

技術論文

光触媒材料の表面水酸基がガス分解性能に及ぼす影響

Influence of Surface Hydroxyl Group of TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Degradation



技術開発センター
第二開発室 課長
博士(工学) 裴 銀榮
Eunyoung Bae

技術開発センター
第二開発室 課長
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

要 旨

当社では光触媒材料の開発・評価について基礎的な試験を継続して行っている。その中で光触媒材料の分解性能がアセトアルデヒドガスを用いた分解試験の繰り返しで低下していく現象がみられた。光触媒材料の耐久性はその製品の機能に関係するため重要である。そこで本報では、アセトアルデヒドガスの繰り返し分解試験による分解性能の低下原因を調査すると共に、分解性能の回復方法に関する検討を行った。その結果、分解性能が低下した光触媒材料は、分解試験前よりも表面水酸基量が減少していることが示唆された。さらに、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒材料について分解性能回復の検討を行い、過酸化水素水への浸漬またはオートクレーブ処理を行うことでアセトアルデヒドガス分解性能が回復する傾向がみられた。また、光触媒材料の表面水酸基量が非極性分子のトルエンガス分解性能に与える影響について調べ、表面水酸基量が少ない光触媒材料ほど分解性能が高くなる結果となった。

Synopsis:

We have been studied for the development of TiO₂ photocatalyst and the evaluation of photocatalysis efficiency. Although photocatalyst showed high photocatalytic degradation activity, photocatalyst underwent deactivation during repeated degradation cycles. The durability of TiO₂ photocatalyst is important to be related to the function of the product. In this paper, we have investigated the cause of reduced photocatalytic activity by the repeated test of the acetaldehyde decomposition and about the recovery method of photocatalytic degradation. Once the photocatalyst was deactivated during degradation of acetaldehyde, it was suggested that amount of surface hydroxyl group was decreased than before degradation experiment. On the basis of the surface hydroxyl group effect on photocatalytic reaction, deactivated TiO₂ catalyst could recover their activity through immersed in H₂O₂ or autoclave treatment. In addition, we investigated the influence that the amount of surface hydroxyl group was related to toluene gas degradation. The low surface hydroxyl group density of TiO₂ was enhanced photocatalytic degradation of toluene.

1. 緒言

光触媒材料は一般的に酸化チタン (TiO₂) 微粒子が

用いられている。酸化チタンには光が照射することで生じた正孔、励起電子、活性酸素等によって有機物を

分解する機能（脱臭、浄化、殺菌）、正孔による Ti-O 結合の弱まりで表面水酸基 (-OH) が増加し、超親水性となる機能（防汚、曇り止め）がある。当社は、光触媒技術を用いて空気清浄機(商品名：MaSSC クリーン)や抗菌タイル(商品名：MaSSC シールドタイル)、脱臭グッズ（商品名：キラエアー、キラクリーン）など、様々な光触媒製品を商品化してきた^{1)~4)}。これらの製品に用いる光触媒材料は、その用途に合わせて様々な性能評価を行っており、その代表的な評価試験として光触媒材料の分解性能を評価する日本工業規格 JIS R 1701-2 : 2016 「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第 2 部：アセトアルデヒドの除去性能」に基づいた試験がある。本試験方法の優れた点は最初にアセトアルデヒドガスを光触媒に接触させ、入口濃度と出口濃度が同じになり、安定した状態（光触媒材料にガスが十分吸着した平衡状態）で光を照射し、出口濃度の減少を測定するため、純粋に光触媒材料のガス分解性能のみを評価できることにある (Fig. 1)。上記の試験方法にて、同一の光触媒試験片を使用してアセトアルデヒドガスの分解試験を繰り返し実施した場合、徐々に分解性能が低下していく現象がみられた。光触媒の分解性能低下は、① 無機物(リン、硫黄、窒素、シリコンの酸化物等)が触媒表面を覆う、② 分解で生じた多量の間生成物が触媒表面を覆う、③ 分解し難い多量の油分・タール・ヤニが触媒表面を覆うという、触媒被毒の現象が良く原因として挙げられている^{5),6)}。しかし、当該試験方法は上記のような無機物や油分はほとんど混在せず、中間生成物が多量に蓄積するほどの試験負荷をかけておらず（低濃度、短時間）、また GC-MS 等による分析においても、中間生成物とみられる多量の成分の蓄積は確認できていない。そこで、本報では光触媒材料自体に何らかの変化が起きている可能性を考慮し、光触媒（酸化チタン）の表面水酸基 (-OH) がガス分解性能に与える影響に着目し、分析評価を行った。また、アセトアルデヒド分解性能が低下した光触媒材料に対して、分解性能の回復手法に関しても検討と検証を行った。

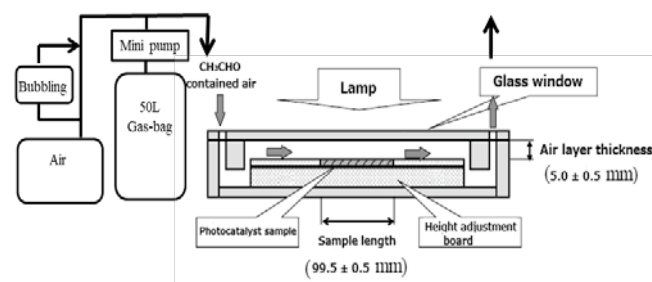


Fig.1 Illustration showing experimental setup for photocatalytic decomposition of CH₃CHO using a flow type reactor under UV light irradiation.

2. 実験方法

2.1 使用材料

試験に供した光触媒材料の仕様を Table 1 に示す。使用した材料は全て酸化チタン系光触媒材料で、PC-A、PC-C はルチル型酸化チタンに金属を担持した材料、PC-B は当社空気清浄機に使用しているアナタース型酸化チタンとゼオライトを複合した材料である。合計 3 種類の光触媒材料を用いて試験を行った。

Table 1 Properties of TiO₂ sample catalysts

Catalyst	TiO ₂ type	Surface area (m ² /g)	Remarks
PC-A	Rutile	61	Metal/TiO ₂
PC-B	Anatase	90	Zeolite mixture
PC-C	Rutile	34.6	Metal/TiO ₂

2.2 試験片の作製

試験に用いる光触媒の試験片は長さ約 100 mm、幅約 50 mm のアルミ繊維フィルター（目付量 880g/m²）に、前述の 3 種類の光触媒材料を溶射法でコーティングし、作製した (Fig. 2)。当社の光触媒溶射技術の詳細については既報のため割愛する⁷⁾。

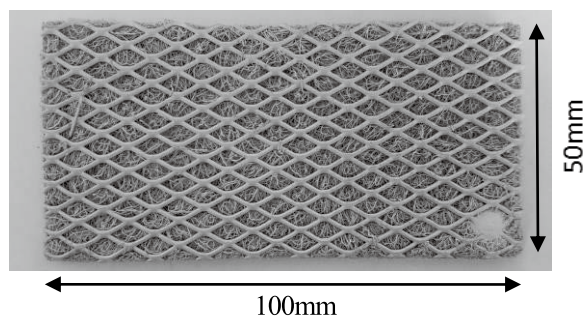


Fig.2 TiO₂ coated aluminum fiber filter.

2.3 評価方法

作製した試験片を日本工業規格 JIS R 1701 に規定される方法に基づき光触媒の分解試験を行った。試験容器は、JIS 法に規定されている装置を用いた。

光源は紫外線蛍光灯（波長 365 nm）で、試験片面での放射照度が 10 W/m² となるように調整した。反応ガスはアセトアルデヒドで、濃度は 10 ppm とした。アセトアルデヒドは標準ガス（濃度：1000 ppm、N₂ バランス）を使用した。容量 50 L のテドラーバッグを用いて空気と混合して濃度 100 ppm のアセトアルデヒドガスを調整し、エアポンプで供給できるようにした。このガスと、別途作製した湿潤空気を 100 ppm ガスと希釈混合し、試験装置に一過性で濃度 10 ppm、流速 1L/min、相対湿度 50% で供給した。供給されるアセトアルデヒドガスが安定していることを確認した後、紫外線ランプを 2 時間照射し、分解試験を行った。湿潤空気はエアポンプから供給される空気を純水でバブリングさせて湿度を制御した。

アセトアルデヒドガスの濃度変化は検知管（(株) ガステック：気体検知管 No. 92 L）によって測定した。

上記ガス分解試験をそれぞれ3種類の光触媒アルミ繊維フィルターに対して繰り返し試験を10回行った。表面水酸基の分析用として、ガス分解試験未実施の試験片と10回の繰り返しガス分解試験を実施した試験片から、光触媒材料をステンレス・スパチュラで削ぎ取り、粉末状の分析サンプルとした。表面水酸基の分析はフーリエ変換赤外分光光度計 (Nicolet 6700 : サーマフィッシャーサイエンティフィック、以下FT-IRと記す) 及びカルフィッシャー水分計 (MKC-510N : 京都電子工業、以下水分計と記す) で行った。また、表面水酸基量が極性分子 (親水性) であるアセトアルデヒドだけでなく、非極性分子 (疎水性) のトルエンへの分解性能に与える影響を確認するため、3種類の光触媒アルミ繊維フィルターを用いて、前述のJIS法に準拠したトルエンガスの分解試験を実施し、分解性能の比較を行った。トルエンガスの濃度測定には検知管 ((株) ガステック : 気体検知管 No. 122 L) を用いた。また、光の照射条件は紫外線強度 150 W/m^2 (365 nm LED) で行った。さらに、低下したガス分解性能の回復手法の検討として、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルター試験片を 80°C の過酸化水素水 (濃度約 2 wt%) に3時間浸漬する方法、オートクレーブ (約 127°C 、約 2.5 気圧) で3時間処理する方法の2通りを実施した。その後、再度アセトアルデヒドガス分解試験を行い、低下した分解性能の回復が見られるかを検証した。また、この検証に用いた光触媒材料の表面水酸基量の分析はFT-IR分析、水分計に加えてX線光電子分光分析装置 (島津製作所 : KRATOS AXIS-NOVA、以下XPSと記す) による分析も行った。なお、本検証は短時間に分解性能を低下させるため、2時間から5時間に分解試験時間を延長して試験を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 繰り返しガス分解試験

アルミ繊維フィルターに溶射した3種類の光触媒材料のJIS R1701に準拠したアセトアルデヒドガスの分解試験結果を Fig.3、Fig.4、Fig.5 にそれぞれ示す。

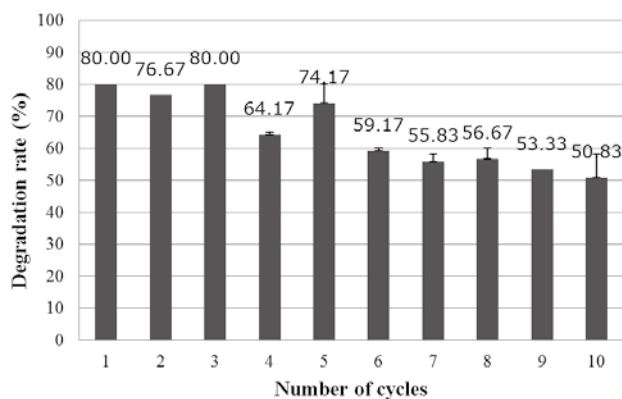


Fig. 3 Repeatability test of PC-A during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

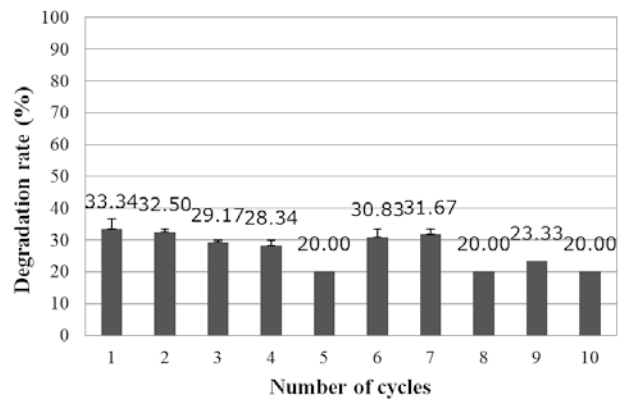


Fig. 4 Repeatability test of PC-B during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

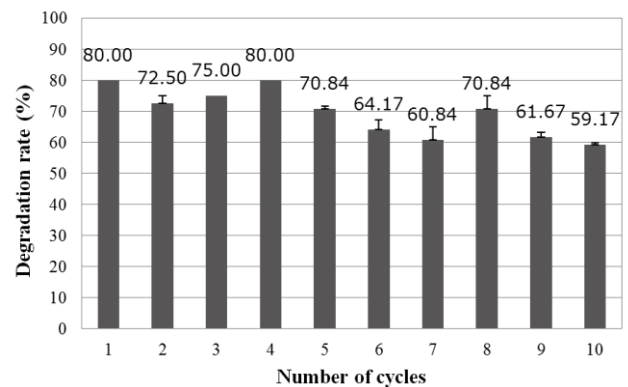


Fig. 5 Repeatability test of PC-C during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

アセトアルデヒドガス分解試験を行った3種類の光触媒材料は、その全てで繰り返し試験によるガス分解性能の低下が見られた。PC-Aは初期のアセトアルデヒドガス除去率が約80%から10回目で約51%まで低下 (約36%性能減)、PC-Bは初期除去率が約33%から10回目で約20%まで低下 (約40%性能減)、PC-Cは初期除去率が約80%から10回目で約59%まで低下した (約26%性能減)。

3.2 光触媒材料の表面水酸基の分析

10回の繰り返しガス分解試験を行った3種類の光触媒材料及びガス分解試験未実施の3種類の光触媒材料をアルミ繊維フィルターから分析用粉末として回収し、FT-IR分析及び水分計にて光触媒 (酸化チタン) の表面水酸基の分析を行った。全ての金属酸化物には完全に配位されていない金属イオンが存在し、水蒸気もしくは水の化学吸着による安定化が行われ、表面水酸基を形成している。また、その上層には物理吸着水が存在している (Fig. 6)。FT-IR分析は金属酸化物表面の物理吸着水と表面水酸基の-OHを同時に検出してしまうため、一般的にその区別がつかないといわれている。そのため、水分計にて表面水酸基が脱着せず、物理吸着水が脱着する温度である 200°C で分析試料を加熱し、

含水量の測定を行った。FT-IR 分析と水分計のデータを併せて光触媒材料の表面水酸基量の分析を行った。

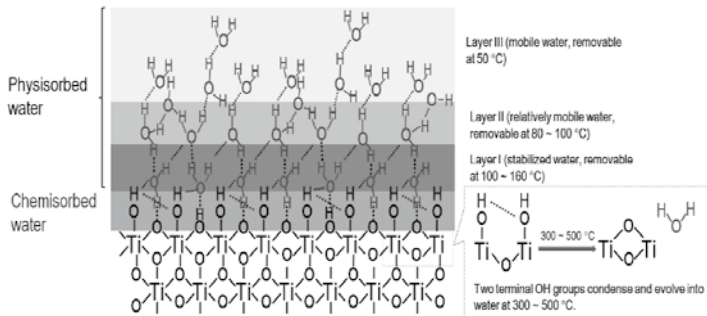


Fig. 6 Pictorial representation of proposed structure of water layers adsorbed on the surface of TiO₂. Adapted with permission from ref. 8 (Copyright 2013 American Chemical Society).

3種類の光触媒材料について、繰り返し分解試験実施前後のFT-IRの分析結果をFig.7、Fig.8、Fig.9に、それぞれの-OHピークの面積及び面積の比をTable 2に示す。

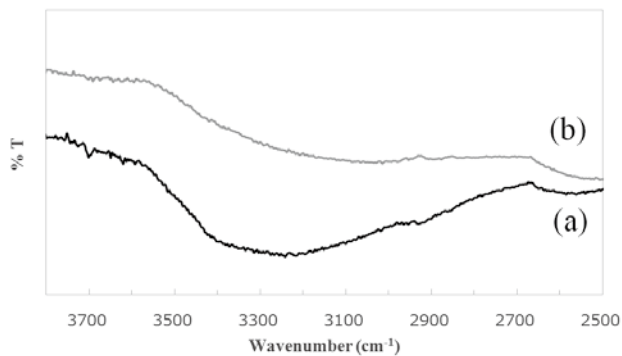


Fig. 7 FT-IR spectra of PC-A powders : (a) fresh PC-A (b) used PC-A (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

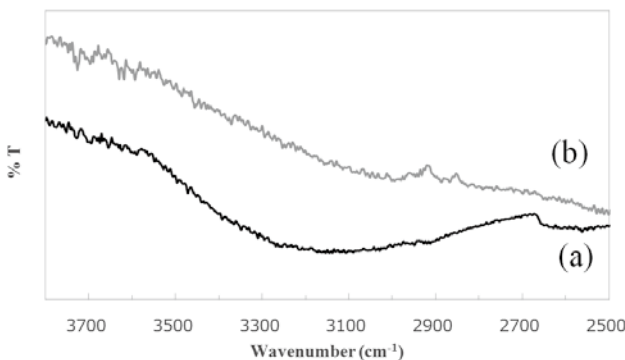


Fig. 8 FT-IR spectra of PC-B powders : (a) fresh PC-B (b) used PC-B (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

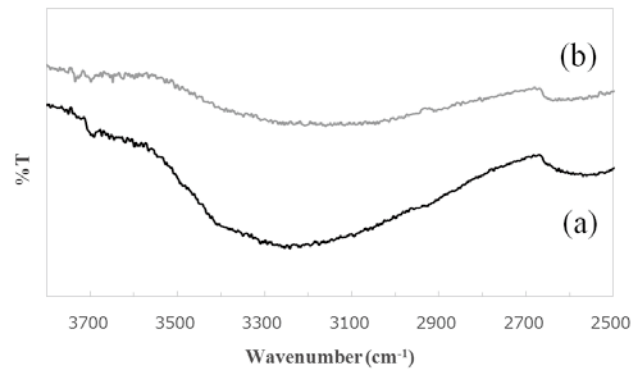


Fig. 9 FT-IR spectra of PC-C powders : (a) fresh PC-C (b) used PC-C (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

Table 2 Relative amount of surface OH groups of fresh and used TiO₂ determined by FT-IR

Sample	-OH Peak area	Relative Amount of Surface OH
PC-A 0 cycle	2120	1
PC-A 10 cycles	839	0.40
PC-B 0 cycle	878	1
PC-B 10 cycles	554	0.63
PC-C 0 cycle	1926	1
PC-C 10 cycles	1617	0.84

Table 2の結果から、物理吸着水と表面水酸基の合計である-OH量は、全ての材料において10回の繰り返し試験後のほうが少ない結果を示している。

次に、水分計を用いて各光触媒材料から200℃で脱着してくる水分量を測定結果をTable 3に示す。

Table 3 Water content of various samples as determined by Karl Fisher titration

Sample	Water content (%)	Physisorbed water (mmol/g)
PC-A 0 cycle	0.5107	0.283
PC-A 10 cycles	0.5267	0.292
PC-B 0 cycle	0.6781	0.376
PC-B 10 cycles	0.5575	0.309
PC-C 0 cycle	0.3550	0.197
PC-C 10 cycles	0.5232	0.290

PC-Aの場合、繰り返しガス分解試験前後での物理吸着水の量に差はほとんど見られなかった。すなわち、繰り返し分解試験の前後でのFT-IRピーク値の変化は表面水酸基の減少によって起きていると考えられる。PC-Bは他2種の光触媒材料と比較して物理吸着水が多い。それは、複合化しているゼオライトに含水して

いる水の影響ためと考えられる。また、ガス分解試験未実施の試料の物理吸着水のほうが多い。逆に PC-C はガス分解試験を実施した試料の物理吸着水が多い。

後述の 3.4 項の XPS 分析及び水分計の分析結果から、物理吸着水は表面水酸基と比較して少ないことが分かっており、FT-IR 分析により表面水酸基量を相対評価することは可能であると考えられる⁸⁾。

FT-IR 分析の結果から、アセトアルデヒドガス分解試験の繰り返しによる分解性能の低下に伴って、全ての材料に対して表面水酸基が減少する傾向を示している。その原因として、光触媒（酸化チタン）に光が照射されることで生じた正孔と、光触媒の最表面に位置する表面水酸基が優先的に反応し、 $-OH + h^+ \rightarrow \cdot OH$ となり、 $\cdot OH$ による有機物分解によって次第に表面水酸基が消費され、減少していったものと考えられる。表面水酸基がなくなったチタンイオンには水蒸気によって水酸基が再結合する場合や、大気中の酸素と結合し安定化する場合、その他分解により生じた（例えば、ギ酸等の酸）中間生成物が強固に光触媒表面に化学吸着する場合が考えられる。今回の繰り返しアセトアルデヒドガス分解試験においては、表面水酸基は減少していく傾向にあり、再び水酸基が結合する割合は少ないと予想される (Fig.10)。

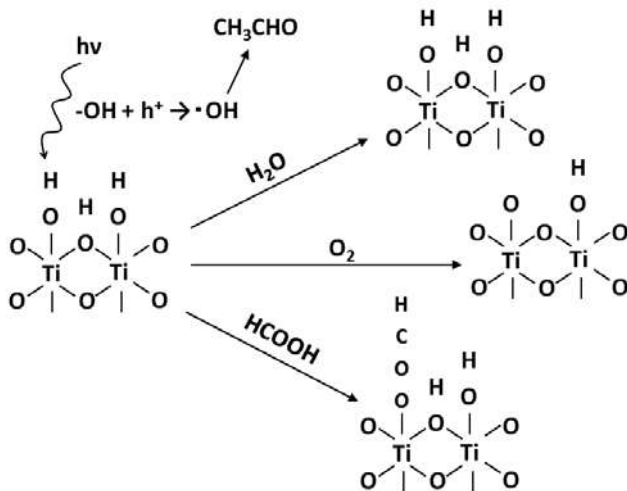


Fig. 10 Schematic illustrations of changes in amount of hydroxyl groups on TiO_2 surface.

ルチル型酸化チタンである PC-A、PC-C の表面水酸基量がアナターズ型酸化チタンである PC-B よりも多く、その原因として、ルチル型とアナターズ型は同じ正方晶系の結晶であるが、ルチル型は結晶面に露出している Ti の骨格が単位体積当たりが多いため、 $-OH$ が結合するサイトが多いことに起因すると考えられる (Fig.11)。

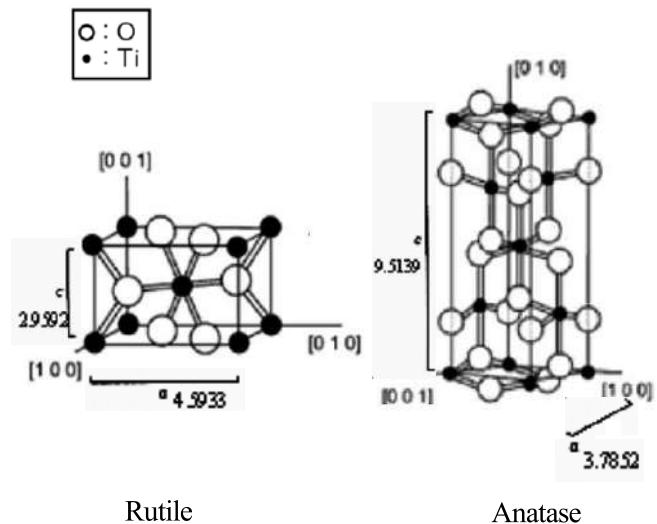


Fig. 11 Bulk structures of rutile and anatase⁹⁾.

3.3 表面水酸基のトルエンガス分解性能への影響

3 種類の光触媒材料について、JIS 法に準拠した試験方法で、アセトアルデヒドガスと同様の分解試験をトルエンガスにて実施した。その結果を Fig. 12 に示す。

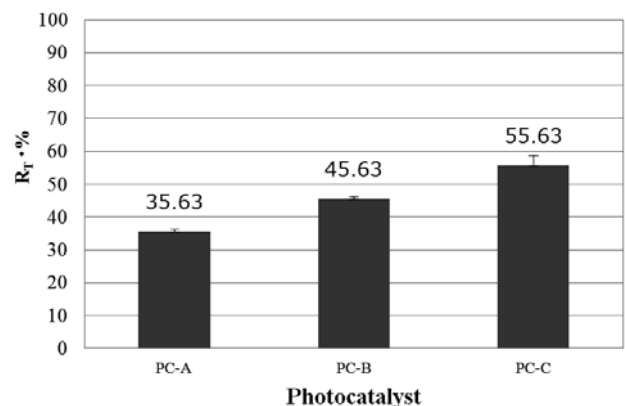


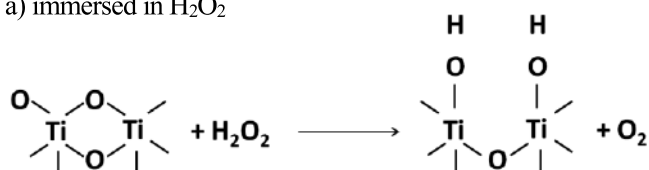
Fig.12 Degradation of toluene on various catalysts under UV light illumination. R_T : Removal of toluene, Light source : 365 nm LED 15mW/cm².

同じルチル型の酸化チタン光触媒である、PC-A と PC-C を比較するとアセトアルデヒドでは分解性能に差がなかった両材料が、トルエンでは PC-A が除去率約 36 %、PC-C が除去率約 50 %となり、PC-C のほうが分解性能が高い。表面水酸基の少ない PC-C が疎水性のガスであるトルエンの分解には有利に働いたと考えられる。PC-B についてもアセトアルデヒド分解試験では PC-A よりも分解性能が低かったが、トルエンでは除去率約 49 %となっており、表面水酸基の多い PC-A よりも高いガス分解性能を示している。

3.4 アセトアルデヒドガス分解性能の回復方法検討

繰り返し分解試験によって、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒材料について、ガス分解性能を回復させるための検討を行った。これまでの分析結果から、光触媒表面の表面水酸基量の減少がアセトアルデヒド分解性能低下の起因となっていると考え、表面水酸基量を増加させる手法によって分解性能の回復を図る事とした。無機酸化物の表面水酸基量を制御する研究は多数行われており、表面水酸基を増加させる方法として、過酸化水素水への浸漬及びオートクレーブ処理の二つが簡便な手法として挙げられる¹⁰⁾。過酸化水素、オートクレーブ処理共に、Ti-Oの結合を弱め、Tiイオンに-OHが結合し、表面水酸基量が増すという原理が説明される (Fig. 13)。

a) immersed in H₂O₂



b) in autoclave

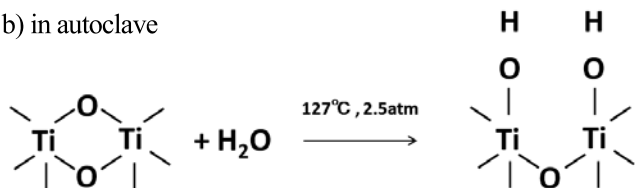


Fig.13 Plausible mechanisms of the formation of hydroxyl groups on the surface of TiO₂ NPs pretreated by hydrogen peroxide and autoclave.

具体的な実施方法として、約 80 °C に保った約 2 wt % 過酸化水素水に分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルターを 3 時間浸漬する方法、及び分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルターを 3 時間、オートクレーブ処理 (約 127 °C、約 2.5 気圧) する方法の 2 通りを実施した¹⁰⁾。上記 2 種類の処理を行った試験片にて再度アセトアルデヒドガス分解試験を実施し、分解性能の変化を確認した。また、上記 2 種類の試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験にて分解性能を低下させた試験片の表面水酸基量の分析を FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析にて行った。本検証には光触媒材料 PC-A を用い、分解試験時間は 5 時間の条件で行った。

過酸化水素水浸漬で処理した試験片、オートクレーブ処理した試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験の繰り返し試験を行った試験片のアセトアルデヒドガス分解試験結果をそれぞれ Fig.14、Fig.15、Fig.16 に示す。

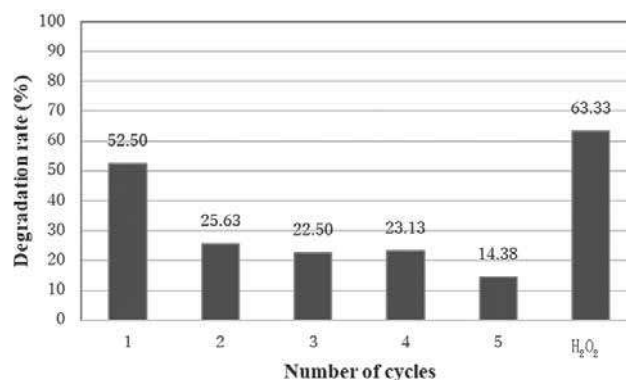


Fig.14 The PC-A reuse results of photodegradation of CH₃CHO for 5th uses and after regenerating with H₂O₂.

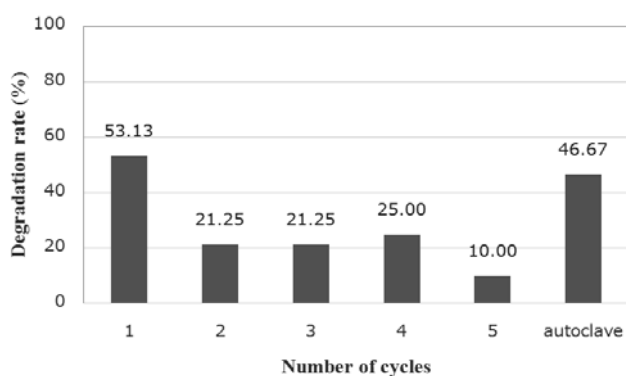


Fig.15 The PC-A reuse results of photodegradation of CH₃CHO for 5th uses and after regenerating with autoclave.

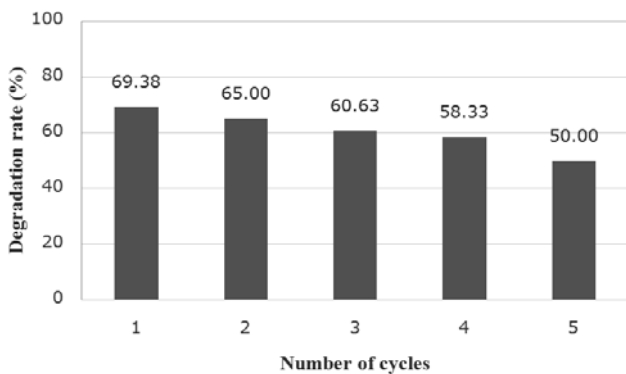


Fig. 16 Repeatability test of PC-A during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

過酸化水素水浸漬にて処理した試験片及びオートクレーブにて処理した試験片ともに、アセトアルデヒド分解性能の回復傾向がみられた。特に過酸化水素水による処理は初期のアセトアルデヒド分解性能よりも高い結果が得られた。過酸化水素水浸漬にて処理した試験片、オートクレーブにて処理した試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験にて分解性能を低下させ

た試験片から回収した光触媒材料の XPS の分析結果を Fig.17 に示す。

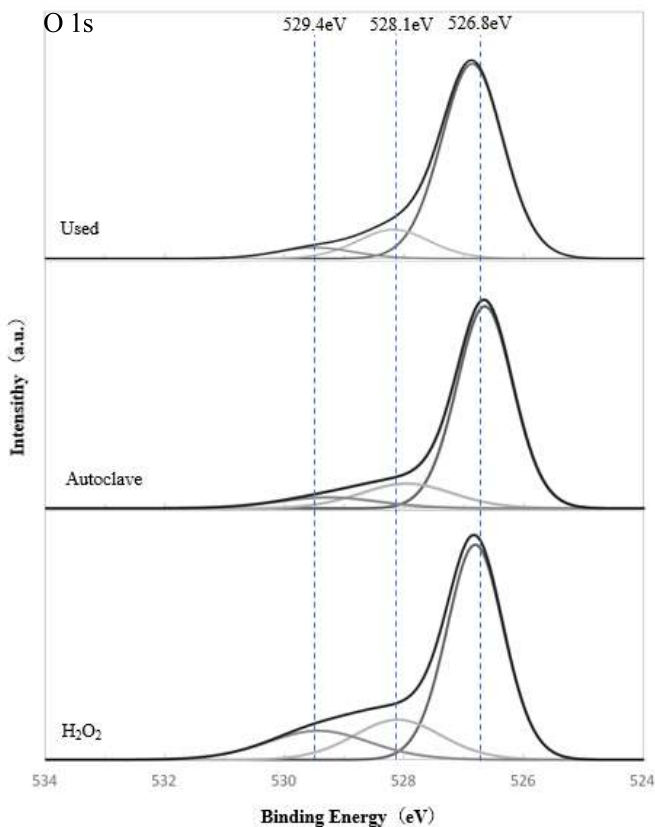


Fig.17 O 1s XPS spectra of the condition of hydrothermal treatment. The relative ratios of the peak areas are shown.

酸素 (O) のピークの内、結合エネルギーの 526.8 eV 近傍を TiO_2 由来の Ti-O 結合、528.1 eV 近傍を物理吸着水及び TiOH ブリッジ、529.4 eV 近傍を表面水酸基由来の Ti-OH 結合として波形処理を行い、Ti-OH 結合のピークを表面水酸基としてピーク面積から表面水酸基量を求めた (Fig. 18) ⁶⁾。

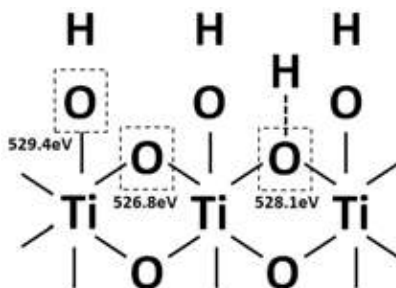


Fig.18 Binding energy (eV) of the O 1s species on TiO_2 .

過酸化水素水浸漬処理試験片、オートクレーブ処理試験片、別途アセトアルデヒドの繰り返しガス分解試験を行った試験片の光触媒材料の FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析の分析結果を Table 4 に示す

Table 4. Concentration and relative amount of surface OH groups determined by FT-IR, Karl Fisher titration and XPS

Sample (PC-A)	Relative Amount of Surface OH ^a	Physisorbed -OH ^b (mmol/g)	Surface OH Groups ^c (mmol/g)	Removal Rate of CH_3CHO (%)
H_2O_2	1.26	0.302	4.403	63.33
Autoclave	0.98	0.308	1.449	46.67
Used	1.00	0.408	1.422	50

^a The relative amounts of surface OH were proportional to the peak areas of the OH stretching in the region of $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ and were normalized to used PC-A. ^b Calculated from Karl Fisher titration.

^c Calculated from the XPS peak areas.

FT-IR 分析の結果は、3.2 項に記述した結果と同様の傾向が確認され、-OH のピーク面積が大きい過酸化水素水浸漬処理の方がアセトアルデヒド分解性能が最も高いことが確認された。XPS 分析結果についても、表面水酸基量が多い過酸化水素水浸漬処理の方がアセトアルデヒド分解性能が最も高い結果を示している。別途アセトアルデヒドの繰り返し試験を行った試験片とオートクレーブ処理を行った試験片は、FT-IR 分析、XPS 分析及びアセトアルデヒド分解性能の数値がほぼ同等となっている。

4. 結言

光触媒材料の有機物分解性能を表面水酸基量に結びつけて評価、分析、考察を行った。本報ではアセトアルデヒド、トルエンのガス分解試験結果と、FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析から以下の結果が得られた。

- 1) 今回使用した光触媒材料はアセトアルデヒドガス分解試験の繰り返しにおいて、分解性能が低下していく傾向がみられた。また、分解性能が低下した光触媒材料は表面水酸基量が減少するという現象がみられた。
- 2) アセトアルデヒドとトルエンのガス分解試験の結果、表面水酸基が多い材料はアセトアルデヒドの分解性能が高く、表面水酸基が少ない材料はトルエンの分解性能が高い傾向があった。また、今回使用したルチル型とアナタース型酸化チタンを比較した場合、ルチル型酸化チタンのほうが、表面水酸基量が多かった。
- 3) アセトアルデヒド分解性能が低下した光触媒材料の分解性能回復手法として過酸化水素水への浸漬、オートクレーブ処理の 2 通りを実施した結果、両手法ともアセトアルデヒド分解性能回復の傾向がみられた。また、分析結果より、過酸化水素水へ

の浸漬及びオートクレーブ処理によって表面水酸基量が増加したことが示唆された。

光触媒材料の表面水酸基量は有機物分解に伴い変動しており、その原因は不明であるが、表面水酸基が光触媒の励起で生じた正孔によって・OHとなり、分解に寄与していることに起因すると考えられる。分解対象物質の極性によっては表面水酸基量が多いことが分解性能に不利に働くことがあり、種々の分解対象ガスについての評価、考察が必要である。任意に光触媒材料の表面水酸基量を制御することで、分解対象ガスの分解性能を向上させることができる可能性がある。

今後は、光触媒材料の分解性能に寄与する因子についてさらに解析を進め、分解対象のガス成分に応じた光触媒材料の開発、選定を行うと共に、様々なガス種の分解に対応する光触媒材料の開発を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 樋口 友彦, 原賀 久人, 吉永 宏, 梅田 陽平, 山崎 健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口 友彦, 原賀 久人, 吉永 宏, 裴 銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 3) 焼山 なつみ, 山本 清司, 裴 銀榮, 樋口 友彦: フジコー技報 23 (2015) 31
- 4) 裴 銀榮, 樋口 友彦, 姜 孝京, 杉野 佑太: フジコー技報 25 (2017) 50
- 5) R. Portela, S. Suárez, S.B. Rasmussen, N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, P. Ávila, J.M. Coronado and B. Sánchez, *Catal. Today*, 151 (2010) 64
- 6) J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J. J. Lamson and R. Zhao, *Applied Catalysis B*, 89 (2009) 570
- 7) 樋口 友彦, 原賀 久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 8) C.-Y. Wu, K.-J. Tu, J.-P. Deng, Y.-S. Lo and C.-H. Wu, *Materials*, 10 (2017) 566
- 9) <https://www.material.tohoku.ac.jp/~medmate/research/okazumi/research-okazumi.html> 参照
- 10) 藤 正督: 表面科学 24 (2003) 625