バンド構造制御による水素製造用高効率光触媒

「変換と制御」領域　　葉　　金花

“Yes, my friends, I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used single or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable . . . water will be the coal of the further.”

- Jules Verne, The Mysterious Island (1874)

要　　旨

光触媒を用いた太陽光エネルギーの化学変換効率を上げるため、バンド構造制御による新規材料開発、表面ナノ構造制御による活性向上、および水分解素過程の制御因子に関する研究を行った。その結果、可視光に応答可能な光触媒材料を新たに十数種開発し、最大600nm 以上の可視光照射下において水溶液から水素を発生することに成功した。また、溶液法合成による微粒子化、及びナノスケールでの金属酸化物の複合化により、キャリアの移動及び電荷の空間的な分離を促進し、従来に無いタイプの水分解光触媒材料を見いだした。さらに、光触媒活性に影響を及ぼす諸因子について理論と実験の両面から研究し、より高効率材料の実現に重要な設計指針を与えた。

1　研究のねらい

冒頭の文書はフランス人作家ジュール・ベルヌが書いた「神秘島物語」の中の言葉である。130年も前の昔に、先人は既にいずれ化石燃料が枯渇する日の到来を予測し、人類が生き延びるためには、石炭以外の燃料が必要と考えた。その代替燃料として、水の構成元素である水素と酸素が果てしもない熱と光の源となりうること、つまり、水は未来の石炭になるであろうと予言した。

当然ながら先人は水から水素を造る方法として電気分解しか考えられなかった。21世紀に入った今日、クリーン燃料水素の製造がどの時代にも増して緊急な課題となっている。現在の水素供給は、石油や天然ガスのリフォーミング反応或いは水の電気分解などから賄われているが、いずれの生産過程においても、直接か間接的に温暖化の原因物質

である二酸化炭素を発生したり、他のエネルギーを使用するため、クリーンで高効率的な水素の生産技術に関する研究・開発が強く望まれている。

光触媒反応は、「本多―藤嶋効果」で知られているように、光によって半導体中に励起された正孔と電子の強い酸化・還元力を利用する反応であり、有機有害化学物質の分解や水分解による水素と酸素を発生することができる。特に光触媒による水分解は植物の光合成のように太陽エネルギーをアップヒル反応によって、直接化学エネルギーに変換する反応であり、最もクリーンな水素製造技術となる可能性を秘めている。

しかし、酸化チタンを始めとする既存の光触媒材料はバンドギャップが広い（3.2eV）ため、太陽光の中、約４％しかない紫外光にだけ応答し、太陽光エネルギーの利用が大きく制限される。一方、可視光領域のエネルギー量は全太陽光の約50%にもなる。従って、太陽光エネルギーの変換効率をあげるためには、可視光の光にも触媒活性をもつ光触媒の開発が必要不可欠である。そこで、本研究はバンド構造及び表面ナノ構造の制御を通じ、可視光照射下で水分解できるナノ構造光触媒を構築することを目標にするとともに、キャリアの励起、移動、電荷分離等水分解素過程の制御因子を検討し、水分解による太陽光エネルギーの化学エネルギー変換効率の向上を目指した。

２　研究成果

２．１　バンド構造制御による新規光触媒の開発

図１に光触媒による水分解の原理図を示す。半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、その結果として伝導帯に電子、価電子帯に正孔が生成する。これら正孔と電子は強い酸化・還元力を持つため、周りの物質と酸化、還元反応を起こすことが可能である。ここで重要なのはバンドギャップの大きさと伝導帯、価電子帯のポテンシャルである。バンドギャップが光吸収の範囲を決め、また、伝導帯、価電子帯のポテンシャルはそれぞれ還元力、酸化力を決める。水分解の場合、伝導帯の底が H^+/H_2 の酸化還元電位（0 V vs. NHE at pH=0）よりも負、価電子帯の上端が O_2/H_2O の電位（+1.23 V vs. NHE at pH=0）よりも正でなくてはならない。光触媒に可視光応答性を持たせるためには、バンドギャップを小さ

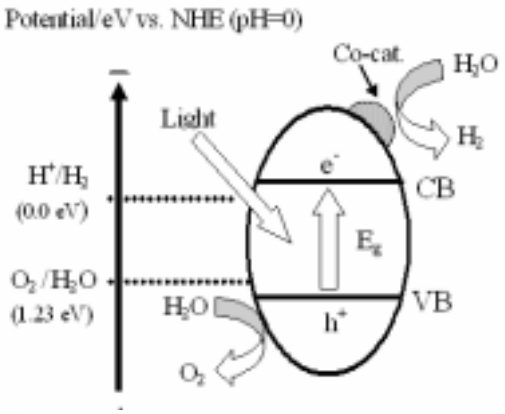

図１　光触媒による水分解の原理図

くするしかないが、必然的にその酸化力、或いは還元力が弱くなってしまう。従って、水を分解するのに必要な酸化還元力をいかに保ちながら、バンド構造制御を行うかが非常に難しい課題である。また、これらのポテンシャルの関係は光触媒反応が進行するための熱力学的な必要条件にすぎず、十分条件ではない。実際には、生成した電子や正孔の寿命や動きやすさ、その電荷分離効率、酸化還元反応における過電圧や反応活性点というような複雑な因子も関わってくる。

そこで本研究においては、独自な設計指針に基づき、二酸化チタンの枠組みにとらわれない新規可視光応答型光触媒の開発を行った。また、光照射下における安定性を考慮し、材料開発の重点を複合酸化物に置いた。水を分解するのに必要な酸化還元力を保ちながら、結晶構造及び電子構造の制御によってバンドギャップを小さくし、可視光領域の広い範囲で光触媒活性を持つようにした。また、構成元素の価数、外殻電子配置、スピン状態、軌道の局在性、結晶場の影響などをも考慮した。このような探索指針に基づき、これまでに世界初の可視光応答型水全分解光触媒 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$（x=0-0.2）をはじめとする、十数種の新規可視光応答型光触媒の開発に成功した。バンド構造の制御方式によって、以下のようなカテゴリに分けることができる：

a）軌道挿入型： $AM_{1/3}N_{2/3}O_3$(A=Ca, Sr, Ba; M=Co, Ni, Cu and Zn; N=Nb, Ta),
$AM_{1/2}In_{1/2}O_3$(A=Ca, Sr, Ba; M=Nb, Ta)

b）軌道分裂型：$MCrO_4$, MCr_2O_4 (M=Ca, Sr, Ba)

c）軌道混成型：$AgInW_2O_8$, $ABi_2M_5O_{16}$ (A=Ag, Cs; M=Nb, Ta), $M_3V_2O_8$ (M=Mg, Ni, Zn)

d）混合型：$In_{12}AB_2Ti_{10}O_{42}$ (A = Mg, Co, Ni, Cu, Zn; B= Al, Ga, Cr, Fe)

e）*sp*-*sp* 軌道遷移型：MBi_2O_4（M=Ca, Sr, Ba）

f）ナノコンポサイト型：$Ba_2In_2O_5/In_2O_3$, Lu_2O_3/Ga_2O_3

図２にこれまでに開発した材料の一部を示す。紫外光応答型の二酸化チタンが白色であるのに対し、これら新規材料は可視光を吸収するため、様々な色を示す。

図２　開発した可視光応答型光触媒材料の写真

一例としてペロブスカイト構造型新規光触媒材料について説明する。ABO_3ペロブスカイト型構造を有する $SrTiO_3$などの酸化物は TiO_2に続き、古くから水分解光触媒として研究されてきた。また一方、NbO_6或いは TaO_6八面体から構成される層状化合物には紫外光照射下で、高い光触媒活性を持つものが数多く知られている。そこで NbO_6あるいは TaO_6をペロブスカイト型構造の酸素八面体サイトに組み込んだ化合物の合成を試み、バンドギャップの変化や光触媒特性を調べた。具体的には A サイトには２価の Ca、Sr、Ba を配置し、B サイトには５価の Nb（Ta）と２価イオンを２：１の割合で配置して平均４価となるようにチャージバランスをとった。この手法で $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（M=Ca，Sr，Ba）など一連の化合物を調製した。X 線構造解析からこれら化合物はいずれもペロブスカイト型構造を維持した単相であった。また、紫外-可視吸収スペクトル測定は、図３に示すように $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（M=Ca，Sr，Ba）の吸収端が可視光領域に大きくレッドシフトすることを示

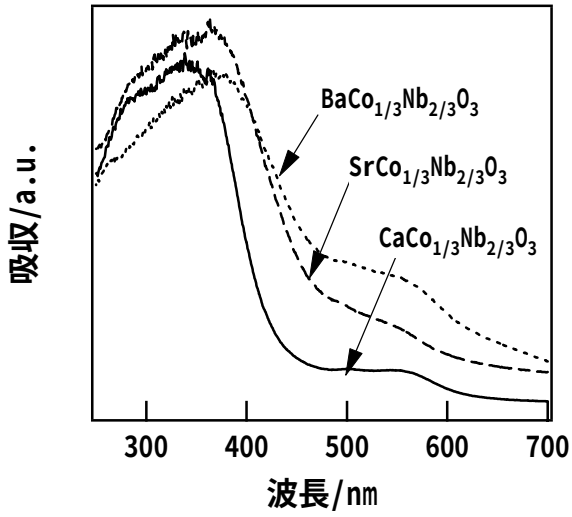

図３ ペロブスカイト構造型新規光触媒材料 $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (M=Ca，Sr，Ba)の吸収スペクトル

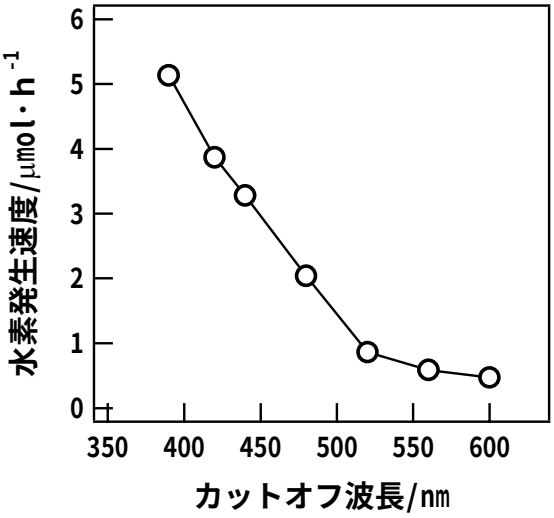

図４ Pt を担持した $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 光触媒材料のメタノール水溶液からの水素発生速度の照射光波長依存。

した。特に、$BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$においては700nm 以上の光に対しても吸収を示した。バンド構造を検討したところ、$MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$（M=Ca，Sr，Ba）においては、酸素２p 軌道より高いエネルギー準位にある Co の3d 軌道が新しい価電子帯を形成し、その結果、バンドギャップを大幅に狭めたと思われる。これら化合物の水分解活性を評価したところ、可視光照射下でメタノール溶液および純水から水素を発生できることを確認した。

吸収範囲の広い $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$について、波長カットオフフィルターを用い、照射光の

最短波長を変化させながら、水素の生成レートを測定した。図４に示すように、カットオフ波長が長くなるにつれて入射フォトン数が減り、水素の生成量が減少するとはいえ、600nm までは水素の発生が確認できた。

また、究極の目標である水の全分解の達成に向けて、酸素を発生する光触媒材料の開発にも取り組んだ。図５には最近開発した Nb-Ti 系酸化物固溶体による可視光照射下における $AgNO_3$犠牲剤を含む水溶液からの酸素発生の様子を示す。可視光照射下での酸素発生レートが80μmol/h 以上にも達し、既存の材料を大きく超えた。写真に示されるように、カラス容器の底にある光触媒材料が、下方から光の照射（Xe ランプ）を受けて、水溶液を分解し、酸素ガスが気泡としてブクブク発生している様子が分かる。

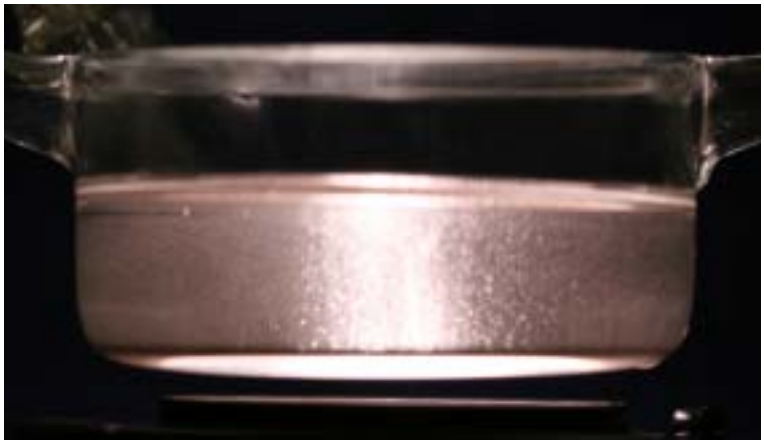

図５　新規可視光応答型光触媒による水分解の実験

２．２　表面ナノ構造制御による光触媒活性向上

バンド構造制御により伝導帯と価電子帯のポテンシャルを適切に調整することが可視光応答型光触媒材料の開発にとって必要不可欠であるが、光励起した電子と正孔の表面への素早い移動、再結合の抑制、電荷分離なども光触媒の効率の向上を図る上で極めて重要である。バルク中の格子欠陥は電子や正孔のトラップサイトになりやすいため、再結合の確率を高くする。従って、結晶性の良い微粒子（量子サイズ効果が起こらない程度）は格子欠陥が少なく、キャリアの移動に有利なだけではなく、移動距離が短くなる

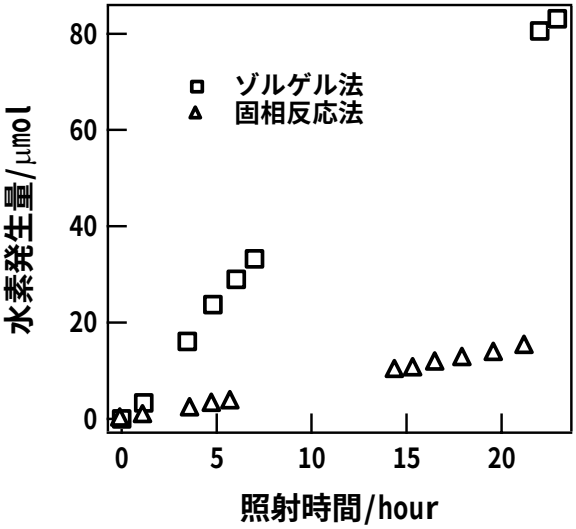

図６　$BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 光触媒材料の異なる作製法によるメタノール水溶液からの水素発生量比較。300W Xe ランプ、λ＞420nm

分、表面へ辿り着く確率を上げる。さらに微粒子は大きな比表面積をもつので、表面での酸化還元反応における反応活性点を増やすことにもなる。

そこで、欠陥の少ない微粒子を得るため、これまでに開発した光触媒のゾルゲル法による作製を行った。図６に一例として固相反応法（1230℃で48時間焼結）とゾルゲル法（最終焼結温度：750℃）で作製した $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$光触媒の水素発生速度を比較した。固相反応法で作製した試料は焼成温度が高いため、粒径が数百ナノメートルに成長し、比表面積は僅かに2.2 $m^2 \cdot g^{-1}$であった。一方、ゾルゲル法で作製した試料の粒径は30nm 程度で、比表面積は固相反応法で得られたそれの約9倍の19.7 $m^2 \cdot g^{-1}$にもなった。これら粒子サイズ、比表面積の差が光励起した電子や正孔の表面まで移動する確率及び反応活性点に影響を及ぼし、両者間の光触媒としての活性では８倍ほどの差をもたらした。

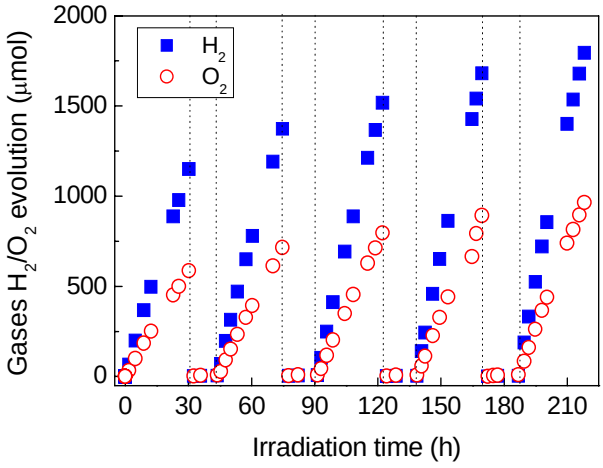

図７　$Ba_2In_2O_5/In_2O_3$複合材料による水の全分解。400W Hg ランプ、NiO_x助触媒担持

一方、光照射により生成した電子とホールの空間的な分離が光触媒の活性に支配的であることから、異種材料をナノスケールで複合化させることによって、新しいタイプの光触媒材料の開発を試みた。図７にはこの発想に基づき開発した材料の一例（$Ba_2In_2O_5/In_2O_3$を）を示す。この複合系を構成するそれぞれの酸化物は単独では殆ど光触媒活性を示さないが、高温で焼結することにより、紫外線及び可視光照射下においても水から水素と酸素を生成できるようになった。高分解能透過電子顕微鏡および制限視野電子回折を用いて調べた結果（図８）、高温で焼結することにより得られた複合材料は異なる格子定数を持つ上記２種類の酸化物がお互いにオーミックな接合状態にあるナノ微粒子構造をしていることが分かった。図９の模式図に示すように、このような接合状態にある酸化物は、個々の酸化物の伝導帯及び価電子帯のポテンシャルの間に適切な差を持つ場合、光励起した電子とホールが別々な酸化物微粒子上に移動しやすいと考えられる。その結果、電荷の空間的な分離を促進し、再結合を押さえることによって、光触媒活性の発現に繋がったと推測できる。

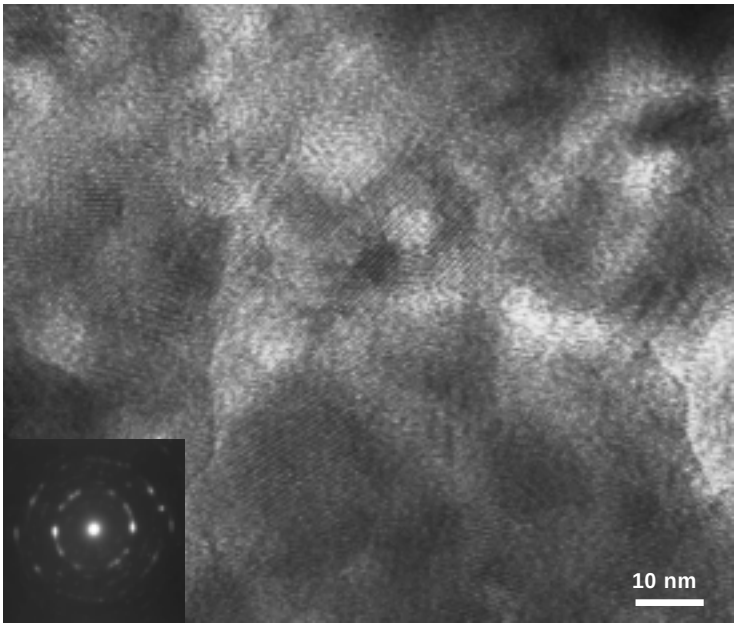

図８　$Ba_2In_2O_5/In_2O_3$ 複合体の TEM 像および制限視野電子回折パターン

２．３　水分解素過程制御因子研究

光触媒反応のメカニズムに関しては現象が複雑な上、物理、化学、触媒、表面など異分野の評価手法と知識が必要なため、解明されていない点が多い。そこで研究においては、より高効率な光触媒開発に有効な指針を与えるため、物性解析的実験手法と第一原理計算理論を駆使することにより、結晶構造、電子構造と光触媒活性との関連を明らかにすることを目指した。

最近開発した新規光触媒系 RVO_4（R=Y,La-Lu）において、図10に示すように大変強い希土類元素依存性が見られた。Y、Gd、Lu を含む化合物は他の希土類化合物に比べ、光触媒活性が極端に高いことが判明した。これら３種類の希土類元素の外殻電子の配置は、それぞれ Y：$4d^15s^2$、Gd：$4f^75d^16s^2$、Lu：$4f^{14}5d^16s^2$である。つまり Y には f 電子がなく、Gd は f 軌道が半分充満され、また Lu では f 軌道が完全に充満されている状態である。第一原理

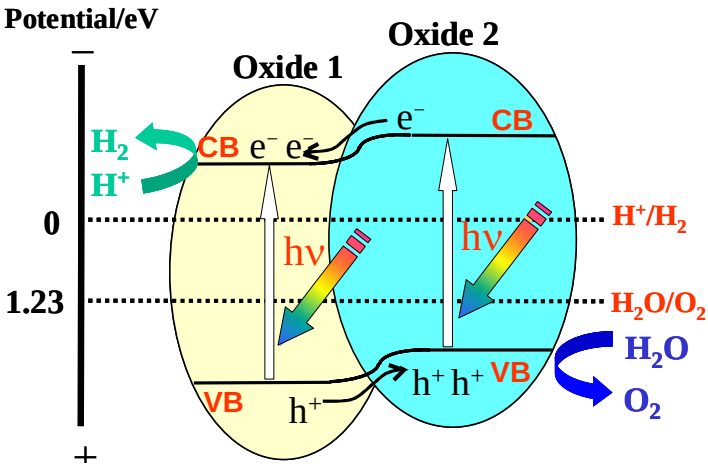

図９　二種類の酸化物からなるオーミックな接合状態にあるナノ複合材料による水分解の模式図

に基づく理論計算から図11に示すように、RVO_4（R＝Y、Gd、Lu）のバンド構造はいずれも伝導帯が主に V3d、価電子帯が O2p によって構成されることが分かった。またR＝Gd においては、空の Gd 4f 軌道が伝導帯の下端付近に位置し、充満した Gd 4f は価電子帯を構成する O2p 軌道と混成する模様である。さらに Lu 系では完全に充満した4f 軌道が価電子帯の下端付近に下がってくる。他の f 軌道が中途半端に埋まっている希土類系の場合について、現段階では精度の高い計算が困難であるが、上記３種類の化合物のバンド構造の計算結果から、Rの未充満4f 準位が V3d と O2p の間に位置し、充満4f 準位は価電子帯の近傍にあると推測できる。また、4f 電子数の増加と共にこれら4f 準位が次第に低下し、特に充満4f 準位は O2p 準位の下端までに下がると考えられる。このことから、R＝Y、Gd、Lu 以外の希土類化合物の場合、4f 準位が光励起キャリアのトラップセンターとなりやすいため、これら化合物の低活性を招いた要因と解釈される。希土類元素を含む光触媒化合物において4f 軌道の占有状態など電子構造が光触媒活性に大きな影響を

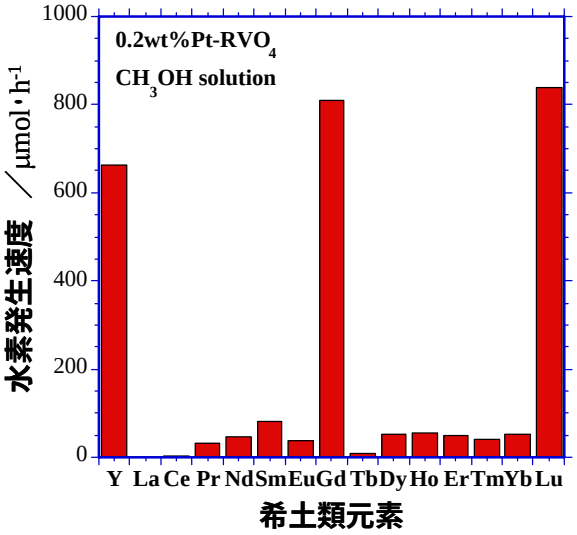

図10　RVO_4（R=希土類）複合酸化物によるメタノール水溶液からの水素発生速度の希土類依存性。実験条件：400W Hg ランプ

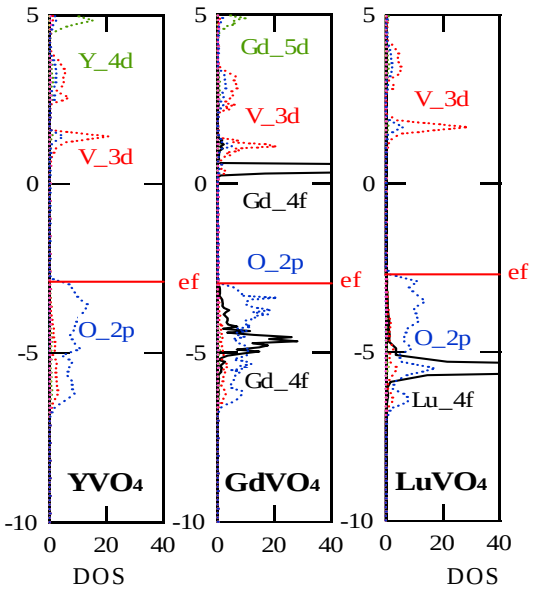

図11　RVO_4(R=Y,Gd,Lu)光触媒の電子構造計算結果

及ぼしていることが明らかになった。

光触媒の活性制御諸因子の中で余り詳細に研究されていないのが格子振動の及ぼす影響である。本研究においては最近開発した ABO_3ペロブスカイト型構造を有する $BaM_{1/3}N_{2/3}O_3$(M=Ni, Zn; N=Nb, Ta)光触媒化合物についてラマン分光法を用いて格子振動の様子を調べた。X 線回折からこれら化合物は同じペロブスカイト構造をした単相であり、

バンドギャップ、比表面積等の値から Ta 化合物はより高い光触媒活性を示すと予想される。実際 Nb 系と Ta 系光触媒化合物の中、$Sr_2M_2O_7$（M=Nb, Ta）及び $InMO_4$（M=Nb, Ta）で報告されているように、Ta 系が高い活性を示すケースが多い。しかし、これらペロブスカイト型光触媒の活性を評価したところ、$BaNi_{1/3}N_{2/3}O_3$(N= Nb, Ta)と $BaZn_{1/3}N_{2/3}O_3$(N=Nb,Ta)において共に Nb 化合物の方が Ta 化合物よりも優れていた。この現象を解明するため、ラマン分光光度計でこれら化合物から得られたフォノンの振動モードを測定し、キャリアの移動度、さらに光触媒活性との関連を検討した。その結果、M が Ni 及び Zn のいずれの場合も（一例として、図12に M＝Ni のデータを示す）、Ta 化合物が Nb 化合物よりも Bending モード（図12のピーク a～f、a ’～f ’）のソフト化傾向が強く、特に e モードは挿入図に示されるように、Ta 化合物では Nb 化合物より約20cm^{-1}レッドシフトした。このことから、Ta 化合物においては金属-酸素-金属 Bonding の力常数が比較的小さく、そのため、結合角度が180°よりかい離しやすいと推論できる。この格子振動によるキャリアの散乱が、キャリアの移動を遅らせると共に再結合の確率を増し、結果的に光触媒活性を低下させた重要な一因と考えられる。

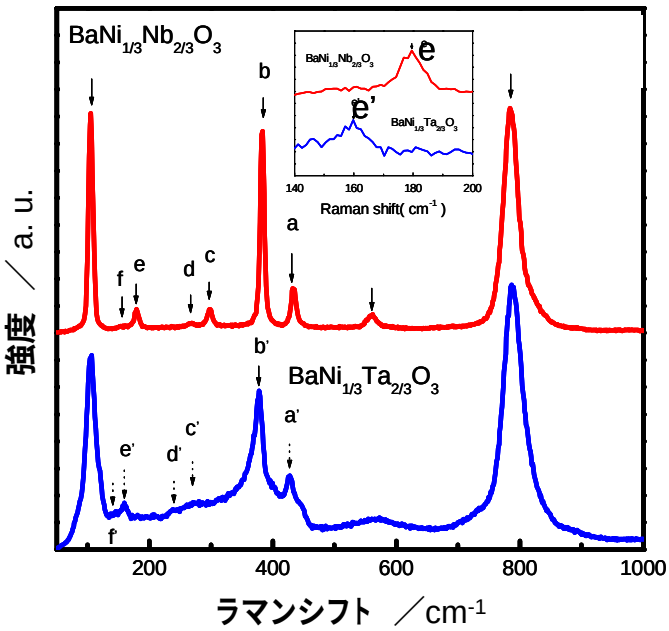

図12 ペロブスカイト構造型新規光触媒材料 $BaNi_{1/3}N_{2/3}O_3$(N=Nb, Ta)のラマンスペクトル

3　今後の展望

以上、本研究を通じて、新規可視光応答型光触媒材料の可能性と多様性を示したと共に、より高効率材料の実現に重要な設計指針が得られた。今後は本研究で得られた知見を生かし、変換効率のブレークスルーを目指して新たな材料開発に挑戦していきたいと思う。光触媒による太陽光水素製造技術の実用にはあと20年以上はかかると予測されているが、自分を含めた関連分野の研究者の持続的な努力によって、この夢のような技術

の実現が一日でも早く到来することを切に願っている。また、本研究で開発した光触媒材料を水素製造に限らず、VOC などの有害物質を効率的に分解・除去できる環境浄化材料としても今後応用を展開していきたいと考えている。

謝　辞

本研究の成果は、JST 博士研究員の殷　江氏（現南京大学)、王　徳法氏、研究補助員の楊　立群氏の努力の賜である。物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所の押切光丈主任研究員、エコマテリアル研究センター環境浄化材料グループの方々にも多大なご協力をいただいた。また、貴重なご助言を頂いた領域総括の合志陽一先生ならびにアドバイザーの先生方、同領域の先輩方、および研究をサポートしていただいた領域事務所の方々に深く感謝いたします。

研究成果リスト

（原著論文）

1. W. F. Zhang, Junwang Tang, and Jinhua Ye, “Photoluminescence and photocatalytic properties of $SrSnO_3$ perovskite”, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, pp.174-178, 2005.
2. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “Substitution effects of the trivalent cations M^{3+} on the photophysical and photocatalytic properties of $In_{12}NiM_2Ti_{10}O_{42}$ (M = Al, Cr, Ga)", *Mater. Trans.*, **46**, pp.2699-2703, 2005.
3. Tetsuya Kako and Jinhua Ye, "Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde over Rubidium Bismuth Niobates under Visible Light Irradiation", *Mater. Trans.*, in press.
4. Defa Wang, Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “Photophysical and Photocatalytic Properties of a New Series of Visible-Light-Driven Photocatalysts $M_3V_2O_8$ (M=Mg, Ni, Zn)”, *Chem. Mater.*, **17**, pp.5177-5182, 2005.
5. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “Photocatalytic Water Splitting with the Cr-doped $Ba_2In_2O_5/In_2O_3$ Composite Oxide Semiconductors”, *Chem. Mater.*, **17**, pp.3255-3261, 2005.
6. Junwang Tang, Jinhua Ye, “Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides”, *J. Mater. Chem.*, **15**, pp.4246-4251, 2005.
7. Jiang Yin, Zhigang Zou and Jinhua Ye, “Sol-gel synthesis and characterization of the photocatalyst $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$”, *J. Mater. Sci*, in press.
8. Jinhua Ye and Zhigang Zou, “Visible Light Sensitive Photocatalysts $In_{1-x}M_xTaO_4$ (M=3d Transition-Metal) and Their Activity Controlling Factors”, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, pp. 266-273, 2005.

9. Junhu Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type Bi_2M(M=In, Ga and Fe)TaO_7 Photocatalysts", *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, pp. 349-355, 2005.
10. Junwang Tang, Jinhua Ye, "Photocatalytic and photophysical properties of visible-light-driven photocatalyst $ZnBi_{12}O_{20}$", *Chem. Phys. Lett.*, **410**, pp.104-107, 2005.
11. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photocatalytic H_2 evolution over a new visible-light-driven photocatalyst $In_{12}NiCr_2Ti_{10}O_{42}$", *Chem. Phys. Lett.*, **411**, pp.285-290, 2005.
12. Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Structural characterization and photocatalytic behaviors of $KInW_2O_8$", *Research on Chemical Intermediates*, **31**, pp. 505-512, 2005.
13. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photophysical and Photocatalytic properties of the visible light driven photocatalysts $BaIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and $BaNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$", *Research on Chemical Intermediates*, **31**, pp. 463-476, 2005.
14. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photocatalytic O_2 evolution with the visible-light-driven photocatalysts M_3V_2O8 (M = Mg, Zn)", *Research on Chemical Intermediates*, **31**, pp. 433-440, 2005.
15. Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants on $CaBi_2O_4$ under Visible Light Irradiation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, pp. 4463-4466, 2004.
16. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photophysical and Photocatalytic Activities of a Novel Photocatalyst $BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$", *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp. 12790-12794, 2004.
17. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Enhanced Photoelectrolysis of water with photoanode Nb:$SrTiO_3$", *Applied Physics Letters*, **85**, pp.689-691, 2004.
18. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "A novel series of photocatalysts $M_{2.5}VMoO_8$ (M = Mg, Zn) for O_2 evolution under visible light irradiation", *Catalysis Today*, **93-95**, pp. 885-889, 2004.
19. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Possible role of lattice dynamics in the photocatalytic activity of $BaM_{1/3}N_{2/3}O_3$ (M=Ni, Zn; N=Nb, Ta)", *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp. 8888-8893, 2004.
20. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "A novel Zn-doped Lu_2O_3/Ga_2O_3 composite photocatalyst for stoichiometric water splitting under UV light irradiation", *Chem. Phys. Letters*, **384**, pp.139-143, 2004
21. Junhu Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Some structural and photophysical properties of two functional double oxides $BiMTaO_7$ (M = Ga and In), *J. Alloys Comp.*, **377**, pp. 248-252, 2004
22. Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photophysical and photocatalytic properties

of $AgInW_2O_8$”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp.14265, 2003.

23. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “Photophysical and photocatalytic properties of new photocatalysts $MCrO_4$ (M= Sr, Ba)”, *Chem. Phys. Letters*, **378**, pp.24-28, 2003
24. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “A novel series of the new visible-light-driven photocatalysts $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (M=Ca, Sr and Ba) with special electronic structures”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp.4936-4941, 2003.

（総　説）

1. 葉　金花, “新規可視光応答型光触媒の研究開発”, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 11, pp.444-449, 2004.
2. 葉　金花、「光触媒～基礎・材料開発・応用～」、NTS 出版、pp.380-388, 2005
3. 加古哲也、葉　金花、「光触媒～基礎・材料開発・応用～」、NTS 出版、pp.690-692, 2005

（学会発表）

国際21件、国内12件

（特許）

３件（準備中）

（学会主催）

The 2nd NIMS International Conference on Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Feb. 1-3, 2004, Shonan Village Center, Hayama, Japan