

作用スペクトル解析による懸濁系半導体 光触媒の活性評価と制御

鳥本 司・大谷 文章

北海道大学触媒化学研究センター ☎ 060 0811 北海道札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(2002 年 9 月 9 日受理)

Evaluation and Control of Photocatalytic Activities of Suspended Semiconductor Photocatalysts through Action Spectrum Analyses

Tsukasa TORIMOTO and Bunsho OHTANI

Catalysis Research Center, Hokkaido University
Sapporo, Hokkaido 060 0811

(Received September 9, 2002)

The analyses of the wavelength-dependent photocatalytic activity by taking action spectra are useful for the evaluation of an active crystalline phase of semiconductor photocatalysts that contain two or more polymorphic crystalline phases and/or the different chemical compositions of different photoabsorption characteristics. The action spectra of photocatalytic reactions of H₂ evolution, acetic acid decomposition, and Ag deposition were measured by using powdered titanium (IV) oxide (TiO₂) photocatalysts of anatase-rutile mixtures. The discrimination of an active crystalline phase in powdered photocatalysts was performed by the comparison between the action spectra of photocatalytic reactions and the diffuse reflectance spectra of TiO₂ powders. The active phase was different depending on the kinds of photocatalytic reactions even if the same mixed TiO₂ powders were used as photocatalysts; the photocatalytic activity of H₂ evolution was not so different in the anatase and rutile phases included in the mixed TiO₂ powders, while anatase or rutile phases were more active for the acetic acid decomposition or Ag deposition reactions, respectively.

1. はじめに

半導体粉末にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯中の電子が伝導帯へ励起されるとともに価電子帯に正孔を生成する。この光励起電子と正孔は、半導体表面において気相あるいは液相（場合によっては固相）の化学物質を、それぞれ還元、酸化することができる。これが光触媒反応であり、光を照射したときのみ反応が進行すること、酸化・還元反応を同時に進行すること、常温・常圧でも反応が進行することなど、従来の熱化学反応とはまったくことなる特徴をもつ。光触媒反応を利用する太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換^{1,2)}、有機合成^{3,4)}、あるいは有機汚染物質の

無害化・無機化⁵⁻⁸⁾などの応用研究が現在活発に行われている。とくに、酸化チタン (TiO₂) は、入手が比較的容易で、研究室においても比較的簡便に調製が可能であること、さまざまな溶媒に対して化学的にきわめて安定であること、電子と正孔がそれぞれ比較的強い還元力および酸化力をもつことなどの点から、有望な光触媒として注目を集めている。

酸化チタンは、調製方法や条件によって、結晶構造、比表面積、粒子径、あるいは表面水酸基量などの物理的特性が大きく変化し、これらの特性のちがいが酸化チタンを用いる光触媒反応の速度に大きな影響をあたえられている。天然に産出する酸化チタンにはアナターズ、ルチル、およびブルカイトの 3 つの結晶構造が知られている。一般的な手法により酸化チタンを合成すると、アナターズ、ルチル、あるいはそれらの混合物が得

E-mail: ohtani@cat.hokudai.ac.jp

られ、ブルカイトあるいはアモルファス(無定形)の酸化チタンを得るためには特別な反応条件が必要である⁹⁻¹¹⁾。これまで、酸化チタンの物性・特性と光触媒活性の相関に関する研究が数多く報告されているが、大部分のものが活性の違いを結晶構造の違いによるものと結論づけている。たとえば、酸素存在下における有機汚染物質の光無害化において、アナタースはルチルよりも高い光触媒活性を示すこと¹²⁻¹⁴⁾、鉄(III)イオン(Fe^{3+})や銀イオン(Ag^+)などの電子受容体の存在下における水の酸化による酸素発生反応では、逆にルチル結晶の方が高い活性を示すこと¹⁵⁻¹⁸⁾、などがある。一種類の結晶のみからなる酸化チタン粉末で、上記のように結晶構造と光触媒活性との関係を議論することも可能であるが、Degussa P 25 に代表されるアナタース ルチル混合物については、それらを用いる光触媒反応が数多く報告されているにもかかわらず、粉末に含まれるどちらの結晶が光触媒反応に関与しているのかを明らかとする手段がなかったため、これまでは触れられることはなかった。

本稿では、半導体光触媒における活性の波長依存性、すなわち作用スペクトルのこれまでの解析例を概説するとともに、著者が見いだした作用スペクトル解析によるアナタース ルチル混合物の光触媒活性結晶相の評価法を紹介する。光触媒活性を結晶相別に評価して、反応機構を明確にすれば、目的とする光触媒反応に対してより高活性な酸化チタン光触媒を調製するための設計指針が得られるものと期待できる。

2. 光機能性電極の作用スペクトル

光化学反応の照射(吸収)光波長依存性、すなわち作用スペクトルを測定することは、光化学の研究においてはごく一般的な手法である。電極反応系についても半導体電極あるいは半導体粒子や色素を固定した電極などの作用スペクトルが報告されており、これらの光機能性電極の基本特性を知ることができる。たとえば、*n*型半導体光電極においては、半導体溶液界面に存在する電位勾配によって光励起電子は電極内部へ、正孔は界面へ移動し、前者は回路の電流として、後者は溶液中の化学物質と反応することにより消費される。また、半導体粒子や色素を固定した電極系でも光を吸収した粒子や色素が溶液中の物質と酸化還元反応を起し、その結果生じた電荷が電流として観測される。化学反応速度を求めるより、電流を測定する方が一般的に容易かつ高精度であるため、電極系の作用スペクトルは、光電流として観測された電子数の入射光子数に対する比を照射光波長に対してプロットすることが多い。したがって、光電流の作用スペクトルは、半導体や色素分子などの吸収スペクトルに

各波長における化学反応効率(量子収率)をかけ合わせたものとなる。作用スペクトルを解析することによって、半導体のエネルギー構造の解明や電極上に存在する光吸収物質の決定が可能である。

Kavanらは、アナタースあるいはルチルの単結晶電極を水溶液中に浸漬して光照射したときに得られるアノード光電流の作用スペクトルを測定し、これからそれぞれの電極材料のバンドギャップを求めた¹⁹⁾。得られた値は、アナタース、ルチル単結晶について、それぞれ3.2, 3.0 eVであり、光学特性の測定から求めた値とよく一致することを報告している。また、単結晶ではなく半導体の粒子を電極上に固定しても、同様の光電気化学反応が進行し、半導体粒子に由来する光電流の作用スペクトルを測定できる。著者らは、さまざまな粒径をもつ硫化カドミウムのナノ粒子を固定した電極を、正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを含む水溶液中に浸漬し、これに光を照射することによりその光電気化学特性を測定した²⁰⁾。いずれの粒径のナノ粒子を固定した場合でも、アノード光電流が観測された。得られた作用スペクトルは、溶液中における硫化カドミウムナノ粒子の吸収スペクトルとよく一致し(Fig. 1)、固定化したナノ粒子が変性することなく電極上に固定されていること、および固定されたナノ粒子が効果的に光増感剤としてはたらくことがわかった。

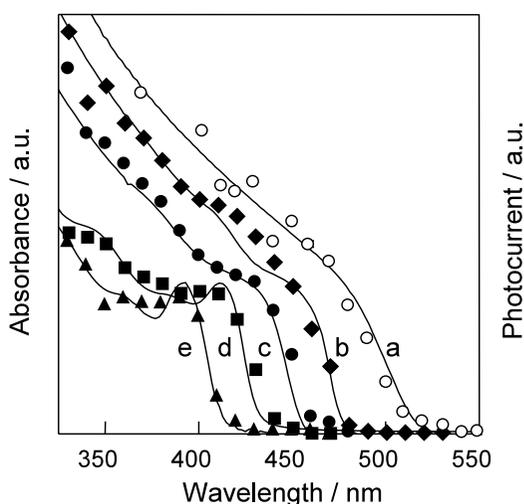


Fig. 1 Absorption spectra (solid lines) and anodic photocurrent action spectra (symbols) of CdS nanoparticle immobilized electrodes taken at 0 V vs. SCE. The size of CdS nanoparticles used were 6.5 (a, \circ), 3.5 (b, \bullet), 2.9 (c, \blacksquare), 2.6 (d, \blacktriangle), and 2.4 nm (e, \blacklozenge).

3. 懸濁系光触媒反応の作用スペクトル

3.1 半導体光触媒の吸収スペクトルと光触媒反応の作用スペクトル

光触媒反応は半導体粒子中に光生成した電子および正孔のそれぞれが、溶液中に存在する化学物質を各々、還元および酸化することにより進行する。半導体粉末によって照射光が大きく散乱されるため、光吸収量を見積めることはきわめて難しい。したがって、光触媒反応の作用スペクトルは、反応に必要な電子あるいは正孔数の入射光子数に対する比（光子利用率）を求め、これを照射光波長に対してプロットすることが一般的である。すなわち、懸濁系光触媒反応の作用スペクトルは半導体粒子中に光生成した電子および正孔による化学反応速度の波長依存性を表すものである。この場合も、作用スペクトルは吸収スペクトルと各波長における化学反応効率（量子収率）の両者を反映しており、後者が一定の場合には作用スペクトルは吸収スペクトルと一致する。

半導体粒子による光触媒反応の作用スペクトルは、これまでもいくつか報告され、反応機構に関連づけて議論されてきた。Mills らは、正孔捕捉剤として EDTA を含む水溶液に白金を担持した酸化チタン（アナタース）を懸濁させて光照射を行い、水素発生反応の波長依存性を調べた²¹⁾。作用スペクトルの立ち上がり波長が酸化チタンの光音響スペクトルと一致することから、酸化チタンの光励起に由来する水素発生が起ることを確認した。Sato らは、白金担持酸化チタンによる室温での光水性ガスシフト反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) の照射光波長依存性を調べ、これも酸化チタンの光励起により反応が進行していることを確認した^{22, 23)}。また、Yamaguti らはロジウムを担持した酸化チタン光触媒（アナタース）による気相水光分解反応の作用スペクトルは、酸化チタンの光音響スペクトルよりも約 20 nm 短波長側にシフトすることを報告している²⁴⁾。

Driessen らは、酸化チタンおよびこれに白金を担持したものをを用いて気相トリクロロエチレンにおける光分解反応を行い、両者の作用スペクトルを比較した²⁵⁾。酸化チタンのみの作用スペクトルは 385 ~ 440 nm で立ち上がり、吸収スペクトルとよい一致を示すことから、酸化チタンの光励起によりトリクロロエチレンの分解反応が進行することがわかった。一方、白金担持酸化チタンの作用スペクトルは、その立ち上がり波長が酸化チタンのみの場合よりも長波長側にシフトし、400 nm よりも長波長の光照射によっても反応が進行した。白金を担持したシリカを光触媒として用いても光反応は進行せず、白金の光吸収に由来するトリクロロエチレンの分解反応は

起こっていない。したがって、白金の担持による作用スペクトルの長波長シフトは、白金を担持することによって酸化チタンのバンドギャップ内に新しい電子準位が生じるためであると推測している。

Lu らは、ルチル TiO_2 単結晶 (110) 面に吸着した酸素分子の光脱着反応に対する照射光波長依存性を調べ、ルチル型結晶のエネルギーギャップにほぼ等しい 3.1 eV 以上のエネルギーを持つ光照射によって酸素分子の脱着が起こることから、この反応が酸化チタンのバンドギャップ励起によって進行することを確認した²⁶⁾。Emeline らは、酸化チタン（ルチル）粒子表面への水素およびメタンの光吸着の作用スペクトルを測定し、粉末の拡散反射スペクトルと比較した²⁷⁾。光吸着の作用スペクトルの吸収端付近（照射光エネルギーで約 2.9 eV）に、明確なピークが現れることを見いだした。彼らは、酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルにおいて、約 2.95 eV 付近に粒子表面の欠陥サイトに起因する小さな吸収帯が現れることから、水素およびメタンの光吸着には酸化チタンのバンドギャップ励起に加えてこれらの表面欠陥に由来する吸収帯の光励起も関与するとの結論を得た。

さらに最近、光触媒反応の波長依存性解析により、酸化チタン中に光生成するホットキャリアが光触媒反応におよぼす影響を解明しようとする研究がいくつか報告されている。Emeline らは、酸化チタンを用いたフェノールおよび4-クロロフェノールの光分解反応を行い、その作用スペクトルに微細構造が観測されることを報告した²⁸⁾。観測されたピークが酸化チタンのバンドギャップ遷移よりも高いエネルギーレベルへの遷移に対応することから、酸化チタン中に生成したホットキャリアの熱失活がこれまで考えられていたほど速くなく、反応に関与できることを示した。また、Grela らは、粒子による光散乱がない酸化チタンの透明コロイドを用いてサリチル酸およびニトロフェノールの光分解反応を行い、その量子収率（吸収光子数に対する反応に使われた電子あるいは正孔数の比）の波長依存性を求めた^{29, 30)}。366 から 254 nm へと照射光波長が短くなるにつれて、吸収光子数あたりの光触媒活性が増大することから、光生成したホットキャリアが光触媒反応に関与すると推測している。

以上に示したように、半導体光触媒反応の作用スペクトル解析は、おもに単一組成（とみなせる）半導体を対象として行われており、吸収スペクトルと作用スペクトルを比較することにより、半導体の光励起により反応が進行することを示したり、半導体粒子の光励起状態のちがいが光触媒反応におよぼす影響を明らかにするために行われてきたといえる。

3.2 アナターズ ルチル混合結晶酸化チタンの作用スペクトル解析による光触媒活性結晶相の評価

2種類以上の混合物からなる半導体粉末を光触媒として用いて反応を行った場合, その作用スペクトルと混合物半導体粒子あるいはその構成成分のみの光吸収スペクトルとの間にはどのような関係があるのであろうか。この場合においても, 基本的には光触媒反応の作用スペクトルは光触媒の全体としての吸収スペクトルに対応するが, 各成分の反応効率が異なる場合にはそうはならない。この好例が, アナターズ ルチル混合結晶酸化チタンを用いた光触媒反応である。前述のように, バンドギャップエネルギーは酸化チタンの結晶構造によって異なるので, 純粋なアナターズ結晶粉末は純粋なルチル結晶粉末に比べて, その吸収スペクトルが約30 nm 短波長側にシフトしている。著者らはこのことに着目し, 混合結晶酸化チタン粉末の光触媒反応の作用スペクトルを調べ, 酸化チタン粉末の吸収スペクトルと比較することにより, 混合結晶酸化チタンに含まれる各結晶相についてそれぞれの光触媒活性の分別評価を試みた³¹⁾。

3.2.1 酸化チタン粉末の拡散反射スペクトル

代表的な酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルを Fig. 2 に示す。縦軸は, クベルカ ムンク関数として表し, 350 nm の値で規格化した。純粋なアナターズ結晶はいずれも 380~390 nm 付近に光吸収の立ち上がりがみられ, この値は, 純粋なルチル結晶における光吸収の立ち上がり波長 (410~420 nm 付近) よりも短波長側にシフトしている。これは, アナターズ結晶のバンドギャップエネルギー (3.2 eV) がルチル結晶のもの (3.0 eV) よりも

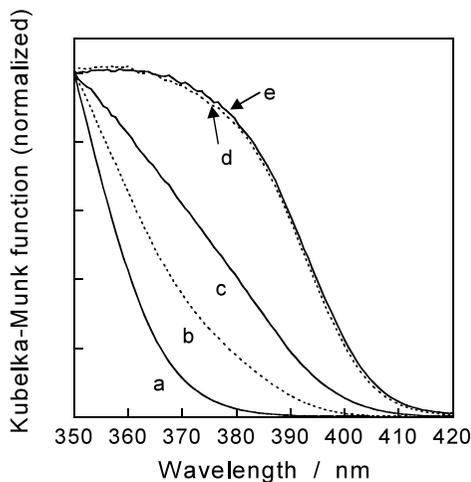


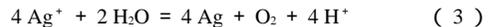
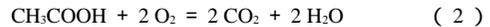
Fig. 2 Representative diffuse reflectance spectra of some TiO_2 powders. The values of f_{anatase} were 100 (a), 88 (b), 45 (c), 12 (d), and 0% (e).

大きいことに由来している。これに対し, 混合結晶酸化チタンではいずれの粉末でも, 粉末中に含まれるルチル結晶のために 410~420 nm 付近に吸収端が存在するが, スペクトル形状はそれぞれ異なり, 粉末中のアナターズ含有率の増加とともに, 短波長側にシフトする傾向が見られる。

混合結晶酸化チタンにおけるアナターズ含有率の増加に伴う拡散反射スペクトルのシフトをより定量的に評価するために, 各スペクトルにおいて, 350 nm での値を基準とし, その半分の値を与える波長 ($\lambda_{1/2}$) を導入した。拡散反射スペクトルから求めた $\lambda_{1/2}$ と, X線粉末回折ピークの強度比から便宜的に求めた酸化チタン中のアナターズ含有率 (f_{anatase}) との関係を示す。純粋なルチル結晶の $\lambda_{1/2}$ が約 395 nm 付近で, 純粋なアナターズ結晶のそれはより短波長側の約 360 nm である。混合物では, f_{anatase} に依存して $\lambda_{1/2}$ がほぼ直線的に変化した。

3.2.2 酸化チタンによる光触媒反応の作用スペクトル解析

酸化チタン光触媒による水素発生反応 (式 (1)), 酢酸酸化分解反応 (式 (2)), および銀析出反応 (式 (3)) を行い, 酸化チタンの吸収端付近における作用スペクトルを求めた。



代表的な酸化チタンの作用スペクトルを Fig. 4 に示す。いずれの反応でも長波長の照射により光子利用率

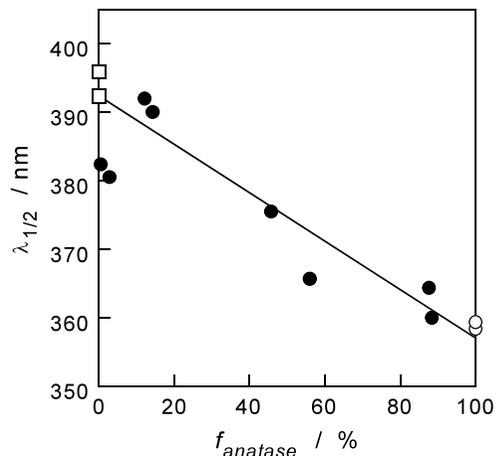


Fig. 3 Relationship between $\lambda_{1/2}$ obtained in the diffuse reflectance spectra and f_{anatase} . Crystallite structure of the TiO_2 powders were pure anatase (□), pure rutile (●) and mixture of both crystallites (○).

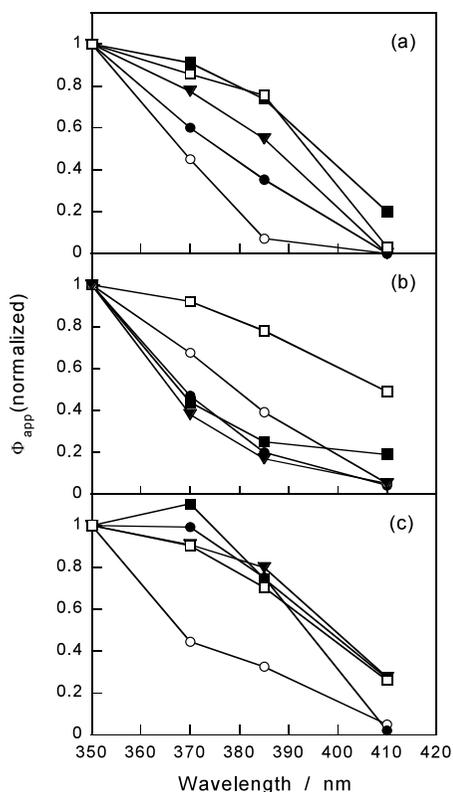


Fig. 4 Representative action spectra of photocatalytic reactions of (a) H₂ evolution, (b) acetic acid decomposition and (c) Ag deposition. The values of f_{anatase} were 100 (□), 88 (●), 45 (○), 12 (▲), and 0% (○).

は低下した。純粋なアナタース結晶を用いた場合は、光触媒反応の種類にかかわらず、その作用スペクトルは純粋なルチル結晶の場合よりも短波長側にシフトした。この挙動はアナタースとルチル結晶相の拡散反射スペクトルのちがいによく一致している。一方、混合結晶の波長依存性は、純粋な結晶とは異なる挙動を示した。水素発生反応では、 f_{anatase} に依存して変化し、両純粋結晶の中間的なものとなったが、酢酸酸化分解反応および銀析出反応では全く異なった作用スペクトルが得られた。酢酸酸化分解反応では、つねにアナタース粉末の拡散反射スペクトルに類似したものとなったのに対し、銀析出反応では、逆にルチル単独のものと同様のスペクトルを示した。

このような作用スペクトルのちがいをより明らかとするために、さまざまなルチル/アナタース存在比をもつ混合結晶酸化チタンを用いて同様の光触媒反応を行い、その作用スペクトルから $\lambda_{1/2}$ を求め、 f_{anatase} に対してプロットした (Fig. 5)。得られた $\lambda_{1/2}$ と酸化チタンの比表

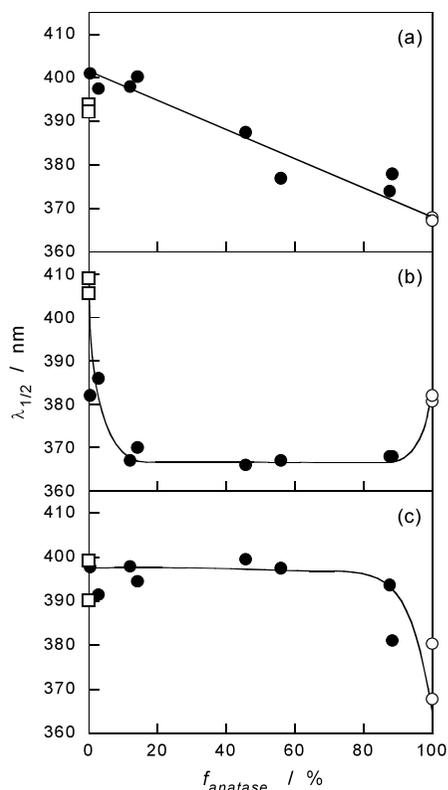


Fig. 5 $\lambda_{1/2}$ values obtained for photocatalytic reactions of H₂ evolution (a), acetic acid decomposition (b), and Ag deposition (c) as functions of f_{anatase} . Crystallite structure of the TiO₂ powders were pure anatase (□), pure rutile (●) and mixture of both crystallites (○).

面積などの諸物性との間には、有意な相関は見いだせなかった。いずれの反応においても、純粋なアナタース結晶の $\lambda_{1/2}$ は純粋なルチル結晶のものよりも約 30 nm 短波長側にシフトしており、拡散反射スペクトルにおける挙動とよく一致した。しかし、混合結晶酸化チタンについてみると、反応の種類によって f_{anatase} 依存性が変化した。水素発生反応では、 f_{anatase} の増加に伴い $\lambda_{1/2}$ はほぼ直線的に短波長側にシフトし、拡散反射スペクトルにおいて得られたもの (Fig. 3) と非常に類似しており、水素発生反応の光触媒活性はおもに酸化チタン粉末の光吸収量に依存して変化することがわかった (Fig. 5 (a))。したがって、混合結晶酸化チタン粉末中のアナタース、ルチルの結晶相それぞれの光触媒活性は、同程度であると考えられる。酢酸酸化分解反応における $\lambda_{1/2}$ の f_{anatase} 依存性は、拡散反射スペクトルおよび水素発生反応の作用スペクトルの場合とはまったく異なっていた。 f_{anatase} が 10~90% の混合結晶は、純粋なルチル結晶の $\lambda_{1/2}$ よ

りも短波長側にシフトしており、純粋なアナタースの $\lambda_{1/2}$ に近かった (Fig. 5 (b))。酢酸酸化分解反応では、混合結晶中のアナタース結晶がおもに反応に関与し、より高活性な結晶であることがわかる。銀析出反応においては、 f_{anatase} が 80% 以下では少量でもルチル結晶を含む酸化チタンは、純粋なアナタース結晶の $\lambda_{1/2}$ よりも長波長側にシフトし、純粋なルチルと同様の $\lambda_{1/2}$ を示した (Fig. 5 (c))。このことから、混合結晶酸化チタンを用いる銀析出反応ではルチル結晶がおもに反応に関与し、アナタースよりも高活性であることがわかる。

酸化チタンのエネルギーダイアグラムを、Fig. 6 に示す。アナタースとルチル結晶の伝導帯下端の電位 (E_{CB}) は、それぞれ -0.16 , $+0.04$ V (vs. NHE, pH 0) であると報告されている¹⁹⁾。さらにこの値からアナタースおよび、ルチル結晶のバンドギャップエネルギー(それぞれ、 3.2 , 3.0 eV) をさし引くと、価電子帯上端の電位 (E_{VB}) は、いずれの結晶でもほぼ同じ値、 $+3.04$ V (vs. NHE, pH 0) となる。このようなアナタース結晶とルチル結晶の E_{CB} のちがいが、水素発生反応および酢酸酸化分解反応における酸化チタンの結晶相に依存した光触媒活性のちがいの原因であると考えられる。ルチル単結晶のフラットバンド電位が水素発生反応の酸化還元電位よりもわずかに正側に位置しているにもかかわらず、アナタースおよびルチルの両結晶とも白金を担持することにより、水素発生が可能であることがこれまでに数多く報告されている^{21, 32)}。(ルチル結晶粒子による水素発生反応は、正孔捕捉剤の存在下での照射による酸化チタン粒子のフラットバンド電位の負側へのシフトにより可能であると説明されている³²⁾。)したがって、酸化チタン中の光励起電子が白金へ移動する効率が結晶の種類によらないとすれば、両結晶相で水素発生速度が同程度であること

が理解できる。一方、酢酸酸化分解反応では光励起した電子が酸素によって捕捉されることにより反応が進行する。酸素の1電子還元反応の標準酸化還元電位は -0.046 V (vs. NHE) であり³³⁾、アナタース結晶のみがこの反応を進行させうると考えられる。そのため、酢酸酸化分解反応はおもにアナタース結晶上で進行すると思われる。

しかし、酸素発生を伴う銀析出反応は、いずれの結晶相においても電位的にはきわめて容易に起こると考えられ、結晶相による光触媒活性の違いを各結晶の E_{CB} のちがいは説明できない。ルチル結晶の活性が相対的に高かったのは、ルチル結晶中の再結合サイトが少ない、あるいは、ルチル結晶表面の酸素発生反応に対する触媒作用がアナタース結晶表面よりも優っている、などの理由が考えられる。

4. おわりに

混合結晶酸化チタンによる光触媒反応の作用スペクトルを解析することにより、アナタース、ルチル結晶相のいずれが光触媒として作用するのかを決定できることを示した。この手法により、同じ酸化チタン粉末を用いても、反応の種類によって高活性な結晶相がことなることが明らかとなった。このような光触媒反応の作用スペクトル解析による高活性結晶相の同定法は、アナタースルチル混合結晶酸化チタン以外にも、複数の結晶相を含む半導体粒子組成のことなる半導体粒子の混合物など、他の光触媒系にも原理的に適用可能である。この手法を、目的とする混合結晶半導体粉末を用いる光触媒反応系に適用すれば、より高い光触媒活性を示す結晶相が同定でき、粉末中の高活性結晶相の含有率を高めるとともに高活性化する、あるいは、助触媒担持により光触媒活性が低い結晶相をより活性化するなどの戦略をとることが可

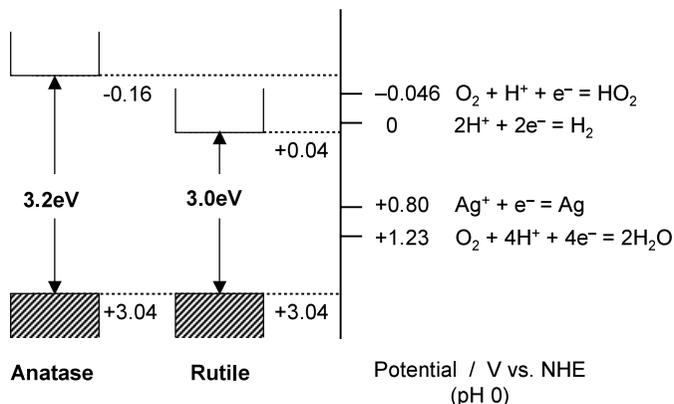


Fig. 6 Schematic illustration of energy structure of anatase and rutile TiO_2 crystals.

能となり，より高効率な光触媒反応系を構築するための指針が得られると期待できる。

文 献

- 1) K. Domen, J.N. Kondo, M. Hara and T. Takata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1307 (2000).
- 2) A.L. Linsebigler, G.Q. Lu and J.T. Yates, Jr: *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- 3) M.A. Fox and M.T. Dulay: *Chem. Rev.* **93**, 341 (1993).
- 4) B. Ohtani: "New Challenges in Organic Electrochemistry", ed. by T. Osa (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1998) p. 55.
- 5) D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
- 6) M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann: *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- 7) U. Stafford, K.A. Gray and P.V. Kamat: *Heterogeneous Chem. Rev.* **3**, 77 (1996).
- 8) A. Mills and P. Sawunyama: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 1 (1997).
- 9) J. Ovenstone and K. Yanagisawa: *Chem. Mater.* **11**, 2770 (1999).
- 10) H. Kominami, M. Kohno and Y. Kera: *J. Mater. Chem.* **10**, 1151 (2000).
- 11) A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles and J.P. Jolivet: *J. Mater. Chem.* **11**, 1116 (2001).
- 12) A. Mills and P. Sawunyama: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **84**, 305 (1994).
- 13) A. Sclafani and J.M. Herrmann: *J. Phys. Chem.* **100**, 13655 (1996).
- 14) L. Lucarelli, V. Nadochenko and J. Kiwi: *Langmuir* **16**, 1102 (2000).
- 15) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra and T. Kagiya: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** **81**, 61 (1985).
- 16) T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki and M. Matsumura: *J. Phys. Chem. B* **101**, 6415 (1997).
- 17) B. Fujihara, T. Ohno and M. Matsumura: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 3705 (1998).
- 18) T. Ohno, K. Fujihara, K. Sarukawa, E. Tanigawa and M. Matsumura: *Z. Phys. Chem.* **213**, 165 (1999).
- 19) L. Kavan, M. Graetzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz and H.J. Scheel: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716 (1996).
- 20) M. Miyake, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama: *Langmuir* **15**, 1503 (1999).
- 21) A. Mills and G. Poter: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** **78**, 3659 (1982).
- 22) S. Sato and J.M. White: *J. Phys. Chem.* **85**, 336 (1981).
- 23) S. Sato and J.M. White: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7206 (1980).
- 24) K. Yamaguti and S. Sato: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** **81**, 1237 (1985).
- 25) M.D. Driessen and V.H. Grassian: *J. Phys. Chem. B* **102**, 1418 (1998).
- 26) G. Lu, A. Linsebigler and J.T. Yates, Jr: *J. Chem. Phys.* **102**, 4657 (1995).
- 27) A.V. Emeline, G.N. Kuzmin, D. Purevdorj, V.K. Ryabchuk and N. Serpone: *J. Phys. Chem. B* **104**, 2989 (2000).
- 28) A. Emeline, A. Salinaro and N. Serpone: *J. Phys. Chem. B* **104**, 11202 (2000).
- 29) M.A. Grela, M.A. Brusa and A.J. Colussi: *J. Phys. Chem. B* **101**, 10986 (1997).
- 30) M.A. Grela and A.J. Colussi: *J. Phys. Chem. B* **103**, 2614 (1999).
- 31) T. Torimoto, N. Nakamura, S. Ikeda and B. Ohtani: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5910 (2002).
- 32) M. Fujii, T. Kawai and S. Kawai: *Chem. Phys. Lett.* **106**, 517 (1984).
- 33) A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan: "Standard Potentials in Aqueous Solution" (Marcel Dekker, New York, 1985).