

メカノケミカル法による $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ の調製と光触媒能評価

西健斗¹、廣川心²、松山達¹、井田旬一^{1,*}

1) 創価大学理工学部 〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236

2) 創価大学大学院理工学研究科 〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236

Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ by mechanochemical method and evaluation of their photocatalytic activity

Kento Nishi¹, Kokoro Hirokawa², Tatsushi Matsuyama¹, Junichi Ida^{1,*}

1) Faculty of Science and Engineering, Soka University, 1-236 Tangi-machi, Hachioji, Tokyo 192-8577, Japan

2) Graduate School of Science and Engineering, Soka University, 1-236 Tangi-machi, Hachioji, Tokyo 192-8577, Japan

* Corresponding author: ida@soka.ac.jp

2024 年 5 月 6 日受付、2024 年 5 月 6 日受理

Abstract Perovskite-type oxynitrides often exhibit intense colors and have the potential for applications such as visible light responsive photocatalysts. Wu et al. (2016) reported that nitrogen-doped $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, which is one of the Perovskite-type oxynitride, demonstrated high oxygen generation efficiency for water splitting under visible light irradiation. However, these oxynitrides have been synthesized by the direct nitridation method which require very severe reaction conditions such as high temperature (900-1100 °C) under ammonia flow for long time (e.g., 10 h). Thus, a safer and more convenient synthesis method is required. As an alternative, the mechanochemical method has attracted attention recently. This method does not need to treat sample at high temperature under ammonia flow for a long time to dope nitrogen, and instead, solid materials such as $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ can be utilized as nitrogen sources. Therefore, in this study, we attempted to develop a more safer and simple synthesis method of nitrogen-doped $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ by using the mechanochemical method. The experimental results showed that $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ prepared by the mechanochemical method at a rotation speed of 600 rpm for 1 h showed the highest hydrogen production rate among the various mechanochemical conditions with different rotation speeds and times. The result indicates that the mechanochemical methods is an effective method to synthesize visible light responsive photocatalyst for hydrogen production with much safer and simpler condition compared to the conventional methods.

Keywords: photocatalyst, visible light, mechanochemical method

1. 緒言

水素は、エネルギー利用時に CO_2 を排出しないことから新たな再生可能エネルギーとして注目されている。2022 年現在、日本の一次エネルギー供給における化石燃料の比率は 83.4% であり、再生可能エネルギーはわずか 7.5% であることから（経済産業省資源エネルギー庁 2022）、持続可能な社会実現のためには、化石燃料から水素をはじめとする再生可能エネルギーへの移行が必要である。現在、水素は天然ガスなどの水蒸気改質（Dawood et al. 2020）による生産が一般的であるが、改質によって水素と同時に二酸化炭素も生成するため、大規模な生産には二酸化炭素の回収が必要となる（ブルー水素）。そのため、化石燃料等を使用せず、太陽光エネルギー等を使って水分解から水素を作る方法（グリーン水素）が求められている。近年、太陽光と光触媒を使用した水分解は、グリーン水素製造の有望な方法として期待されている。

光触媒による水分解は、本多・藤嶋効果（Fujishima & Honda 1972）の発見以降、その開発と最適化に向けて多くの研究が行われてきた。 TiO_2 は最も多く用いられている代表的な材料であるが、より高活性な光触媒材料を求めて多くの研究者が新たな光触媒の開発に取り組んでいる（Reddy et al. 2003, Sakata et al. 2014）。Kudo らは、タンタル酸塩が水分解に対して高い活性を示すことを報告した（Kudo & Kato 1997, Kudo et al. 1999）。また、タンタルと同族のニオブ酸塩についても同様に、水分解用の光触媒として報告されている。タンタル酸塩とニオブ酸塩は各金属の原子半径がほぼ等しいことから同形構造を持つことが多く、金属種の違いによる水分解性能の比較が評価されてきた（Kudo et al. 2000, Kato et al. 2002, Tian et al. 2007）。

従来の高活性な光触媒は、広いバンドギャップにより吸収できる光波長が紫外光までに限定されているものが多い。しかし、紫外光は太陽光スペクトルに含まれるエネルギーのうちの 5% しか存在しないため、太陽光の利用を目的とした光触媒においては、光利用効率の観点

から可視光応答化が求められており、近年は可視光応答型光触媒の研究が非常に活発になっている（Ohno et al. 1999, Yin et al. 2006）。先述したタンタル酸塩は、可視光応答型光触媒として水分解に高い光触媒活性を示すことが知られているが、これらに非金属元素の N を添加し、その酸化還元電位（エネルギー準位）を使用して価電子帯を負側にシフトさせる取り組みは、Ta の高い還元力を維持したままさらにバンドギャップを狭小可能なため、より広範囲の可視光を吸収する手法として有効である。これにより生成する酸窒化物 TaON のバンドギャップは、Ta の 5d 軌道から N の 2p 軌道までとなっており、O の 2p 軌道よりバンドギャップは狭くなっている。このように酸素原子を窒素原子に置換する窒素ドーピングの検討は、光触媒の可視光応答化の研究で注目されている（Hitoki et al. 2002）。タンタル酸塩と同様に、ニオブ酸塩にも窒素ドーピング可能なことが報告されており（Li et al. 2017）、その中でも Wu らは、二重ペロプスカイト構造光触媒 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の合成に成功している（Wu et al. 2016）。ペロプスカイトは、一般に ABX_3 の構造式を持ち、B カチオンと X アニオンが BX_6 八面体を形成し、A カチオンが八面体の隙間に充填された構造を取っている。この結晶構造により、電荷の移動が効率良く進行することが知られており、光触媒活性の向上に寄与することが期待される。加えて、二重ペロプスカイトはコーナーリンクされた BX_6 と $\text{B}'\text{X}_6$ の交互の八面体がより補完的に作用することにより、単一ペロプスカイト以上の効果が期待される（Xu et al. 2019）。Wu らはこのような光触媒に窒素ドーピングを行い、水の酸化半反応における高効率の酸素発生特性を実証した。一方で、水素製造実験においては少量の水素しか検出されなかった。彼らはその原因を粒子表面の窒素欠乏によるものだと指摘していた。Ivanova らは貴金属及び金属酸化物を含む様々な助触媒を La ドープ NaTaO_3 に担持させ、犠牲剤存在下での水素及び酸素の生成メカニズムを詳細に調査した（Ivanova et al. 2018）。結果として、メタノールが犠牲還元剤として用いられる場合、金属酸化物 NiO を担持した時が最も高い水分解活性（水素、

酸素の両方の生成)を示すことを明らかにした。したがって、犠牲剤と助触媒を適切に選定することができれば、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ も水素製造に適した光触媒として機能する可能性が残されている。

しかし、二重ペロブスカイト構造光触媒 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ は、直接窒化法によるアンモニア雰囲気下での高温 (900-1000 °C) かつ長時間 (10 時間) の反応が必要となるため、より安全且つ簡便な合成法の開発が求められている。一方、Yin らは、メカノケミカル法を用いた窒素ドープ型酸化チタン光触媒の合成法を報告している (Yin et al. 2006)。メカノケミカル法とは、固体の粉碎によって起こる物質表面の結合状態変化を利用した合成法で、従来法に比べて安全且つ簡便な合成法であると言える。

そこで本研究では、メカノケミカル法を用いて、従来の直接窒化法よりも安全且つ簡便に窒素ドープ型光触媒 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ を調製し、その調製条件が光触媒能 (水素生成能) にどのような影響を与えるのか検討を行った。ここではメカノケミカル法の調製条件であるボールミルの回転速度と回転時間が、得られた光触媒の水素生成活性に及ぼす影響を調査した。

2. 材料と方法

2.1. メカノケミカル法による $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の調製

前駆体 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ は、固相合成法を用いて調製した。固相合成法は、常温で反応しない物質や常温で反応にくい物質を、1000 °C から 1500 °C の高温条件下で合成する手法である。出発物質には、 SrCO_3 (99.9%) および Nb_2O_5 (99.9%) を用いた。まず、これらを乳鉢中でエタノールを加えながら 90 分混合した。その後、アルミナ製容器に移し、マッフル炉 (KDF S7, デンケン) を用いて、1000 °C の空気雰囲気下で、9 時間焼成した。

合成した前駆体 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ に全体の 15 wt% となる量の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を混合し、得られた試料 2.0 g をメカノケミカル合成における $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の出発原料とした。ジルコニア製バイアル容器に出発原料とジルコニア

ボール 7 個を投入した。容器内部は窒素雰囲気下にし、遊星型ボールミル (フリッチュ, P7) を用いて任意の回転速度および回転時間でメカノケミカル合成を行った。容器内部の窒素によるパージ操作の時間は 5 分間とした。また、ここでの回転速度とはボールミル本体のプレートの公転速度を指し、本研究で使用した遊星型ボールミル P7 では、容器の自転速度が公転速度の 2 倍となるよう設計されている。メカノケミカル処理後、容器から試料を取り出して、空气中 400 °C で 1 時間加熱処理を行った。本研究では、メカノケミカル法による回転速度および回転時間の影響を評価するため、回転速度を 100 ~ 700 rpm、回転時間を 0.5 ~ 3 時間の範囲で変更し、実験を行った。

2.2. 特性評価

得られた試料は、X 線回折 (XRD, Bruker, D8 ADVANCE) を用いて構造解析を行った。粒子を試料板の凹部に入れ、ガラス板で試料面が平らになるよう均一に充填した。充填した試料板を X 線回折装置にセットし、 2θ を 10° ~ 90° の範囲で測定した。試料の結晶構造解析には、COD (Crystallography Open Database) のピークデータ (Card number: 1525890) を用いた。

比表面積を評価するため、高機能比表面積測定装置 (ASAP2020, micromeritics, Adsorption Porosimeter, Shimadzu) を用いて BET 比表面積の測定を行った。

BET 比表面積は、式 (1) の BET 式によって提案された多分子層吸着理論に基づいて算出される比表面積のことである。

$$\frac{P}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{x(C-1)}{V_m C} \quad (1)$$

V は吸着量、 x は相対圧 (吸着気体の飽和蒸気圧 P_0 に対する吸着平衡圧 P の比)、 V_m は単分子吸着量、 C は吸着熱に関するパラメータである。

光吸収特性を評価するために、積分球を用いた紫外可視近赤外分光光度計 (V-650, JASCO) を用いて拡散反射法によって吸収波長測定を行った。

2.3. 光触媒能評価

光触媒能評価は、可視光照射下でのアルコール-水混合物の分解反応によって生成される水素を経時的に測定し、その生成速度により評価した。実験前に、含浸法により助触媒である NiO を 0.5 wt% となるよう $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ に担持させた。0.03 M 硝酸ニッケル水溶液に $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ を浸漬し、ホットプレート (Magnetic Stirrer with Heater RCH-3L, EYELA) 上で乾燥するまで加熱した。その後、マッフル炉で昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で 367°C まで熱し、1 時間焼成した。

光触媒能実験は、バッチ式反応器を用いて行った (Fig. 1)。まず、120 mL のパイレックス瓶に、犠牲剤として 40 vol% メタノール水溶液 100 mL と NiO を担持した $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ を 0.1 g 加え、超音波分散を 10 分間行った。その後、暗所で攪拌することで吸着平衡とした。30 分間窒素パージを行い、密閉した後、実験を開始した。キセノンランプ (USHIO, UXR-300DU) に紫外カットフィルター (ASAHI SPECTRA, コールドフィルター 1200) と取り付けすることで可視光 ($\lambda \geq 410 \text{ nm}$) を照射した。サンプリングはガスタイトシリンジを用いて、20 mL のガスヘッドスペースから経時的に行い、GC-TCD (Shimadzu, GC-2014) で分析した。この時、反応器内のガス体積を一定にするために、サンプリングした分と同体積分の窒素ガスをパイレックス瓶に補充した。

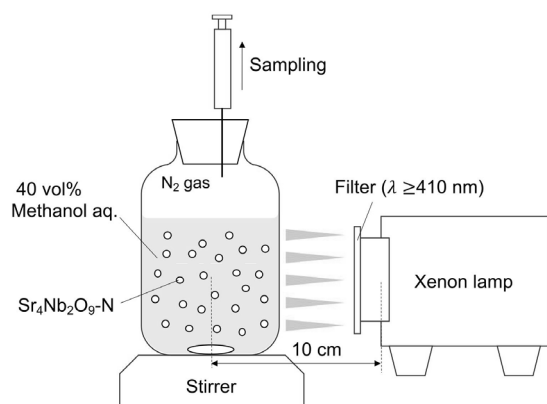


Fig. 1. Reactor diagram for photocatalytic performance.

3. 結果および考察

3.1. $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の特性評価

Fig. 2 に固相合成法で調製した前駆体試料 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ および、メカノケミカル法で調製をした窒素ドープ型光触媒試料 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の XRD パターンを示す。 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ は、回転速度 600 rpm で 1 時間処理した試料の結果を示した。結果より、メカノケミカル処理前後のいずれの試料も $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 特有のピークを示していることから、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ の合成に成功したことが分かった。また、窒素ドープ前後で結晶構造の変化もほとんどなく、窒素ドープを行っても $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ の結晶構造が保持されることが分かった。しかし、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ のピーク強度が $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ と比較して小さいことから、窒素ドープにより結晶化度が低下したことが確認された。

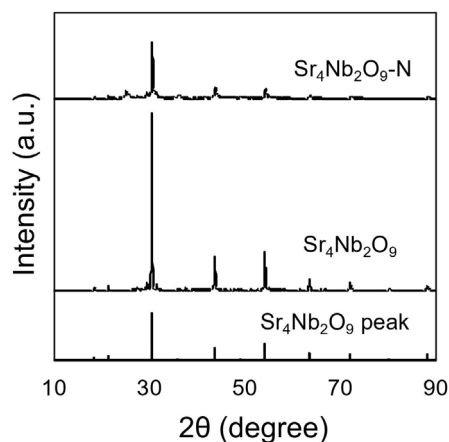


Fig. 2. XRD pattern of synthesized $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$.

Fig. 3 に前駆体試料 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ および、窒素ドープ型光触媒試料 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の UV-vis 吸光スペクトルを示した。メカノケミカル処理後の吸収スペクトルは前駆体に比べ、吸収端波長が長波長側へシフトしていることが観察された。この結果より、メカノケミカル処理を用いた窒素ドープにより、試料の光吸収が可視光応側へ大きくシフトしたことが確認された。

ここで、以降の光触媒性能の比較のため、2つの値を定義した。一つは、XRD の最も高いピークの強

度を最強線ピーク強度とし、「結晶化度 (Intensity)」の指標として用いた。もう一方は、UV-vis 吸光スペクトルの結果から吸収端波長を決定し、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の光吸収スペクトルの吸収端波長までの積算の吸収量と前駆体の光吸収スペクトルの同じく吸収端までの積算の吸収量との差分を光吸収増加量とし、窒素ドーピングにより増加した「光吸収量 (Abs. area)」の指標として用いた。

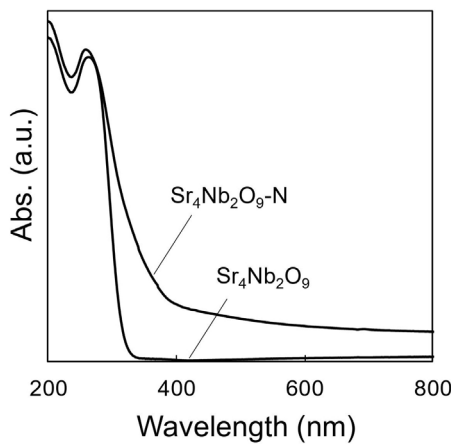


Fig. 3. UV-vis spectra of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$.

3.2. 回転速度による影響

メカノケミカル法での処理において回転時間を1時間に固定し、回転速度を 100~700 rpm で変化させた時の、結晶化度および光吸収量の関係を Fig. 4 (a) に示した。結晶化度は、回転速度の増加に伴い、単調に減少した一方、光吸収量は増加した。したがって、結晶化度と光吸収量の間にはトレードオフの関係があると考えられる。

次に、回転速度による BET 比表面積への影響を Fig. 4 (b) に示した。回転速度の増加に伴い、比表面積は 600 rpm まで増加したが、700 rpm では急激に減少する傾向が観察された。このように、ある回転速度以上で比表面積が増加から減少に転ずる要因の一つとして、逆粉碎現象が考えられる。逆粉碎とは、メカノケミカル法でしばしばみられる現象で、ボールミルで微粉碎を過剰に行うと逆に粉碎した微粒子同士が再凝集

し、比表面積が小さくなる現象である。そこで、各回転速度条件における粒子径を観察するために電子顕微鏡 FE-SEM を用いて観察を行い、結果を Fig. 5 に示した。前駆体 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ は、一次粒子径が 400 nm 程度であったが、回転速度の増加に伴い一次粒子径は小さくなった。しかし、600 rpm で一次粒子径は最小となり、700 rpm では、600 rpm に比べ比較的大きな粒子が散見された。この結果は、比表面積が 600 rpm まで増加し、その後減少した結果と一致した。以上の結果を比較検討したところ、メカノケミカル法の回転時間を1時間に固定した場合、600 rpm の回転速度で調製した試料が結晶化度、可視光吸収量、比表面積において最もバランス良く高いことが明らかとなった。

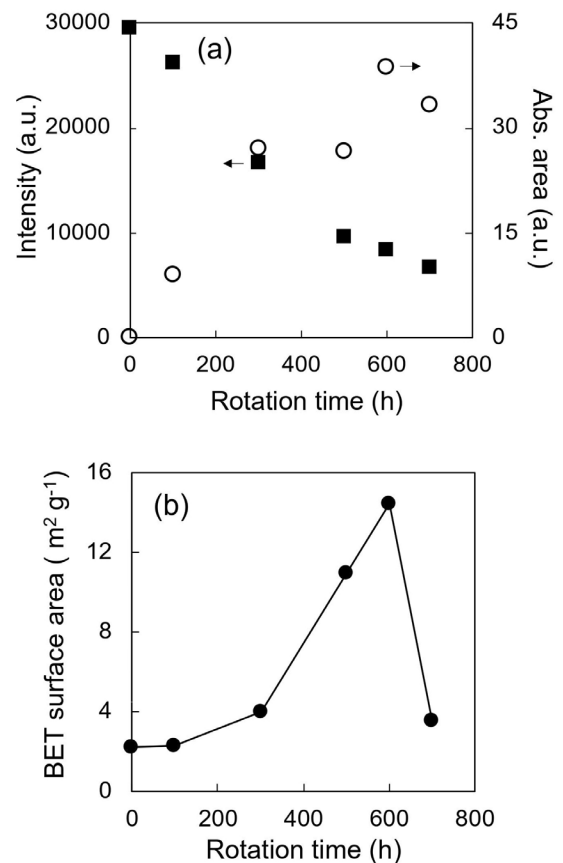


Fig. 4. (a) Crystallinity and light absorption area of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ synthesized at each rotation speed. The “■” symbol shows data for the intensity and the “○” symbol shows data for absorbent area. (b) BET surface area of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ synthesized at each rotation speed.

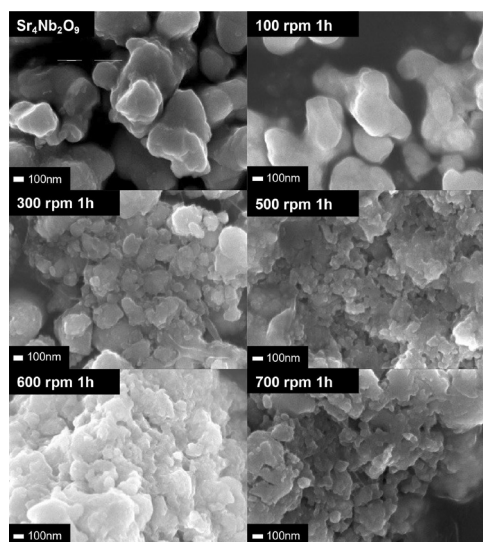


Fig. 5. SEM image of precursor and $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ synthesized at each rotation speed.

3.3. 回転時間による影響

メカノケミカル法の回転速度を 600 rpm で固定し、回転時間を 0.5 ～ 3 時間で変化させた時の結晶化度および光吸収量の変化を Fig. 6 (a) に示した。回転時間の増加とともに、結晶化度は減少し、光吸収量は増加する傾向が確認された。特に結晶化度は、1 時間の粉碎で急激な減少が見られたが、可視光吸収量は 2 時間の粉碎でピークに達した。以上の結果より、結晶化度と光吸収増加量はどちらも短時間で大きく変化し、その後一定値に近づく傾向を示すことが明らかとなった。

また、試料の比表面積と回転時間の関係から (Fig. 6 (b))、1 時間までは比表面積は増加し、それ以上の時間で粉碎を続けると逆粉碎現象により粒子の再凝集による比表面積の低下が生じた。これらの試料を電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 7 に示した。比表面積の結果と同様に、0.5 時間および 1 時間では、一次粒子径が小さいものの、2 時間および 3 時間の試料では粒子径の増大が観察された。

以上の結果より、回転速度および回転時間が増加するほど、結晶化度は減少し、逆に可視光吸収量は大きな傾向があり、回転速度 600 rpm で 1 時間の粉碎条件を境にそれ以上の回転速度、または回転時間では逆粉碎現象が起き、粒子が粉碎から再凝集に切り替わることがわかった。

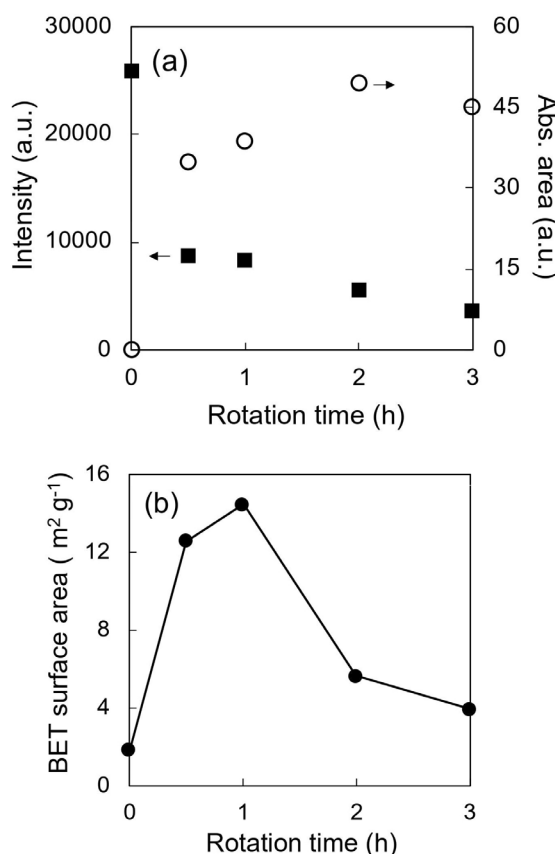


Fig. 6. (a) Crystallinity and light absorption increase of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ synthesized at each rotation time. The “■” symbol shows data for the intensity and the “○” symbol shows data for absorbent area. (b) BET surface area of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ synthesized at each rotation time.

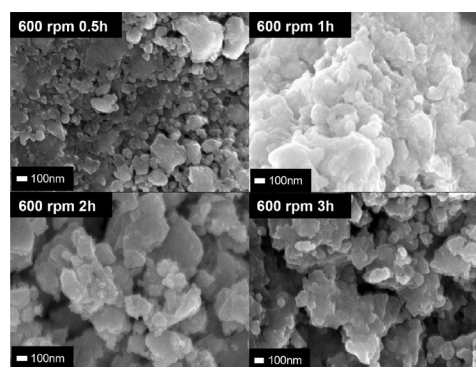


Fig. 7. SEM image of precursor and $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-N}$ synthesized at each rotation time.

3.4. 光触媒能評価

メカノケミカル法の回転時間を 1 時間に固定し、回転速度を 100、300、600 rpm で変化させて得られた

$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の水素生成速度を Fig. 8 (a) に示した。結果より、回転速度 600 rpm で調製した試料が最も水素生成速度が速く、3 条件の中で最も高い光触媒能を示した。この試料の特性結果に着目すると、光触媒に影響を与える特性である、結晶化度、可視光吸収量、比表面積がそれぞれ他の試料よりもバランス良く高い特性を示していたため、光触媒能が大きくなったと考えられる。

続いて、メカノケミカル法の回転速度を 600 rpm で固定し、回転時間を 0.5、1、2、3 時間で変化させた時の、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ の水素生成速度を Fig. 8 (b) に示した。結果より、回転速度が 1 時間の試料までは水素生成速度が向上するが、それ以上の回転時間で調製した試料では、回転時間が増加するほど水素生成速度が低下することが示された。これは、逆粉碎現象が起きた後も粉碎を続けると、結晶化度と比表面積が徐々に減少していくため、総合的に光触媒として適さない粒子特性に変化するためと考えられる。

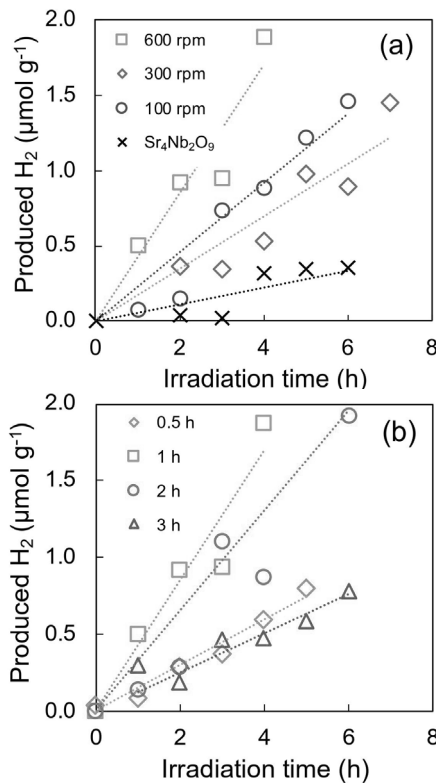


Fig. 8. (a) H_2 production by light irradiation of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ synthesized at each rotation speed. (b) H_2 production by light irradiation of $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ synthesized at each rotation time.

4. 結論

本研究では、メカノケミカル法を用いて $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ を調製し、その調製条件が得られた試料の水素生成能にどのような影響を与えるかの検討を行った。メカノケミカル処理における回転時間を 1 時間で固定し、回転速度を 0 ~ 700 rpm で変化させ、得られる粒子の特性を評価したところ、結晶化度は単調に減少する一方、光吸収量は増加し、比表面積は 600 rpm 付近で最大となることがわかった。また、回転速度を 600 rpm で固定し、回転時間を 0.5 ~ 3 時間で変化させた結果、結晶化度は短時間で急激に減少後、緩やかに減少した一方、光吸収量は急激に増加後飽和し、比表面積は 1 時間ほどで最大となった後、減少することがわかった。また、水素生成能評価においては、メカノケミカル処理条件が回転速度 600 rpm、回転時間 1 時間の窒素ドープ試料が最も高い水素生成速度を示すことがわかった。この試料は、結晶化度が低いものの、可視光吸収量は中程度で、比表面積は最も高い特性を示していた。本研究の結果は、従来法と比較してより安全且つ簡便なメカノケミカル法を用いて可視光応答型の水素生成光触媒の調製が可能であり、その調製条件が高活性に大きな影響を与えることを示している。今後は、メカノケミカル法の他の調製条件である、窒素源の投入量および種類の検討や、粉碎時の試料投入量を変えることで、これらのパラメーターが水素生成速度に与える影響を明らかにする必要がある。これらを通して、水素生成のための $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}$ 調製におけるメカノケミカル法の最適な調製条件の探索を行っていく。

引用文献

- Dawood F, Anda M, Shafiullah GM (2020) Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrogen Energy*. 45: 3847-3869.
- Fujishima A, Honda K (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238: 37-38.

- Hitoki G, Takata T, Kondo JN, Hara M, Domen K (2002) An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm). *Chem Commun* 2: 1698–1699.
- Ivanova I, Kandiel TA, Cho YJ, Choi W, Bahnemann D (2018) Mechanisms of photocatalytic molecular hydrogen and molecular oxygen evolution over La-doped NaTaO₃ particles: Effect of different cocatalysts and their specific activity. *ACS Catal* 8: 2313–2325.
- Kato H, Kobayashi H, Kudo A (2002) Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure. *J Phys Chem B* 106: 12441–12447.
- 経済産業省資源エネルギー庁 総務課戦略企画室, 令和4年度(2022年度)におけるエネルギー需給実績, 令和6年4月12日公表.
- Kudo A, Kato H (1997) Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over novel photocatalyst K₃Ta₃Si₂O₁₃ with pillared structure consisting of three TaO₆ chains. *Chem Lett* 26: 867–868.
- Kudo A, Kato H, Nakagawa S (2000) Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: Factors affecting the photocatalytic activity. *J Phys Chem B* 104: 571–575.
- Kudo A, Nakagawa S, Kato H (1999) Overall water splitting into H₂ and O₂ under UV irradiation on NiO-loaded ZnNb₂O₆ photocatalysts consisting of d10 and d0 ions. *Chem Lett* 28: 1197–1198.
- Li Y, Xiong FQ, Ou R, Wan L, Yin C, Che R, Yang M (2017) Chloride flux growth of crystalline strontium niobates and nitridation to perovskite SrNbO₂N. *Ceram Int* 43: 7695–7700.
- Ohno T, Tanigawa F, Fujihara K, Izumi S, Matsumura M (1999) Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder. *J Photochem Photobiol A Chem* 127: 107–110.
- Reddy VR, Hwang DW, Lee JS (2003) Photocatalytic water splitting over ZrO₂ prepared by precipitation method. *Korean J Chem Eng* 20: 1026–1029.
- Sakata Y, Nakagawa T, Nagamatsu Y, Matsuda Y, Yasunaga R, Nakao E, Imamura H (2014) Photocatalytic properties of gallium oxides prepared by precipitation methods toward the overall splitting of H₂O. *J Catal* 310: 45–50.
- Tian M, Shangguan W, Yuan J, Wang S, Ouyang Z (2007) Promotion effect of nanosized Pt, RuO₂ and NiO_x loading on visible-light-driven photocatalysts K₄Ce₂M₁₀O₃₀ (M = Ta, Nb) for hydrogen evolution from water decomposition. *Sci Technol Adv Mater* 8: 82–88.
- Wu F, Lv M, Sun X, Xie Y, Chen H, Ni S, Liu G, Xu X (2016) Efficient photocatalytic oxygen production over nitrogen-doped Sr₄Nb₂O₉ under visible-light irradiation. *Chem Cat Chem* 8: 615–623.
- Xu X, Zhong Y, Shao Z (2019) Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo(electro)catalysis. *Trends Chem* 1: 410–424.
- Yin S, Ihara K, Aita Y, Komatsu M, Sato T (2006) Visible-light induced photocatalytic activity of TiO₂-xAy (A = N, S) prepared by precipitation route. *J Photochem Photobiol A Chem* 179: 105–114.