

スプレー熱分解法で作製した酸化亜鉛薄膜の光触媒効果

井手 亜貴子¹⁾・濱地 健太²⁾・持原 晶子³⁾・吉野 賢二⁴⁾

Photocatalyst of ZnO Thin Films Growth by Spray Pyrolysis

Akiko IDE, Kenta HAMACHI, Akiko MOCHIHARA, Kenji YOSHINO

Abstract

Non-doped ZnO thin film on glass substrate was grown at 150°C by spray pyrolysis using diethylzinc-based solution. The ZnO film had high transmittance (over 80%), and the sheet resistivity was drastically reduced by performing UV irradiation on these samples. In this work, we investigated the photocatalytic effect of ZnO thin films grown by spray pyrolysis. We additionally have irradiated UV on the spray ZnO thin films and analysed the generated gas by Gas Chromatography (GC). As a result, we found that the hydrogen was generated from spray ZnO thin films. The hydrogen generation increased linearly, it was assumed that the decomposition of organic matter occurred as well as the hydrogen generated by the photocatalytic effect.

Keywords: ZnO, Photocatalyst, TCO, diethyl zinc(DEZ)

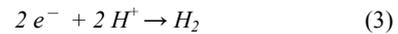
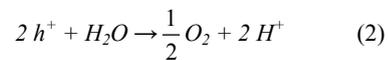
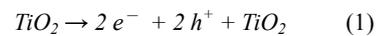
1. はじめに

1.1 光触媒効果

産業革命以降、化石燃料の消費が増大し、1950年ごろからのエネルギー需要は指数関数的に伸びており、これからの化石燃料の需要が拡大すると予想される。この化石燃料の大量消費によって社会はとても便利になった一方で、今までに見られなかった新しい問題を引き起こしている。例えば、自動車などの乗り物に使用される化石燃料は燃焼すると炭酸ガスが発生して、近年では、大気中の炭酸ガス濃度が増え続けており、地球温暖化や深刻な大気汚染につながっている。また、化石燃料の枯渇問題もあり、化石燃料の消費が増大して、わずか50年ほど前から現在に至るまでの短い間に、数十億年かけて蓄えてきた地球の財産を使い果たしていることになる。これらの問題を解決するには化石燃料を使わず、自然環境に負担をかけない環境浄化技術が必要とされる¹⁾。

そして、環境浄化技術として注目を集めているものの一つに光触媒効果がある。光触媒が注目され始めたのは、1972年に本多・藤嶋らによって二酸化チタン(TiO₂)電極での水の光分解によって発見された本多・藤嶋効果²⁾がきっかけである。これは水電解質中においてTiO₂電極と白金電極を接続して、(1)TiO₂電極に光照射を行うと、(2)TiO₂電極側からは酸素が検出され、(3)白金電極側からは水素が検出されたというものである。(1),(2),(3)の反応

式は次のようになる。



本多・藤嶋効果の発見によってTiO₂についての研究が数多くされるようになり、1980年前後からは半導体であるTiO₂に太陽光などを照射することによって得られる強い酸化反応が注目されるようになった。光触媒効果とは、この強い酸化力を利用し、有機物の分解反応や水の分解反応を引き起こす現象のことである。原理は、初めにTiO₂に太陽光などの光を照射すると、電子と正孔の対が発生する。発生した電子と正孔はそれぞれ還元作用と酸化作用があり、水や酸素と反応して、OHラジカルやスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)などの活性酸素を生成する。これらの活性酸素は非常に反応性が高く、非常に大きなエネルギーを持っているため、有機化合物を簡単に分解することができる。これが光触媒の原理である。現在のTiO₂の光触媒を用いた工業的な技術として、大気浄化³⁾、水浄化⁴⁾、防汚⁵⁾などがあり、実際に実用化されているものとしては、空気清浄機のフィルタなどの家電製品がある。これは光触媒の粉末を添加したフィルタを通すことによって、室内のタバコの煙や人の汗の臭いを分解して取り除くことができるというものである。また、照明器具な

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電子物理工学科技術補佐員

4) 電子物理工学科准教授

どを点灯することによって、かつてに光触媒効果を発揮し防汚性などを持つため、自分自身で清潔に保つという意味でセルフクリーニング機能も注目されている^{1,6)}。

光触媒としては金属イオンや金属錯体なども用いられるが、最もよく用いられるのは大気中でも水中でも安定している半導体である。半導体で光触媒が確認されている材料は、二酸化チタン(TiO₂)、ガリウムリン(GaP)、ガリウム砒素(GaAs)、硫化カドミウム(CdS)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化タングステン(WO₃)などがあり、このうち光触媒として用いられているのはほとんど TiO₂ である。その理由としては、①物理的・化学的に極めて安定であること、②光触媒活性が高いこと、③無害無毒で環境にやさしいこと、④原材料が廉価であることである⁷⁾。また、大半の半導体は水に入れて光を当てると、陽イオンと陰イオンになって溶解してしまう光溶解をという反応を起こし、半導体が溶けてしまうが TiO₂ は光溶解しないというのも理由にあげられる。TiO₂ はルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型の3つの構造があり、工業的に用いられるのは、ルチル型とアナターゼ型で、ルチル型とアナターゼ型のバンドギャップはそれぞれ 3.0 eV と 3.2 eV になる^{1,6)}。

ここで、波長 λ [nm] とエネルギー E [eV] の関係は次のようになる⁸⁾。

$$E \approx 1234/\lambda \quad (4)$$

TiO₂ のルチル型とアナターゼ型のバンドギャップは、それぞれ 3.0 eV と 3.2 eV なので、(4)式に代入して波長を求めると、およそ 400 nm になり、これよりも波長の短い光を照射すると光触媒効果が起こることになる。現在、光触媒材料には TiO₂ が全面的に使用されている。ところが、Ti はレアメタルであり天然には単体で存在せず、さらに精錬の過程では莫大なエネルギーを消費するため環境問題の悪化を助長してしまう。電解、航空機は中国を主体とした発展途上国の設備投資による需要増加と航空機の好調に支えられて年率 10% 前後の高い伸び率となっている⁹⁾。さらに、チタンの持つ特性を生かして様々な分野において用途があり、これからもチタンの需要は拡大すると予想され、TiO₂ に替わる光触媒材料が必要とされる。最近では、光触媒効果の研究は TiO₂ の他には ZnO でも行われている^{7, 10)}。また、TiO₂ よりも低コストであることなどから最近注目されている材料でもある。

ZnO は II-VI 族化合物半導体であり、六方晶系のウルツ鉱構造の結晶構造を持つ。また、ZnO のバンドギャップは室温で約 3.27 eV であり、TiO₂ のバンドギャップとほぼ等しい。ZnO の光触媒については 1960 年代までに ZnO 粉末を用いた光触媒反応による有機化合物の反応が Markham らによって研究された¹¹⁾。しかし、Zn には自身が光溶解するという欠点を有しており、それほど多くの

注目を集めるまでには至らなかった。しかし最近になって一部の有害物質に対して TiO₂ よりも ZnO の光触媒活性の方が高くなることが報告された^{7, 12)}。さらに、ZnO は TiO₂ に比べて低コストであり、光触媒活性も TiO₂ と同じくらい高い¹³⁾。また、ほとんど紫外線領域において光触媒を発揮するが、最近の研究では可視光領域においても光触媒反応を示すような実験が行われおり、期待されている材料である¹⁴⁾。

1.2 酸化亜鉛

ZnO 薄膜などの透明導電膜は透明で透過率 80 % 以上あり、かつ比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気伝導度が高いという2つの性質を併せ持つ薄膜のことを言う。この透明導電膜の主な用途としては、テレビやパソコンなどのディスプレイに使用されていることがあげられる。情報化社会の進展に伴って、目の前に情報を映し出す、ディスプレイ技術の研究がさかんになり、我々の日常生活をより快適なものに変えていった。ディスプレイの理想はメッセージや形を美しくゆがみなく表示できることである。Cathode Ray Tube モニタの画面は 11 インチ対角長の時代から 15 年ほどかけて大きくかつフラットになってきた。また透明導電膜のその他の用途としては、太陽電池があげられる。太陽電池は p 型と n 型半導体薄膜を積層したものであり、光入射側の電極として透明導電膜は使われている。透明導電膜は他にも、プラスチックにコートしてタッチパネルとしてやガラスにコートして電気を流し、熱を発生させ、曇り止めとして車のフロントガラスなど、透明導電膜は様々なところに利用されている^{7, 15)}。

代表的な透明導電膜の材料は ITO (Indium Tin Oxide)、SnO₂、ZnO などがある。ITO 膜の比抵抗値は $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と低く、量産レベルでの成膜方法が確立しているため、世界の透明導電膜の需要の 90 % 以上を占めている。しかし、ITO の原料である In (インジウム) は希少金属であり、価格が高価になる問題がある。それに加えて、原料である In や ITO 粉末や Sn には毒性を持っている問題もある。最近では、世界中の LCD (液晶ディスプレイ) や PDP (プラズマディスプレイ) の需要が伸びる中で、In の大手生産者であったメタルヨーロッパ社が 2002 年末から In 生産から撤退し、国内唯一の In 生産地であった豊羽鉱山は 2006 年 3 月をもって閉山している。現在の In の主な生産国である中国からの輸入依存や国内において In の消費量のほとんどが ITO に使われていることを考慮すると In に変わる材料が期待される⁷⁾。また、SnO₂ 膜は低コストではあるが低比抵抗膜が得にくい。さらに、エッチング加工や低温成長に難があり用途が限定される。これに対して、ZnO 膜の原料である Zn は毒性がなく低コストであり、世界各地に分布しているため ZnO は ITO に替わる透明導電膜になると期待されている^{7, 15)}。

1.3 本研究の目的

ZnO 薄膜の作製には様々な方法があり、マグネトロンスパッタ法¹⁶⁾、分子線エピタキシー法¹⁷⁾、イオンプレーティング法¹⁸⁾、スプレー熱分解法¹⁹⁾などが挙げられる。本研究では、スプレー熱分解法を用いて ZnO 薄膜の成膜を行った。この方法はスパッタ法や真空蒸着法に比べて簡便で、しかも設備コストが安いことから、最近も広く利用されており、研究も続けられている¹⁵⁾。また、真空装置やプラズマ発生装置など使用せずにエネルギーの消費量が少なく、環境に与える影響が小さいことなどもスプレー熱分解法を用いた理由にあげられる。スプレー熱分解法の課題である高温での ZnO 薄膜の作製においては、これまで、塗布原料を一般的に使用される酢酸亜鉛からジエチル亜鉛に変更することで、200℃以下での成膜に成功している²⁰⁾。

本研究では、スプレー熱分解法を用いて酸化亜鉛薄膜を作製し、実際に光触媒効果を発揮するのかを検討する。酸化亜鉛薄膜の光触媒効果の検討はガスクロマトグラフィーを用いて、光照射時に発生する成分の分析を行う。

2. 実験方法

スプレー熱分解法は、透明導電膜の化学的作製方法の一つである。スプレー熱分解法の原理は、加熱されたガラス基板などの基板の上に塗布原料を噴霧することによって、基板上で熱分解や化学反応が起こり、薄膜が形成される。ここで、スプレー熱分解法の概略図を Fig. 1 に示す。スプレー熱分解法を用いる利点としては、大気中で成膜できることや操作が容易であることが挙げられる。

本研究では、ジエチル亜鉛を原料とした溶液を用い、低温（150℃以下）で酸化亜鉛薄膜を作製した。また、作製した酸化亜鉛薄膜は、光照射前と光照射後では物性が変化するのか X 線回折、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過率測定で評価を行った。

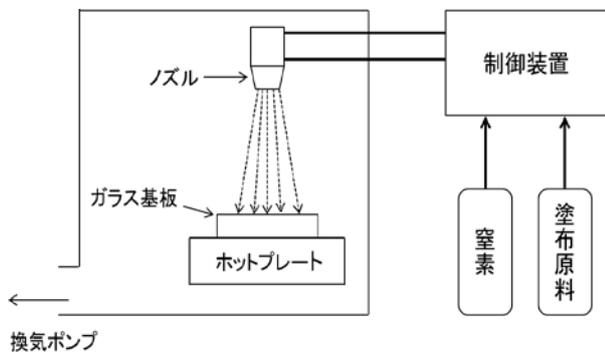


Fig. 1 スプレー熱分解法の概略図。

ガスクロマトグラフィー（Gas Chromatography : GC）は試料を加熱することによって気化をさせて、その気体成分の定性分析と定量分析を行うことができる。測定試

料が混合物の場合でも、成分を相互に分離して一つずつ分析をすることで同定を行うことができる。GC 内のカラムによって試料成分が分離される様子を Fig. 2 に示す。(a) はカラム内の移動相(キャリアガス)が試料導入部から検出器の方へ流れを表している。ここで、成分 A と成分 B からなる気体状態の混合物をカラムに注入すると、成分は移動相によってカラム内を移動する。試料の成分がカラム内を移動するとき、カラム内の固定相と試料の成分との間に吸着力によって保持され、保持力の差によって各々の成分の移動速度が変化をし、各々の成分は相互に分離される。(c)、(d)の様子は成分が相互に分離している様子である。分離された成分は、検出器でキャリアガス中濃度に対応する出力にかえられて、コンピュータに記録される。試料を注入してから、成分が流出するまでの時間（保持時間）で定性を、記録されたピーク面積を測定して定量する²¹⁾。また、分子量の小さい成分は保持時間が短く、分子量の大きな成分は保持時間が長くなる特徴を持つ。

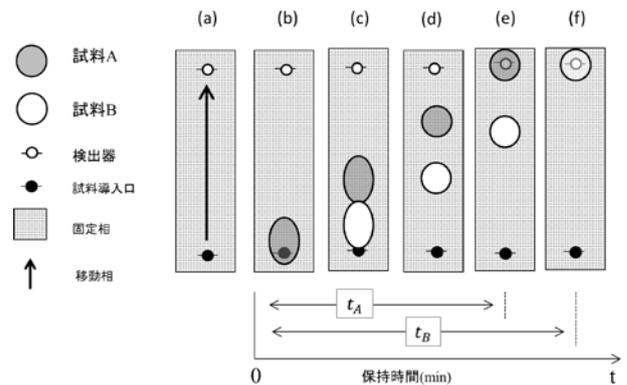


Fig. 2 GC 装置内のカラムの原理図。²¹⁾

ZnO を用いた光触媒効果の研究では、光触媒反応を起こす過程で H₂ が発生することが確認されている^{22, 23)}。本研究では、ZnO 薄膜を溶液中（水とメタノールの混合溶液）とアルゴン（Ar）ガスを充填させた溶液なしの条件下で UV 照射を行い、GC によって発生した気体成分の同定を行った。Fig. 3 に本研究で実際に行った光触媒効果の実験の概略図を示す。Fig. 3 は溶液ありで ZnO 薄膜を用いて UV 照射を行った時の実験の概要図である。密閉したビーカーに入れた ZnO 薄膜に UV を照射して、発生した気体成分をキャリアガス（Ar）によって GC へ送る。GC の測定では、試料に固体や液体を用いたものを気化させて測定するが、本研究ではあらかじめ発生した気体の同定を行うため、GC のカラム槽へ直接気体を送り成分の同定を行った。溶液なしの場合も、同様に密閉したビーカーに入れて ZnO 薄膜に UV を照射して、発生した気体成分をキャリアガスによって GC へ送り成分の同定を行う。GC の検出器には TCD を用いて実験する。Sang らの報告²²⁾や Li らの報告²³⁾によれば光触媒効果の際に水素の

発生が確認されている。よって、GC を用いて水素を検出することによって、光触媒効果が作用していることを確認する。

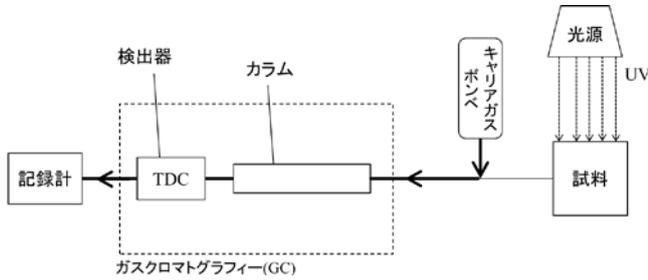


Fig. 3 ZnO 薄膜の光触媒効果実験概略図.

3. 実験結果および考察

3.1 X 線回折法

ジエチル亜鉛を塗布原料として成膜した ZnO 薄膜の X 線回折を測定した。Fig. 4 に ZnO 薄膜への UV 照射前と照射時間 24 h の測定結果を示す。UV 照射前と照射時間 24h のサンプルと JCPDS(361451)²⁴⁾カードののピークと一致した。よって、UV 照射前、照射時間 24 h のサンプルは六方晶系のウルツ鉱構造である多結晶の ZnO と同定した。また、X 線回折の結果から格子定数および粒径を算出した結果、粒径はどちらも約 20 nm であり、光照射前後で大きな変化は見られなかった。また、JCPDS (361451) カードの *a* 軸および *c* 軸の格子定数はそれぞれ 3.25Å および 5.20Å であるが、光照射前後のサンプルはこれらとほぼ同じ格子定数を示しており、光照射による大きな変化はみられなかった。

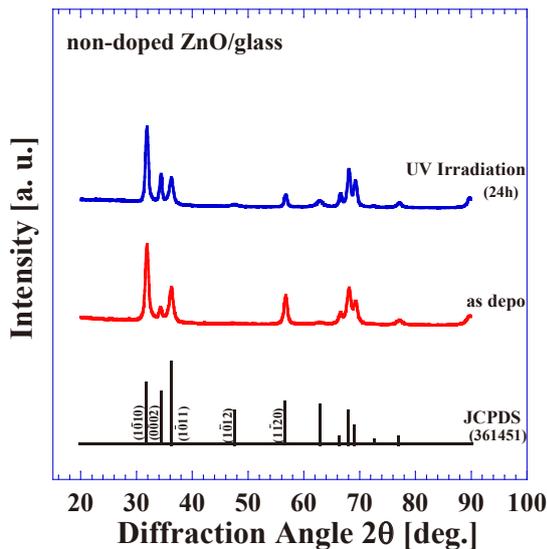
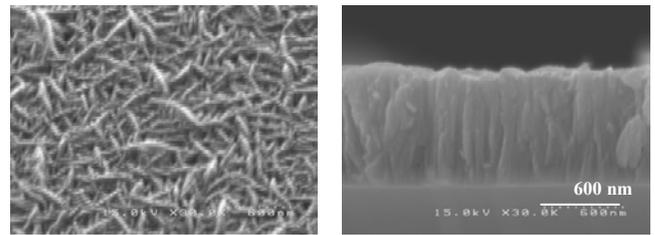


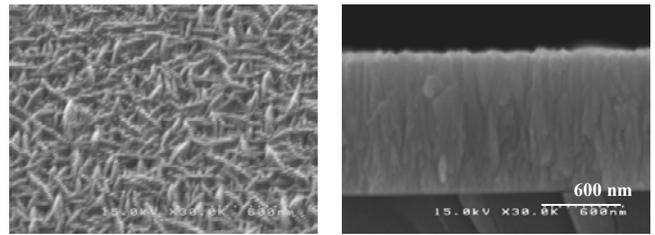
Fig. 4 光照射前後の XRD スペクトル.

3.2 SEM、AFM

ジエチル亜鉛を用いた塗布原料で作製 ZnO 薄膜の UV 照射前と照射後の SEM の表面と断面の画像を Fig. 5 に示す。UV 照射前の SEM 表面画像では ZnO の薄膜が隙間やむらがなく緻密に成膜ができていることが確認でき、断面画像からも厚さがほぼ一様であり緻密な膜であることが分かる。これは、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) による表面観察においても同様の結果が得られている。UV 照射後の SEM 表面画像は UV 照射前と比べて特に目立つ変化はなく、断面画像も特に変わったところは見られなかった。

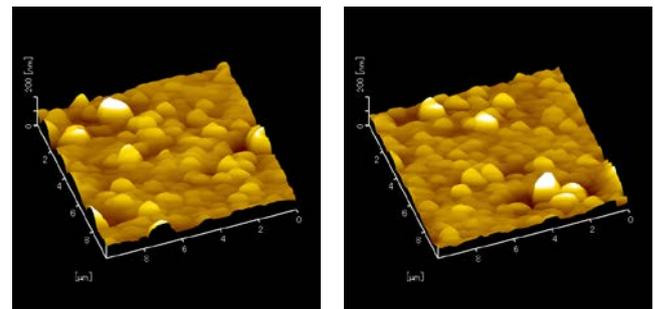


(a) as depo



(b) UV照射後

Fig. 5 SEM表面および断面画像.



as depo

UV照射後

Fig. 6 AFM画像.

3.3 透過率測定

ジエチル亜鉛を用いて作製した ZnO 薄膜の UV 照射前と照射後の透過率スペクトルを Fig. 7 に示す。酸化亜鉛のバンドギャップは室温で約 3.37 eV なので、波長にすると約 370 nm になる。SEM 画像より薄膜は緻密であることより、約 370 nm 以下の波長は、結晶に吸収されていると思われる。波長が約 370 nm 以上のところではおよそ透過率は 80%前後と高くなっている。

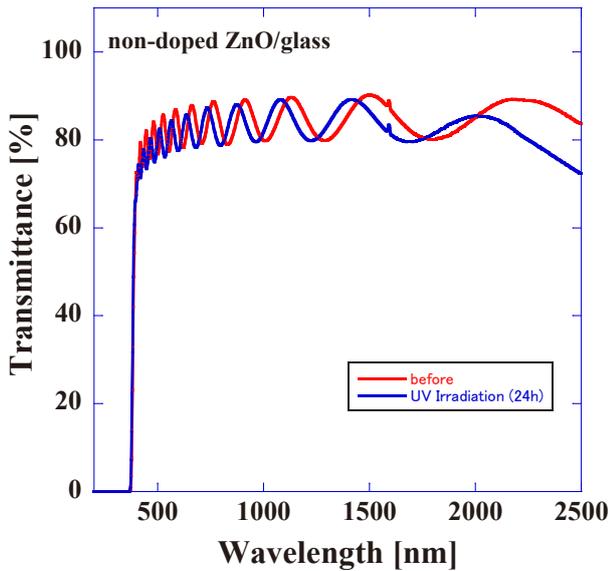


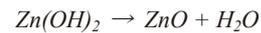
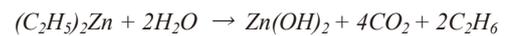
Fig. 7 光照射前後の透過スペクトル.

3.4 GC 測定

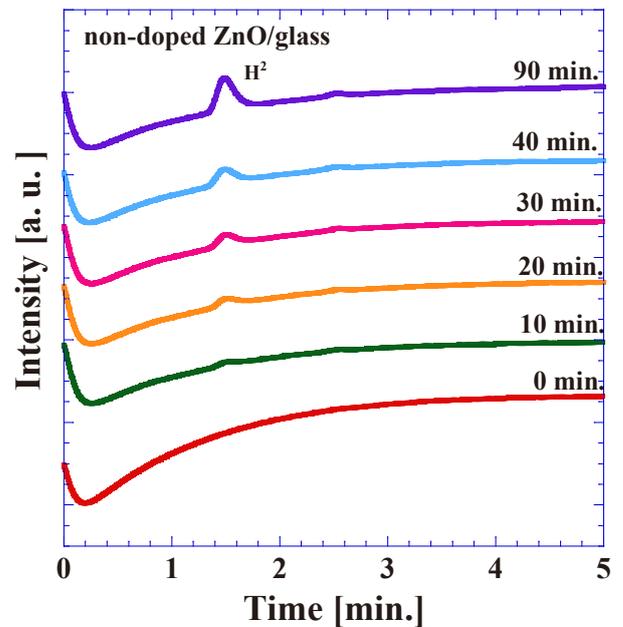
スプレー熱分解法により作製した ZnO 薄膜に溶液中 (水とメタノールの混合溶液) で UV 照射し、発生したガスを GC で検出し、成分分析を行った。Fig. 8 に UV 照射時間ごとの GC 成分分析の結果を示す。得られたスペクトルより、ピークの位置によって発生している成分が H₂ であると特定した²⁵⁾。H₂ の発生する要因としては、UV 照射によって発生した電子と正孔のうち、電子が水と還元反応を起こしたことによって発生したと思われる²⁸⁾。また、このときの水素生成量の変化を Fig. 9 に示す。UV 照射時間が増加するにしたがい、水素生成量は線形的に増加しており、UV の照射時間が増加するにつれて光励起によって発生した電子・正孔対が円滑に電荷分離を行い、酸化・還元反応していることがわかる。また、水素生成量が線形的に増加した要因として、溶液中で光触媒反応を行ったため、水が豊富にあり電子との反応が促進されたと考えられる。これより、溶液中の下で ZnO 薄膜に UV 照射した際に、光触媒反応が起こっていると考えられる。

光触媒反応のメカニズムを解明するために、溶液の代わりに Ar ガスを充填させた雰囲気下で同様に UV 照射を行い、発生したガスの成分分析を行った。Fig. 10 に溶液なしの下で ZnO 薄膜に UV 照射を行い、照射時間変化の GC での成分分析の結果を示す。GC から得られたスペクトルより、ピークの位置より発生している成分が水素 (H₂)、窒素 (N₂)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂) であると特定した。H₂ が発生していることより、溶液なしの場合でも光触媒効果を発揮していると考えられる。H₂ が発生した要因としては、スプレー熱分解法での成膜プロセスの過程において発生する H₂O が ZnO 薄膜に付着し反応したと考えられる。また、光触媒材料に炭素を添

加することによって、光触媒活性が高くなることも報告されている²⁶⁾。したがって、ZnO 薄膜の作製プロセスにおいて塗布原料として用いたジエチル亜鉛に含まれる炭素が光触媒効果を促進していると考えられる。CO、CO₂ は、成膜の際に ZnO 表面に付着した塗布原料などの有機物が光触媒反応によって分解され、発生したものと推測される。N₂ は ZnO 薄膜の成膜の際に窒素雰囲気で行ったため表面に付着していたことや GC の隙間などから入った可能性があるが、光触媒反応には寄与しないのでここでは考えない。また、5~6 min の間にピークが観察された。GC 内のカラムにおいて成分分離を行うとき、H₂ などの分子量の小さい成分は保持時間が短く、CO₂ のように分子量の大きい成分は保持時間が短いという GC の持つ特徴より、5~6 min において観測されたピークは、おそらく分子量が CO と CO₂ の間の成分であると思われる。Takemoto らの報告²⁰⁾では、塗布原料にジエチル亜鉛を用いたスプレー熱分解法による ZnO 薄膜の成膜プロセスにおいて、以下の反応が優先的に起こると推測している。



これによると、反応の過程においてエタン (C₂H₆) が発生しており、分子量も CO と CO₂ の間であるため、5~6 min にあらわれたピークは、C₂H₆ であると推測した。これらをふまえて、ZnO 薄膜に UV 照射した際の光触媒反応の動作機構を Fig. 11 のように推測する。

Fig. 8 ZnO 薄膜より発生したガス成分分析結果。
(水とメタノールの混合液中)

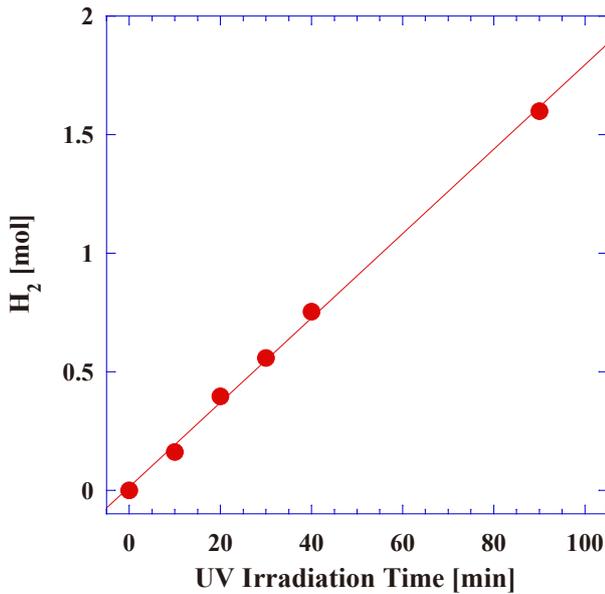


Fig. 9 UV 照射による水素生成量の時間変化.

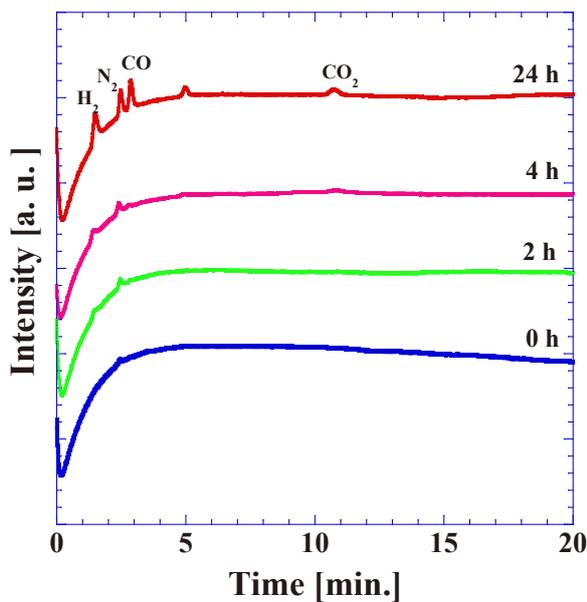


Fig. 10 ZnO 薄膜より発生したガス成分分析結果。
(Ar ガス充填雰囲気)

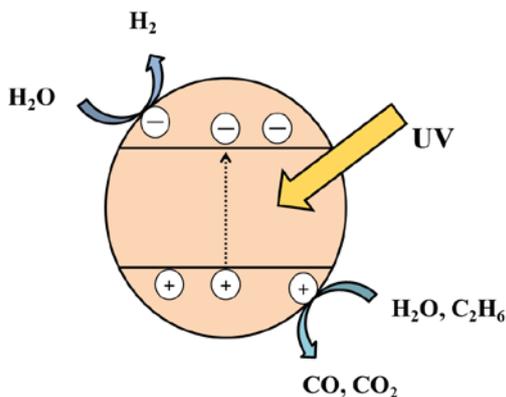


Fig. 11 ZnO 薄膜の光触媒動作機構.

4. 結論

塗布原料にジエチル亜鉛を用いて、スプレー熱分解法により ZnO 薄膜を作製し、そのサンプルに UV 照射を 0～24 時間行った。X 線回折の結果では、UV 照射前と照射後のサンプルは六方晶のウルツ鉱構造の ZnO 薄膜であると確認した。サンプルの UV 照射前と照射後では、抵抗率が減少し、キャリア濃度と移動度が増加した。また、UV 照射前と照射後の SEM による表面画像と断面画像に変化は見られず、透過率測定でも、UV 照射前の平均透過率が 79%、UV 照射後の平均透過率が 78% となり明確な変化は見られなかった。光触媒効果の検討では、溶液中（水+メタノールの混合溶液）と溶液なしの 2 つの条件下で、ZnO 薄膜に UV を照射した結果、どちらからも H₂ の発生が確認され光触媒効果を示すことが確認された。溶液中での ZnO 薄膜の光触媒効果では、溶液中の H₂O と UV 照射によって発生した電子が還元反応を起こしたことにより、H₂ が発生したと考えられる。溶液なしでの ZnO 薄膜の光触媒では、スプレー熱分解法での成膜の際に、ZnO 薄膜の表面に付着した H₂O と UV 照射によって発生した電子が還元反応を起こして H₂ が発生したと考えられる。また、スプレー熱分解法で用いたジエチル亜鉛原料に含まれる炭素によって、ZnO のバンドギャップが狭くなったため、UV 照射によって発生する電子・正孔対が増加したため光触媒反応の効率が上がったと考えられる。

謝辞

本研究におきまして原料を提供して頂きました、東ソー・ファインケム株式会社から感謝致します。

参考文献

- 1) 橋本和仁: 藤嶋昭, 図解 光触媒のすべて, 工業調査会, 2003.
- 2) A. Fujishima, K. Honda: Nature, 238, 37, 1972.
- 3) T. Ochiai, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews, 13, 247, 2012.
- 4) L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, A. Toyoda: Separation and Purification Technology, 31, 105, 2003.
- 5) K. Yoshioka, T. Okuda, H. Fujii, Y. Kamimoto, H. Kamiya: Advanced Powder Technology, 24, 886, 2013.
- 6) 埜田博史: トコトンやさしい光触媒の本, 日刊工業新聞社, 2002.
- 7) 八百隆文: ZnO 系の最新技術と応用, シーエムシー出版, 2007.
- 8) 高橋清: 半導体工学, 森北出版株式会社, 1993.
- 9) 新谷滋記: 現場で生かす金属材料シリーズ チタン, 株式会社 工業調査会, 2007.

- 10) J. H. Sun, S. Y. Dong, Y. K. Wang, S. H. Sun: *J. Hazardous Materials*, 172, 1520, 2009.
- 11) M. C. Markham, J. C. Kuriacose, J. Demarco and C. Ciaquint: *J. Phys. Chem*, 66, 932, 1962.
- 12) S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77, 65, 2003.
- 13) L. Y. Yang, S. Y. Dong, J. H. Sun, J. L. Feng, Q. H. Wu, S. P. Sun: *J. Hazardous Materials*, 179, 438, 2010.
- 14) H. F. Lin, S. C. Laio, S. W. Hung, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 174, 82, 2005.
- 15) 日本学術振興会: 透明導電膜の技術, オーム社, 1999.
- 16) T. Minami, T. Hirano, T. Miyata, J. Nomoto: *Thin Solid Films*, 520, 3803, 2012.
- 17) J. Ding, D. Zhang, T. Konomi, K. Saito, Q. Guo: *Thin Solid Films*, 520, 2663, 2012.
- 18) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata: *Thin Solid Films*, 451-452, 439, 2004.
- 19) E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbas: *Thin Solid Films*, 518, 4076, 2010.
- 20) K. Yoshino, Y. Takemoto, M. Oshima, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, K. Tokudome: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 040207, 2011.
- 21) 原昭二, 森定雄, 花井俊彦: クロマトグラフィー分離システム, 丸善株式会社, 1981.
- 22) H.X.Sang, X.T.Wang, C.C.Fan, F.Wang: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1348, 2012.
- 23) Y.Li, F.He, S.Peng, G.Lu, S.Li: *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 10565, 2011.
- 24) JCPDS カード, 361451.
- 25) 朝倉邦造: 分析化学ハンドブック, 株式会社 朝倉書店, 1992.
- 26) M.S.Wong, S.W.Hsu, K.K.Rao, C.P.Kumar: *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 279, 20, 2008.