# 酸化チタン被覆石英粉末への異種金属微粒子担持法の開発と 表面構造および光物性の解明

長崎大学 大学院工学研究科物質科学部門 馬越啓介

## Developments of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Supporting Fine Metal Particles Consisting of Pt and Group 11 Elements and Elucidation of Their Surface Structures and Photophysical Properties

### Keisuke Umakoshi Graduate School of Engineering, Nagasaki University

本研究では、白金と金、銀、銅のいずれかの11族元素からなる混合金属錯体を様々な 濃度で酸化チタン被覆石英粉末に吸着させ、空気中で焼成することにより、金属微粒子を 担持した光触媒を調製した。この金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末を用いて メチレンブルーの光分解反応を行い、各錯体から生成した金属微粒子の担持量・焼成温度 と光触媒活性の相関を明らかにした。また、様々な条件で調製した光触媒の表面構造を STEM により観察し、金属微粒子の形状と組成を調べた。その結果、混合金属錯体を吸着 させ焼成することにより得られる金属微粒子は、二元合金状態図に沿って相分離した合金 である可能性が示唆された。

The  $TiO_2/SiO_2$  composites supporting fine metal particles consisting of Pt and group 11 elements have been prepared in various conditions by calcination of the precursors ( $TiO_2/SiO_2$  composites adsorbing various amounts of mixed-metal complexes consisting of Pt and group 11 elements). The photocatalytic activities of these  $TiO_2/SiO_2$  composites supporting fine metal particles were evaluated by using aqueous solution of methylene blue. We found that the fine metal particles supported photocatalyst containing Pt and Au as well as Pt and Ag showed very efficient activity. The surface structures of the photocatalysts were elucidated by the STEM observations.

#### 1. はじめに

我々は,種々のアルキル基を有するピラゾラト配位子とビピリジン誘導体を用いて,様々 な白金錯体や白金と金・銀・銅からなる混合金属錯体を開発し,それらの発光特性や電子 状態に関する研究を行っている<sup>1-5)</sup>。これらの錯体の開発は発光材料への応用を目指した ものであるが,強発光性リン光材料は,(1)光吸収の効率が極めて高く,(2)光励起状態の 寿命が長いことを特徴としている。したがって,反応条件を適切に選択すれば,これらの 強発光性錯体は,それ自体でも,酸化チタンやシリカに担持した状態でも,光触媒として 利用できる可能性が高い。また,混合金属錯体は分子内の特定の位置に特定の金属原子が 配置した化合物なので,混合金属錯体を酸化チタンやシリカに担持した後に焼成すると, 異種金属原子が均一に配列した金属微粒子を担持した光触媒に変換できる可能性がある。 このことは, 混合金属錯体を担持した光触媒は, 異種金属微粒子を担持した光触媒の前駆体にもなり得ること示している。

金属錯体を細孔内に担持し、光触媒として用いる研究には、メソポーラスシリカが用いられることが多い。例えば大阪大学の山下らは、MCM-41, MCM-48, SBA-15 などのメソ ポーラスシリカに、ターピリジンを配位子とする白金(II)錯体や、フェニルピリジンとベ ンズイミダゾール誘導体を配位子とするイリジウム(III)錯体を担持し、スチレンやスチル ベンの光触媒的酸化反応の検討を行っていた<sup>6)</sup>。また、フッ素含有シリル化試薬を用いて 疎水的な修飾を施したシリカにパラジウムを担持したコアシェル触媒を開発し、メチルフ ェニルスルフィドの酸化反応も行っていた<sup>7)</sup>。さらに、稲垣らは、レニウム(I)錯体を担 持したメソポーラスシリカによる二酸化炭素の光還元反応や<sup>8)</sup>、トリス(ビピリジン)ルテ ニウム(II)と酸化イリジウム(IrO<sub>x</sub>)を複合したメソポーラスシリカによる光触媒的な水の 酸化を達成していた<sup>9)</sup>。一方、酸化チタンナノ材料を用いた光触媒に関しても膨大な研究 が行われており<sup>10)</sup>、光増感剤としてポリピリジン配位子を有するルテニウム(II)錯体<sup>11)</sup>や 4 重結合を有する二核モリブデン(II)錯体<sup>12)</sup>、金ナノ粒子を担持した酸化チタンの光誘起 電子移動反応に関する研究<sup>13)</sup>などが、ホットな研究対象となっていた。

研究代表者は、上述したように強発光性錯体を開発し、発光材料・光触媒への応用や、メ カノクロミズム、ベイポクロミズムなどのセンシング機能に関する研究を行っている。光触 媒への応用に関しては、山下らの研究<sup>77</sup>を参考にして、メソポーラスシリカに白金錯体や混 合金属錯体を導入し、これらの発光特性の変化を調べていたが、平成26年度に、長崎県窯 業技術センターから受託研究員を受入れたことを契機として、酸化チタンを被覆した石英粉 末に白金錯体や混合金属錯体を複合した新たな光触媒の開発に着手した。予備実験として、 酸化チタンを被覆した石英粉末に研究代表者らが過去に開発した白金錯体や混合金属錯体を 複合したところ、市販されている酸化チタン粉末(P-25)よりも高い光触媒活性を示すことが 分かった。また、白金錯体や混合金属錯体を複合した酸化チタン被覆石英粉末を焼成すると、 触媒活性はさらに向上し、白金錯体を複合したものよりも混合金属錯体を複合したものの方 が高い触媒活性を示すことが分かった。これらの実験結果は、(1)分子設計を適切に行えば、 白金錯体や混合金属錯体を複合した酸化チタン被覆石英粉末のさらなる触媒活性の向上が期 待できること、(2)焼成した場合には、白金微粒子よりも、合金微粒子あるいは白金微粒子 と異種金属微粒子が共存した状態の触媒活性の方が高いことを示していた。

以上のような背景のもと、当初本研究は、白金錯体および混合金属錯体を酸化チタン被 覆石英粉末に固定した光触媒、及びそれらを焼成して得られる光触媒の表面構造を明らか にし、より高活性な光触媒を開発するための指針を得ることを目的としていた。しかし、 研究を進める過程で、酸化チタン被覆石英粉末上での混合金属錯体の安定性が想定してい たほど高くないことが判明した。これは、混合金属錯体に含まれる1価の11族金属イオ ンが置換活性であることに起因していることが分かった。

そこで本研究では、白金錯体および混合金属錯体を酸化チタン被覆石英粉末に固定し、 さらにそれらを焼成して得られる光触媒に焦点をあてることにした。酸化チタン被覆石英 粉末に金属微粒子を担持する場合、容易に入手可能な単純な金属塩が用いられることが多 い。これらの金属塩中の金属イオンはハロゲン化物イオンなどの様々な配位子により囲ま れており、2種類あるいは3種類の金属イオンの塩と酸化チタン被覆石英粉末を複合した ものを焼成した場合と、分子内に異種金属イオンを含む混合金属錯体を固定した酸化チタ ン被覆石英粉末を焼成した場合では,酸化チタン被覆石英粉末の表面に生成した金属微粒 子の構造や形状が異なるはずである。本研究では,酸化チタン被覆石英粉末の表面に生成 した金属微粒子の構造と触媒活性の相関を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法



 $[Pt_2M_2M_2(Me_2pz)_8]$ 

図1 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体 (M = Au, M<sup>I</sup> = H) および Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub> (M=M<sup>I</sup>= Ag, Cu) 錯体の分子構造

[Pt<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>pz)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>pzH)<sub>4</sub>](Me<sub>2</sub>pzH=3,5-ジメチルピラゾール) (Pt 錯体)および白金と11 族の金属イオンからなる混合金属錯 体 [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>pz)<sub>8</sub>](Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体), [Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>pz)<sub>8</sub>](Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体), [Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>pz)<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>pzH)<sub>2</sub>](Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体)は,既報<sup>1,2)</sup> に従って合成した(図1)。これらの白金錯体または混合金属錯 体を必要量含むクロロホルム溶液に酸化チタン被覆石英粉末 を浸漬した後,全体をよく撹拌しながらクロロホルムを減圧 下で留去した。金属錯体を 0.1~1.0 wt% および 5 wt% 固定し た酸化チタン被覆石英粉末を,真温度が 700℃,650℃,または 600℃になるまで 1℃/min の割合で昇温し,最終到達温度で 10 分間保持した後,1.5時間かけて室温に戻した。また,金属微 粒子を担持したことによる触媒活性の変化を正確に見積もる

ため、金属錯体を固定していない酸化チタン被覆石英粉末も各温度で焼成した。各試料の光 触媒活性は、JIS 規格に準拠した方法により、メチレンブルーの分解率を求め評価した(50 µ M に調整したメチレンブルー水溶液の光分解反応(365 nm, 27W の紫外光を4時間照射)前後 の吸収極大波長における吸光度差により算出)。さらに、金属錯体を固定し焼成した光触媒 の活性向上の原因を解明するために、光触媒の走査型透過電子顕微鏡(STEM)測定を行った。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末の光触媒活性

本研究で用いた混合金属錯体は図1に示した分子性化合物で,分子全体としては電荷を 持たないが,分子内では,Ptは+2価,Au,Ag,Cuは+1価として存在する。

研究開始当初の背景でも述べたように、研究を進める過程で、酸化チタン被覆石英粉末 に混合金属錯体を固定した光触媒を用いてメチレンブルーの光分解反応を行っても、触媒 活性のデータにバラつきがでた。このことは、酸化チタン被覆石英粉末上での混合金属錯 体の安定性が想定していたほど高くないことを示しており、混合金属錯体に含まれる1価 の11 族金属イオンが置換活性であることに起因していることが分かった。

そこで、Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>の各錯体を固定した酸化チタン被覆石英粉末を空気中, 真温度 700℃(電気炉設定温度約 800℃)で焼成し、金属微粒子が表面に析出した酸化チタン被覆石英粉末を用いて各試料の光分解反応を行った。その結果、光触媒活性は Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体および Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>錯体を固定し焼成した試料が Pt<sub>2</sub>錯体を固定し焼成した場合よりも高く、 逆に Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体を固定して焼成すると活性が減少することが分かった。また、各錯体と も固定量と光触媒活性の相関を調べたところ、酸化チタン被覆石英粉末に対して 0.2~ 0.3wt% 固定して焼成した場合に触媒活性が最大になることが分かった。さらに、触媒活 性が高かった Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体について、焼成温度の影響を調べるため、650℃と 600℃でも焼 成を行い、触媒活性を調べた。その結果、Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を固定し焼成した試料においては、



図2 各焼成温度における Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体の固定量と分解率の関係

650 C で焼成した場合に、最も触媒 活性が高いことが分かった。Pt<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> 錯体を固定し焼成した試料について は、700 C と 650 C で焼成した場合し か現時点で信頼性のあるデータが得 られていないが、少なくとも 700 C で焼成した場合より 650 C で焼成し た場合の方が活性が高いことが分か った。各焼成温度における Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体の固定量とメチレンブルー分解 率の関係を図 2 に、Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体と Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体を担持し 650 C で焼成し た場合の比較を図 3 に示す。Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体と Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体は、ほぼ類似し た触媒活性を示した。



図3 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体および Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体の固定量と分解率の 関係(650℃焼成)

#### 3.2 金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末の表面構造



図4 酸化チタン被覆石英粉末に固定した混合 金属錯体を焼成した後の金属微粒子の 構造 本研究の重要な目的の1つは,白金錯体およ び混合金属錯体を酸化チタン被覆石英粉末に固 定した後に焼成して得られる光触媒の表面構造 を明らかにし,より高活性な光触媒を開発する ための指針を得ることである。

混合金属錯体を固定した酸化チタン被覆石英 粉末を空気中で焼成すると,配位子中の炭素原 子と窒素原子の酸化と同時に金属イオンの還元 が起こり,ゼロ価の金属原子が生じる。その際 に,金属原子は凝集して微粒子(ナノ粒子)を形 成すると推測されるが、図4に示した Type I (異種金属原子のナノ粒子が規則性をもって 配列), Type II (それぞれの金属原子の塊が不規則に分散), Type III (異種金属原子が均一 に混合した「合金の」ナノ粒子を形成)の3種類のうち, いずれの構造を取るか大変興味が 持たれる。

そこで,分子内に白金と11族の金属イオンを含む混合金属錯体を様々な濃度で固定した酸化チタン被覆石英粉末のうち,700℃で焼成した試料の表面構造をSTEMで観察し,比較検討を行った。Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>錯体を0.3,1.0および5.0wt%固定し焼成した試料のSTEM 像を図 5~7に示す。

Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し焼成すると、粒径の比較的揃った金属微粒子が酸化チタン 被覆石英粉末表面に生成しており(図 5a, b)、エネルギー分散型 X 線分光測定(EDX 測定) のマッピング画像より、これらの金属微粒子には、Au と Pt の両方の原子が含まれている ことが分かった(図 5c, d)。また、9.5 keV 付近の EDX スペクトルより、これらの金属微 粒子には、Pt より Au の方が多く含まれることが明らかになった(図 5e)。

一方, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し焼成すると, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し焼成した 試料に見られた小さい粒径の金属微粒子(領域 1)に加え,大きい粒径の金属微粒子(領域 2) が新たに生成していることが STEM 観察から分かった(図 6a~d)。この場合の金属微粒子 の組成は,粒径の小さいものは Au の含有量が多く,粒径の大きい金属微粒子は Pt の含 有量が多かった(図 6g, h)。Au-Pt 二元系の相図によると,1200℃以下の低温領域では,面 心立方格子の Au-Pt 固溶体は Au がリッチな相と Pt がリッチな相に分離することが知られ ている<sup>14)</sup>。Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体の固定量が増え,Pt 原子と Au 原子が凝集しやすくなると,相分 離が容易になることを示唆しているものと考えられる。また,Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 5.0wt% 固定 し焼成した試料にも,Au の含有量が多く粒径の小さい金属微粒子と Pt の含有量が多く粒 径の大きい金属微粒子が見られるが,酸化チタン被覆石英粉末上への金属微粒子の析出量 が増大している(図 7a~f)。



図 5 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し 700℃で焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピ ング画像, (e) 領域 1 の EDX スペクトル



図 6 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し 700℃で焼成した試料の(a, b, c, d) STEM 明視野像, (e, f) EDX マ ッピング画像, (g)領域 1 および (h) 領域 2 の EDX スペクトル



図7 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 5.0wt% 固定し 700℃で焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピ ング画像, (e)領域 1 および (f) 領域 2 の EDX スペクトル



図 8 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し 650℃で焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピ ング画像, (e, f) 領域 1 および 2 の EDX スペクトル



図 9 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固 定し 650℃で焼成した試 料の STEM 明視野像

Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し, 650 ℃で焼成した試料の STEM 像にも大きな金属微粒子と小さな金属微粒子の 2 種類 が観察されたが, 700 ℃で焼成した同じ固定量の試料に比べ, 小さい金属微粒子の割合が高いことが分かった(図 8a~b)。 700 ℃で焼成した場合と同様に, 粒径の小さいものは Au の 含有量が多く, 粒径の大きい金属微粒子は Pt の含有量が多 いことが分かる(図 8c~f)。また, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固 定し, 650 ℃で焼成した試料の STEM 像(図 9)では, 大きい 金属微粒子の数が 0.3wt% 固定し焼成した試料よりも増加し ていた。大きい金属微粒子と小さい金属微粒子を拡大すると 結晶構造が観測できたが, 正確な格子定数を得るには至らな かった(図 10)。これまでに得られた実験結果だけから結論

することは難しいが、小さい金属微粒子と大きい金属微粒子の生成比がメチレンブルーの 触媒活性に影響を与えている可能性が高い。



図 10 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し 650℃で焼成した試料の STEM 明視野像, (a, b) 大きい微粒子 (c, d) 小さい微粒子

また、Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し、650℃で焼成した試料の STEM 像にも大きな金属 微粒子と小さな金属微粒子の 2 種類が観察された(図 11)。Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を固定し焼成した 場合と同様に、大きい金属微粒子中に Pt が多く含まれ、小さい金属微粒子中には Ag が 多く含まれていることが分かった。固定する混合金属錯体の量を 0.3wt% に抑制し、焼成 温度を 650℃にすることは、いずれの場合も小さい金属微粒子の生成量を増加させる方向 に働いた。以上の実験より、酸化チタン被覆石英粉末上に Au や Ag の含有量が多く、小 さい粒径(表面積の大きい)の金属微粒子を比較的少量担持した光触媒の活性が最大になる ことが明らかになった。Li、Wang らが最近、塩化白金酸(IV)や Pd, Ag, Cu, Ni 等の硝酸 塩をデンプンやグルコースなどの糖類と反応させて 2 種類の金属イオンを含むポリマーを 合成し、そのポリマーを焼成することで二元系合金ナノ粒子が合成できることを報告して いる<sup>15)</sup>。しかしこの手法では、焼成前にポリマー内で金属イオンがどの程度均一に分散 しているか、分子レベルでは明確になっていない。その点、本研究で用いた手法は、混合 金属錯体を原料に用いており、異種金属イオンの配置を分子レベルで制御した上で焼成し ているので、非常に均一な合金が得られているに違いない。



図 11 Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し 650℃で焼成した試料の(a) STEM 明視野像,(b, c) EDX マッピング画像,(d, e, f) 領域 1, 2, 3 の EDX スペクトル



図 12 Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体を 700℃で焼成 した試料の STEM 暗視野像



図 13 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 700℃で焼成 した試料の STEM 暗視野像

金属微粒子の構造を明らかにするために, Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>錯体, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>錯体を 0.3 wt% および 1.0 wt% 固定し焼成した試 料の粉末 X 線回折測定を行ったが,金属微粒子由来の 回折ピークは検出できなかった。そこで, Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体 および Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を基材に固定せず,錯体のみを 700°Cで焼成し,粉末 X 線回折測定を行ったところ,前 者では PtAg と PtN の回折パターンが,後者では PtAu と Pt のみの回折パターンが観測された。STEM 測定を 行うと,前者では融解した合金が固まったような画像が 得られたが(図 12),後者では金属微粒子を形成してい た(図 13)。また,X線光電子分光(XPS)測定からは, Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>錯体を焼成した試料も Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>錯体を焼成した試 料も,Pt に複数の結合エネルギーが観測された。

Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体や Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を固定し焼成した系に比ベ てメチレンブルー光分解反応の触媒活性が低いので詳細 は割愛するが、Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体を固定し 700℃で焼成した試 料では、粒径の大きい金属微粒子が主として観察された (図 14a)。650℃で焼成した試料(図 14b)とは様相がかな り異なった。「二元合金状態図集」によると、Pt-Cu 系で は Cu<sub>3</sub>Pt, CuPt, CuPt<sub>3</sub>, CuPt<sub>7</sub>の各相の存在が示唆されて いるが、STEM の測定上の問題(測定に Cu メッシュを 使用)により、EDX スペクトルから金属微粒子中に含ま れる Pt と Cu の比を見積もることはできなかった。



図 14 Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し(a) 700℃, (b) 650℃で焼成した試料の STEM 明視野像

#### 4. 結論

酸化チタン被覆石英粉末に混合金属錯体を固定し,空気中で焼成することにより得られ る光触媒は,STEM 測定により大きな金属微粒子と小さな金属微粒子の2種類が観察され た。混合金属錯体の固定量を増加させたり,焼成温度を高くすると,Pt含有量の高い粒径 の大きな金属微粒子が,相分離により多く形成されることが分かった。また,小さい金属 微粒子中には11 族の金属原子が多く含まれていることも分かった。固定する混合金属錯 体の量を 0.3 wt% に抑制し, 焼成温度を 650℃にすることは, いずれの場合も小さい金属 微粒子の生成量を増加させていた。酸化チタン被覆石英粉末上に Au や Ag の含有量が多く, 小さい粒径(表面積の大きい)の金属微粒子を比較的少量担持した光触媒の活性が最大にな ることが分かった。

#### 5. 謝辞

本研究は,平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであ る。同助成会に心より感謝致します。本研究を遂行するにあたり様々な角度から助言いた だいた長崎県窯業技術センター・狩野伸自博士,STEM 測定で協力いただいた長崎大学大 学院工学研究科准教授・森村隆夫博士ならびに教育研究支援部技術職員・林田将充氏に感 謝致します。また,粘り強く本研究に取組んでくれた大学院生の諸君と,堀内新之介博士 に謝意を表します。

#### 6. 参考文献

- 1) K. Umakoshi, T. Kojima, K. Saito, S. Akatsu, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, Y. Ozawa, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5033-5035.
- 2) K. Umakoshi, K. Saito, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.*, 2009, *15*, 4238-4242.
- M. Ueda, S. Horiuchi, E. Sakuda, Y. Nakao, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6405-6408.
- 4) S. Horiuchi, S. Moon, E. Sakuda, A. Ito, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 7113-7117.
- 5) K. Mori, M. Tottori, K. Watanabe, M. Che, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 21358-21362.
- 6) K. Mori, H. Yamashita, Chem. Eur. J., 2016, 22, 11122-11137.
- 7) K. Nakatsuka, K. Mori, S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 8348-8354.
- 8) H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, Inorg. Chem., 2010, 49, 4554-455.
- 9) H. Takeda, M. Ohashi, Y. Goto, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 9130-9136.
- 10) Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 9987-10043.
- W. Song, A. Ito, R. A. Binstead, K. Hanson, H. Luo, M. K. Brennaman, J. J. Concepcion, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11587-11594.
- 12) S. E. Brown-Xu, M. H. Chisholm, C. B. Durr, T. L. Gustafson, T. F. Spilker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 11428-11435.
- 13) J. B. Priebe, M. Karnahl, H. Junge, M. Beller, D. Hollmann, A. Brueckner, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 11420-11424.
- 14) 長崎・平林編著「二元合金状態図集」, アグネ技術センター, 2001 年
- 15) P. Li, F. Li, G. Deng, X. Guo, H. Liu, W. Jiang, T. Wang, Chem. Commun., 2016, 52, 2996-2999.