

# 研究報告書

## 「光励起キャリアーの動きとエネルギー制御」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長無/増額無)

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 山方 啓

### 1. 研究のねらい

エネルギー問題や環境問題を解決するために、太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒が注目されている。しかし、工業的に用いるためには、活性をさらに向上させる必要がある。太陽電池をはじめとする半導体デバイスは、表面欠陥が効率を低下させるため、いかにして欠陥が少ない大きな単結晶を製造するかが重要なテーマであった。光触媒の場合にも、表面欠陥は光励起キャリアーの再結合を促進すると考えられており、いかにして欠陥を少なくするかということが重要な課題であった。しかし、つい最近我々は  $\text{TiO}_2$  や  $\text{SrTiO}_3$  の場合には、欠陥の少ない単結晶よりも欠陥の多い粉末の方が光励起キャリアーの寿命が著しく長いことを見いだした。これは、電子が欠陥にトラップされると、電子と正孔の衝突確率が低下するためである。欠陥に捕捉された電子のエネルギー準位が低すぎれば反応活性は低下するが、それが適度な場合には、反応活性はそれほど低下しない。むしろ反応物質を選択的に吸着させることができるため、反応活性は逆に向上する。これらの結果は光触媒粒子の表面欠陥の幾何学的構造と電子構造を制御すれば光励起キャリアーの挙動を制御することができ、光触媒活性を向上できることを示唆している。つまり、粉末系の光触媒の活性を向上させるためには、光触媒粒子の表面にある欠陥の影響を解明し、これを制御することが鍵となる。粉末粒子の表面には多くの欠陥が存在し、その欠陥が光触媒活性に影響を及ぼすことは従来から指摘されていた。しかし、これらの欠陥における光励起電子や正孔の挙動を詳しく分析する方法がなかったため、これまで深い理解が及んでいなかったのが実情である。そこで我々は最新のレーザー分光装置を用いて、欠陥におけるキャリアーの挙動を調べる方法を確認することから研究を始めた。可視から中赤外域の過渡吸収スペクトルをフェムト秒から秒の時間領域で測定すれば、自由電子やトラップ電子、正孔の減衰過程とそれらのエネルギー準位の変化を独立に調べることができることを明らかにした。この新しい分析手法を用いて様々な光触媒材料における光励起キャリアーの挙動を明らかにし、太陽光をより有効に利用して高い活性で水を分解できる光触媒を実現することが本研究の最終的な目標である。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

光触媒活性を向上させるには、光励起キャリアーの動きを良く理解し、それを制御することが重要である。そこで本研究では微粒子の中に生成した電子や正孔の動きを詳しく解析する分析手法を確認することから始めた。そしてまず、この手法を用いて光触媒に担持した助触媒への電荷移動過程を解明した。 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  は  $\text{CoO}_x$  助触媒を担持すると、可視光を用いて 30% に迫る量子効率で水を酸化することができる。しかし、水素生成助触媒である Pt を担持しても水素生成

活性はそれほど向上しない。このメカニズムを調べたところ、 $\text{CoO}_x$  は数ピコ秒という非常に速い速度で正孔を捕捉し再結合を著しく抑制していることが分かった。しかし、Pt の場合にはこの電荷分離効果はそれほど顕著ではない。これは  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の場合、表面に酸素欠損が多数形成されており、この欠陥に電子が深くトラップされることが原因であることを明らかにした。次に、この表面欠陥の影響について詳しく調べるために、光触媒として良く用いられてきた  $\text{SrTiO}_3$  の単結晶と粉末を用いて光励起キャリアーの動きを調べた。その結果、予想と反して欠陥の少ない単結晶よりも欠陥が多い粉末の方がキャリアーの寿命が著しく長いことが分かった。これは欠陥に電子がトラップされると電子の移動度が低下するためである。電子の移動度が低下すると、電子が正孔と衝突する確率が減少するので再結合速度が遅くなる。つまり、欠陥は再結合を抑制し、光触媒活性の向上に役立つ場合があることを明らかにした。 $\text{TiO}_2$  の場合にも酸素欠陥は重要であることがわかった。ルチルはアナターゼより還元活性は低い酸化活性は高い。この原因はよく分かっていなかったが、電子トラップ準位の深さがアナターゼよりルチルの方が深いことが原因であることを明らかにした。つまり、光触媒活性は良くも悪くも欠陥準位の深さに支配されることが分かった。この欠陥準位の深さは、粒子の表面処理により制御できることを明らかにした。また、欠陥に深くトラップされた電子は近赤外光を用いて再び励起し、反応に利用できることを明らかにした。つまり、光触媒の活性を向上させるためには、光励起キャリアーの動きを制御する必要があるが、そのためには、光触媒粒子の表面に多数存在する欠陥の構造を制御し、その欠陥における光励起キャリアーのエネルギー状態を制御することが最も重要であることを明らかにした。

(2) 詳細

**研究テーマ A【電子と正孔を個別観察する新しい分光手法の開発と助触媒の担持効果】**

光触媒反応の活性を理解するためには、光励起キャリアーの動きを理解する必要がある。そこで、まず、可視から中赤外域の過渡吸収をフェムト秒から秒の時間領域で測定することができる時間分解分光装置を立ち上げた。

この装置を用いると、半導体のバンドギャップを励起して生成した自由電子やトラップ電子、トラップ正孔が有するエネルギー状態や減衰過程を調べることができる。これらは、図1に示すように主に中赤外域、近赤外域、可視域に過渡吸収スペクトルを与える。さらに、吸収される光のエネルギーからトラップの深さを見積もることができる。従来、このような可視、近赤外、中赤外域の分光は別の研究グループにより別個に行われてきた。しかし、可視から中赤外域の過渡吸収を同じ実験条件で測定することで自由電子、トラップ電子、正孔の動きを独立に観測することが可能になり、光励起キャリアーの挙動をより詳しく調べることができるようになった。本研究では、この手法を用いて様々な光触媒における光励起キャリアーの動きを解析した。

この新しい分光装置を用いてまず助触媒の担持効果を調べた。 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  は、600 nm 以下の可視光を吸収し、 $\text{CoO}_x$  を担持すると約 30% の量子効率で水を酸化できる。しかし、Pt を担持しても水素発生はそれほど促進されない。時間分解測定の結果、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の表面には酸素欠損が多数存在し、光励起電子の大部分は欠陥周辺の Ti

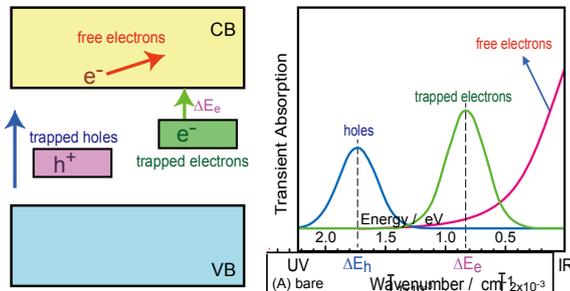


図1 光触媒のバンドギャップを励起して生成した自由電子とトラップ電子、正孔を与える典型的な過渡吸収スペクトル。

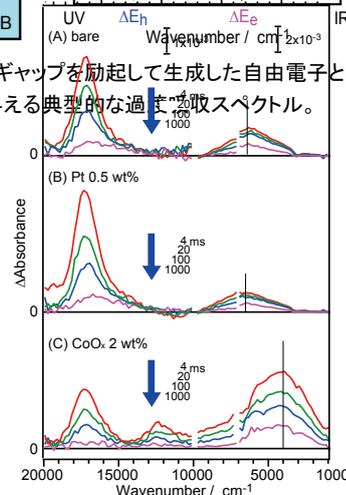


図2 助触媒の担持による電子と正孔の減少と増加。(A) Bare  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , (B) Pt-loaded  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , (C)  $\text{CoO}_x$ -loaded  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

原子に深くトラップされることが分かった。すなわち、電子の反応活性が低いために水素生成活性が低いことが分かった。表面に Pt を担持すると、Pt に電子が移動し触媒中の正孔の寿命が長くなる。しかし、電子が深くトラップされているので、Pt への電子移動は遅く、Pt の担持効果はそれほど大きくない。一方、CoO<sub>x</sub> を担持すると、正孔は数ピコ秒以内に CoO<sub>x</sub> へ移動し、その結果電子の寿命が秒領域まで著しく長くなることが分かった。また、トラップ電子の吸収波長が 6000 cm<sup>-1</sup> から 4000 cm<sup>-1</sup> にシフトすることが分かる。これは電子トラップが浅くなることを意味している。つまり、CoO<sub>x</sub> を担持すると電子と正孔が効率的に分離し、電子の反応活性も向上するので定常反応活性が飛躍的に向上することが分かった。

### 研究テーマ B【光触媒粒子表面欠陥が光触媒活性に与える影響の解明】

次に、光触媒として最も良く用いられて来た TiO<sub>2</sub> のルチルとアナターゼ、ブルッカイトの反応活性が異なるメカニズムを調べた。一般にアナターゼはルチルより高い還元活性を持ち、ルチルはアナターゼより高い酸化活性を有しているがその原因はよく分かっていなかった。そこで電子と正孔の挙動を調べることで活性が異なる原因を明らかにした。

時間分解測定の結果、アナターゼの中で励起された自由電子はミリ秒以上の長い寿命を有しているが、ルチルの場合には数ピコ秒で深い欠陥サイトにトラップされることが分かった。深くトラップされた電子は反応活性が低い。したがってアナターゼはルチルより高い活性を有していることが分かった。一方、電子が深くトラップされると動きが遅くなり、正孔と再結合する確率が低下する。その結果、正孔の寿命はアナターゼより、ルチルの方が長いことが分かった。水の酸化のような多電子酸化反応では、光触媒粒子の中に残存する正孔の数が反応活性を支配する。したがってルチルの方がアナターゼより高い酸化活性を示すことが分かった。

一方、ブルッカイトはしばしばアナターゼより高い光触媒活性を有することが報告されている。時間分解測定の結果、ルチルと同様ブルッカイトの場合にも光励起電子は数ピコ秒で欠陥にトラップされ、正孔はアナターゼより長い寿命を有することが分かった。しかし、欠陥の深さはルチルほど深くなく、電子は比較的高い還元活性を維持していた。これらの相乗効果によりブルッカイトは高い活性を有することが分かった。

電子トラップサイトの深さは、アナターゼ<ブルッカイト<ルチルの順番に深くなる。これらの深さの違いは電子を捕捉することによる酸素欠陥付近の構造緩和のしやすさに依存する。この欠陥が深ければ電子の反応活性はほとんど無くなるが、適度に深い場合には再結合速度を遅くする役割があり、光触媒活性の向上に役立つ場合があることを明らかにした。

### 研究テーマ C【表面欠陥の制御と光触媒活性の向上】

粉末表面に存在する欠陥は光励起キャリアーを捕捉し、そのエネルギーを低下させる。したがって、活性を向上させるためには欠陥の構造を制御してキャリアーの反応活性を制御することが有効に働く。そこで本研究では、様々な方法を用いて欠陥構造を制御する研究を行った。最初の方法は熔融塩によるフラックス処理である。金属酸化物粉末を金属塩化物の熔融塩の中で加熱すると、粒子の再結晶化が進行し、表面欠陥を減少させることができる。そこで、水を分解できる光触媒として最も良く使われる SrTiO<sub>3</sub> 粉末を SrCl<sub>2</sub> 熔融塩で処理してその効果を調

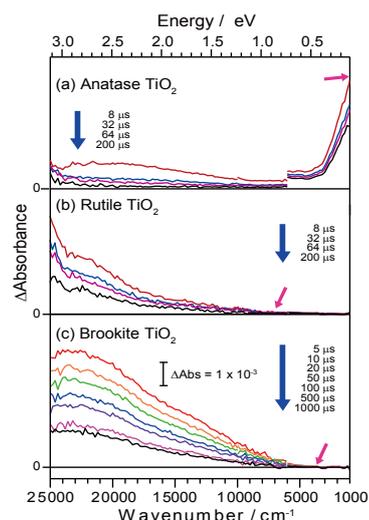


図3 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト TiO<sub>2</sub> の光励起キャリアーの過渡吸収スペクトル

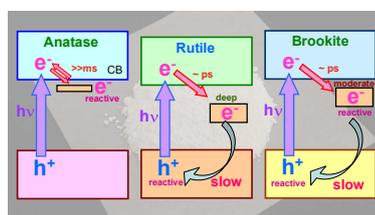


図4 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト TiO<sub>2</sub> の電子と正孔の挙動

べた。市販の SrTiO<sub>3</sub> 粉末をフラックス処理すると、フラックスの量を増やすに従って水分解の定常反応活性が向上することが分かった。走査型電子顕微鏡で粒形を観察すると、市販の粉末は一次粒子が凝集し、いびつな形状をしていたが、フラックス処理するに従い綺麗な結晶が形成することが分かった。そしてこれらの粉末の光励起キャリアの挙動を調べると、市販の粉末では光励起キャリアが深くトラップされ、自由電子はほとんど存在しないが、フラックス処理を行うにつれて深くトラップされた電子の数が減少し、自由電子あるいは浅くトラップされた電子の数が增加することが分かった。つまり、フラックス処理により、反応活性の高い電子の数が增加するので定常反応活性が向上することが分かった。つまり、フラックス処理により表面欠陥を少なくすると、トラップの深さを低減することができ、定常反応活性を向上させることができることが分かった。

また、粉末表面の欠陥部分に、他の材料を挿入させることで欠陥構造を制御する研究を行った。

#### 研究テーマ D【近赤外光を利用した活性向上】

欠陥に深くトラップされた電子は、近赤外光を照射することで再び伝導帯に励起できれば反応に利用できるはずである。そこで、このような過程が起こりえるのか実験を行った。ここでは、Ni/Ta をドーブした SrTiO<sub>3</sub> を光触媒に用い、可視光と近赤外光

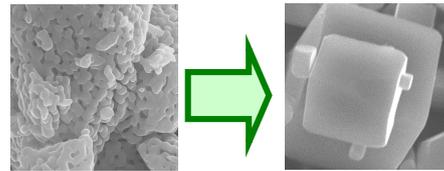


図5 市販の SrTiO<sub>3</sub> 粉末を SrCl<sub>2</sub> 溶融塩で処理すると再結晶化が促進され欠陥が減少する

の2発のポンプ光を時間差をおいて触媒に照射し、伝導帯に励起された光励起電子を中赤外光でプローブした。

まず、この光触媒に 850 nm の近赤外パルスを照射しても、中赤外域に過渡吸収は観測されないことを確認した。次に、450 nm の可視光パルス照射後、その 100 μs 後に 850 nm の近赤外光パルス照射したところ、850 nm のレーザーパルスによって伝導帯に励起された電子の数が增加することが分かった。この結果は、深くトラップされた電子は近赤外光を照射することで再び伝導帯に励起されることを意味している。この寿命は 10 μs 程度と短い、反応によっては十分に長い寿命を有しているとも考えられる。実際に、可視光と近赤外光を同時に照射すると、活性が向上する反応系も見つかり、近赤外光は光触媒活性の向上に役立つことを確認した。

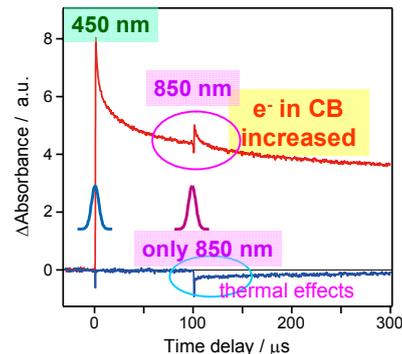


図6 Ni/Ta をドーブした SrTiO<sub>3</sub> に 450 nm のポンプ光を照射した 100 μs 後に 850 nm のポンプ光を照射し測定した 2000 cm<sup>-1</sup> の過渡吸収強度の変化。

### 3. 今後の展開

光触媒の活性を向上させるためには、これまでになく新しい原理で動作する光触媒を開発する必要がある。そのためには、これまでが開発されてきた様々な光触媒における光励起キャリアの挙動を良く理解する必要がある。特に粉末表面に多数存在する欠陥における光励起キャリアの動きは重要である。欠陥に電子が捕捉されれば電子の反応活性は低下するが、再結合を抑制する働きをする。したがって、反応活性を保ちつつ適度な深さの欠陥準位を導入することができれば定常反応活性をさらに向上させることができる。電子トラップの深さは欠陥構造に依存するので、表面欠陥の構造を制御すれば光励起キャリアの寿命と反応性を制御でき、光触媒活性をさらに向上させることができると考えられる。

光触媒の分野にはいくつもの“定説”が存在する。しかし、その“定説”は必ずしも科学的な

裏付けがある物ばかりではない。たとえば、これまでに述べてきたように粒子の表面欠陥は光触媒活性を低下させると考えられてきた。しかし、我々はむしろ光触媒活性を向上させるのに役立つ場合があることを発見した。したがって、このような“定説”を一つずつ検証すればこれまで見過ごされてきた新しい原理を発見できる可能性がある。我々は、触媒探索とメカニズムの解明を同時に進めることでこれまでにない新しい原理で動作する光触媒を実現することが可能であると考えている。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

###### (研究者)

本研究では、まず、光励起電子や正孔の減衰過程とこれらのエネルギー状態を解析できる新しい分光学的分析手法を確立した。そして、この分析方法を用いて様々な光触媒反応のメカニズムを解明した。特に同じ組成の材料でも欠陥が少ない単結晶と欠陥が多い粉末とではキャリアの挙動が全く異なることを明らかにした。粉末の場合、大部分の光励起キャリアーは欠陥に捕捉される。そしてその欠陥準位の深さは、キャリアーの捕捉に伴う欠陥構造の緩和しやすさに依存することを実証した。これまで、光触媒粉末の表面には欠陥が多数存在し、これらがキャリアーを捕捉することは分かっていた。しかし、欠陥にキャリアーが捕捉されると光触媒活性は向上するのか、あるいは低下するのか、統一的な見解が得られていなかった。この最も大きな原因は、欠陥における光励起キャリアーの挙動を調べることができなかったことにある。我々は、可視から中赤外領域の過渡吸収測定をフェムト秒から秒の時間領域で行うことにより、欠陥における光励起キャリアーの挙動を詳しく調べることを可能にした。その結果、これまで解明されていなかったTiO<sub>2</sub>粉末光触媒のアナターゼとルチル、ブルッカイトの特異的な活性の違いを説明することができた。これらの粉末には酸素欠損が存在し、欠陥周辺のTiが電子を捕捉する。この電子の束縛エネルギーは結晶格子の歪みやすさに依存するため、同じ酸素欠損といえども周辺の構造が異なれば電子トラップの深さは異なる。この電子トラップ準位の違いが電子の反応活性だけではなく、正孔の減衰速度と反応活性をも支配していることを明らかにした。

すなわち、表面欠陥の構造がトラップ電子の反応性を決定する。しかし、逆に、表面欠陥の構造を制御することで電子の反応性を制御することができる。光触媒の場合、多くの半導体電子デバイスと異なり、適度な深さの欠陥は存在した方が良い。光触媒反応のメカニズムを調べる研究から得られたこれらの知見は、光触媒活性を向上させるうえで重要な設計指針を与える。したがって、本研究で開発した新しい分析手法を触媒開発の現場で用いれば、より戦略的に高性能光触媒を実現できると期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

###### (研究総括)

山方博士は、半導体触媒による水の光分解について半導体調製、定常光照射実験、など Bulk Photolysis においても多くの研究実績があり、かつ超高速過渡吸収測定にも実績を有する、いわ

ば反応の実際から反応機構解析まで幅広い視野と解析能力を兼ね備えた研究者である。半導体光触媒において、如何にして可視光を利用するか、近赤外光を利用し得るか、電荷分離効率を上げて還元末端、酸化末端の反応効率を上げるか、という解決すべき主要課題に対して、半導体内における電子、正孔などのキャリアーの動的挙動の理解に焦点を絞り、特に伝導帯電子キャリアーへの赤外光照射により薄膜絶縁層を超えて異種半導体の伝導帯への不可逆的な電子注入に挑戦するという通常は想定困難な課題に関する極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして採択された。山方博士は、若干の誘導期間はあったものの、フェムト秒パルスレーザーによる超高速過渡吸収測定を近赤外領域まで可能な系を早期に立ち上げ、多くの半導体事例について、キャリアー(電子と正孔)観測に成功している。伝導帯電子は単に自由電子のみではなく、種類の異なる欠陥に捕捉された電子が存在することや、正孔にも種類の異なる種が存在することをそれぞれの事例で、実際の光反応性や正孔捕捉剤、助触媒担持などの効果を多面的に検証しながら信頼感のある観測に成功している。特に、可視光感受性半導体の  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  系では、伝導帯電子よりもむしろ正孔が助触媒の  $\text{CoO}_x$  に数ピコ秒で捕捉されることを発見するなど、事例によりキャリアーダイナミクスが異なることを見出したことは今後の半導体設計などに資するところ極めて大であると評価される。欠陥にトラップされた電子を更に近赤外光で励起することにより活性化できることも見出すなど、半導体光触媒による人工光合成の実用化に向けて、従来の現象論を中心とする事例蓄積による反応系設計の限界を超えてキャリアーの種類とそのダイナミクスの詳細な理解に基づく学術的合理性のある反応系設計へのブレークスルーへの道を開く研究として一層の展開が期待される。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Akira Yamakata\*, Junie Jhon M. Vequizo, Hironori Matsunaga, “Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile  $\text{TiO}_2$  Powders” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24538–24545 (2015).
2. Akira Yamakata\*, Junie Jhon M. Vequizo, Masayuki Kawaguchi, “Behavior and Energy State of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder  $\text{SrTiO}_3$  Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy in the Visible to Mid-Infrared Region” *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1880–1885 (2015).
3. Akira Yamakata\*, Masayuki Kawaguchi, Naoyuki Nishimura, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen\*, “Behavior and Energy States of Photogenerated Charge Carriers on Pt- or  $\text{CoO}_x$ -Loaded  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  Photocatalysts: Time-Resolved Visible to Mid-Infrared Absorption Study” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 23897–23906 (2014).
4. Akira Yamakata\*, Eiji Soeta, Tatsuya Ishiyama, Masatoshi Osawa, Akihiro Morita\*, “Real-Time Observation of the Destruction of Hydration Shells under Electrochemical Force” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15033–15039 (2013).
5. Fuxiang Zhang, Akira Yamakata, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Kazunari Domen\*, “Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8348–8351 (2012).

## (2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 【主要な学会発表】

- (1) (Invited) ○Akira Yamakata, “Curious Behaviors of Photogenerated  $e^-$  and  $h^+$  in Anatase and Rutile  $TiO_2$  Powders”, 『IKM International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016』, Borneo Convention Centre Kuching, Kuching, Malaysia (2016.8)
- (2) (Invited) ○ Akira Yamakata, “Behaviors of Photogenerated Charge Carriers in Single-Crystalline and Polycrystalline Powder  $SrTiO_3$ ”, 『2015 EMN Meeting on Photocatalysis (Energy Materials Nanotechnology)』, New York-New York Hotel & Casino, Las Vegas, USA (2015.11)
- (3) (Plenary) ○Akira Yamakata, “Charge Carrier Dynamics on Visible-Light Responsive Water-Splitting Photocatalysts”, 『16th Samahang Pisika ng Visayas at Mindanao (SPVM) National Physics Conference, 2014 International Conference on Applied Physics and Materials Science (ICAMS 2014)』, Xavier University, Cagayan de Oro City, Philippines (2014.10)
- (4) (Invited) ○Akira Yamakata, “Behavior of Photogenerated Charge Carriers in the Visible Light Responsive Water Splitting  $LaTiO_2N$  Photocatalysts Studied by Time-Resolved Visible to mid-IR Absorption Spectroscopy”, 『UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design』, British Embassy, Tokyo, Japan (2014.9)
- (5) (Invited) ○Akira Yamakata, Masaaki Yoshida, Jun Kubota, Masatoshi Osawa, Kazunari Domen, “Time-resolved IR absorption study on water-splitting photoelectrodes”, 『Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012』, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia (2012.10)

### 【受賞】

- (1) 山方啓:H25 年度豊田奨学基金研究奨励賞 “時間分解赤外分光法を用いた触媒表面反応の解析”学校法人トヨタ学園 2014 年 3 月 7 日
- (2) 山方啓:H26 年度永井科学技術財団学術賞 “光励起キャリアーの動きの解明と制御による光触媒の高性能化” 永井科学技術財団 2015 年 3 月 6 日
- (3) 高木将樹, 川口雅之, 山方啓:第 13 回日本表面科学会中部支部学術講演会講演奨励賞 “銅化合物で修飾した酸化タングステンの光触媒活性” 日本表面科学会中部支部 2013 年 12 月 21 日
- (4) Junie Jhon M. Vequizo, 山方啓:第 14 回日本表面科学会中部支部学術講演会講演奨励賞 “Dynamics of Photocarriers in  $SrTiO_3$  Photocatalysts Studied by Transient Absorption Spectroscopy” 日本表面科学会中部支部 2014 年 12 月 20 日

#### 【著作物】

- (1) 山方啓: 第8節「赤外分光法を用いた光触媒・光電極反応の解析」, 『触媒の設計・反応制御 事例集—高活性、長寿命、低コスト化の実現—』(株)技術情報協会, p761-769  
2013年4月発刊
- (2) 山方啓: 第6章第3節「光励起キャリアーの動きから見る水分解光触媒と水素貯蔵」, 『人工光合成 実用化に向けた最新技術～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO<sub>2</sub>還元～』(株)情報機構, p235-247 2013年3月発刊
- (3) 山方啓: 第3編第5節「光半導体による水分解の反応機構」, 『光合成・人工光合成研究最前線～先端科学が繋げるGreen Sustainable Technology～』(株)エヌ・ティー・エス, 2016年発刊予定
- (4) “光励起キャリアーの動きとエネルギー制御” 山方啓\*, 化学経済, P75, 2011年12月号

#### 【プレスリリース】

- (1) 日刊工業新聞 2014年5月28日 「拓く研究人」【光触媒で水素安く合成】 山方啓
- (2) 中部経済新聞 2014年9月2日 朝刊「研究現場発」【光触媒を使って水素を製造する】  
山方啓

#### 【アウトリーチ活動】

- (1) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年7月30日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:愛知県立豊田西高校12名、教員1名
- (2) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年8月24日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:名古屋市立向陽高校13名、教員1名
- (3) サイエンスカフェ@豊田工大 ～光触媒を使って太陽光と水から水素をつくる～ 2015年11月2日(豊田工業大学) 主催:豊田工業大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団 参加者:三重県立桑名高校15名、教員1名