

[原著論文]

## リン酸銀光触媒上の助触媒の局所構造解析

池上 啓太<sup>1, 2)</sup>, Vit KALOUSEK<sup>2)</sup>, Tarun Chand VAGVALA<sup>2)</sup>

1) 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部応用化学科

2) 山陽小野田市立山口東京理科大学先進材料研究所

## Local structure analysis of co-catalyst over $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst

Keita IKEUE<sup>1, 2)</sup>, Vit KALOUSEK<sup>2)</sup>, Tarun Chand VAGVALA<sup>2)</sup>

1) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda-City University

2) Advanced Materials Research Institute, Sanyo-Onoda-City University

### Abstract

Much attentions have been paid to hydrogen production by a photocatalytic water splitting under sun light irradiation because the hydrogen is candidate energy source for next generation. A Z-scheme reaction system consisting of hydrogen evolution photocatalyst and oxygen evolution photocatalyst is effective for overall water splitting under visible light irradiation. However, there are few reports for visible-light-driving  $\text{O}_2$  evolution photocatalyst compared to  $\text{H}_2$  evolution one. Here, we have focused on  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  as  $\text{O}_2$  evolution photocatalyst which have narrow band gap and high oxidation ability under photo-irradiation. This study is aimed to investigate the effect of the synthesis condition and co-catalyst loading on the photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution reaction over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . The  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from Ag ammine complex precursor showed higher photocatalytic activity than that prepared by a simple precipitation method owing to high crystallinity and superior optical absorption ability. The loading of  $\text{NiO}_x$  onto  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  led to the enhancement of  $\text{O}_2$  evolution rate. The co-catalyst effect of  $\text{NiO}_x$  was found to depend on the calcination temperature after impregnation. The calcination at  $> 350^\circ\text{C}$  was found to be effective loading condition for  $\text{NiO}_x/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . The X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis and scanning electron microscopy (SEM) observation in the optimum  $\text{NiO}_x/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sample indicated that highly dispersed NiO particle can operate as an active co-catalyst for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

**Keywords** : Photocatalyst, Silver phosphate, X-ray absorption fine structure, Co-catalyst, Water splitting

キーワード : 光触媒, リン酸銀, X線吸収微細構造, 助触媒, 水分解

## 1. はじめに

現在の電源構成は火力発電が主であり、その燃料源は原油または天然ガスなどの化石系資源に依存している。発電時には燃料燃焼による大量のCO<sub>2</sub>の排出をとまなう。CO<sub>2</sub>は温室効果ガスの一つであり、この排出量を制限しなければ、今後ますます地球温暖化が進行していくことが予想されている。近年、化石系資源に依存しない風力、水力、地熱、バイオマス資源などを利用した再生可能エネルギーが、CO<sub>2</sub>排出量低減の観点から注目されている。さらに燃焼してもCO<sub>2</sub>を排出しないクリーンなエネルギーとして、水素への関心が高まってきている。水素は炭化水素の水蒸気改質や電気分解などの方法で製造されているが、いずれの場合も原料または反応のために投入されるエネルギー源として化石系資源の利用が不可欠である。そのため、化石系資源に依存しない水素製造が求められている。これに対して、光触媒作用を利用した水の完全分解は光(太陽光)と水をそれぞれエネルギー源と原料とし、化石系資源を必要としない水素製造法の一つとしてあげられる。

水の完全分解を実現する光触媒の開発に関する研究は、数多くなされているがその大部分は紫外線照射下で行われてきた<sup>1, 2)</sup>。しかしながら、太陽光の90%以上を占める可視光を利用して作動させるためには一つの光触媒だけでは限界があり、植物の光合成システムを模倣したZ-スキーム型光触媒が有望である<sup>3, 4)</sup>。Z-スキーム型光触媒は、水素発生光触媒、酸素発生光触媒およびその2者間の電子伝達を担う酸化還元媒体からなる。このような2つの光触媒を用いることにより、可視光照射下で水の完全分解を実現させることが可能である。これまでに可視光照射下で水素を発生することのできる光触媒は金属ドーパ酸化物<sup>5-9)</sup>、硫化物<sup>10-19)</sup>、オキシナイトライド<sup>20-23)</sup>など数多くの報告がなされている。本研究室においても水熱法で合成したMn-Cd系複合硫化物が量子収率25%で水素発生可能であることを見いだしている<sup>24-27)</sup>。このようにZ-スキーム型反応系における水素発生光触媒の選択の自由度は高い状況にある。これに対して可視光照射下で作動する酸素発生光触媒はAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>28)</sup>、BiVO<sub>4</sub><sup>29, 30)</sup>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>31, 32)</sup>、WO<sub>3</sub><sup>33, 34)</sup>など限られている。そのなかでもAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は、他の酸化物系光触媒とは異なり高い量子収率で酸素発生が可能であり、それは価電子帯上端のポテンシャルが比較的深い位置にあることに基づいている。そのため、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は可視光照射下における酸

素発生光触媒として有望である。

本研究では、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の高機能化を目的として、異なる合成条件によりAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を調製し、その助触媒担持効果について検討した。最も高い担持効果を示した助触媒の局所構造をX線吸収微細構造により解析して、酸素発生反応に対する高活性化の要因について検討した。

## 2. 実験

### 2. 1 リン酸銀の調製

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>はAg源としてAgNO<sub>3</sub>を、P源としてNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>またはNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を用いた。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は2種類の条件により合成した。激しく攪拌した0.2 M AgNO<sub>3</sub>水溶液に0.15 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>水溶液をゆっくり滴下して生成した沈殿を水洗してAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を得た(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(norm)と略称)。また、0.2 M AgNO<sub>3</sub>水溶液に2 M アンモニアを滴下して、アンミン錯体を形成させた。その後沈殿剤であるNaHPO<sub>4</sub>を滴下し、少量の硫酸を用いてpHを調整することにより生成した沈殿を水洗してAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を得た(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)と略称)。助触媒であるNiO<sub>x</sub>、Ru、RuO<sub>x</sub>およびIrO<sub>x</sub>は含浸法により担持した。Ptはメタノールを還元剤とする光析出法により担持した。

### 2. 2 光触媒のキャラクタリゼーション

合成したAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の構造、組成、光吸収特性は、X線回折(XRD, RIGAKU RINT-Ultima III)、蛍光X線分析(XRF, HORIBA XGT-7200)および紫外-可視分光(UV-Vis吸収, Shimadzu UV-3100PC)により評価した。X線吸収微細構造(XAFS)は、高エネルギー加速器研究機構の放射光利用施設(PF)のBL-12Cラインにて透過法により測定した。入射X線をミラーにて集光後、detuning法により高次光を除去して測定した。検出器ガスは入射側N<sub>2</sub> 100%、出射側N<sub>2</sub> 85% + Ar 15%を用いた。試料は所定量を直径10 mmのペレットに成形後、ポリエチレン袋に密閉して測定した。得られたEXAFSは、RIGAKU(株)のREX2000プログラムを用いて解析した。

### 2. 3 光触媒反応

光触媒反応は外部照射型パイレックスセルに0.05 MのAgNO<sub>3</sub>水溶液150 mLを導入し、試料粉末0.2 gを分散して行った。光源には500 W Xeランプを用い、熱線吸収フィルターとシャープカットフィルター(シグマ光機 S76-L42)により、赤外線およびλ >

420 nm の光をそれぞれ除去した。生成物はガスクロ (TCD, Shimadzu GC-8A) により定量した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 異なる沈殿条件で調製した $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ のキャラクタリゼーションと光触媒特性

光触媒は合成条件により構造、形態および光吸収性能が変化して、それらが光触媒活性に影響を及ぼすことが多い。高活性な  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  を得るために、異なる沈殿条件で合成し、光触媒活性に及ぼす調製条件の影響について調べた。図1に得られた  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  のXRDパターンおよびSEM像を示す。いずれの試料も立方晶  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  に基づく回折線のみが得られ、不純物に基づく回折線が見られないことから、単一相の  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  が得られたことがわかった。また、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  の回折線強度は、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$  よりも高いことから、アンミン錯体経由で合成した  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  の方が高い結晶性を持つことが示唆される。さらに粒子形態をSEM像により確認したところ、沈殿条件の異なる  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  はどちらも無定形であり、その粒子径分布もほぼ同じであった。

得られた  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  の光吸収特性を拡散反射 UV-Vis 吸収スペクトルにより調べた (図2)。いずれの試料も500 nm 付近にバンドギャップ励起に基づく吸収端が観測され、Tauc プロット解析から求めたバンドギャップ値は  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$  が2.33 eV、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  が2.16 eVであった。さらに、各試料の200~500 nm 領域のケルカ-ムンク (K-M) 関数値を比較すると、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$  よりも  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  の方が高い K-M 関数値を示した。このことから、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  は  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$  に比べてより長波長側の光を吸収することができ、広範囲の波長の光に対して吸収効率に優れていることがわかった。

2つの沈殿条件で合成した  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  の水からの酸素発生反応特性を評価した。図3に硝酸銀を犠牲剤とする可視光照射下 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) での酸素発生反応の経時変化を示す。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  は  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$  に比べて約5倍の活性を示した。XRD および UV-vis 吸収スペクトルの結果から、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$  は光吸収性能に優れ、高い結晶性を示したため、光励起により生成した電子と正孔の再結合が粒子内部において抑制され、高い光触媒活性を示したと推定される。

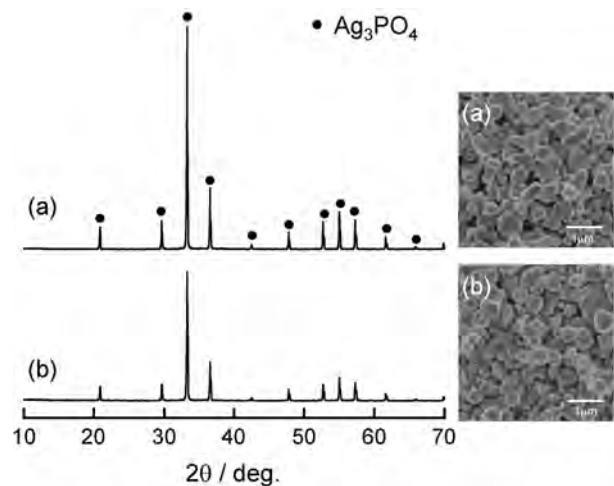


図1 異なる沈殿条件で合成した $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ のXRDパターンとSEM像。(a)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$ , (b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$ .

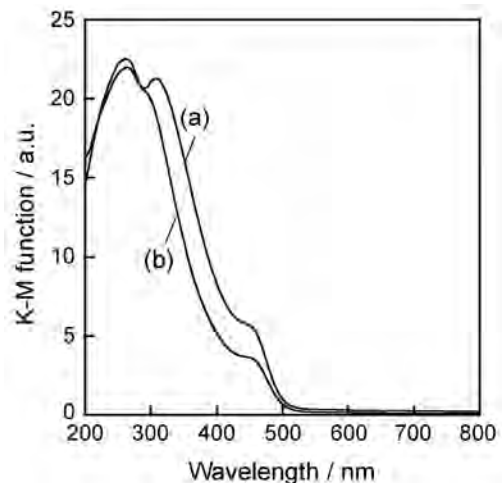


図2 異なる沈殿条件で合成した $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の拡散反射UV-vis吸収スペクトル。(a)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$ , (b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$ .

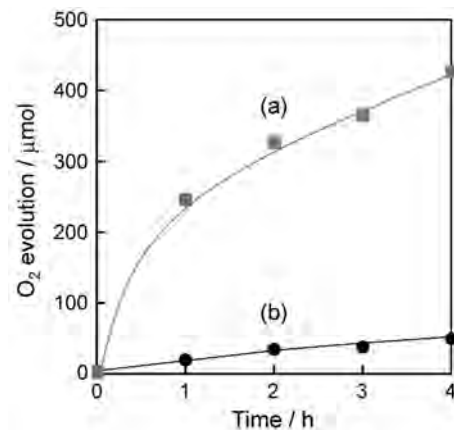


図3 異なる沈殿条件で合成した $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光触媒上での酸素発生反応の経時変化。(a)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{NH}_3)$ , (b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{norm})$ .

### 3. 2 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の助触媒添加効果

アンミン錯体を経由して合成した Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が高い光触媒活性を示したため、その高機能化を図るために助触媒添加効果について検討した。一般的に Ni, Ru, Ir および Pt の金属および酸化物が助触媒効果を示すため、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)に対してこれら助触媒を担持して酸素発生反応活性を調べた。表1に各種金属種を担持した Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の酸素発生速度を未担持の Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>と比較して示す。

表1 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の助触媒添加効果

photocatalyst	co-catalyst content / wt%	O <sub>2</sub> evolution rate / μ mol h <sup>-1</sup>
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	59
NiO <sub>x</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	72
Ru/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	20
IrO <sub>x</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	2
Pt/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	5

助触媒担持光触媒表面では、光励起により生成した電子または正孔が助触媒上に捕捉されるため電子と正孔の再結合が抑制される。そして捕捉された電子または正孔は効率よく反応物に移動するために光触媒反応が促進される<sup>35)</sup>。金属種は主に電子の捕捉に、金属酸化物種は正孔の捕捉に効果的であると言われている。そのため担持している金属種の酸化状態により、犠牲剤の還元反応と水の酸化反応のどちらを促進しているのか推測できる。各助触媒担持試料のうち、未担持試料に比べて高い光触媒活性を示したのは NiO<sub>x</sub> 担持試料のみであった。各担持試料の XRD パターンを測定すると、NiO<sub>x</sub> および Ru 担持試料では、担持した金属種に基づく回折線が観測されなかったのに対して、IrO<sub>x</sub> 担持試料には IrO<sub>2</sub> に帰属される回折線が見られ

た。これは Ni および Ru 種は微粒子として高分散状態で担持されるのに対して、Ir 種は Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>上では凝集しやすいことが示唆される。また、Pt 担持試料では、Ag 金属の回折線が顕著に見られた。Pt は光析出法で担持しているため、光析出過程で Pt が触媒となって Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中の Ag 成分が還元されて表面に析出したと推定される。以上の結果から、IrO<sub>x</sub> および Pt 担持による活性低下は、担持金属種の凝集や光触媒自体の改質によるものと考えられる。Ru は錯体前駆体から担持しており、担持過程で十分に還元または酸化が進行していないため、助触媒効果が発現しなかったものと示唆される。

NiO<sub>x</sub> 担持により最も助触媒添加効果が見られたので、さらなる活性向上を目的として NiO<sub>x</sub> 担持試料を最適化した。図4に NiO<sub>x</sub> 担持 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>上での酸素発生反応における Ni 担持量依存性および担持後の焼成温度依存性を示す。酸素発生速度は NiO<sub>x</sub> 担持量の増加とともに高くなり、2 wt% の時最大値を示した。4 wt% 以上の担持は顕著な活性の低下をもたらした。Ni 担持量依存性の要因を調べるために SEM 観察により Ni 粒子の析出状態を確認した (図5)。未担持試料は滑らかな表面であるが、Ni 担持により表面に微粒子の析出が見られた。その析出は Ni 担持量の増加とともに顕著となり、4 wt% 以上では粒子表面全体を被覆しているような状態が認められた。4 wt% 以上の担持では、NiO<sub>x</sub> 粒子によって光が遮られ Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>への入射光量が減少するとともに活性点が減少し、酸素発生速度が低下したと考えられる。最大活性を示した 2 wt% 担持試料に対して焼成温度依存性を調べたところ、350 °C 以上で活性の向上が見られた。以上の結果から、最適な NiO<sub>x</sub> 担持条件は、担持量が 2 wt% で含浸後の焼成温度は 350 °C 以上であることが明らかとなった。

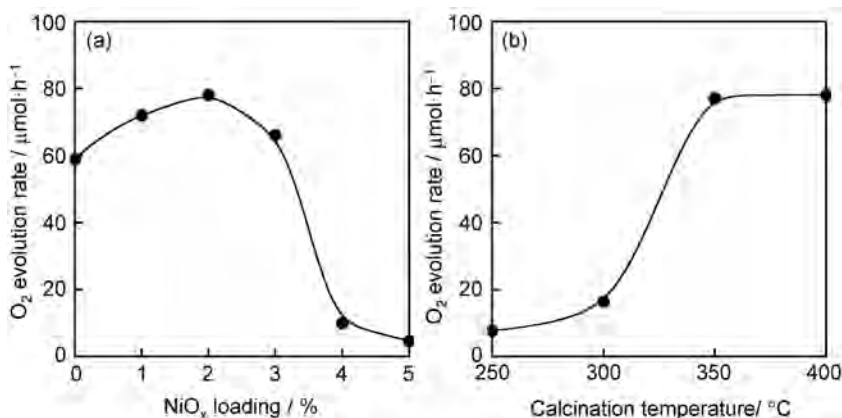


図4 NiO<sub>x</sub>担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の酸素発生活性のNiO<sub>x</sub>担持量依存性 (a) と焼成温度依存性 (b)。

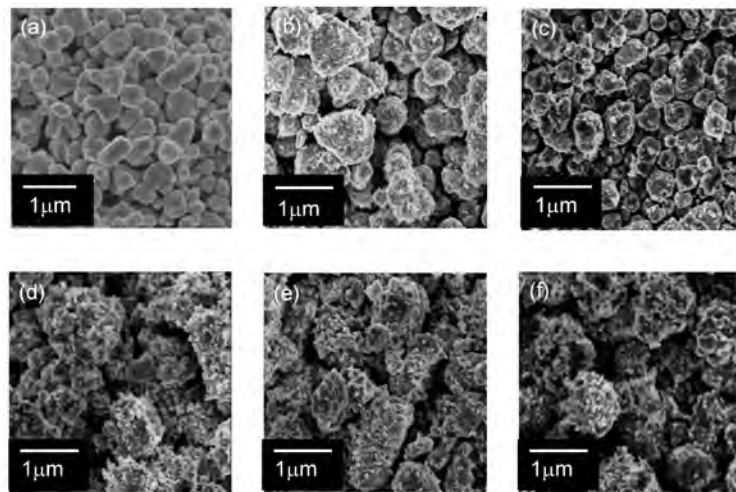


図5 異なる担持量のNiO<sub>x</sub>担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のSEM像. (a) 未担持, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, (e) 4 wt%, (f) 5 wt%.

### 3. 3 NiO<sub>x</sub>担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の局所構造解析

最適担持条件において、NiO<sub>x</sub>が高い助触媒効果を示した要因を調べるため、XAFSによりNi種の局所構造を求め、光触媒活性と局所構造との相関について検討した。XRDは長周期的な構造がないと測定できないが、XAFSはアモルファスのような短周期構造しか持たない試料に対しても構造解析が可能である。さらに特定の原子周囲の配位環境を詳細に求めることができる。図6に異なるNiO<sub>x</sub>担持量および焼成温度で調製したNiO<sub>x</sub>担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のNi K吸収端EXAFSを示す。標準試料としてNiOを用いた。1.7および2.5 Å付近のピークは、標準試料であるNiOのEXAFSからそれぞれNi-O結合およびNi-O-Ni結合に帰属される。5 wt%担持試料では、Ni-O結合に基づくピークがNiOのものに比べて短距離側に観察された。同様なのが250 °C焼成試料においても見られた。NiO<sub>x</sub>種の酸化状態をX線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルにより解析した。XANESスペクトルは、内殻電子の非占有軌道への遷移に基づいており、スペクトルの形状および吸収端の位置は、解析対象とする元素に結合している原子の数、対称性および原子価状態を反映する<sup>36)</sup>。つまり、スペクトル形状から配位数を推測でき、吸収端は原子価の増加とともに高エネルギー側にシフトするため、標準試料との比較により原子価(酸化数)を求めることができる。担持量および焼成温度を変化させたNiO<sub>x</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のXANESスペクトルは、NiOのスペクトルと形状および吸収端の位置が一致した。このことから、担持されたNi種は、いずれの担持量と焼成温度においてもNiOとして担持されていることがわかった。EXAFSで見られた

第一配位圏のNi-O結合距離の変化は、担持したNiOとAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>との間の相互作用の変化に基づくとは推定される。高担持量または焼成温度が低いときには、NiOとAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>との間の相互作用が強くなり、界面近傍でNiO<sub>x</sub>種の構造歪みが生じる配位環境の変化をもたらす、助触媒効果の低下を引き起こしたと示唆される。以上の結果から、助触媒効果を示すNi種はNiOの状態であり、異なる配位環境にあるNi種が混在すると活性が低下することがわかった。

### 4. まとめ

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は沈殿条件に依存して、結晶性および光吸収性能が変化することを示した。アンミン錯体を經由した合成法を適用することにより、高い結晶性と光吸収性能をもつAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が得られ、それは酸素発生反応に対して高い光触媒活性を示すことを明らかにした。さらにAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の光触媒活性は助触媒担持により向上し、NiO<sub>x</sub>担持が最も効果的であった。XAFSによる局所構造解析とSEMによるNiO<sub>x</sub>粒子の分散状態の観察結果から、NiO<sub>x</sub>種はNiOとして微粒子状で担持しているとき、高い助触媒効果を示すことがわかった。今後、得られたNiO担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を適切な水素発生光触媒と組み合わせてZ-スキーム型光触媒系を構築し、水の完全分解が可視光照射下で進行するかについて検討していきたい。

### 謝 辞

本研究は、文部科学省「2014年地域イノベーション戦略支援プログラム」および科学研究費補助金 基盤

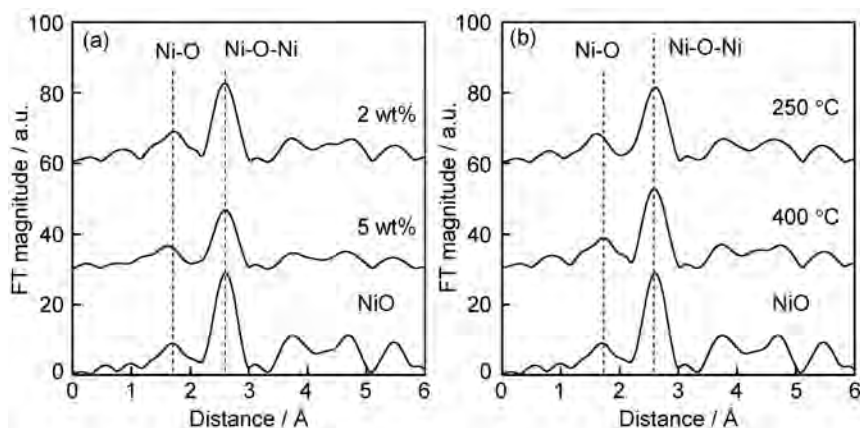


図6 担持量の異なるNiO,担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a) と焼成温度の異なる2 wt% NiO,担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) のNi K吸収端 フーリエ変換EXAFS.

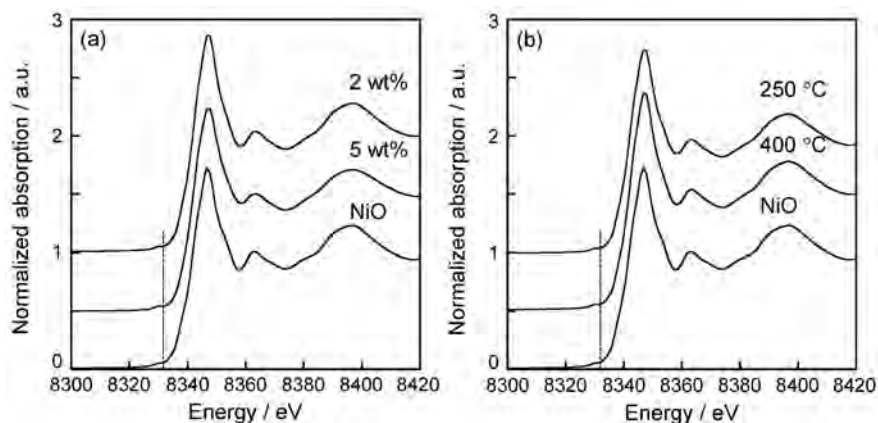


図6 担持量の異なるNiO,担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a) と焼成温度の異なる2 wt% NiO,担持Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) のNi K吸収端 XANESスペクトル.

研究C (課題番号 No. 26420789) の支援の下で実施した。

#### 参考文献

- 1) K. Kudo and Y. Miseki: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253-278 (2009).
- 2) X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao: Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.*, 110, 6503-6570 (2010).
- 3) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤明彦: 光触媒 基礎・材料開発・応用, エヌ・ティー・エス (2005) 416-445.
- 4) 荒川裕則 (監修): 水分解光触媒技術 - 太陽光と水で水素を造る -, シーエムシー出版 (2008) 117-145, 200-224.
- 5) P. F. Ji, M. Takeuchi, T. M. Cuong, J. L. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo: Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts, *Res. Chem. Intermed.*, 36, 327-347 (2010).
- 6) D. Y. C. Leung, X. L. Fu, C. F. Wang, M. Ni, M. K. H. Leung, X. X. Wang, X. Z. Fu: Hydrogen production over titania-based photocatalysts, *ChemSusChem*, 3, 681-694 (2010).
- 7) H. Kato, A. Kudo: Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with antimony and chromium, *J. Phys. Chem. B*, 106 5029-5034 (2002).
- 8) J. W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, Z. G. Zhang: Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. B*, 179, 3704-3708 (2006).
- 9) D. W. Hwang, H. G. Kim, J. S. Lee, J. Kim, S. H. Oh: Photocatalytic hydrogen production from

- water over M-doped  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $M=\text{Cr}, \text{Fe}$ ) under visible light irradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ), *J. Phys. Chem. B*, 109, 2093-2102 (2005).
- 10) N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, A. Gupta, K. Yanagisawa, C. A. Grimes: Facile Cd-thiourea complex thermolysis synthesis of phase-controlled CdS nanocrystals for photocatalytic hydrogen production under visible light, *J. Phys. Chem. C*, 111, 17527-17534 (2007).
  - 11) L. A. Silva, S. Y. Ryu, J. Choi, W. Choi, M. R. Hoffmann: Photocatalytic hydrogen production with visible light over Pt-interlinked hybrid composites of cubic-phase and hexagonal-phase CdS, *J. Phys. Chem. C*, 112, 12069-12073 (2008).
  - 12) I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo: Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible-light irradiation over band-structure-controlled  $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  Solid Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 109, 7323-7329 (2005).
  - 13) I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo: Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13406-13413 (2004).
  - 14) I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo: Visible-light-induced  $\text{H}_2$  evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a  $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$  solid-solution photocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3565-3568 (2005).
  - 15) S. Shen, L. Zhao, L. Guo: Crystallite, optical and photocatalytic properties of visible-light-driven  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method, *Mater. Res. Bull.*, 44, 100-105 (2009).
  - 16) S. Shen, L. Zhao, L. Guo: Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4501-4510 (2008).
  - 17) Y. Li, G. Chen, C. Zhou, J. Sun: A simple template-free synthesis of nanoporous  $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  solid solutions for highly efficient photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible light, *Chem. Commun.*, 15, 2020-2022 (2009).
  - 18) K. Ikeue, S. Ando, T. Mitsuyama, Y. Ohta, K. Arayama, A. Tsutsumi, M. Machida: Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide-based oxysulfides, *Top. Catal.*, 47, 175-180 (2008).
  - 19) 池上啓太, 光山知宏, 町田正人: ランタノイドオキシ硫化物の可視光照射下における光触媒特性, マテリアルインテグレーション, 19, 41-46 (2006).
  - 20) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen: GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8286-8287 (2005).
  - 21) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, K. Domen: Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, 440, 295 (2006).
  - 22) K. Maeda, H. Hashiguchi, H. Masuda, R. Abe, K. Domen: Photocatalytic activity of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x) (\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  for visible-light-driven  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  evolution in the presence of sacrificial reagents, *J. Phys. Chem. C*, 112, 3447 (2008).
  - 23) K. Maeda and K. Domen: Solid solution of GaN and ZnO as a stable photocatalyst for overall water splitting under visible light, *Chem. Mater.*, 22, 612-623 (2010).
  - 24) K. Ikeue, S. Shiiba, M. Machida: A novel visible-light-driven photocatalyst based on Mn-Cd-S for efficient  $\text{H}_2$  evolution, *Chem. Mater.*, 22, 3, 743-745 (2010).
  - 25) K. Ikeue, S. Shiiba, M. Machida: Hydrothermal synthesis of a doped Mn-Cd-S solid solution as a visible-light-driven photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution, *ChemSusChem*, 4, 269-273 (2011).
  - 26) K. Ikeue, Y. Shinmura, M. Machida: Ag-doped Mn-Cd sulfide as a visible-light-driven photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution, *Appl. Catal. B-Environ.*, 123, 84-88 (2012).
  - 27) 池上啓太, 町田正人: 水素製造を目指した可視応答型硫化物光触媒の開発, 化学工業, 64, 64-70 (2013).
  - 28) D. J. Martin, G. Liu, S. J. A. Moniz, Y. Bi, A. M. Beale, J. Ye, J. Tang: Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective, *Chem. Soc. Rev.*,

- 44, 7808-7828 (2015).
- 29) Z. F. Huang, L. Pan, J. J. Zou, X. W. Zhang, L. Wang: Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress, *Nanoscale*, 6, 14044-14063 (2014).
- 30) D. Wang, H. Jiang, X. Zong, Q. Xu, Y. Ma, G. L. Li, C. Li: Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO<sub>4</sub> sheets under visible light irradiation, *Chem.-Euro. J.*, 17, 1275-1282 (2010).
- 31) A. Duret, M. Grätzel: Visible light-induced water oxidation on mesoscopic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films made by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17184-17191 (2005).
- 32) J. Zhu, Z. Y. Yin, D. Yang, T. Sun, H. Yu, H. E. Hoster, H. H. Hng, H. Zhang, Q. Yan: Hierarchical hollow spheres composed of ultrathin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets for lithium storage and photocatalytic water oxidation, *Energy Environ. Sci.*, 6, 987-993 (2013).
- 33) Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin, H.M. Cheng: Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO<sub>3</sub> for solar energy conversion, *J. Mater. Chem.*, 22, 6746-6751 (2012).
- 34) R. Abe, K. Shinei, N. Koumura, K. Hara, B. Ohtani: Visible-light-induced water splitting based on two-step photoexcitation between dye-sensitized layered niobate and tungsten oxide photocatalysts in the presence of a triiodide/iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 16872-16884 (2013).
- 35) J. Yang, D. Wang, H. X. Han, Can Li: Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Accounts. Chem. Res.*, 46, 1900-1909 (2013).
- 36) 日本XAFS研究会編：XAFSの基礎と応用，講談社 (2017).