600 nm以上の長波長の光に応答する 粉末光触媒を基礎とした 人工光合成システム

Artificial photosynthetic system based on powdered photocatalysts responding to visible light with long wavelength



Faculty of Science, Development of Applied Chemistry, Tokyo University of Science (Junior Associate Professor) 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 Research Institute for Science and Technology, Carbon Value Research Center, Tokyo University of Science 東京理科大学 理学部第一部 応用化学科(教授) Faculty of Science, Development of Applied Chemistry, Tokyo University of Science (Professor)

工藤 昭彦 Akihiko Kudo 東京理科大学 理学部第一部 応用化学科(教授) Faculty of Science, Development of Applied Chemistry, Tokyo University of Science (Professor) 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 拠点長 Research Institute for Science and Technology, Carbon Value Research Center, Tokyo University of Science

水分解

光触媒

KEYWORD >

東京理科大学理学部第一部 応用化学科(講師)

人工光合成

はじめに

脱炭素社会の実現には、化石資源依存からの脱却が不可欠で ある。2050年までの温室効果ガス排出ゼロという大きな目標に 向けて、現在、水素が次世代のクリーンエネルギーとして注目を 集めている。クリーンエネルギーとしてのみならず、化学工業に おける基幹物質として欠かすことのできない水素をクリーンな 手法で製造し、その技術を社会実装することが世界規模での課 題である。再生可能エネルギーを利用して水から作り出した水素 をグリーン水素という。近年、実用可能性を秘めているグリーン 水素製造法として、人工光合成である粉末光触媒を用いたソー ラー水分解が注目されている。この反応は太陽光エネルギーを 化学エネルギーに変換・蓄積できるアップヒル反応であり、社会 的のみならず学術的にも大きな意義をもつ(図1)1-3)。最近、信州 大・東京大の堂免らのグループによって、100 m²規模の水分解 光触媒パネルを用いたソーラー水分解の実証実験が行われ、世 界的に大きなインパクトを与えている4.5%。この技術を社会実装す るためには、更なる高効率な光触媒を開発することが必須であ る。太陽光エネルギーをいかに有効利用できるかが高効率光触 媒開発の鍵となる。ひと昔前では太陽光に5%程度しか含まれな い紫外光に応答する光触媒の開発が主であったが、最近では太 陽光のおよそ半分を占める可視光(400~800 nm)に応答する 光触媒材料が数多く見いだされている。そのなかでも、実用化を 見据えた場合、およそ600 nm以上の光に応答する光触媒を開 発することが望ましい。本稿では、基本的な光触媒の作動原理お よび水分解光触媒システムについて解説した後、近年、われわれ のグループで主に開発された600 nm以上の長波長の光に応答 する光触媒について紹介する。



長波長応答

図1 粉末光触媒を用いた水分解反応

半導体光触媒の作動原理

光触媒には、金属錯体や色素のような均一系および金属酸化物 や金属硫化物のような半導体からなる不均一系が存在する。そ のなかでも本稿では不均一系の光触媒について焦点を当てる。 半導体光触媒は電子が詰まった軌道からなる価電子帯および 電子が空の軌道からなる伝導帯で構成される(図2a)。その価電 子帯と伝導帯の間を禁制帯といい、その幅をバンドギャップとい う。そのバンドギャップよりも大きい光エネルギーが光触媒に照 射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯に正孔 が生じる。そして、その励起電子および正孔が再結合を起こさず に光触媒粒子の表面に到達することによって、還元および酸化反 応がそれぞれ起こる。また、光触媒粒子の表面に金属や金属酸化 物などの助触媒を担持させることは水の酸化および還元に必要 な過電圧を低下させる効果があり、水分解活性がしばしば向上 する。



図2 粉末光触媒を用いた種々の人工光合成システム

水分解光触媒システム

03

光触媒を用いて水分解反応を進行させるシステムとして、一種 類の光触媒上で水素および酸素を生成するシステムがあり、そ れを単一粒子系という(図2a)。この系では、水を酸化する準位よ りも価電子帯の上端が貴側に位置し、かつ、水を還元する準位よ りも伝導帯の下端が卑側に位置することが熱力学的必要条件と なる。本系において、可視光照射下で水分解反応を進行させるた めにはこの熱力学的条件を満たしつつ、バンドギャップを狭窄化 させる必要がある。そのため、単一粒子系での可視光応答性水 分解光触媒の開発は難易度が高く、その数も少ないのが現状で ある。その他の水分解系として、植物の天然光合成を模した「Zス キーム系」がある(図2b)。この系は水素を生成することができる 光触媒(水素生成光触媒)と酸素を生成することができる光触媒 (酸素生成光触媒)、および電子伝達剤から構成される。電子伝 達剤としては、鉄イオン、コバルト錯体、ヨウ素系イオンなどのイ オン系メディエーター⁶⁻⁸⁾や、還元型酸化グラフェン(RGO)や導 電性高分子ポリ(3.4-エチレンジオキシチオフェン)などの固体電 子メディエーター9-12)が用いられる。単一粒子系とは異なり、水素 もしくは酸素のどちらか片方を生成できる光触媒を組み合わせ ることが可能であるため汎用性が高い。また、粉末光触媒を電極 に固定した光電極を用いた水分解系(光電極系)も存在する(図 2c)。光電極および白金などを用いた電極を導線でつなぎ、その 光電極に対して光を照射することで水分解が進行する。このと き、水分解に必要な印加電圧1.23 Vよりも小さい電圧を印加す

ることが人工光合成型(アップヒル)反応のための条件である。また、更なる応用として光電極同士を導線でつないだ光電極系を 構築することが可能であり、両電極に光を照射することで水分解 を進行させることができる。

長波長の光に応答する光触媒および 2れらを用いた水分解光触媒システム 04

1.遷移金属ドーピング型金属酸化物光触媒

ホスト材料の金属イオンを微量の他の金属イオンと置換する 「ドーピング」は光触媒の可視光応答化の有効な手段である^{1.2}。 ドーパント由来の不純物準位(電子供与性もしくは電子受容性) が禁制帯内に形成されることで、ホスト材料のバンドギャップより も長波長の光を吸収することが可能となる(図3)¹³⁻¹⁵⁾。この不純 物準位と伝導帯もしくは価電子帯との間をエネルギーギャップと いう。



RhおよびSbを共ドーピングしたTiO₂(TiO₂:Rh,Sb)は600 nm までの可視光に応答して酸素を生成できる光触媒である^{16.17)}。 RhおよびSbはそれぞれRh(III)、Sb(V)イオンとしてTi(IV)サイト にドープされている(式1)。Sb(V)イオンによる電荷補償の効果 によってRhの酸化数がRh(III)に制御される。Rhを単独ドープし たTiO₂は可視光酸素生成活性を示さない。これはTi(IV)サイトに ドーピングされたRhが再結合サイトとして働くRh(IV)イオンとし て存在するためである。

また、IrとLaを共ドーピングしたNaTaO₃(NaTaO₃:Ir,La)およびIrとSrを共ドープしたNaNbO₃(NaNbO₃:Ir,Sr)光触媒はそれ ぞれ、およそ600 nmおよび620 nmまでの光に応答して水素 を生成することができる¹⁸⁾。LaおよびSrはSb同様、Irの酸化数を Ir(III)に制御するだけでなく(式2,3)、粒子を微小化させる効果 を有する。特に、NaTaO₃:Ir,La微粒子の表面は特徴的なナノス テップ構造を有している。

$2 \operatorname{Ti}(\mathrm{IV}) \stackrel{\scriptstyle{\scriptscriptstyle \leftarrow}}{} \operatorname{Rh}(\mathrm{III}) + \operatorname{Sb}(\mathrm{V})$	(1)
Na(I) + Ta(V) = Ir(III) + La(III)	(2)
$2 \text{ Na(I)} + \text{Nb(V)} \neq 2 \text{ Sr(II)} + \text{Ir(III)}$	(3)

その他にも、明治大の岩瀬らによって開発されたIr,Sr共ドープ KNbO₃(KNbO₃:Ir,Sr)酸素生成光触媒(応答波長:約600 nm) ¹⁹⁾、Ir.La共ドープBaTa2O6(BaTa2O6:Ir.La)水素生成光触媒(応 答波長:640 nm)²⁰⁾、Ru,Sb共ドープSrTiO3酸素生成光触媒(応 答波長:670 nm)²¹⁾、IrドープSrTiO₃(SrTiO₃:Ir)水素生成光媒 (応答波長:800 nm)²²⁾がある。SrTiO3:Irの場合、水素のみなら ず酸素も生成することができ、その応答波長は700 nmである 17)。これら長波長の可視光に応答する光触媒を用いてZスキー ム型可視光水分解系を構築することができる。長波長の可視光 に応答する光触媒からなる種々のZスキーム型可視光水分解系 を図4に示す。イオン系メディエーターを用いた場合、水素およ び酸素生成光触媒から生成した光励起キャリアによるメディエー ターのレドックス反応が起こると同時に水分解が進行する。一方 で電子伝達剤としてRGOを用いた場合、RGOを修飾した酸素生 成光触媒と水素生成光触媒の接触により粒子間の電子伝達が 起こり、それに伴い水分解が進行する。また最近では、可視光水 分解に高い活性を示すIr、Rh、RuおよびCrを微量ドーピングした SrTiO3単一粒子系光触媒の開発にも成功している23-25)。これら はおよそ600 nmの光に応答して水を分解できる有望な光触媒 である。

2.価電子帯制御型光触媒

金属酸化物光触媒の価電子帯はO2p軌道によって構成されている。この価電子帯上端は水の酸化の準位よりもかなり深い貴側の位置に存在するため、金属酸化物光触媒のバンドギャップは広くなる傾向にある。したがって、O2p軌道からなる価電子帯よりも卑側に価電子帯を形成する元素を利用することが求められる。Cu(I)、Ag(I)、Sn(II)、Pb(II)、Bi(III)などの金属カチオンはO2p軌道からなる価電子帯上端よりも卑側の位置に価電子帯を



図4 長波長の可視光に応答するドーピング型金属酸化物光触媒を組み合わせたZスキーム型可視光水分解系

形成する。これら金属カチオンのなかでも、特にCu(I)イオンは卑 側の位置に価電子帯を形成する(図5)。ペロブスカイト構造を有 するNaTaO3のNa(I)サイトをCu(I)イオンで一部置換したCu(I)-NaTaO3光触媒は620 nmの光に応答して水素を生成する26,ま た、Ruddlesden-Popper型の層状ペロブスカイト型構造を有 するK₂SrTa₂O₇、K₂SrNb_{0.2}Ta_{1.8}O₇およびK₂La₂Ti₃O₁₀の層間に 存在するK(I)サイトをCu(I)イオンで置換した光触媒は、それぞれ 600 nm、640 nm、620 nmの光に応答して水素を生成する^{26.} ²⁷⁾。これら光触媒のCu(I)置換率を比較すると、Cu(I)-NaTaO₃は およそ9%と低いのに対し、層状構造を有するCu(I)-K2SrTa2O7、 Cu(I)-K₂SrNb_{0.2}Ta_{1.8}O₇およびCu(I)-K₂La₂Ti₃O₁₀はほぼ100% であり、ほぼすべてのK(I)サイトがCu(I)イオンと置換している。 バルキーな結晶構造を有するNaTaO₃と異なり、K₂SrTa₂O₇、 K₂SrNb₀₂Ta₁₈O₇およびK₂La₂Ti₃O₁₀は層状構造を有しているた め、層間のアルカリ金属イオンがCu(I)イオンに置換されやすい ユニークな特徴をもつ。

Cl⁺,S²:およびN³・イオンなどのアニオンもO2p軌道から構成される価電子帯よりも卑側の位置に価電子帯を形成する^{8, 20}。信州大・東京大の堂免らのグループは酸硫化物や酸窒化物光触媒の開発を精力的に行っている。 $Y_2Ti_2O_5S_2$ はおよそ640 nmという長波長の光に応答して水を分解できる酸硫化物単一粒子系光触媒である²⁹。通常、アニオン系の光触媒は光照射によって生じた正孔による自己酸化(自己腐食)を起こしてしまうため、水分解を進行させることが難しい。しかし、適切な水素生成および酸素生成助触媒を担持させることでアニオン系価電子帯制御型光触媒も水分解に活性を示すようになる。 $Y_2Ti_2O_5S_2$ の場合、 $Cr_2O_3/$ Rh水素生成助触媒³⁰)およびIrO₂酸素生成助触媒を担持させる



図5 長波長の可視光に応答するCu(l)イオンを含む価電子帯 制御型水素生成光触媒

ことで可視光水分解に活性を示す。この光触媒は疑似太陽光照 射下でも水分解活性を示し、その太陽光-水素変換効率はおよそ 0.007%を与える。また、LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂Nは600 nmまでの光 に応答する単一粒子系水分解光触媒である³¹⁾。RhCrO_x助触媒 による水素生成活性点の導入とアモルファスのTiO。による表面 修飾を施すことが本光触媒の水分解活性発現の鍵である。この とき、TiO₂層は水の還元との競争反応である酸素の還元、およ び自己酸化に伴うN2生成を抑制する効果を発揮する。その他に も650 nmまでの光に応答するBaTaO₂N水素生成光触媒は、 Pt助触媒を担持することで高い水素生成能を発現する³²⁾。この 光触媒は犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成におけるみかけ の量子収率6.8%(@420 nm)を与える。また、産業技術総合研 究所の佐山および三石らのグループによって開発されたCs(I)修 飾WO3酸素生成光触媒^{33.34)}およびヨウ素イオンメディエーター をBaTaO₂Nと組み合わせたZスキーム型ソーラー水分解にお いては、太陽光-水素エネルギー変換効率0.24%という高い値を 示す³²⁾。最近では、合成法の改良やMg(II)イオンのドーピングに よってBaTaO₂N単一粒子系光触媒による可視光水分解が達成 されている35,36)。

3.固溶体光触媒

バンドギャップの異なる半導体による固溶体を形成する手法も 可視光応答性光触媒を開発する上で有用である。類似した結晶 構造をもつ半導体同士を組み合わせると固溶体を形成しやす い。本手法はカルコゲナイド系光触媒に対して多く適用され、固 溶させる材料の組成比を変えることでバンド構造を制御するこ とができる。われわれはこれまでに数多くの可視光に応答する金 属硫化物光触媒の開発に成功している。この材料群は光照射に よって自己酸化(自己腐食)を起こすため、単一粒子での水分解 に活性を示さない。一方で、高エネルギーを有する硫化物イオン や亜硫酸イオンなどの強い還元剤を用いることで自己酸化を防 ぐことができる。

われわれのグループによって開発された600 nm以上の長波 長の光に応答する種々の金属硫化物水素生成光触媒について 紹介する(表1)。スタンナイト構造を有するAg₂ZnSnS₄37)および 層状構造を有するCuGa2ln3S838とMnGalnS439は、それぞれお よそ620 nm、680 nm、620 nmまでの光に応答して水素を生 成することができる。それら光触媒のみかけの量子収率は、それ ぞれおよそ3%(@約575 nm)、15%(@560 nm)、0.3%(@約 420 nm)を与える。カルコパイライト構造を有するZnS-CuInS₂-AgInS2((CuAg)0.15In0.3Zn1.4S2) 固溶体もおよそ600 nmの長波 長の光に応答して水素を生成できる光触媒であり、そのみかけ の量子収率はおよそ7.4%(@520 nm)を与える40, Agもしくは Cuを固溶していないZnS-CuInS2およびZnS-AgInS2はそれぞ れ520 nmまでの光しか吸収しないが、Zn、AgおよびCuを固溶 することで600 nm以上の長波長にまで可視光を吸収するよう になる。先に述べたAg2ZnSnS4と同様のスタンナイト型を有す るCu₂ZnSnS₄³⁷⁾およびサルバナイト型構造を有するCu₃VS₄^{39,41)} は、800 nmまでの可視光全領域を吸収できる有望な黒色の金 属硫化物水素生成光触媒である。なかでもCu₃VS₄は800 nm までの光に応答して水素を生成することができ、0.7%(@500 nm)のみかけの量子収率を与える。また、Cu₃NbS₄との固溶体 を形成することで水素生成活性は大きく向上する41)。Cu3VS4-Cu₃NbS₄(Cu₃Nb_{0.9}V_{0.1}S₄)固溶体の応答波長は720 nmであり、 Cu₃VS₄単体よりも少しばかり短波長化してしまうが、みかけの量 子収率は広範囲の波長においてCu₃VS₄単体よりも高く、およそ 520 nmの波長におけるみかけの量子収率はおよそ1.5%であ る。このように、金属硫化物光触媒は長波長の可視光を利用して 水素を生成できる有望な光触媒群である。

表1 長波長の可視光に応答する金属硫化物水素生成光触媒の応答波長およびみ かけの量子収率

光触媒	応答波長 /nm	みかけの量子収率 % (測定波長/nm)	Ref.
Ag₂ZnSnS₄	620	3(約575)	37
CuGa ₂ In ₃ S ₈	680	15(560)	38
MnGaInS₄	620	0.3(約420)	39
$(CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S_2$	600	約7.4(520)	40
Cu ₃ Nb _{0.9} V _{0.1} S ₄	720	1.5(520)	41
Cu_3VS_4	800	0.7(500)	39,41

Cu(I)イオンを含む金属硫化物光触媒の多くはp型特性を示 すため、光電極系における光カソードとして用いることができ る。(CuGa_{1-y}In_y)S₂とZnSの固溶体であるCu_{0.8}Ga_{0.4}In_{0.4}Zn_{0.4}S₂ は、n型性のCdSで表面修飾することによりp-n接合が形成さ れる。その表面にアモルファスTiO₂層による修飾を行い、水素 生成活性点として働くPt助触媒を担持することにより優れた光 カソードを示す。この光カソードはおよそ650 nmまでの光に 応答し、光電変換効率はおよそ28%(@570 nm,0 vs RHE)と 高い値を示す⁴²⁾。先に述べたCu₃VS₄光触媒も光カソードとして 機能する。粒子転写法により作製したPt担持Cu₃VS₄光カソード は、およそ820 nmまでの長波長の光に応答し、13.7%の光電 変換効率 (@460 nm,0 vs RHE)を与える⁴³⁾。また、Cu₃VS₄に Cu₃NbS₄を固溶させると光カソード特性も飛躍的に向上する。 Cu₃Nb_{0.9}V_{0.1}S₄光カソードおよびPt電極からなる光電極系は疑 似太陽光照射下において、バイアスを印加した条件ではあるが、 ファラデー効率ほぼ100%で水を分解する⁴¹⁾。

おわりに

人工光合成光触媒によるグリーン水素製造の社会実装は、カー ボンニュートラル社会を実現するために不可欠である。本技術を 工業化するためには、太陽光を有効利用できる高効率な光触媒 を開発することが求められている。本稿で紹介したように、600 nm以上の長波長の可視光を利用できる光触媒が近年になって 見いだされていることは大きな進歩である。今後はそれら光触 媒の効率を実用化レベルまで上げていくことが重要である。高 い量子収率を示す光触媒を開発するためには、活性低下の要因 である再結合サイトの少ない高品質な光触媒材料を合成するこ と、適切な水素および酸素生成活性点の導入や表面改質を行う ことが有用である。これまでの数多くの研究者の尽力により見い だされてきた高活性な光触媒開発の有用なストラテジーを最大 限に活かし、実用化ラインの太陽光-水素変換効率5%以上を達 成できる高活性な光触媒材料が開発されることに期待したい。

参考文献

- A. Kudo, H. Kato and I. Tsuji, Chem. Lett., 2004, 33, 1534-1539.
- 2. A. Kudo and Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 253-278.
- T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7520-7535.
- Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada and K. Domen, Joule, 2018, 2, 509-520.
- H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi and K. Domen, Nature, 2021, 598, 304-307.
- Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, J. Catal., 2008, 259, 133-137.
- Y. Sasaki, H. Kato and A. Kudo, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 5441-5449.
- Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe and J. Tang, Chem. Rev., 2018, 118, 5201-5241.
- A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo and R. Amal, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 11054-11057.
- 10. K. Iwashina, A. Iwase, Y. H. Ng, R. Amal and A. Kudo, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 604-607.
- A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y. H. Ng, R. Amal and A. Kudo, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 10260-10264.
- 12. 夏目 脩平,高山 大鑑,山口 友一,工藤 昭彦,第124 回触媒討論会, 2019, P036.
- 13. R. Konta, T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 2004,

108, 8992-8995.

- Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2007, 80, 885-893.
- R. Niishiro, S. Tanaka and A. Kudo, Appl. Catal., B, 2014, 150-151, 187-196.
- R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W.-J. Chun, K. Asakura and A. Kudo, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 17420-17426.
- A. Kudo, S. Yoshino, T. Tsuchiya, Y. Udagawa, Y. Takahashi, M. Yamaguchi, I. Ogasawara, H. Matsumoto and A. Iwase, Faraday Discuss., 2019, 215, 313-328.
- A. Iwase, K. Saito and A. Kudo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2009, 82, 514-518.
- 19. A. Iwase, R. Sakamoto and H. Misono, Chem. Commun., 2022, 58, 12951-12954.
- 20. A. Iwase and A. Kudo, Chem. Commun., 2017, 53, 6156-6159.
- 21. S. Suzuki, A. Iwase and A. Kudo, Catal. Sci. Technol., 2020, 10, 4912-4916.
- 22. S. Suzuki, H. Matsumoto, A. Iwase and A. Kudo, Chem. Commun., 2018, 54, 10606-10609.
- 23. 海谷 恭平,渡邊 健太,吉野 隼矢,山口 友一,工藤 昭彦,第126回 触媒討論会,2020,P058.
- 24. 植木 義也, 川本 寛真, 海谷 恭平, 吉野 隼矢, 山口 友一, 工藤 昭彦, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, 2021, P4-004.
- 25. 山口 友一,海谷 恭平,川本 寛真,植木 義也,八木橋 克,工藤 昭彦, 第 42 回光がかかわる触媒化学シンポジウム,2023,2C01.
- 26. K. Iwashina, A. Iwase and A. Kudo, Chem. Sci., 2015, 6, 687-692.
- 27. K. Watanabe, K. Iwashina, A. Iwase, S. Nozawa, S.-i. Adachi and A. Kudo, Chem. Mater., 2020, 32, 10524-10537.
- J. Xiao, T. Hisatomi and K. Domen, Acc. Chem. Res., 2023, 56, 878-888.
- 29. Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata and K. Domen, Nat. Mater., 2019, 18, 827-832.
- K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi and K. Domen, Chem. Eur. J., 2010, 16, 7750-7759.
- C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara and K. Domen, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2955-2959.
- 32. Z. Wang, Y. Luo, T. Hisatomi, J. J. M. Vequizo, S. Suzuki, S. Chen, M. Nakabayashi, L. Lin, Z. Pan, N. Kariya, A. Yamakata, N. Shibata, T. Takata, K. Teshima and K. Domen, Nat. Commun., 2021, 12, 1005.
- 33. Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara and K. Sayama, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 1196-1200.
- 34. Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji and K. Sayama, Catal. Sci. Technol., 2013, 3, 1750-1756.
- H. Li, J. Xiao, J. J. M. Vequizo, T. Hisatomi, M. Nakabayashi, Z. Pan, N. Shibata, A. Yamakata, T. Takata and K. Domen, ACS Catal., 2022, 12, 10179-10185.
- 36. S. Nishimae, J. J. M. Vequizo, Y. Inoue, A. Yamakata, M. Nakabayashi, T. Higashi and K. Domen, J. Mater. Chem. A, 2023, 11, 6299-6310.
- 37. I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, Chem. Mater., 2010, 22, 1402-1409.
- H. Kaga, K. Saito and A. Kudo, Chem. Commun., 2010, 46, 3779-3781.
- 39. T. Takayama, I. Tsuji, N. Aono, M. Harada, T. Okuda, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, Chem. Lett., 2017, 46, 616-619.
- 40. I. Tsuji, H. Kato and A. Kudo, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 117, 3631-3634.
- 41. S. Ikeda, N. Aono, A. Iwase, H. Kobayashi and A. Kudo, ChemSusChem, 2019, 12, 1977-1983.
- 42. T. Hayashi, R. Niishiro, H. Ishihara, M. Yamaguchi, Q. Jia, Y. Kuang, T. Higashi, A. Iwase, T. Minegishi, T. Yamada, K. Domen and A. Kudo, Sustain. Energy Fuels, 2018, 2, 2016-2024.
- H. Fukai, K. Nagatsuka, Y. Yamaguchi, A. Iwase and A. Kudo, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2022, 11, 063002.