

特別寄稿 1

# エネルギー構造を制御したナノ構造金属酸化物/金属錯体ハイブリッド光触媒による高効率な可視光水素生成

東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻 准教授 まえだ かずひこ  
前田 和彦



## 1. 緒言

光エネルギーを利用した水の触媒的分解反応による水素製造は、将来のクリーンエネルギー生産システム構築に資する有用な反応系として注目されている<sup>1)</sup>。水素は燃料電池を通じて電気エネルギーへと変換することができ、また化学工業における重要な基幹原料ともなる。さらに、燃焼の際に生じる水は、環境に全く影響を与えない。したがって、水素は今我々が必要としている理想的なエネルギーキャリアであるが、現状ではほとんどの水素が化石燃料から製造されているため、有限かつ貴重なものとなっている。しかし、もしも無尽蔵な太陽エネルギーと地球に豊富に存在する水から大規模に水素を製造できれば、地球規模でのエネルギー・環境問題の解決に大きく前進すると期待できる。

太陽エネルギーを利用した水分解水素製造に関する研究のルーツは、1970年頃に本多、藤嶋によって報告された酸化チタン光電極による水の分解反応(本多-藤嶋効果)に遡る<sup>2)</sup>。そしてこの報告以後、現在に至るまでに数多くの水分解光触媒系が報告されてきており、300 nm以下の紫外光を用いれば、数10%オーダーの高い量子収率で水を水素と酸素に完全分解できるレベルまで開発は進んでいる。しかし、太陽光の有効利用を考えた場合、400 nm以上の可視光照射下で効率良く駆動する光触媒系の構築が求められる。これは、太陽光のスペクトル分布に由来するもので、その成分の50%近くが可視光領域(400-800 nm)に集中しているためである。したがって、現在ではより長波長の光を吸収して水を分解できる安定な光触媒系を創生する方向で研究が進んでいるが、未だ満足な系は開発されていない。

このようなエネルギー変換型の水分解光触媒系のひとつとして、金属酸化物微粒子と金属錯体(あるいは有機色素)を組み合わせたハイブリッド型水分解水素製造システムが提案されている。この系の動作原理を、図1に示すエネルギーダイアグラムを用いて説明する。ある金属錯体が金属酸化物表面上に固定化されていて、さらに金属錯体の最低空軌道(LUMO)が金属酸化物の伝導帯よりも卑な位置にある状況を考える。この時、光照射により金属錯体が励起されると、近接する金属酸化物の

伝導帯に電子注入が起こる(Step 1)。さらに、金属酸化物上での水素生成反応(Step 2)が酸化状態の金属錯体への逆電子移動(Step 2')よりも速く、かつ酸化状態の金属錯体の再生過程(Step 3)が速やかに進行すれば、光照射によって触媒的にプロトンの還元反応(水素生成反応)が進行する。そのため通常は、水素生成反応を促進する目的で白金(Pt)ナノ粒子などの水素生成触媒が金属酸化物表面に導入される。また、Step 3の究極系は水(H<sub>2</sub>O)を電子源として用いること、つまり水の酸化反応系と接続することであるが、水の酸化は4電子の関与する複雑なプロセスであり、容易には進行しない反応である。そのため、水素生成系の開発においては、Step 3の迅速化により水素生成反応を評価しやすくすることを目的として、種々の電子供与剤(例えばエチレンジアミン四酢酸、EDTA)が用いられる。

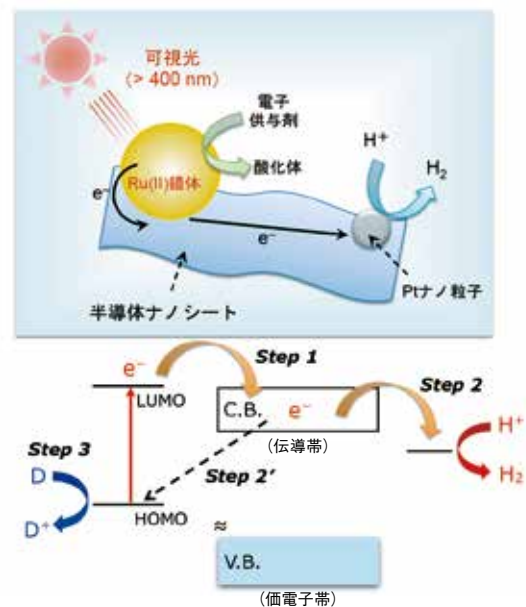


図1 Ru(II)錯体とペロブスカイト型酸化物半導体ナノシートを用いた可視光駆動型水素生成光触媒

このように各プロセスを紐解くと複雑であるが、この系の最大の特徴は、光吸収中心となる金属錯体と各気体生成部位を独立した構成要素として捉えて、それぞれを原子レベル、あるいはナノレベルで制御し、反応系全体をフレ

キシブルにデザインできることにある。たとえば、金属錯体はその配位子の種類や全体の構造を変化させることで吸収波長を制御でき、水素、あるいは酸素の生成サイトとの電子移動速度を制御することも可能である。本系に関する研究は、1972年に Gerischer が報告した Spectral sensitization の原理に基づいており<sup>3)</sup>、1980年代にかけて世界中で研究が行われた。ごく最近、このアプローチの妥当性が光電気化学セルによる水の分解によって実証されたもの<sup>4)</sup>、微粒子懸濁系においては未だ達成困難な状況であり、更なる研究が必要とされている。

このような色素増感型の光触媒系に適用する半導体材料としては、主に酸化チタンに代表されるバルク型の半導体微粒子が研究されてきた。これに対して筆者らは、ナノシートやナノスクロールなどのナノ構造金属酸化物群に着目し、色素増感型光触媒系構築に対するこれらの有用性を明らかとしてきた<sup>5-7)</sup>。このようなナノ構造金属酸化物は単結晶の素地をもち、また構造的な柔軟さから、電子移動媒体や光機能性複合材料への応用に有利であり、バルク型の金属酸化物にはないユニークな特徴を有した材料群である。

高効率な光水素生成系の構築には、光触媒の構造と活性の相関を明らかにすることが不可欠である。しかしこのようなハイブリッド型光触媒においては、未だこの点は十分に解明されていない。図1に示すように、本系は可視光を吸収して励起状態になった Ru (II) 錯体からナノシートへの電子注入により駆動する。本研究では、電子移動媒体として働く金属酸化物と可視光吸収中心となる金属錯体の電子構造を精密制御することで、高活性化を図るための指針を明らかとすることを目指した。特に、電子移動過程に大きく関与すると考えられる Ru (II) 錯体の励起状態の酸化電位( $E_{ox}^*$ )と酸化物ナノシートの伝導帯下端位置( $E_{CB}$ )に着目し、未だ解明されていない水素生成活性に対する支配因子を抽出することを目的とした。

## 2. 錯体と酸化物ナノシートの合成・評価

### 2.1 ペリフェラル配位に種々の置換基を導入したルテニウム (II) 錯体

図2に示したホスホン酸基をもつ Ru (II) 錯体のペリフェラル配位に対して、種々の置換基を導入したものを文献に従い合成した<sup>8,9)</sup>。これを酸化物ナノシートに吸着させ、水素生成活性を調べた。置換基としては、-Hを基準として電子供与性のもつ(-CH<sub>3</sub>)、電子吸引性のもつ(-CF<sub>3</sub>)を用いて、Ru 錯体の  $E_{ox}^*$  を系統的に変化させたものを合成した。合成した錯体は、元素分析と核磁気共鳴分光で構造と組成を決定し、電気化学測定から酸化還元電位を調べた。これらの分光化学的、電気化学的諸特性は表1にまとめた。電子注入の駆動力を決めるルテニウム錯体の  $E_{ox}^*$  は、Franck - Condon 解析<sup>10,11)</sup>により算出した。予想通り、電子供与性置換基をもつ Ru-CH<sub>3</sub> では  $E_{ox}^*$  が最もマイナス

側にあり、電子吸引性の -CF<sub>3</sub> 基を用いたものでは最もプラス側となった。

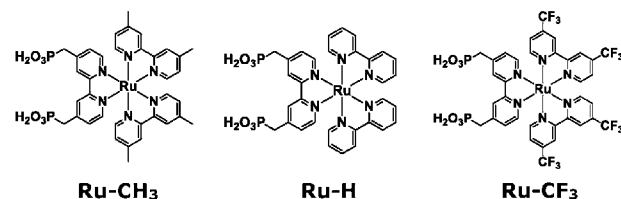


図2 本研究で用いたルテニウム (II) 錯体及び略号

表1 Ru (II) 錯体の諸特性

Ru (II) 錯体	アセトニトリル中での MLCT (電荷移動遷移) 吸収帯		$E_{ox}^*$ (酸化電位) (V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> )
	$\lambda_{max}$ (極大波長) (nm)	モル吸光係数 ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	
Ru-CH <sub>3</sub>	460	15200	- 1.18
Ru-H	455	15700	- 1.08
Ru-CF <sub>3</sub>	481	12700	- 0.67

### 2.2 ペロブスカイト型 HCa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Nb<sub>3-y</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの合成と評価

ペロブスカイト構造の金属酸化物においては、構成する A、B サイトのカチオンを変化させることで  $E_{CB}$  を制御することができる。本研究ではこの点に着目し、HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> を基礎として  $E_{CB}$  を精密制御したナノシート再積層体 (HCa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 及び HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3-y</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>10</sub>) を新たに合成した。合成法の詳細は論文として発表済みであるため<sup>12)</sup>、その詳細はここでは割愛するが、X 線回折、ラマン分光、元素分析、拡散反射分光などの各種測定により、これら組成式で表される材料がペロブスカイト型骨格をもち、その光吸収特性とバンド構造が組成に対応して連続的に変化することを確認している。

これらの酸化物の価電子帯は、酸素の 2p 軌道から構成され、伝導帯は金属の空の d 軌道から構成される<sup>13)</sup>。ここで、HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> の Nb (ニオブ) を Ta (タンタル) で置換すると、伝導帯を構成する軌道が Nb4d 軌道からよりポテンシャルエネルギーの高い Ta5d 軌道へ変わるため、 $E_{CB}$  はマイナス側にシフトする (すなわちバンドギャップが大きくなる)。また、A サイトカチオンを Ca からサイズのより大きな Sr で置換していくと、ペロブスカイト骨格の歪みが解消される結果、伝導帯が幅広になり、 $E_{CB}$  はプラス側にシフトする (バンドギャップは縮小化する)。このような組成変化により、ペロブスカイト型酸化物ナノシートの  $E_{CB}$  を制御することができる。表2には、実際に合成したナノシートの比表面積、バンドギャップ ( $E_g$ )、 $E_{CB}$  をまとめた。液体窒素温度での窒素ガス吸着測定により比表面積は 30 ~ 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と算出され、組成による系統的な変化は認められなかった。その一方で、 $E_{CB}$  は予想通り d 軌道のエネ

ルギーの高い Ta 置換体でよりマイナスとなった。また、Sr 置換による  $E_{CB}$  のポジティブシフトも確認された。このように、エネルギー構造を精密制御したペロブスカイト型酸化物ナノシートの合成に成功した。

表 2  $\text{HCa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_{3-y}\text{Ta}_y\text{O}_{10}$  ナノシート再積層体の諸特性、光触媒活性

ナノシート	比表面積 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$E_g^a$ (eV)	$E_{CB}^b$ (V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> )	水素生成速度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	48	3.59	-1.13	59
$\text{HCa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	47	3.55	-1.11	49
$\text{HCaSrNb}_3\text{O}_{10}$	58	3.50	-1.08	38
$\text{HCa}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	50	3.46	-1.06	26
$\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	65	3.40	-1.03	21
$\text{HCa}_2\text{Nb}_{2.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{10}$	48	3.65	-1.16	45
$\text{HCa}_2\text{Nb}_{1.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{10}$	29	3.80	-1.23	29

a) 拡散反射スペクトルの吸収端から見積もったバンドギャップ値

b) 経験式:  $E_{CB} \text{ (V vs. NHE)} \approx 1.23 - E_g/2$  に基づき算出

$$[\text{Ag}/\text{AgNO}_3] = [\text{NHE}] - 0.56$$

### 3. 水素生成光触媒反応

合成した  $\text{HCa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  及び  $\text{HCa}_2\text{Nb}_{3-y}\text{Ta}_y\text{O}_{10}$  ナノシート再積層体に水素生成サイトとして Pt ナノ粒子を担持したものに対して、図 2 に示した種々の Ru 錯体 ( $8.0 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) を吸着担持させ、可視光照射下での水素生成反応を試みた。反応は、ガラス製の閉鎖循環系反応装置を用いて行った。光触媒試料 25 mg を懸濁させた EDTA 水溶液 (10 mM, 100 mL) を十分に脱気して溶存空気を除去した後、反応容器の上方から 420 nm の単色可視光をキセノンランプ (300 W) を用いて照射した。光照射により生成した水素は、閉鎖循環系に直結したオンラインガスクロマトグラフ装置を用いて定量した。

図 3 に、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートに対して Ru-CH<sub>3</sub>、Ru-H、Ru-CF<sub>3</sub> をそれぞれ吸着担持した試料を光触媒とした時の水素生成反応の結果を示す。水素生成活性は Ru-CH<sub>3</sub>、Ru-H、Ru-CF<sub>3</sub> の順に低下し、Ru-CF<sub>3</sub> を吸着したものではほとんど水素生成が確認されなかった。次に、最も良好な結果を与えた Ru-CH<sub>3</sub> を用いて、ナノシートの  $E_{CB}$  の影響を調べた。表 2 に示すように、水素生成活性は  $\text{HCa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  における Sr 濃度と  $\text{HCa}_2\text{Nb}_{3-y}\text{Ta}_y\text{O}_{10}$  における Ta 濃度が高くなるほど低下する傾向を示した。このように、Ru (II) 錯体/ペロブスカイト型ナノシートを光触媒とした水素生成反応の活性は、用いる錯体とナノシートにより大きく変化することがわかった。結果として、Ru-CH<sub>3</sub> と  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートを組み合わせた際に最も高い活性が得られ、みかけの量子収率 10% (at 460 nm) を与えた。また、用いた Ru-CH<sub>3</sub> に対する生成した水素のターンオーバー数は反応開始 20 時間後に 3800 を超え、本水素生成反応が触媒的に進行していることが確かめられた。

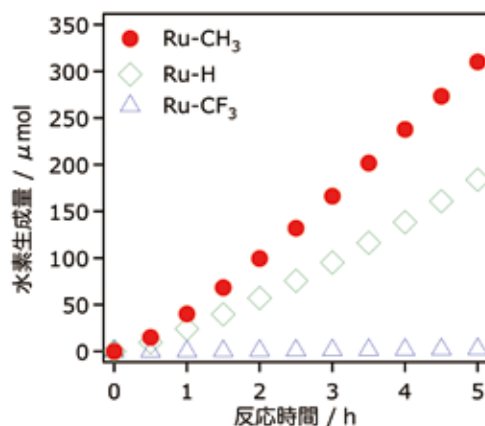


図 3 各種ルテニウム (II) 錯体を  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートに吸着させた試料の水素生成活性

### 4. 励起状態の Ru (II) 錯体からナノシートへの電子注入過程の評価

#### 4.1 光電気化学測定

先にも記したように、本系の初期過程は励起状態の Ru (II) 錯体からナノシートへの電子注入にある。そこで、この電子注入効率を光電気化学的手法で調べた。この方法の原理は、色素増感太陽電池と同様である。すなわち、n 型半導体である各種ナノシートをアノード材料として用い、これに対して電位をマイナスからプラスに印加していくと、上向きバンド曲がりが生じる。ナノシートのバンドギャップ遷移を伴わない可視光照射の場合、ナノシートの価電子帯にホールは生成しないため酸化反応は起こらない。ここに Ru (II) 錯体を吸着させて光励起すると、励起状態の Ru (II) 錯体から半導体ナノシートへ電子が注入される。ここで、プラス側に電位を印加していくと、ナノシートの上向きバンド曲がりに対応して電子注入が加速され、より大きな光電流が観測される。

図 4 に、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート凝集体を透明導電性ガラス基板上に固定化したものをアノードとし、これに各種 Ru (II) 錯体を吸着させた場合の光電流応答を示す。Ru-CH<sub>3</sub> と Ru-H の場合、電位をプラス側に印加していくことで明瞭なアノード光電流が観測されたが、Ru-CF<sub>3</sub> ではほとんど電流応答が得られなかった (図 4A)。表 1 に示すように、Ru-CF<sub>3</sub> の  $E_{ox}^*$  は  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートの伝導帯下端電位よりもかなりプラス側にあり、熱力学的に電子注入が困難であったと考えられる。Ru-CF<sub>3</sub> を用いた場合に水素生成活性がほとんど得られなかったことは、このことから説明できる。

また、吸着させる錯体を Ru-CH<sub>3</sub> に固定し、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-y}\text{Ta}_y\text{O}_{10}$  ナノシートを用いて同様の実験を行ったところ、Ta 濃度の増加に伴って電子注入効率の低下が認められた (図 4B)。これは、表 2 に示すように、Ta 置換により伝導帯下端位置がマイナス側にシフトすることで、励起状態の Ru-CH<sub>3</sub> からの電子注入が妨げられたためである。一方、Sr 置換



体に対しては電子注入効率を示す光電流密度がほとんど変わらないにもかかわらず、水素生成活性が低下した。これは、Ca から Sr へ置き換わることで伝導帯下端位置がプラス側にシフトし、それにより伝導帯電子によるプロトン還元駆動力が低下するためと考えられる。同様な傾向は、バンドギャップ励起条件でのメタノール水溶液からの水素生成反応でも観測された<sup>12)</sup>。

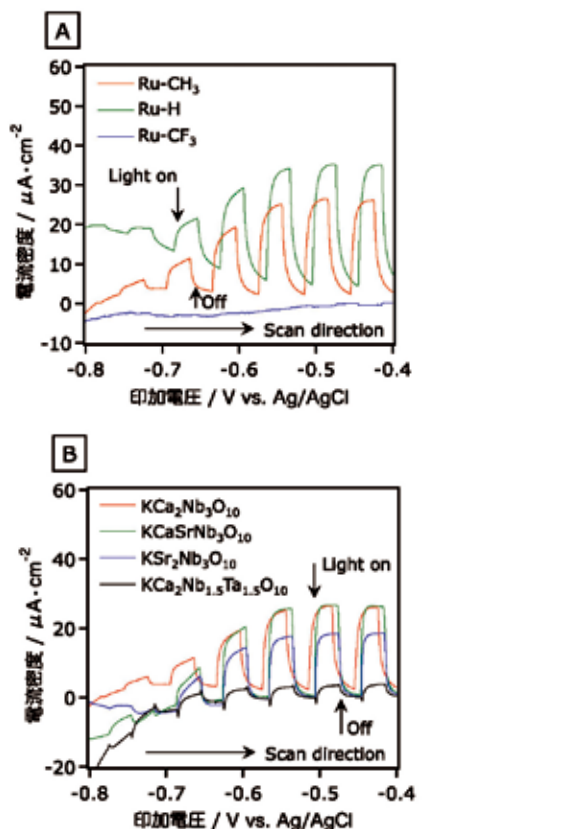


図4  $\text{KCa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートをアノードとした光電気化学測定結果

- (A) 各種 Ru (II) 錯体を  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートに吸着させた場合の電流-電位応答  
 (B) Ru-CH<sub>3</sub> を種々のナノシートに吸着させた場合の電流-電位応答; 電極面積: 5.25cm<sup>2</sup>, 電解質溶液: 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (10 mM EDTA, Ar 雰囲気), 420 nm 以上の可視光を間欠照射

#### 4.2 発光分光測定

Ru-CH<sub>3</sub>/HCa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの水素生成活性についてさらに検討するため、発光分光測定を行った。Ru (II) トリスビピリジン型の錯体は<sup>1</sup>MLCT 遷移により励起状態となり、その基底状態への減衰過程で 600–650 nm に発光を示す。この発光の強度は、励起状態の色素からその周囲に存在する基質への電子注入が起こると低下するため、この強度低下の度合いを比較することで、異なる Ru 錯体あるいはナノシートを用いた場合の電子注入効率を評価することができる<sup>6,7)</sup>。また、その減衰過程を時間分解して追跡することもできる。

図 5 に、Ru-CH<sub>3</sub> を吸着させた各種試料からの発光スペクトルを示す。絶縁体である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に吸着させた場合、630 nm 付近にブロードな吸収を与え、その発光量子収率は約 5.6% と見積もられた。一方、HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> や HSr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> の場合、発光はほぼ完全に消光し、励起状態の Ru-CH<sub>3</sub> からの効率的な電子注入が認められた。しかし両者の差異の比較は困難だったため、時間分解測定により更なる情報を得ることを試みた。

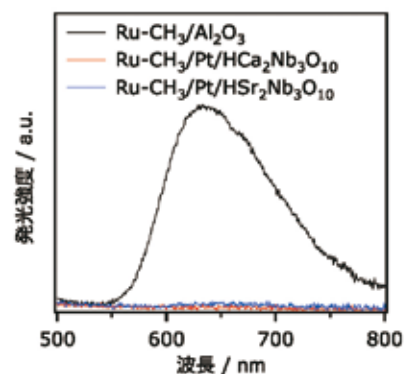


図5 Ru-CH<sub>3</sub> (8.0 μmol · g<sup>-1</sup>) を吸着させた各種試料における定常状態での発光スペクトル

励起波長: 444 nm, 試料 5.0 mg を EDTA 水溶液 (10 mM, Ar 雰囲気) に懸濁させて測定

図 6A に、630 nm における発光強度の時間変化を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に吸着させたものでは、緩やかな減衰が見られたが、ナノシート試料ではいずれの場合も 2 ns よりも短い時間領域での高速電子注入が観測された。そしてその減衰は、HCa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> における Ca 濃度が高いものほど早かった。図 6B に 10 ns 未満の短い時間領域での発光減衰挙動を示す。この場合、縦軸は規格化せず、10<sup>4</sup> 個の光子を当てた場合の挙動を観測している。ここで、発光シグナル強度を時間に対して積分して得られる面積は、その試料における発光量子収率に相当する。発光減衰は Ca 濃度の高いものほど顕著であり、このことは熱力学的には電子注入に不利と考えられる HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> において、電子注入が最も効率良く起こることを示している。この現象に対するひとつの説明は、従来考えられてきた伝導帯への電子注入パスだけでなく、バンドギャップ内に存在する表面単位への電子注入が HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> においてより顕著に起こっていることである。先に記したように、HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> はナノシートを構成するペロブスカイトブロックの歪みが HSr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> に比べて大きい。これが原因となり、酸素空孔などの格子欠陥が生成しやすく、表面単位密度の増加、ひいてはより効率的な電子注入に繋がったのかもしれない。この考えは、より規則的で格子欠陥の少ないと考えられる層状 HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> を用いた実験結果からも支持され、この場合、量子サイズ効果により電子注入に不利なバンド構造をもつナノシート体において、より顕著な電子注入が観測された<sup>14)</sup>。このように時間分解測定を行うことで、励起状態

の Ru 錯体からの電子注入過程がナノシートの組成だけでなく構造特性によっても変化することを初めて見出した。

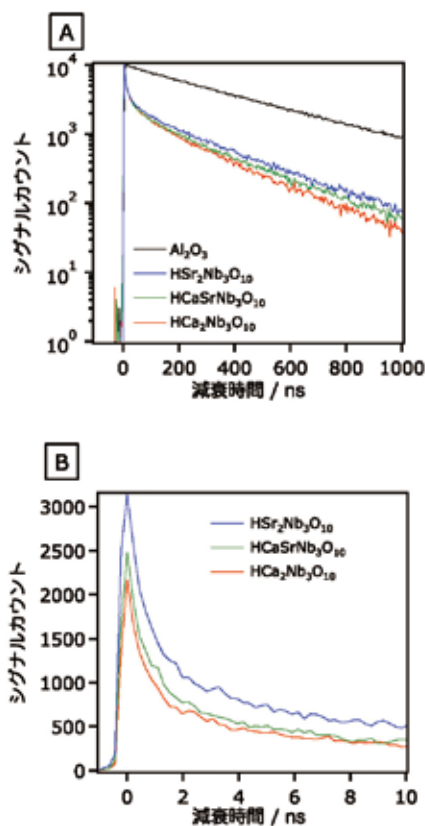


図6 Ru-CH<sub>3</sub> (8.0 μmol・g<sup>-1</sup>)を吸着させた各種試料における発光強度の時間変化

試料 5.0 mg を EDTA 水溶液 (10 mM, Ar 雰囲気) に懸濁させて測定

(A) 光励起直後 (減衰時間 0 秒) のシグナルカウントを 10<sup>4</sup> として規格化

(B) 一定数 (10<sup>4</sup> 個) の光子を当てた際の発光強度の減衰挙動  
励起波長: 444 nm, モニター波長: 630 nm

## 5. まとめと今後の展望

HCa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 及び HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3-y</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>10</sub> の組成式で表されるペロブスカイト型ナノシートと種々の Ru (II) 錯体を用いることで、可視光で水から水素を生成する光触媒系を構築した。一連の検討結果に基づき、本系の水素生成活性を向上させるには、ナノシートの伝導帯下端位置と Ru (II) 錯体の励起状態の酸化電位との差を広げること、それと同時にナノシートの伝導帯に注入された電子によるプロトン還元を駆動力を高めることが重要であると結論した<sup>15)</sup>。また、時間分解発光分光測定により、従来考えられてきた半導体の伝導帯に対する電子注入パスだけでなく、構造特性に起因した表面準位へのパスの存在を強く示唆する結果を得た。

今回用いた Ru (II) 錯体はその光酸化力が比較的に弱いため、水を酸化して酸素を生成することができず、EDTA

のような電子供与剤を必要としている。近年では、水の酸化を高効率に促進する錯体触媒と連結した色素増感型水分解光電気化学セルも報告されてきており<sup>16)</sup>、このような研究の進展と連動する形で、エネルギー構造を精密制御した光触媒系の構築が将来可能になると考えられる。

## 謝辞

本研究は、2013 年度公益信託 ENEOS 水素基金、及び新学術領域研究「人工光合成」の支援により行われた。また、研究にご協力いただいた佐原豪氏 (東京工業大学)、江口美陽主任研究員 (物質材料研究機構)、石谷治教授 (東京工業大学) に感謝申し上げます。

## — 参考文献 —

- 1) K. Maeda; Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2011, 12 (4), 237-268.
- 2) A. Fujishima, K. Honda; Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 1972, 238 (5358), 37-38.
- 3) H. Gerischer; Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *Photochem. Photobiol.*, 1972, 16 (4), 243-260.
- 4) W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk; Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (3), 926-927.
- 5) K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk; Niobium Oxide Nanoscrolls as Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation, *Chem. Mater.*, 2008, 20 (21), 6770-6778.
- 6) K. Maeda, M. Eguchi, S.-H. A. Lee, W. J. Youngblood, H. Hata, T. E. Mallouk; Photocatalytic Hydrogen Evolution from Hexaniobate Nanoscrolls and Calcium Niobate Nanosheets Sensitized by Ruthenium (II) Bipyridyl Complexes, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (18), 7962-7969.
- 7) K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk; Calcium Niobate Nanosheets Prepared by the Polymerized Complex Method as Catalytic Materials for Photochemical Hydrogen Evolution, *Chem. Mater.*, 2009, 21 (11), 3611-3617.
- 8) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, M. Furue, O. Ishitani; Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction:

- Ruthenium – Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes, *Inorg. Chem.*, 2005, 44 (7), 2326 – 2336.
- 9) M. R. Norris, J. J. Concepcion, C. R. K. Glasson, Z. Fang, A. M. Lapedes, D. L. Ashford, J. L. Templeton, T. J. Meyer; Synthesis of Phosphonic Acid Derivatized Bipyridine Ligands and Their Ruthenium Complexes, *Inorg. Chem.*, 2013, 52 (21), 12492 – 12501.
- 10) R. Katoh, A. Furube, K. Hara, S. Murata, H. Sugihara, H. Arakawa, M. Tachiya; Efficiencies of Electron Injection from Excited Sensitizer Dyes to Nanocrystalline ZnO Films as Studied by Near-IR Optical Absorption of Injected Electrons, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106 (50), 12957 – 12964.
- 11) K. Hanson, M. K. Brennaman, A. Ito, H. Luo, W. Song, K. A. Parker, R. Ghosh, M. R. Norris, C. R. K. Glasson, J. J. Concepcion, R. Lopez, T. J. Meyer; Structure–Property Relationships in Phosphonate-Derivatized, Ru<sup>II</sup> Polypyridyl Dyes on Metal Oxide Surfaces in an Aqueous Environment, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (28), 14837 – 14847.
- 12) K. Maeda, M. Eguchi, T. Oshima; Perovskite Oxide Nanosheets with Tunable Band-Edge Potentials and High Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53 (48), 13164–13168.
- 13) D. E. Scaife; Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy, *Solar Energy* 1980, 25 (1), 41–54.
- 14) K. Maeda, T. Oshima, O. Ishitani; Emission spectroscopy of a ruthenium (II) polypyridyl complex adsorbed on calcium niobate lamellar solids and nanosheets, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17 (27), 17962–17966.
- 15) K. Maeda, G. Sahara, M. Eguchi, O. Ishitani; Hybrids of a Ruthenium (II) Polypyridyl Complex and a Metal Oxide Nanosheet for Dye-Sensitized Hydrogen Evolution with Visible Light: Effects of the Energy Structure on Photocatalytic Activity; *ACS Catal.*, 2015, 5 (3), 1700–1707.
- 16) Y. Gao, X. Ding, J. Liu, L. Wang, Z. Lu, L. Li, L. Sun; Visible Light Driven Water Splitting in a Molecular Device with Unprecedentedly High Photocurrent Density, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (11), 4219–4222.