. 永井 翔・平原 将也・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行, 「アンチリジン架橋配位子を有する</p>
--	--

	<p>二核ルテニウム錯体誘導体の合成と電気化学特性」錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>41. 佐藤 圭太・松原 一喜・齊藤 健二・八木 政行・高木 慎介・由井 樹人、「粘土表面を用いたピレン誘導体から Ru(bpy)₃²⁺ へのエネルギー移動反応」錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>42. 佐藤 圭太・松原 一喜・齊藤 健二・八木 政行・高木 慎介・由井 樹人、「粘土表面を用いたピレン誘導体から Ru(bpy)₃²⁺ へのエネルギー移動反応」錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>43. 相蘇 薫、齊藤健二、由井樹人、八木政行、「コバルトオキシハイドロオキサイド電極を用いた水の酸化におけるプロトン受容体の役割」平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>44. 永井 翔、平原将也、齊藤健二、由井樹人、八木政行、「単核ルテニウムアコ錯体の光異性化反応を利用した新規酸素発生錯体の合成」平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>45. 高間大輔、阿部尚人、齊藤健二、由井樹人、八木政行、「IrO₂ コロイド吸着酸化チタン電極を用いた酸素発生電気触媒の開発」平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>46. 佐藤圭太・松原一喜・齊藤健二・八木政行・高木慎介・由井樹人、「ピレンとルテニウム錯体間の弱い相互作用にもとづく特異な光化学挙動」第 32 回 固体表面光化学討論会(早稲田大学(東京)平成 25 年 12 月 11-12 日)</p> <p>47. 由井 樹人、「Unique Photo-funcctions within Inorganic Nano-space: Stabilization of Nonpersistent Chemicals and Photochemical CO₂ Reduction」FIRST シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」へのシナリオ(ベルサール新宿グランド、平成 26 年 3 月 1 日)</p> <p>48. 佐藤圭太・松原一喜・齊藤健二・八木政行・高木慎介・由井樹人、「Clay Nanosheet 表面上におけるピレン誘導体から Ru(bpy)₃²⁺へのエネルギー移動」日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学、平成 26 年 3 月 26-30 日)</p> <p>49. 佐藤充啓・松原一喜・齊藤健二・八木政行・由井樹人、「無機ナノ構造体/ポルフィリン複合膜の光化学挙動」日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学、平成 26 年 3 月 26-30 日)</p> <p>一般向け 計 8 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 由井樹人、「無機ナノ空間における配位化合物の光化学特性」第 61 回 錯体化学討論会特別シンポジウム(岡山理科大学、平成 23 年 9 月 17 日) 2. 由井樹人、「植物に学ぶ ~二酸化炭素をエネルギー資源に換える~」東京工業大学高校生・一般向け講演会 =世界をリード・世界に羽ばたく東工大が誇る若手研究者たち=(東工大 大岡山キャンパス、平成 23 年 10 月 08 日) 3. 由井樹人、「無機ナノ空間を用いた人工光合成系の開発」島根大学グリーン・ライフナノ材料プロジェクト研究講演会;スマート光-エネルギー変換システム構築に向けた最新の取組(島根大学総合理工学部、平成 23 年 12 月 17 日) 4. 由井樹人、「無機-有機複合体の光化学」化学トピックス特別講義 化学科セミナー (東京工業大学理工学部、平成 23 年 12 月 22 日) 5. 由井樹人、「メソポーラス有機シリカの光捕集特性と光触媒能」日本化学会 新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第5回研究講演会(化学会館 7F ホール、平成 24 年 5 月 11 日) 6. 由井樹人、「人工光合成~二酸化炭素をエネルギーに換える~」平成24年度 やまと市民大学講座「エネルギーと資源を考える」第 5 回 (大和市生涯学習センター、平成 24 年 9 月 01 日) 7. 由井樹人、「低次元無機-有機複合体の光化学特性」太陽光エネルギーによる物質変換に関するシンポジウム (新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー、平成 24 年 9 月 24 日) 8. 由井樹人、「人工光合成-CO₂ の光資源化-」第7回 新潟大学研究推進セミナー (新潟大学総合教育研究棟、平成 24 年 12 月 21 日) <p>企画・実行 (光化学討論会プレシンポジウム「太陽光エネルギー変換」(平成 24 年 9 月 11 日、東京工業大学 TFT ホール)企画)</p>
--	---

<p>図書 計7件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 由井樹人・高木克彦「酸化半導体複合体の光機能」革新機能材料の開発と応用展開」pp192-194、シーエムシー出版（東京）、(2012) 2. 由井樹人・高木克彦「無機ナノシート積層空間を利用した光エネルギーの化学エネルギーへの変換」革新機能材料の開発と応用展開」pp37-43、シーエムシー出版（東京）、(2012) 3. 松原一喜・由井樹人：「二酸化炭素利用の人工光合成システムの開発」ニッケイサイエンス「二酸化炭素の直接利用最新技術」pp91-102、NTS（東京）、(2013) 4. 由井樹人・松原一喜：「CO₂の還元・光資源化に向けた光触媒技術；分子および半導体光触媒」情報機構編「人工光合成 実用化に向けた最新技術 ～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO₂還元～」pp113-122、情報機構（東京）、(2013) (ISBN 978-4-86502-006-9) 5. 由井樹人・石谷治：「人工光合成による二酸化炭素還元と光資源化」南後守・伊藤繁・杉浦美羽編「Dojin Bioscience series; 光合成のエネルギー・物質変換 - 人工光合成を目指して」東京化学同人（東京）、ゲラ校正中 6. 由井樹人「炭酸ガスの光還元と資源化」光化学の事典」ゲラ校正中 7. 松原一喜・由井樹人：高木慎介編「化学の要点シリーズ～層間化合物(仮)～」共立出版（東京）ゲラ校正中
<p>産業財産権 出願・取得状況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://kinou.eng.niigata-u.ac.jp/research/file/yui.pdf</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>H23 年度は東進ハイスクールと東京工業大学広報の協力のもと、=世界をリード・世界に羽ばたく東工大が誇る若手研究者たち= と題して、一般、特に高校生向けの講演会をシリーズで行った。実施者は「植物に学ぶ ～二酸化炭素をエネルギー資源に換える～」という題目で講演を行った。講演会では、一般参加者 50 名・高校生 50 名程度に聴講頂き、シリーズ全体では、延べ 500 人以上の参加者がいたと、主催者から聞いている。講演の内容は、東進タイムスに掲載された。他に、岡山大学および島根大学において、一般向けの研究発表を行い、国民との科学技術対話に努めた。さらに、震災後の学問のあり方を研究者にインタビューする『今こそ、学問の話をしよう スペシャル本』朝日新聞出版 にインタビューが掲載される等、多くのメディアに積極的に参加した。</p> <p>H24 年度は一般講演 3 件と一般向けの講演会を一件企画した。特に、大和市で行った市民講座では 60 名近い聴講者にご参加頂き、概ね好評を頂いたとの報告を受けている。さらに、企画を行った一般向け講演会では、のべ 500 名近い聴講者にご参加頂いた。参加者の多くは大学関係者であったが、20%程度が企業から、10%程度が一般市民の方からのご参加であり、概ね好評を頂いたと聞いている。それぞれの会議の内容を以下に示す。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 「太陽光エネルギーによる物質変換に関するシンポジウム」、平成 24 年 9 月 24 日（新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー）、主に新潟大学の一般学生および教員向けだが市民の参加も募った、延べ 60 名参加、太陽光エネルギー変換に関わる最新の研究動向に関して、主に大学生程度の知識をもつ人たちにも分かる様な内容で講演を行った。CO₂ 還元や水素発生に関わっている 6 名の講演者が講演を行った。 2. 「やまと市民大学講座「エネルギーと資源を考える」第 5 回」、平成 24 年 9 月 01 日（大和市生涯学習センター）、大和市在住の一般市民を対象としている、60 名参加、CO₂ の光還元と人工光合成の関連および次世代エネルギー開発の動向に関して、一般市民向けに講演を行った。 3. 「第 7 回新潟大学研究推進セミナー」平成 24 年 12 月 21 日（新潟大学総合教育研究棟）、主に新潟大学の一般学生および教員向けだが市民の参加も募った、延べ 60 名参加、新潟大学における最新の研究動向に関して、学生でも理解できる内容で講演を行った。医療関係者を含む 6 名の講演者が講演を行った。 4. 光化学討論会プレシンポジウム「太陽光エネルギー変換」平成 24 年 9 月 11 日（東京工業大学

様式21

	TFT ホール)企画実行、大学関係・産業関係・一般市民を対象に講演会を企画した、延べ 490 名、太陽光エネルギー変換に関わる最新の研究動向に関して、6 名の大学および企業の研究者をお招きして、講演を頂いた。
新聞・一般雑誌等掲載 計 5 件	<ol style="list-style-type: none"> 1. インタビュー掲載、『今こそ、学問の話をしよう スペシャル本』朝日新聞出版、2012 年 3 月 2. 一般向け講演会記事掲載、東進タイムス 11 月号 (Issue 06)、2011 年 11 月 1 日 3. 日経産業新聞:「光合成実現へ基盤技術」(2014/1/16) 4. 日刊工業新聞、化学工業日報、電気新聞:「有機分子用い光捕集」(2014/1/13) 5. Chemistry World: “Light harvesting with many man-made leaves” (31 October 2013, http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/10/two-step-artificial-photosynthesis)
その他	

7. その他特記事項