

# ワイドバンドギャップ半導体 $ZrO_2$ と 222 nm 遠紫外線による光触媒効果の検討

秋吉 優史<sup>\*,†</sup>・奥村 善彦<sup>\*\*</sup>・濱田 健吾<sup>\*\*\*</sup>・落合 剛<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>大阪公立大学工学研究科 〒599-8231 大阪府堺市中区学園町 1-2

<sup>\*\*</sup>ウシオ電機株式会社 〒671-0224 兵庫県姫路市別所町佐土 1194

<sup>\*\*\*</sup>神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC) 川崎技術支援部 〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 1 階

## Investigation of Photocatalytic Effect of Wide Bandgap Semiconductor $ZrO_2$ and 222 nm Far Ultraviolet Light

Masafumi AKIYOSHI<sup>\*,†</sup>, Yoshihiko OKUMURA<sup>\*\*</sup>, Kengo HAMADA<sup>\*\*\*</sup> and Tsuyoshi OCHIAI<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Engineering, Osaka Metropolitan University, 1-2, Gakuencho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8231

<sup>\*\*</sup>Ushio Inc., 1194, Sazuchi, Bessho-cho, Himeji, Hyogo 671-0224

<sup>\*\*\*</sup>Kawasaki Technical Support Department, Local Independent Administrative Agency Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC), Ground Floor East Wing, KSP, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

Recent developments in photocatalysts have focused on the development of semiconductors with low band gap energies that utilize low-energy light quanta in the visible light region. Conversely, this research has focused on photocatalytic reactions that excite wide-bandgap semiconductors using high photon energy of 5.6 eV from far ultraviolet rays (far-UV) with a wavelength of 222 nm from an excimer lamp. In this study, it was found that  $ZrO_2$ , which has a band gap of 5.0 eV, has high photocatalytic activity when irradiated with 222 nm far-ultraviolet light, and it is expected that applications such as the decomposition of organic fluorine compounds with C-F bonds that could not be easily decomposed until now, and the rapid decomposition of high concentrations of organic gases that cause bad odors, can be achieved.

**Key words:** photocatalysis, wide-bandgap semiconductor, zirconia, far-UV

### 1. 背景

光には目に見える可視光のほかに、目に見えない電波や赤外線、紫外線（紫外放射という用語が提唱されているが、一般的に用いられている紫外線という用語を本稿では用いる）、さらにはX線やガンマ線などさまざまな波長帯のものがあるが、その波長（もしくは光量子エネルギー）によって性質が大きく異なり、それぞれの波長帯でさまざまな形の応用が成されている。1967年に本多・藤嶋効果として、二酸化チタンと光量子のエネルギーによって水が酸素と水素に分解されることが発見されて以降<sup>1)</sup>、日本発の技術として「光触媒」が注目され、研究が続けられている<sup>2)</sup>。光触媒は半導体の一種で、バンドギャップエネ

ギー（以下、バンドギャップと省略する）以上のエネルギーをもつ光を吸収することで電気エネルギーが発生し、そのエネルギーを電流として取り出すのではなく、粒子の表面における酸化、還元反応によってスーパーオキシドアニオンラジカル ( $\cdot O_2^-$ ) やヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ ) などのいわゆる活性酸素の生成などの化学反応によって有機物を分解し、最終的には水と二酸化炭素にまで完全分解する<sup>3)</sup>。その対象はウイルスや菌に加え、悪臭やシックハウス症候群の原因となる有機ガスについても同様に、化学種により反応速度は異なるが、結合エネルギーがバンドギャップより小さい化学結合は一般的に分解することが可能である。

<sup>†</sup>akiyoshi-masafumi@omu.ac.jp

1967年以降、長年広い分野で使われているTiO<sub>2</sub> (アナターゼ型) はバンドギャップが3.2 eVであるため可視光線では活性化することができず、波長388 nm以下のUV-A領域の紫外線の照射が必要である(光の波長λ [nm] と光量子エネルギー E [eV] の関係は、 $E = 1240/\lambda$  の簡単な式で表される)。その一方で、近年実用化されたWO<sub>3</sub>ベースの光触媒はバンドギャップが2.5 eV程度であり、480 nm以下の波長の可視光で活性化することが可能である<sup>4)</sup>。従来、室内照明は紫外線も放出する蛍光灯の使用が主流であったが、省エネ化と水銀に関する水俣条約によって2027年末までに蛍光灯の国内製造および輸出入が禁止となるため、可視光のみを放出するLEDに置き換わりつつある。また、屋外において、地表での太陽光(AM 1.5)の分光照度ピークは可視波長域であることも踏まえて、WO<sub>3</sub>のようなバンドギャップの小さい光触媒やZスキームなどを活用して、可視波長域で低エネルギーの光量子による光触媒活性を達成する方向が近年の研究の主流である<sup>5,6)</sup>。太陽光の活用のほか、LEDの使用においても可視波長域では紫外波長域よりも発光エネルギー効率がいため、照度の向上が容易であり、低コストでのシステムの分解性能向上が可能である。筆者がこれまで開発してきた小型飛沫除去装置も、可視光応答光触媒と、安価で輝度の高い可視光LEDの組み合わせで高い分解性能を達成している<sup>7)</sup>。そのほか、マイクロ波放電無電極ランプを光源とした光触媒反応<sup>8)</sup>、液中プラズマ処理した酸化チタンによる二酸化炭素還元<sup>9)</sup>なども検討されている。このように、光源と材料の組み合わせで応用が広がっていくのが光触媒研究のおもしろさでもある。

本研究では、従来よりはるかに大きな反応速度や、これまで分解できなかった化合物を分解するといった新しいアプリケーションを探索するために、近年の研究の主流とは逆に、波長が短く光量子エネルギーが高い遠紫外線(far-UV)を用いた光触媒の活性化に着目した。すでに、幅広い波長域の発光スペクトルをもつ重水素ランプによって、ZrO<sub>2</sub>がTiO<sub>2</sub>よりも大きな反応速度を示したという報告がある<sup>10)</sup>。2020年からのコロナ禍において、太陽光に含まれるUV-A, Bよりも波長の短いUV-Cは表面消毒や空気清浄機、upper-room UVGI (ultraviolet germicidal irradiation)などで注目されてきたが<sup>11,12)</sup>、従来用いられてきた低圧水銀ランプから放出される波長254 nmの紫外線や、近年開発されているLEDからの265~280 nm程度の波長のUV-C領域の紫外線は皮膚や眼の角膜にきわめて強い炎症を与えるため、人が居る空間で使用することができない。そこで、さらに波長が短く、死んだ細胞で構成される角質層や

ターンオーバーの早い角膜上皮層でほぼ全量が吸収されるために人体にも影響の小さい、222 nmの遠紫外線を放射する塩化クリプトンエキシマーランプなどが注目されている<sup>13,14)</sup>。波長が短くなることにより当然光量子エネルギーは大きくなり、222 nmでは5.6 eVにも達するため、ワイドバンドギャップの光触媒でしか切断することができない結合エネルギーをもつ化合物の分解など、大きなエネルギーを生かした、これまでにないアプリケーションが期待される。

## 2. 実験方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub>光触媒によるホルムアルデヒド分解速度の照度依存性

従来、光触媒として一般的に用いられてきたアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>を用いたチタニアゾル(大阪ガス製、一次粒径3 nm, 1 wt%程度)に対して、365 nmのUV-A領域の紫外線と222 nm遠紫外線で照度を変えて照射した。照射器からテフロン製の照射窓を通じて試料板全体に照射を行うが、照射器と試料間の距離を変えると照射窓以外からも照射されスペクトルが変化する可能性があるため、照度はテフロンシートや開口部直径が1 mmの樹脂メッシュを光源との間に挿入することにより調整した。また、222 nmでの照射に関しては、間欠照射装置により、15 s照射・30 s休止(積算照度1/3)、15 s照射・60 s休止(積算照度1/5)での測定も行い、連続照射との比較も行った。365 nmのUV-A光源は5 W LED (OptoSupply, OSV1XDE5E1S)を使用し、222 nmの遠紫外線源は222 nm以下の波長のカットフィルター付き塩化クリプトンエキシマーランプ(ウシオ電機, Care222 Type: TRT-104C11-UI-U3-Z2)を使用した<sup>15)</sup>。照度測定においては、365 nmに対してはSDカード式紫外線強度計(ケニス社, YK-37UVSD)を、222 nmに対してはウシオ電機製紫外放射照度計(UIT-2400)を使用した。いずれも、光源とプローブの受光面との距離が実際に照射を行う体系と同一になるようにして測定を行った。照射を行った照度の範囲は、照射を行わないdark条件のほか、365 nmで15~200 μW/cm<sup>2</sup>、222 nmで1.3~21 μW/cm<sup>2</sup>である。

試料として、クレンザーで洗浄を行い親水化したガラス板(150×260 mm)に、1 mlの光触媒スラリーを塗布した。ガラス板はUV-Aブラックライト(照度2 mW/cm<sup>2</sup>程度)で11時間予備照射してから実験に供した。分解対象はホルムアルデヒドガスとし、実験の都度パラホルムアルデヒド粉末を湯煎してホルムアルデヒドガス生成を行い、シリンジで吸引して45 Lの密閉コンテナ(アステージ社)

にテフロン窓を付けたチャンパー中に投入した。ホルムアルデヒド濃度は、ホルムアルデヒド測定器 htV-m (PPM technology) をチャンパー中に入れてデータロガーとして動作させることで測定を実施した。測定レンジは0~50 ppmで、電気化学式燃料電池法により測定を行った。試験中はアルミシートでチャンパー外側全体を覆い、室内の可視光を遮光した。

## 2.2 ZrO<sub>2</sub>へ波長の異なる光を照射した際のホルムアルデヒド分解速度

5.6 eVの光量子エネルギーをもつ222 nmの遠紫外線を生かすことが可能なワイドバンドギャップ半導体として、5.0 eVのバンドギャップをもつジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) に着目した。ジルコニアナノ結晶のスラリー (アイテック, Zirconeo-Cw, 一次粒径10 nm以下, 30 wt%) を用いて、2.1節のTiO<sub>2</sub>と同様の試験を行った。照射条件は、照射を行わないdark, 光触媒も入れずdarkで測定したblank, ピーク波長450 nmの可視光LEDで2370 lx, 低圧水銀灯からの254 nm UV-Cで41 μW/cm<sup>2</sup>, そして222 nmでの21 μW/cm<sup>2</sup>である。222 nmでの照射は、光触媒を入れずに単純照射のみを行ったパターンについても測定を行った。なお、実験条件は2.1節と同様であるが、ジルコニアナノスラリーを塗布した試料板は222 nm遠紫外線 (照度300 μW/cm<sup>2</sup>程度) で1日予備照射して、ジルコニアナノスラリーに含まれる酢酸を分解してから実験に供した。

## 3. 実験結果

### 3.1 TiO<sub>2</sub>光触媒によるホルムアルデヒド分解速度の照度依存性

アナターゼ型TiO<sub>2</sub>に、365 nm UV-Aおよび222 nm遠紫外線をそれぞれ照射した際のホルムアルデヒド分解速度の照度依存性の違いを評価した。照射時間とともにホルムアルデヒド濃度が低下していく分解曲線をFig. 1に示す (次節のZrO<sub>2</sub>での結果と、試料を入れず室内可視光も遮蔽したblank条件と共に示す。照射はいずれも222 nm遠紫外線)。反応初期、後期はそれぞれ吸着や分解生成物の影響で反応速度が変化するため、反応開始から100 min~300 minの区間のみを抽出し、一成分の反応として、 $y = a \cdot \exp(-kt)$  ( $y$ :ホルムアルデヒド濃度 [mg/m<sup>3</sup>],  $a$ :定数,  $k$ :反応速度定数 [min<sup>-1</sup>],  $t$ :時間 [min]) 式でフィッティングを行い、3回もしくは4回の測定で得られた反応速度定数を平均値と標準偏差を求めた。照度による反応速度定数の違いについて、標準偏差をエラーバーとしてプロットした結果をFig. 2 (365 nm照射), Fig. 3 (222 nm照射) に示す。なお、Fig. 3中に■で示した点は間欠照射により照度コントロールを

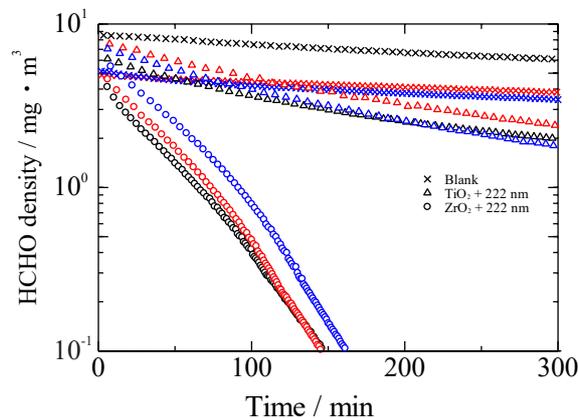


Fig. 1 Time variation in formaldehyde concentration when anatase-type TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> coated on a 150×260 mm glass plate in a 45 L airtight container were irradiated with 222 nm far-ultraviolet light at 21 μW/cm<sup>2</sup>. The results are compared with the blank condition, in which no sample plate was inserted and no irradiation was performed. Three trials were conducted under each condition.

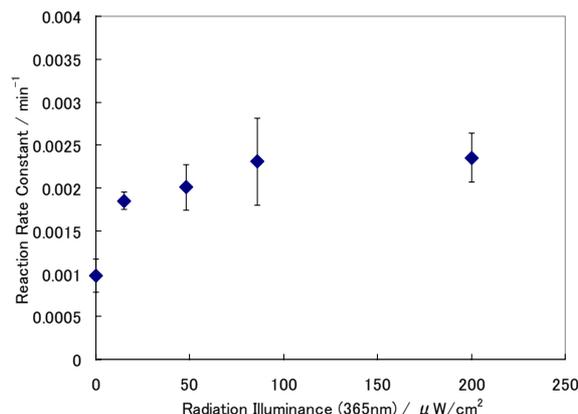
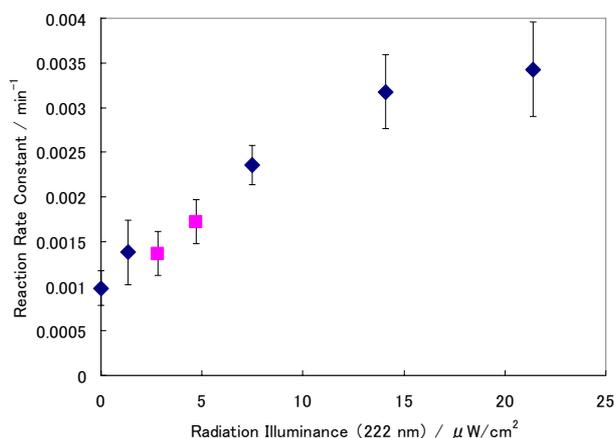


Fig. 2 Correlation between the illuminance and the reaction rate constant of the formaldehyde decomposition reaction when 365 nm UV-A is irradiated on anatase-type TiO<sub>2</sub> coated on a 150×260 mm glass plate in a 45 L airtight container. It is clear that the increase in reaction rate with illuminance saturates at around 100 μW/cm<sup>2</sup>.

行った際の測定結果であり、間欠照射であっても平均照度だけで説明されることが明らかである。

365 nmでの照射では、100 μW/cm<sup>2</sup>程度の照度で、照度の上昇に伴う反応速度定数の増加が2.3×10<sup>-3</sup>/min程度で飽和しているのに対して、同一照度では222 nmのほうがはるかに反応速度定数が大きく、21 μW/cm<sup>2</sup>で3.4×10<sup>-3</sup>/minに達している。21 μW/cm<sup>2</sup>でやや反応速度の向上が鈍化しているが、誤差バーの範囲で一次近似ができており、明確な飽和傾向はみられなかった。



**Fig. 3** Correlation between the illuminance and the reaction rate constant of the formaldehyde decomposition reaction when 222 nm far-UV is irradiated on anatase-type  $\text{TiO}_2$  coated on a  $150 \times 260$  mm glass plate in a 45 L airtight container. The points indicated by  $\blacksquare$  symbols show the results of intermittent irradiation to control the illuminance. Although the reaction rate appears to have begun to slow down at  $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , there was no clear saturation trend.

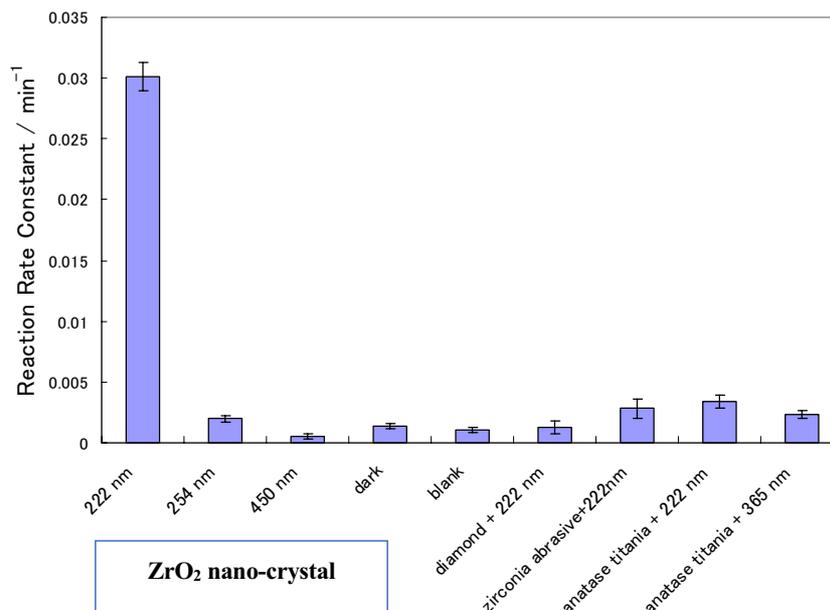
### 3.2 $\text{ZrO}_2$ へ波長の異なる光を照射した際のホルムアルデヒド分解速度

5.6 eV の光量子エネルギーをもつ 222 nm の遠紫外線を 5.0 eV のバンドギャップをもつ  $\text{ZrO}_2$  に照射したところ、 $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  程度の低い照度でも  $3.0 \times 10^{-3}/\text{min}$  ときわめて

高い反応速度定数を示した。これは、これまで一般的に用いられてきたアナターゼ型  $\text{TiO}_2 + 365 \text{ nm UV-A}$  での組み合わせでの照度に対する飽和反応速度定数  $2.3 \times 10^{-3}/\text{min}$  の 13 倍以上である。

また、バンドギャップ以下の 4.9 eV の光量子エネルギーである 254 nm UV-C での照射でも、blank/dark と比較して若干の反応速度の上昇がみられた。格子欠陥構造などにより、本来のバンドギャップよりも小さいバンドギャップをもつサイトが存在するためであると考えられる。逆に、450 nm をピークにもつ可視光 LED での照射では、blank/dark での反応速度よりも誤差範囲を超えて低下したが、原因は不明である。

なお、予備試験として、研磨剤として用いられるジルコニアスラリー（太陽鋳工、ZS-3000A）に同じ条件で 222 nm 遠紫外線を照射した際もアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  と同程度の反応速度を示す一方で、研磨用のダイヤモンドスラリー（マルトー、粒径  $1 \mu\text{m}$ ）やダイヤモンドナノペースト（Ray Techniques, RT-W-10 10 wt%  $\text{sp}^3$  carbon water-based nanofluid）は blank と同程度の反応速度しか示さなかった。以上の結果と、3.1 節で示したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に 222 nm, 365 nm の紫外線を照射した際の結果を合わせて、ホルムアルデヒド分解反応速度定数の比較を Fig. 4 に棒グラフとして示す。



**Fig. 4** The reaction rate constant of formaldehyde decomposition when  $\text{ZrO}_2$  coated on a  $150 \times 260$  mm glass plate in a 45 L sealed container was irradiated with 222 nm far-UV at  $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 254 nm UV-C at  $41 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  of 254 nm UV-C, and 2370 lx of 450 nm peak visible light. Furthermore, the reaction rate constants for the formaldehyde decomposition reaction were compared under dark conditions (with the sample plate inserted but not irradiated), blank conditions (no irradiation without the sample plate), and conditions where the sample plate was irradiated with 222 nm far-UV at  $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  with nano-diamonds,  $\text{ZrO}_2$  abrasives, anatase-type  $\text{TiO}_2$ , and also anatase-type  $\text{TiO}_2$  was irradiated at  $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  with 365 nm UV-A.

## 4. 考 察

3.1節の結果から、波長が短い222 nm遠紫外線のほうが、はるかに低い照度で同程度の反応速度定数を示した。ここで、光束の強度を評価する指標として放射照度 ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) が用いられているが、放射照度は単位面積を「通過」する光子のエネルギーを表す量で、微小体積をもつ対象物の単位質量あたりにどの程度吸収するかというマイクロドシメトリー概念は考慮されていない。紫外線の波長領域では一般に波長が短くなると透過率が小さくなり、表面近傍で吸収される光子の割合が大きくなる。このため、同じ放射照度であっても波長が短いほど、表面反応である光触媒反応に寄与するエネルギーの絶対量が大きくなると考えられる。電離放射線において定義されている、単位質量あたりの吸収エネルギーである吸収線量 ( $\text{J}/\text{kg}$ ) と同様の量を定義し、微小領域に吸収されるエネルギーを評価すること(マイクロドシメトリー)で、照度あたりの反応速度定数の違いはある程度説明できると考えられる。また、波長365 nmのUV-Aで照度を上げていった際の飽和時 ( $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上)の反応速度よりも、照度  $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  で波長222 nmの遠紫外線照射時の反応速度定数が大きくなった点については、表面反応である光触媒反応では表面からごく浅い領域で電子と正孔対が生成されたほうが有機物分解反応が起こりやすいことを反映していると考えられる。単純に吸収スペクトルから求められる吸収エネルギーだけでなく、量子収率との積で作用関数が決まるという考え方が鳥本・大谷によって示されている<sup>16)</sup>。また、1光子あたりに吸収され目的の化学反応に到達できるエネルギーが大きければ、化学反応の活性化エネルギーを超えて反応が起こる確率が指数関数的に増加すると考えられる。これは、熱エネルギーによって化学反応を励起できる確率は温度に対して指数関数的に増加すること(アレニウスの法則)から、光反応でも同様と推察される。同じ照度の222 nm遠紫外線照射を行っても、バンドギャップ3.2 eVのアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  と、5.0 eVの  $\text{ZrO}_2$  とでは10倍程度の反応速度定数の違いがみられたが、単純に光子のエネルギーが大きくてもそれを吸収して化学反応に渡すことのできるエネルギーが大きくなければ反応は早くならないと考えられる。 $\text{TiO}_2$  において、バンドギャップ近傍の365 nmでの照射よりもエネルギーの高い222 nmでの照射で反応速度が速くなったのは、光生成したホットキャリアが光触媒反応に寄与するという考え方<sup>17)</sup>でも説明される。今後は、波長の異なる紫外線をバンドギャップが異なる光触媒に照射し、表面近傍で吸収されるエネルギーと反応速度定数の違いについてより詳細に検討する必要がある。ただし、光触媒の反応

は粒子の大きさ、粒子の形、助触媒の存在などによって大きく異なるため単純ではないが、系統的に異なる波長の紫外線に対する応答を見ることで整理されていくものと期待できる。なお、本研究で用いた  $\text{TiO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  スラリーの濃度はそれぞれ1 wt%程度と30 wt%程度と大きく異なり、同じ大きさのガラス板に同量(1 ml)を塗布しているため、担持量が異なる。しかしながら、塗布量をこれ以上大きくしても表面に露出する粒子の数は大きくならず、反応速度は変化しないことを確認している。具体的には、 $\text{TiO}_2$  スラリーを4 ml塗布(2 ml塗布乾燥後、さらに2 ml塗布)した試料でも、 $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 照射での反応速度は3回測定の間平均で  $(3.22 \pm 0.66) \times 10^{-3}/\text{min}$  であり、1 ml塗布試料の場合の  $(3.43 \pm 0.53) \times 10^{-3}/\text{min}$  と誤差範囲で一致している。

本研究において、5.6 eVの光子エネルギーをもつ222 nmの遠紫外線を5.5 eVのバンドギャップをもつダイヤモンドに照射しても、光触媒活性はまったくみられなかった。わずかに光子のエネルギーが実際のバンドギャップよりも小さかったか、生成した電子-正孔対の伝導ができずに表面反応が起こらなかった可能性がある。このため、電極材料として研究が行われているホウ素ドープダイヤモンド(BDD)<sup>18,19)</sup>などで今後検討を行えば、ダイヤモンドでもジルコニア同様の光触媒活性を示す可能性がある。なお、ジルコニアは酸素欠損によりイオン伝導性を示すことがよく知られており、イットリアなどで安定化していてもある程度の電気伝導性があると考えられる。

これまでの光触媒によって容易に分解することができない化合物として、有機フッ素化合物や有機塩素化合物が挙げられるが、従来用いられている  $\text{TiO}_2$  と254 nmのUV-C紫外線によって、本来切断することのできない3.6 eV~5.5 eV程度のC-F結合をもつPFOA(ペルフルオロオクタン酸)を分解した成果が報告されている<sup>20)</sup>。これはC-F結合の開裂ではなく、C-C結合の部分の開裂によるものと考えられている<sup>21)</sup>。中圧水銀ランプによる  $600 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ものきわめて高い照度による成果であり、ワイドバンドギャップの  $\text{ZrO}_2$  と222 nm光源の組み合わせで、より容易に、C-F結合の開裂も含めた分解が期待できる。近年、PFOAなどの有機フッ素化合物は環境汚染物質として着目されており、PCB(ポリ塩化ビフェニル)などの有機塩素化合物などと共に効率的な分解手法が望まれている。

すでに述べたように、222 nmの遠紫外線はある限度内で人体に対して安全であるといわれており<sup>22)</sup>、人が行き交う環境での使用が期待される。本研究においては、 $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の比較的低い照度であっても、 $\text{ZrO}_2$ に222 nm遠紫外線を照射することで、従来の  $\text{TiO}_2$ にUV-Aを照

射した場合の飽和分解性能に比べ13倍以上も高い有機ガス分解性能が示された。このことから、空気清浄機のような庫内での照射に加えて、直接室内の壁紙などに照射することによる室内環境の改善などの用途にも有望であると思われる。

なお、 $ZrO_2$ を光触媒として活用する試みは、可視光による $CO_2$ 還元という形ですすでに行われている<sup>23)</sup>。可視光で $ZrO_2$ は励起できないが、 $CO_2$ が $ZrO_2$ に吸着する際に3.9 eVのエネルギーが放出されるため、1.7 eVの光子量子によっても反応が起こるといえるものであり、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ遠紫外線で直接励起を行う本研究とは大きく方向性が異なる。

## 文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- 2) T. Ochiai and A. Fujishima: *J. Photochem. Photobiol. C*, **13** (2012) 247-262.
- 3) A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk: *Surf. Sci. Rep.*, **63** (2008) 515-582.
- 4) 佐藤 光, 吉田佳代, 福士大輔, 六反田貴史, 江崎元昭: *日本画像学会誌*, **55** (2016) 449-454.
- 5) M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) 75-84.
- 6) M. Miyauchi, K. Sunada and K. Hashimoto: *Catalysts*, **10** (2020) 01093.
- 7) 秋吉優史, 綿野 哲, 落合 剛: *エアロゾル研究*, **36** (2021) 263-272.
- 8) S. Horikoshi, M. Abe and N. Serpone: *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8** (2009) 1087-1104.
- 9) K. Takagi, N. Suzuki, Y. M. Hunge, H. Kuriyama, T. Hayakawa, I. Serizawa and C. Terashima: *Sci. Total Environ.*, **902** (2023) 166018.
- 10) N. Shimosako and H. Sakama: *Thin Solid Films*, **732** (2021) 138786.
- 11) N. Storm, L. G. A. McKay, S. N. Downs, R. I. Johnson, D. Birru, M. de Samber, W. Willaert, G. Cennini and A. Griffiths: *Sci. Rep.*, **10** (2020) 22421.
- 12) M. Biasin, A. Bianco, G. Pareschi, A. Cavalleri, C. Cavatorta, C. Fenizia, P. Galli, L. Lessio, M. Lualdi, E. Tombetti, *et al.*: *Sci. Rep.*, **11** (2021) 6260.
- 13) N. Yamano, M. Kunisada, S. Kaidzu, K. Sugihara, A. Nishiaki-Sawada, H. Ohashi, A. Yoshioka, T. Igarashi, A. Ohira, M. Tanito and C. Nishigori: *Photochem. Photobiol.*, **96** (2020) 853-862.
- 14) K. Sugihara, S. Kaidzu, M. Sasaki, S. Ichioka, Y. Takayanagi, H. Shimizu, I. Sano, K. Hara and M. Tanito: *Photochem. Photobiol.*, **99** (2023) 967-974.
- 15) 奥村善彦, 厚井 融: *光学*, **53** (2024) 214-216.
- 16) 鳥本 司, 大谷文章: *表面科学*, **24** (2003) 39-45.
- 17) 大谷文章: *Electrochemistry*, **72** (2005) 1055-1059.
- 18) T. Ochiai: *Electrochemistry*, **82** (2014) 720-725.
- 19) 中林志達, 近藤剛史, 藤嶋 昭, 寺島千晶: *電気化学*, **87** (2019) 25-30.
- 20) T. Ochiai, Y. Iizuka, K. Nakata, T. Murakami, D. A. Tryk, Y. Koide, Y. Morito and A. Fujishima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (2011) 10943-10947.
- 21) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa and R. Arakawa: *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 6118-6124.
- 22) Strahlenschutzkommission (SSK): Risks of using far-UVC radiation for disinfection in the presence of people. Recommendation of the German Commission on Radiological Protection, Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Nuclear Safety and Consumer Protection, Germany, 2023.
- 23) K. Hara, M. Nozaki, R. Hirayama, R. Ishii, K. Niki and Y. Izumi: *J. Phys. Chem. C*, **127** (2023) 1776-1788.