

特集  $h\nu$  と無機材料—光を活かす—

## 新規可視光応答型光触媒の研究開発\*

葉 金花\*\*

## 1 はじめに

光触媒反応は、「本多—藤嶋効果」<sup>1)</sup>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の発生などに応用することができる。この水素生成技術を実用化することができれば、人類は枯渇する心配のない太陽エネルギーと地球上に豊富に存在する水からクリーンエネルギー水素をクリーンな方法で製造可能になり、化石燃料に取って替わりうるエネルギー製造方法として今後のエネルギー不足あるいは地球温暖化問題の根本的な解決に道を開いていくであろう。その一方で、光触媒の浄化機能を利用して、すでに汚染してしまった空気や水に含まれるダイオキシンなどの有機有害化学物質を分解できるのみでなく、O-157などの細菌やウイルスなどを死滅させることもできる。また、この分解作用に光誘起超親水性作用が組み合わせると、汚れが付かないきれいな環境を作り出すことができる。このように光触媒は、電気などのエネルギーを使わずに大気や水汚染の浄化や、防汚・抗菌作用を示すなど、まさに環境にやさしい浄化技術としておおいに期待されている。実際、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )光触媒では、脱臭、抗菌、防汚・防曇効果などを利用した製品開発がさかんに進められている<sup>2)</sup>。

しかし、光触媒科学やその関連産業がさらなる飛躍的な発展を遂げるためには活性の高い可視光応答型光触媒材料の開発が重要な鍵を握っている。太陽光および室内照明(蛍光灯)のスペクトルの大半は可視光によって構成されている。現在実用化されている酸化チタンを始めとする光触媒材料はバンドギャップが広い(3.2 eV)ため、紫外光にしか応答せず、紫外光の少ない室内での利用が困難である。室内に大量に存在する可視光を効率的に利用できる活性の高い可視光応答型

光触媒材料を開発することができれば、よく話題になるシックハウス症候群などの室内環境汚染物質の分解・除去ばかりでなく、水分解などの太陽エネルギー変換などにも新たな発展が期待できる。

## 2 可視光応答型光触媒材料の開発指針

図1に光触媒の反応原理図を示す。半導体は伝導帯と価電子帯がバンドギャップで隔たてられたバンド構造を有する。その半導体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・還元力をもつため、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 $\text{H}^+/\text{H}_2$ 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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の電位(+1.23 V vs. NHE at pH=0)よりも正でなくてはならない。一方、有機物分解の場合、一般的に伝導帯の位置は酸素還元準位(-0.046 V vs. NHE at pH=0)よりも高い(負)ことが必要とされ、また、価電子帯は被分解物質を酸化・分

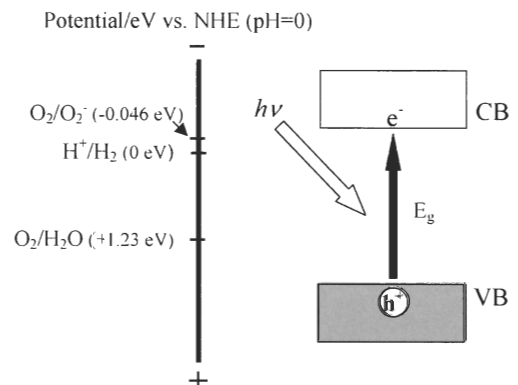


図1 光触媒のバンド構造と主な酸化還元反応の電位

\* Research and Development of Visible Light Sensitive Photocatalysts

\*\* Jinhua YE

解できるぐらいのポテンシャルが必要である。たとえば、 $\text{TiO}_2$  光触媒に生成する  $\cdot\text{OH}$  ラジカルのポテンシャルは +2.85 V であり、ほとんどすべての有機物を分解できるほど酸化力が強い。光触媒に可視光応答性をもたせるためには、バンドギャップを小さくするしかないが、必然的にその酸化力、あるいは還元力が弱くなってしまふ。したがって、有機物等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。以上のような条件を満たし、しかも可視光に応答する 1 種類の金属からなる酸化物は現在まで報告されていない。可視光応答材料の探索・開発には既存物質の修飾による可視光化あるいは新しい材料の開発という 2 つのアプローチがあるが、研究者人口は前者のほうが圧倒的に多い。そしてその大部分は本来バンドギャップが 3.2 eV と紫外光照射下でのみ高活性を示す  $\text{TiO}_2$  化合物に、異種金属 (Cr や V など) をドーピングすることによって可視光応答性を賦与するという試みであった。しかし、このドーピングした準位が再結合サイトになりやすく、可視光活性はほとんど期待できない。逆に  $\text{TiO}_2$  の酸素イオンの一部を窒素など他のアニオンで置換することによって、可視光照射下においてアセトアルデヒド等の有機物の分解に活性を示す成功例がトヨタ中央研究所のグループによって報告された<sup>3)</sup>。O2p より高いエネルギー準位にある N2p 軌道が価電子帯のリフトアップに寄与し、バンドギャップが狭くなるためである。現在は N のドーピングにとどまらず、S, C によるドーピング効果もさかんに研究されている。同様の機構で堂免らのグループによって開発されたナイトライドやオキシナイトライドにおいて可視光照射下で電子供与犠牲剤メタノールおよび電子受容犠牲剤  $\text{AgNO}_3$  を含む水溶液から水素および酸素を発生できた<sup>4)</sup>。

一方、筆者の研究グループでは、結晶物理学的な視点に基づく材料設計手法を用い、新しいタイプの可視光応答型光触媒材料の開発に取り組んできた。その結果、世界で初めて可視光照射下で水を水素と酸素に 2 : 1 の比例で分解できる  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$  ( $x=0-0.2$ ) をはじめとする複数の新規水分解光触媒の開発に成功した<sup>5)~9)</sup>。また、環境浄化分野での光触媒の応用を目指

し、可視光照射下で有機物を分解できる新規光触媒の開発も進めてきた<sup>10)~15)</sup>。本稿では最近筆者の研究グループで開発したいくつかの系について紹介する。

### 3 ペロブスカイト構造型新規光触媒

$\text{ABO}_3$  ペロブスカイト型構造を有する  $\text{SrTiO}_3$  などの酸化物は  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{NbO}_6$  あるいは  $\text{TaO}_6$  八面体から構成される層状化合物が紫外光照射下ではあるが、高い光触媒活性をもつものが数多く知られている。そこで  $\text{NbO}_6$  あるいは  $\text{TaO}_6$  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<sup>7),8)</sup>。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 価あるいは 3 価イオンを 1 : 2 ないし 1 : 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  $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{MIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 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から図 2 に示すように  $\text{MIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) においては可視光領域に O2p から In5s までの電子遷移に由来する吸収のテールが出現したのみに対し、 $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) においては吸収端が可視光領域に大きくレッドシフトした。とくに、 $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  においては 700 nm 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、 $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) においては挿入された Co の 3d 軌道が酸素 2p 軌道より高いエネルギー準位にあるため、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<sup>7),8)</sup>。

吸収範囲の広い  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  に対し、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 3 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が、600 nm までは水素の発生が確認できた。

前述のように適切な伝導帯、価電子帯ポテンシャルを有することが光触媒となる必要条件のみであって、十分条件ではない。光励起した電子と正孔が再結合をせずに素早く表面へ移動しなければ光触媒反応は起こ

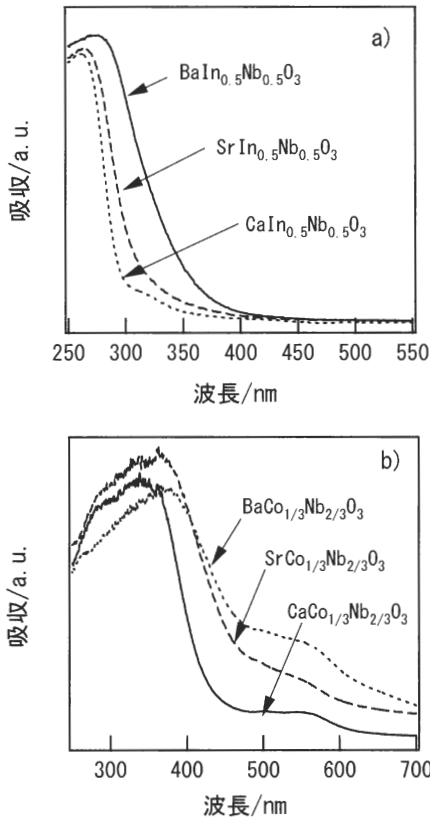


図2 ペロブスカイト構造型新規光触媒材料の吸収スペクトル

- a) :  $M\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  
 b) :  $M\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

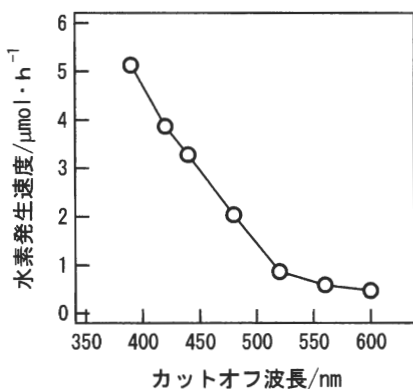


図3 Ptを担持した  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  光触媒材料のメタノール水溶液からの水素発生速度の照射光波長依存性

らない。この光生成した電子や正孔の動きやすさや寿命を左右する因子としてバンドを構成する軌道の局在

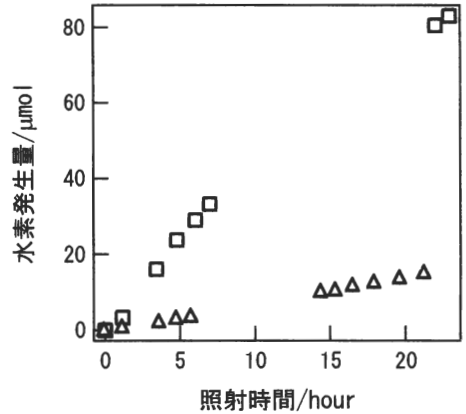


図4  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  光触媒材料の作製法によるメタノール水溶液からの水素発生量の変化  
 □: ゼルゲル法, △: 固相反応法  
 実験条件: 300 W Xe ランプ, 照射光波長: > 420 nm, 0.1 mass% Pt 担持, メタノール: 15 vol%

性や格子振動などがある。また、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。したがって、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だけでなく、移動する距離が短縮する分、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なる。図4にはその一例として固相反応法(1230°Cで48時間焼結)とゾルゲル法(最終焼結温度: 750°C)で作製した  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  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、粒子が数百ナノメートルに大きく成長し、比表面積は  $2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。一方、ゾルゲル法で作製した試料の粒径は 30 nm 程度で、比表面積は固相反応法の約9倍の  $19.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  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およ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に8倍ほどの差をもたらした<sup>16)</sup>。

光触媒の活性制御諸因子の中であま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。筆者らは最近  $\text{ABO}_3$  ペロブスカイト型構造を有する  $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M = \text{Zn}, \text{Ni}; \text{N} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) 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<sup>17)</sup>。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,  $Sr_2M_2O_7$  ( $M = Nb, Ta$ ) および  $InMO_4$  ( $M = Nb, Ta$ ) で報告されているように<sup>18),19)</sup>, 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,  $BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  ( $N = Nb, Ta$ ) と  $BaNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  ( $N = Nb, Ta$ ) においてともに 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とキャリアの移動度, さらに光触媒活性との関連を検討した。その結果, M が Zn および Ni のいずれの場合においても, Ta 化合物が Nb 化合物よりも Bending モードのソフト化傾向が強く, 金属-酸素-金属の結合角度が  $180^\circ$  よりかい離しやすいと推論される。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とも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。

#### 4 パイロクロア構造型新規光触媒

前述のペロブスカイト化合物系においては, バンドギャップの中に新しい軌道を挿入することにより, 可視光応答性をもたせた。しかし, この新しい軌道が光励起した電子と正孔の再結合中心にもなりうるので, 光触媒の活性発現にはネガティブな効果もある。そこで金属酸化物を複合化することによって, 価電子帯あるいは伝導帯のポテンシャルを制御することにした。ここでは, この設計指針で開発した材料の一例として  $MBi_2Nb_5O_{16}$  ( $M = Cs, Ag$ ) 光触媒を紹介する<sup>10),11)</sup>。

その作製方法の指針としては, 紫外光に対して光触媒活性をもつ酸化ニオブに他の金属酸化物を組み合わせ, 価電子帯の位置を上げることにした。有機物の分解に安定した光触媒特性を維持するためには伝導帯の位置が酸素還元単位よりも高いことが必要とされ, 伝導帯を下げずに, 価電子帯のトップをリフトアップすることをめざした。多くの酸化物の価電子帯は O2p 軌道から構成されており, 今までの知見から Ag あるいは Bi はそれより上に準位を作ることが知られている ( $AgNbO_3, BiNbO_4$  など)。これらの金属元素と組み合わせることで複合酸化物を作製することによって, Ag4d あるいは Bi の 6s 軌道が O2p 軌道と混成軌道を形成し, 価電子帯のトップを上シフトさせることが期待できる。

試料は  $Bi_2O_3, Ag_2O$  あるいは  $Cs_2CO_3, Nb_2O_5$  を出発原料とし, 固相法により作製した。X 線構造解析

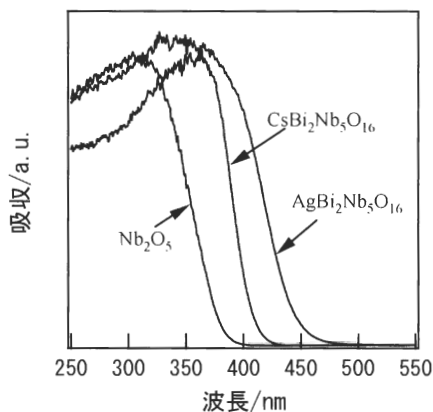


図5 Nb系酸化物の吸収スペクトル

から  $MBi_2Nb_5O_{16}$  ( $M = Cs, Ag$ ) のいずれも単相のパイロクロア構造をとっていることがわかった。また, 紫外-可視分光光度計により作製した試料の光に対する吸収スペクトルを測定した。図5にこれら Nb 系酸化物の吸収スペクトルを示す。出発材料の  $Nb_2O_5$  では 390 nm までの紫外線しか吸収できないのに対し, Cs と Bi を組み合わせた  $CsBi_2Nb_5O_{16}$  においては 430 nm までの可視光を吸収した。さらに, Ag と Bi を組み合わせた  $AgBi_2Nb_5O_{16}$  は吸収端が約 480 nm までレッドシフトした。設計どおりに, Bi あるいは Ag を加えることによって吸収端がより長波長側にシフトした。また, Ag と Cs では Ag のほうがその効果が大きいことが示された。

図6に  $AgBi_2Nb_5O_{16}$  の光触媒特性を示す。光触媒活性は 2-プロピルアルコール (IPA) の気相分解反応によって評価した。暗所条件では 2-プロピルアルコールが酸化されたときにできる中間体のアセトン, 二酸化炭素の生成は見られなかったが, 可視光照射条件では反応初期ではアセトンが, そしてさらに長時間照射することにより二酸化炭素の生成も確認された。また, 2-プロピルアルコール以外にもアルデヒドやカルボン酸, ケトン, その他のアルコール類なども二酸化炭素にまで完全分解できることを確認している。なお,  $CsBi_2Nb_5O_{16}$  でもほぼ同様な結果が得られている。以上のことからこれらの材料は有機物を二酸化炭素まで完全に酸化分解できるほど十分に高い酸化活性をもった可視光応答型の光触媒であるといえる。

#### 5 $CaBi_2O_4$ 光触媒

最後に最近開発した  $CaBi_2O_4$  光触媒<sup>15)</sup> について紹介する。この新規光触媒はソフトケミカル手法で合成

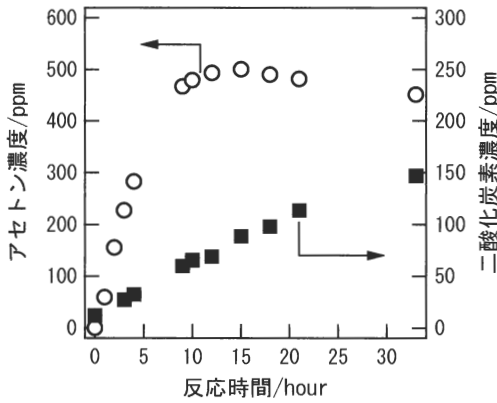


図6 可視光照射下における  $\text{AgBi}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$  新規酸化物による2-プロピルアルコール(IPA)の分解特性

した。光触媒としての活性を評価するため、気相状態のアセトアルデヒドおよび液相状態のメチレンブルー溶液の酸化分解実験を行った。アセトアルデヒドは室内タバコの煙の主成分の一つであり、また他の有機物の酸化分解反応の中間体としてもよく生成する。一方メチレンブルーは代表的な有機色素である。この二つの有機物は光触媒によるVOCの分解除去および工業廃水の浄化実験によく用いられるため、本研究においても評価対象に選んだ。

図7に可視光照射下におけるアセトアルデヒドの光触媒酸化分解による二酸化炭素への変換率の経時変化を示す。紫外線を完全にカットするため、Xeランプの出口に440 nmのカットオフフィルターを入れ、440 nmより長い波長の光のみを試料に照射した。比較として  $\text{TiO}_2$  を用いた実験も行った。図からわかるように  $\text{TiO}_2$  を用いた場合はアセトアルデヒドの分解によって発生する二酸化炭素が微量にとどまったが、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  を用いた場合は僅か20分の可視光照射で65%ものアセトアルデヒドが完全分解し、最終生成物の二酸化炭素へと変換した。照射時間を延ばすと、変換率がさらに上がり、約2時間後には80%の変換率を実現した。一方、アセトアルデヒドの濃度は初期値の837 ppmから0に減少した。

つぎに、各種波長のカットオフフィルターを用い、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  光触媒のアセトアルデヒド分解活性の波長依存性を調べた。図8にその結果ならびに  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  の吸収スペクトルを示す。入射した光の波長が長くなるとともに、吸収率の低下と同調して、アセトアルデヒドの変換率も徐々に下がるが、540 nmのカットオフフィルターを使用した場合でも明らかな活性が確認で

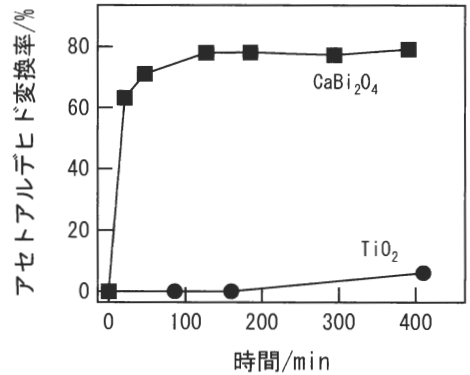


図7 可視光照射(波長>440 nm)におけるアセトアルデヒドの光触媒酸化分解による二酸化炭素への変換率の経時変化

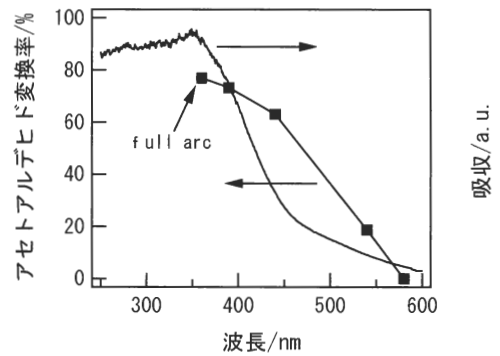


図8  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  光触媒によるアセトアルデヒドの二酸化炭素への変換率の波長依存性及び  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  光触媒の吸収スペクトル

きた。さらに長い580 nm以上の波長を照射すると光触媒化合物の自身の吸収端近傍となるため、活性が観測できなくなった。このことから、 $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  によるアセトアルデヒドの分解および二酸化炭素への変換は光によって駆動された光触媒反応であり、また、この反応は540 nmまでの広い可視光領域に起こることがわかった。

同じ試料をメチレンブルーの脱色実験にも用いた。なお、活性の評価にはキセノンランプを光源にして、420 nmのカットオフフィルターを組み合わせ、可視光のみを利用した。また、比較として、 $\text{TiO}_2$ -P25を用いた実験と光触媒をまったく使わない実験(自然減衰)も行った。メチレンブルーの濃度変化は紫外-可視吸収スペクトルの測定により、665 nm近傍のメチレンブルーの吸収ピークの強度から見積もった。図9からわかるように、 $\text{TiO}_2$  では、可視光照射によるメチ

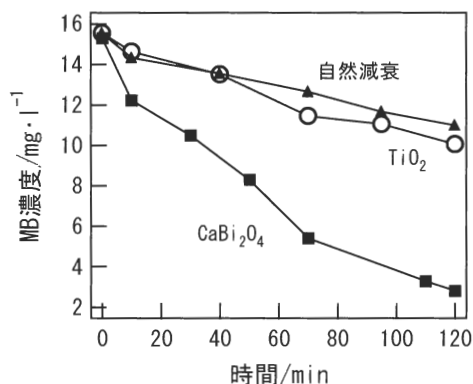


図9 可視光照射(波長>420 nm)におけるメチレンブルー濃度の経時変化

レンプルーの分解速度は非常に緩慢で、自然減衰と大差がなかったが、CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光触媒が存在する場合には、可視光のみの照射条件においても溶液を脱色することができた。

なお、上記2種類の光触媒反応実験を行った後に試料の結晶構造をX線回折によって調べたところ、光触媒反応を行う前と変化が認められなかった。このCaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光触媒が安定性の高い可視光応答型光触媒であることを示した。

## 6 おわりに

21世紀は光の時代とよくいわれるが、この光-自然の恵みの太陽光あるいは一般的な人工照明をより有効に利用し、人間の生活に役立つことが今後光触媒材料に関する研究分野に求められる最大の課題といえる。筆者は材料研究に携わる者として、可視光に反応できる新規マテリアルの開発を自らの使命とする。本稿で紹介したように、光触媒の機能発現には伝導帯、価電子帯のポテンシャルという必要条件以外にも、キャリアの寿命など複雑なファクターがたくさん絡んでいる。これらの課題を克服するためには幾何学的な結晶構造および電子構造の制御以外に、材料作製プロセスの工夫も必要と考えている。本稿で紹介して研究は、可視光利用の実用光触媒材料の可能性と多様性を示している。今後も地道な努力を続けることによって、より優れた高効率可視光応答型光触媒材料が開発されていくと確信している。

なお、本稿で紹介した内容は筆者の研究グループの殷江、加古哲也、唐軍旺、王徳法博士および南京大学の鄒志剛教授らとの研究成果に基づくものである。ここに感謝の意を表します。

## 文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光触媒のしくみ”, 日本実業出版社(2000).
- 3) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 4) 原 亨和, 堂免一成, *機能材料*, **22**, 25 (2002).
- 5) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature*, **414**, 625 (2001).
- 6) J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 221 (2002).
- 7) J. Yin, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 61 (2003).
- 8) J. Yin, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 4936 (2003).
- 9) D. Wang, Z. Zou, J. Ye, *Chem. Phys. Letters*, **373**, 191 (2003).
- 10) 加古哲也, 唐軍旺, 鄒志剛, 葉金花, “電気化学秋季大会講演要旨集”, (2003) p. 324.
- 11) T. Kako, Z. Zou, J. Ye, *Res. Chem. Intermediat.*, in press.
- 12) J. Tang, Z. Zou, J. Yin, J. Ye, *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 175 (2003).
- 13) J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Chem. Mater.*, **16**, 1644 (2004).
- 14) J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Catal. Lett.*, **92**, 53 (2004).
- 15) J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4463 (2004).
- 16) J. Yin, Z. Zou, J. Ye, *J. Mater. Sci.*, submitted.
- 17) J. Yin, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 8888 (2004).
- 18) M. Yoshino, M. Kakihana, W. S. Cho, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **14**, 3369 (2002).
- 19) Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 271 (2000).

## 筆者紹介

葉金花 独立行政法人 物質・材料研究機構 エコマテリアル研究センター 主席研究員 科学技術振興機構 さきがけ研究員(兼任) 理学博士

1990年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 同年大阪大学教務職員, 1991年科学技術庁金属材料技術研究所に入所, 現在に至る。

連絡先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1(勤務先)

(2004. 7. 30 受付)  
(2004. 8. 25 受理)