

特別寄稿

# 金属置換によりバンドポテンシャル制御した光触媒開発

東北大学 多元物質科学研究所 講師

かとう ひでき  
加藤 英樹



東北大学 多元物質科学研究所 教授

かきはな まさと  
垣花 真人



## 1. はじめに

水分解光触媒は太陽光水素製造への応用の可能性を秘めた技術の一つである。光触媒による太陽光水素製造実現のためには、太陽光照射下において高効率で駆動する光触媒を構築することが不可欠である。光触媒のバンドポテンシャルは、応答波長 (バンドギャップ) および反応特性に大きく影響する重要な要素の1つである。光触媒開発に際して、太陽光利用の観点から可視光応答性が強く求められている。TaON<sup>1)</sup> や Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub><sup>2)</sup> などの酸窒化物、窒化物が可視光応答性光触媒として機能することが報告されて以来、酸窒化物光触媒の研究が精力的に行われてきた。そして、適切な助触媒による修飾のもと、Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub><sup>3)</sup> および Zn<sub>1-x</sub>GeN<sub>2</sub>O<sub>x</sub><sup>4)</sup> が可視光照射により水を水素と酸素に分解できることが見出された。これらの報告から、酸窒化物は可視光応答性光触媒の有力な材料群であると認知されているが、酸窒化物の種類が酸化物に比較して多くない点を考慮すると、酸化物の可視光応答性光触媒の開発は依然として重要な研究課題であるといえる。本稿では、酸化物光触媒について筆者らが実施した金属置換によるバンドポテンシャル制御を利用した光触媒開発についての研究を紹介する。

可視光応答性の酸化物光触媒開発の難易度は、可視光応答性の酸窒化物や硫化物光触媒開発のそれに比べて高い。その理由として、一般的な酸化物の価電子帯が O2p 軌道で形成されるためにそのポテンシャルが約 3V となっていることが挙げられる<sup>5)</sup>。水素生成能を有するためには伝導帯のポテンシャルが水の還元電位 ( $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$ ) よりも高いことが必須であるため、水素生成に活性な酸化物光触媒のバンドギャップが必然的に 3eV よりも大きくなってしまふ (図 1)。そのため、可視光応答性の酸化物光触媒を開発する際には、O2p 軌道に代わる電子供与性の準位もしくはバンドを形成させることを狙った設計が行われる。前者の場合では、遷移金属イオンのドーピングが古くから行われており、後者では Bi<sup>3+</sup> や Ag<sup>+</sup> など O2p 軌道よりも浅い位置に価電子帯を形成する可能性のある元素を含む化合物についての光触媒探索が行われてきた。TiO<sub>2</sub> などのワイドバンドギャップ光触媒に対して遷移金属ドーピングは、古くから行われてきたものの、有意

な活性が得られないため可視光応答性の有効な手段ではないと見なされてきたが、工藤らによって、チタン系光触媒に Cr<sup>3+</sup> や Rh<sup>3+</sup> をドーピングする際に、高酸化数を有する Ta<sup>5+</sup> や Sb<sup>5+</sup> を共ドーピングして電荷の釣り合いを維持すると遷移金属イオンのドーピングであっても有意な活性が得られることが報告された<sup>6-9)</sup>。これらの共ドーピング TiO<sub>2</sub> は、酸素生成に対しては可視光照射下においても高い活性を示すものの、水素生成については不活性である。その理由として、ルチル型 TiO<sub>2</sub> の伝導帯のポテンシャルが高くないことが考えられている。そこで、金属置換によりルチル型 TiO<sub>2</sub> の伝導帯ポテンシャルを高くすることで水素生成に対しても活性が発現するのではないかと考えた。TiO<sub>2</sub> の伝導帯ポテンシャルを高くするための金属イオンとして Ga<sup>3+</sup> に注目し、Ti<sup>4+</sup> を Ga<sup>3+</sup> で置換する際に電荷のバランスを維持するために Sb<sup>5+</sup> を共置換する Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> について光触媒特性を調べた。

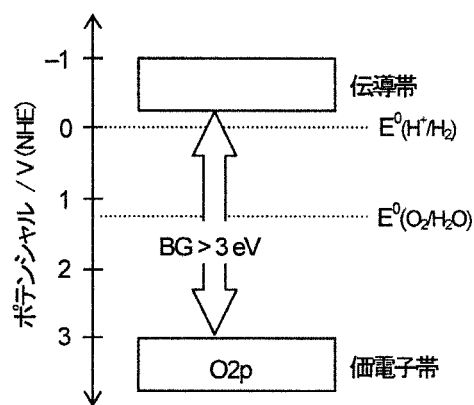


図 1 酸化物光触媒のバンド構造

もう一つの金属置換型光触媒のホストとして BiVO<sub>4</sub> に着目した。シーライト構造を有する単斜晶 BiVO<sub>4</sub> はバンドギャップが 2.4eV の可視光応答性光触媒である<sup>10)</sup>。BiVO<sub>4</sub> では、Bi<sup>3+</sup> の Bi6s 軌道が O2p 軌道よりも浅い位置に価電子帯を形成することでバンドギャップの狭窄が実現している。BiVO<sub>4</sub> は Ag<sup>+</sup> や Fe<sup>3+</sup> のような電子受容剤存在下において水の酸化による酸素生成反応に対して非常に高い活

性を示すため、水素生成光触媒と酸素生成光触媒を電子伝達系と組み合わせて構築される水分解のための二段階励起型光触媒系 (Z スキーム系) において酸素生成光触媒として用いられている<sup>11)</sup>。しかしながら  $\text{BiVO}_4$  光触媒は、水素生成反応に対しては例えメタノールのような電子供与剤の存在下においても不活性である。これは、V3d 軌道により形成される伝導帯のポテンシャルが水素生成電位よりも低いためであると考えられている。そこで筆者らは、 $\text{BiVO}_4$  に対してポテンシャルの高い伝導帯形成に寄与する元素を置換し、伝導帯ポテンシャルを高くすることで水素生成に対する光触媒活性を発現させることが可能になると期待した。今回は、伝導帯ポテンシャルを制御する元素としてタングステンに注目し、 $\text{BiVO}_4$  と類似のシーライト型結晶構造を有する  $\text{CaWO}_4$  との固溶体である  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  の合成およびその光触媒特性評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料の合成

$\text{Ti}_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x\text{O}_2$  粉末は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を原料に用いて固相法 (1273K、10 時間) により合成した。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体は、固相法および錯体重合法により合成した。固相法では、原料粉末 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、および  $\text{WO}_3$ ) を乳鉢を用いてよく混合した後、大気中 1123K で 10 時間焼成した。錯体重合法による  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の合成スキームを図 2 に示す。錯体重合法では  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、および  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を金属原料として使い、クエン酸およびエチレンジアミン 4 酢酸 2 アンモニウム ( $\text{EDTA} \cdot 2\text{NH}_4$ ) を錯形成剤として用いた。 $\text{Bi-EDTA}$  錯体水溶液は、Bi の 1.5 倍モル量の  $\text{EDTA} \cdot 2\text{NH}_4$  を溶解させた水溶液に  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を溶解させたのち、アンモニア水を添加し水溶液の pH を 5 ~ 6 に調整した。全金属量の 4 倍量のクエン酸を溶解させた水溶液に  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  を溶解させたのち、クエン酸の 2.5 倍モル量のエチレンジアミンを添加した。ここにあらかじめ調製しておいた  $\text{Bi-EDTA}$  錯体水溶液を添加した後、 $\text{CaCO}_3$  を添加して常温で攪拌し溶解させた。最後に  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を添加し、423K のホットスターラー上で約 12 時間攪拌して溶解させた。この間、水の蒸発による濃縮を防ぐためピーカーには時計皿でフタをした。このようにして得られた  $\text{Bi-Ca-V-W}$  の均一水溶液を、さらに 423K のホットスターラー上で攪拌しながら濃縮させることでポリアミド重合を進行させ、ついには樹脂を得た。得られた樹脂をマントルヒーターを用いて 723K で約 3 時間加熱することでポリアミド樹脂を分解させた。残存している炭素分を除くため、得られた粉末をボックス炉を用いてさらに 723K で 4 時間焼成することで前駆体を得た。前駆体を 873K で 2 時間焼成することで  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体を得た。

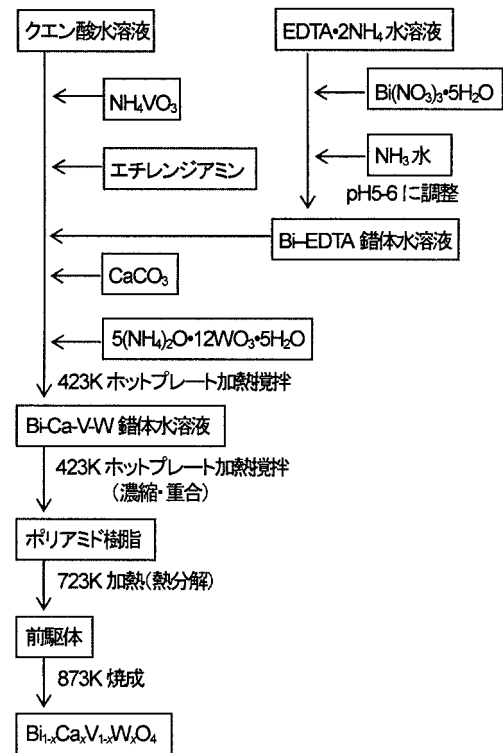


図2 錯体重合法による  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  の合成スキーム

### 2.2 キャラクターリゼーション

得られた試料のキャラクターリゼーションは、X線回折 (XRD)、紫外可視拡散反射スペクトル、走査電子顕微鏡観察により行った。光触媒活性の測定は、オンラインのガスクロマトグラフを備えた閉鎖循環系を用いて行った。還元剤および酸化剤としてメタノールおよび銀イオンをそれぞれ用いて、水素および酸素生成反応を行った。水素生成反応の場合には、光電着法により白金助触媒を試料に担持させた。光触媒反応中、反応溶液および照射窓を冷却水により冷却した。光源には 300W のキセノンランプを使用し、可視光照射の場合にはカットオフフィルターを用いて 420nm 以下の波長の光をカットした。

光電気化学測定は、電気泳動法<sup>12)</sup>により光触媒粒子を FTO 基盤に堆積させた電極を作用極に、銀—塩化銀電極を参照極に、白金板を対極に用いて 3 極式で行った。支持電解質には  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を用い、メタノール添加した場合としない場合とで比較を行った。

## 3. 金属置換 $\text{TiO}_2$ 光触媒

合成した  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x\text{O}_2$  の XRD パターンから、 $x=0 \sim 1$  の全ての試料がルチル型の結晶構造を有していることが示された。回折ピークは組成に従い連続的にシフトしており、得られた試料が  $\text{TiO}_2$  と  $\text{GaSbO}_4$  の固溶体を形成していることが確認された。図 3 に  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x\text{O}_2$  の吸収スペクトルを示す。 $x$  が大きくなるにつれ吸収端が短波長側にシフトしており、バンドギャップが組成により制御可能で

あることが明らかとなった。Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>では、O2p 軌道で形成される価電子帯のポテンシャルはほとんど変化しないと考えられる。そのため Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>で見られたバンドギャップの変化は伝導帯のポテンシャルが変化していることを示している。このように、GaSbO<sub>4</sub>の固溶により伝導帯のポテンシャルが高くなることから水素生成活性の向上が期待された。

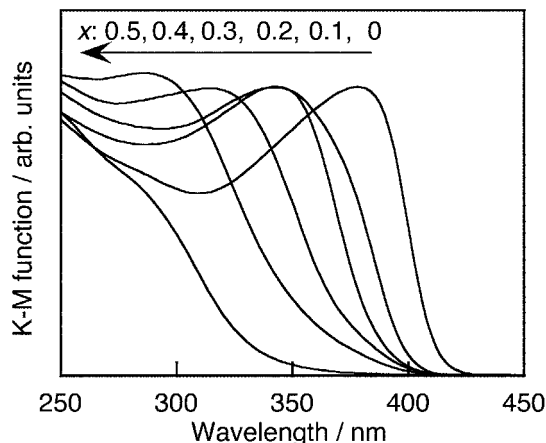


図3 Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の吸収スペクトル

表1にTi<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の光触媒活性を示す。ここでは、メタノールを還元剤に用いた水素生成反応および銀イオンを酸化剤に用いた酸素生成反応に対する光触媒活性を評価した。いずれの試料も酸素生成反応に対して活性を示したことから、全ての組成の試料が光触媒として機能することが確認された。小さい固溶率 (x=0.1) のときには、TiO<sub>2</sub>と比較して酸素生成反応に対する活性の向上が見られたが、固溶率が大きくなるにつれ活性が顕著に低下した。このことはGaSbO<sub>4</sub>の固溶率が大きくなることで光触媒としての性能そのものが低下していることを意味している。小さい固溶率の試料では酸素生成活性も向上しており、かつ伝導帯ポテンシャルも高くなっていることから水素生成反応に対する活性の向上が期待されたが、その水素生成活性は未置換体に比べても非常に低くなっていた。伝導帯ポテンシャルが高くなっているにもかかわらず、水素生成に対する活性が向上しない理由として、(1) 励起電子のポテンシャルを低下させてしまうトラップ準位の存在、(2) 正孔によるメタノールの酸化反応が進行しない、という2つの理由が挙げられる。そこで、正孔の酸化反応に対する反応性を評価するためにTi<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を電極に用いてアノード光電流測定を行った。図4にTiO<sub>2</sub>およびTi<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を電極に用いて間欠光照射下で測定した電流—電位曲線を示す。ここでは、光照射に応答したアノード電流が正孔による酸化反応の速度を示している。TiO<sub>2</sub>の場合、アノード光電流の大きさはメタノール添加により顕著に増加していくことが確認された。このことは、メタノールが存在しないときTiO<sub>2</sub>中に光生成した正孔は水を酸化するが、メタノールが存在する場合には正孔がメタノール

を酸化し、その反応速度が水の酸化に比べて速いことを示している。つまり、一般的によく言われているメタノールによる水素生成促進作用 (メタノールを添加すると正孔がメタノールに積極的に捕捉されることで電子による水素生成反応が促進される)の様子が確認されたといえる。一方、Ti<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>ではメタノールを添加してもアノード光電流の顕著な増大は観察されなかった。このことから、GaSbO<sub>4</sub>を固溶したTi<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>では、TiO<sub>2</sub>と異なりメタノールによる正孔の捕捉が積極的に進行していないことが示唆された。以上の結果からは、励起電子のポテンシャルを低下させてしまうトラップ準位の存在の可能性を否定することはできないものの、Ti<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>における正孔のメタノールとの乏しい反応性が、メタノールを還元剤に用いた水素生成に対する低い活性の一因であることが示唆された。TiO<sub>2</sub>がメタノール酸化に対して非常に高い活性を有しているのに対して、Ti<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>の活性が著しく低くなる要因としてはGaSbO<sub>4</sub>の固溶による表面特性の変化が考えられる。

表1 Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の光触媒活性

x	BG / eV	Activity / μmol h <sup>-1</sup>	
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
0	3.02	31.6	155
0.1	3.10	0.1	215
0.2	3.20	0	31
0.3	3.30	0.03	9.2
0.4	3.43	0	1.3
0.5	3.70	0	1.1

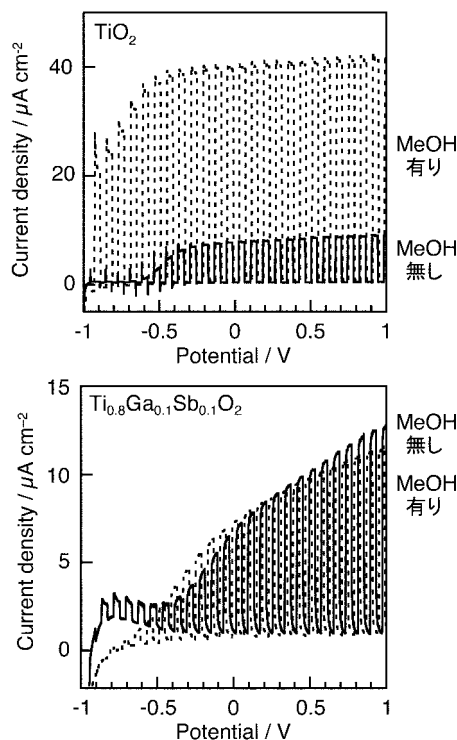


図4 TiO<sub>2</sub> およびTi<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>のアノード光電流

以上のように、 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x\text{O}_2$  固溶体形成により伝導帯ポテンシャルを制御することには成功したものの、水素生成活性を向上させるには至らなかった。しかしながら、合成手法や表面修飾の検討により  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x\text{O}_2$  の表面特性を変化させることにより、水素生成活性を向上させることが期待される。また、本研究を通じて、光触媒特性がバンドポテンシャルのみならず、表面特性にも大きく影響を受けることが改めて浮き彫りになったことは、今後の光触媒研究において有用な知見になるものと考えられる。

#### 4. 金属置換型 $\text{BiVO}_4$ 光触媒

高活性な  $\text{BiVO}_4$  の調製手法として液固相法<sup>10)</sup> や均一沈殿法<sup>13)</sup> が知られている。しかしながら、W が酸性溶液に不溶であるため  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体をこれらの手法により調製することは不可能である。一方、固相法は元素置換可能な調製手法であるが、固相法で調製した  $\text{BiVO}_4$  の光触媒活性は著しく低いため  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の調製手法として適切であるとはいえない。そのため、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の調製に先立ち、元素置換が可能でかつ高活性な  $\text{BiVO}_4$  の調製手法を開発することが求められた。 $\text{BiVO}_4$  を錯体重合法で調製したところ、その光触媒活性 ( $32\mu\text{mol}/\text{h}^{-1}$ ) は液固相法で調製した試料のそれ ( $159\mu\text{mol}/\text{h}^{-1}$ ) にはおよばないものの、固相法で調製した試料のそれ ( $6\mu\text{mol}/\text{h}^{-1}$ ) より高いことを明らかにした。この結果から、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の調製として錯体重合法の方が固相法よりも適していることが示された。

図5に錯体重合法および固相法により調製した  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の XRD パターンを示す。錯体重合法で調製した固溶体は、すべてシーライト型の結晶構造に帰属される XRD パターンを示した。ただし、未置換体の  $\text{BiVO}_4$  の結晶系は単斜晶であり、19、35、47° 付近に特徴的な分裂ピークを有していたのに対して、固溶体の結晶系が正方晶となるため未置換の  $\text{BiVO}_4$  で分裂していた回折ピークは、分裂せず一本のピークとなっていた。いくつかの回折ピーク位置は  $x$  が大きく、つまり  $\text{CaWO}_4$  の割合が多くなるにつれて高角度側へとシフトしていた。これらの結果から、得られた試料が  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体を形成していることが確認された。一方、固相法により調製した試料では、基本的にシーライト型構造の回折パターンに一致したものの、30 および 35° 付近のピークが分裂していた。これは、固相法で調製した試料では試料中の組成が不均一であり、異なる組成の固溶体の混合物になっていることを示している。このように試料の均一性の点からも  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の合成法として、錯体重合法が固相法よりも適していることが確認された。錯体重合法の焼成条件 (873K、2 時間) の方が固相法のそれ (1123K、10 時間) に比べ低温かつ短時間であるにもかかわらず均一性の高い試料を得ることができたのは、錯体重合法では金属イオンが原子レベルで均一に混ざった混合溶液を経

由し偏析することなく固体化することが可能な手法であるからである<sup>14)</sup>。

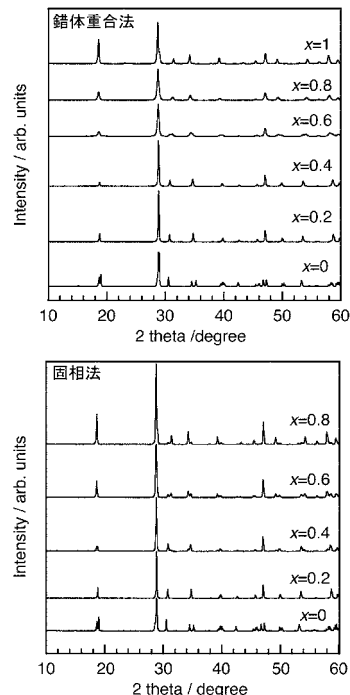


図5  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  の XRD パターン

図6に錯体重合法で調製した  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  固溶体の吸収端は  $\text{CaWO}_4$  の割合が多くなるにつれて短波長側へと連続的にシフトしており、 $\text{CaWO}_4$  との固溶体を形成することでバンドギャップを制御できることが確認された。 $\text{CaWO}_4$  との固溶体形成によりバンドギャップが広がるのは、W5d 軌道の伝導帯形成への寄与により伝導帯ポテンシャルが高くなることに加えて、価電子帯形成ポテンシャルを押し上げている Bi6s 軌道の寄与が小さくなることで価電子帯ポテンシャルが低くなることによると考えられる (図7)。そのため、バンドギャップの変化分をそのまま伝導帯ポテンシャルの変化分としてとらえることはできないものの、固溶体形成により伝導帯ポテンシャルが高くなっていることが示唆された。

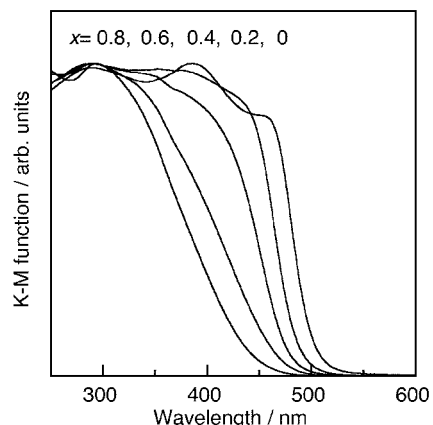


図6  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  の吸収スペクトル

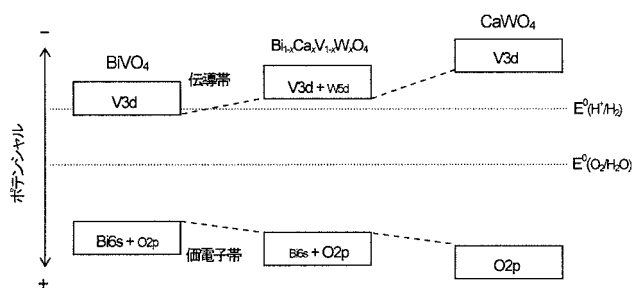


図7 Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub>のバンド構造

Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の光触媒特性を評価したところ、Ag<sup>+</sup>を電子受容剤とした酸素生成に対して活性を示した。このことから、固溶体化により光触媒活性が損なわれていないことが確認された。Pt 助触媒を担持してメタノールを電子供与剤に用いた水素生成反応について調べたところ、未置換の BiVO<sub>4</sub> が不活性であったのに対して、固溶体では生成速度は遅いものの水素の生成が確認された (図 8)。これまで BiVO<sub>4</sub> をベースとした水素生成能を有する可視光応答光触媒は報告されていなかった。そのため、水素生成活性はまだ非常に低いものの、Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 固溶体形成により初めて水素生成能が発現したことは興味深い結果であるといえる。水素生成活性発現の要因は、先に述べたようにポテンシャルの高い W5d 軌道が伝導帯形成に寄与することで伝導帯ポテンシャルが高くなったことであると考えられる。このように、本研究において水素生成能を有していない BiVO<sub>4</sub> に対して、元素置換によるバンドポテンシャル制御を行うことで光触媒特性を制御可能であることが実証された。本研究にて錯体重合法で調製した Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の光触媒活性は低いが、今後、適切な処理法や新しい調製手法を開発することで高効率化が期待される。

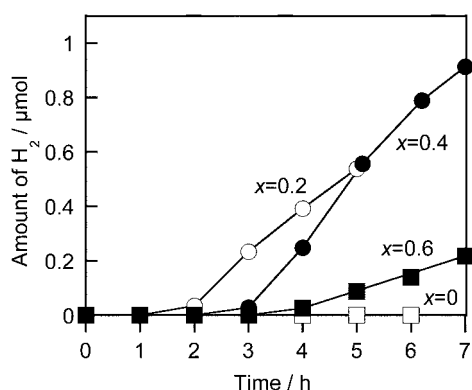


図8 Pt/Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub>による水素生成反応

## 5. おわりに

今回紹介した研究では、金属置換によるバンドポテンシャル制御は達成されたものの、残念ながら高効率で水

素生成可能な光触媒を開発するには至らなかった。しかしながら、光触媒ではそれぞれの光触媒材料の特異性が強く、高効率化や特性制御のための手法を一般化することは難しい。今回取り上げた金属置換によるバンドポテンシャル制御という手法が非常に効果的に働く光触媒材料もあるものと考えられる。また、Ti<sub>1-2x</sub>Ga<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体の例で示したように、バンドポテンシャルだけでは光触媒特性が決定されず、表面特性もまた重要な要素の一つであることが示唆されたことは、今後の光触媒開発に有用な知見であり、今後、表面特性制御に主眼を置いた光触媒の高効率化・特性制御が実現されるものと期待される。

## 謝辞

本研究は、2010 年度公益信託 ENEOS 水素基金の助成により行われました。ここに感謝申し上げます。

## — 参考文献 —

- 1) G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, Chem. Lett., 31, 736 (2002).
- 2) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Chem. Commun., 1698 (2002).
- 3) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Nature, 440, 295 (2006).
- 4) Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, M. Yashima, J. Phys. Chem. C, 111, 1042 (2007).
- 5) D. E. Scaife, Solar Energy, 25, 41 (1980).
- 6) H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 106, 5029 (2002).
- 7) T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Photochem. Photobiol. A, 163, 181 (2004).
- 8) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 108, 8992 (2004).
- 9) R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W. J. Chun, K. Asakura, A. Kudo, J. Phys. Chem. C, 111, 17420 (2007).
- 10) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, J. Am. Chem. Soc., 121, 11459 (1999).
- 11) H. Kato, Y. Sasaki, A. Iwase, A. Kudo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, 2457 (2007).
- 12) U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tanaka, Y. Kimura, N. Tamoto, J. Phys. Chem. B, 107, 12680 (2003).
- 13) D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, P. Jiang, Appl. Cat. A, 350, 111 (2008).
- 14) M. Kakihana, J. Cer. Soc. Jpn, 117, 857 (2009).