

水素マイクロ波プラズマ処理による 可視光応答化酸素欠損型光触媒の製作

矢澤 翔大^{*,1}, 工藤 祐輔^{*}, 中西 哲也^{*}, 竹内 智彦^{**},
荒木 翔太^{**}, 片山 昇^{**}, 小越 澄雄^{**}

(2013年2月27日受付; 2013年4月24日受理)

Fabrication of the Slightly Reduced TiO₂ Photocatalyst Reacted Visible Light by the Microwave-H₂-plasma Processing

Shota YAZAWA^{*,1}, Yusuke KUDO^{*}, Tetsuya NAKANISHI^{*}, Tomohiko TAKEUCHI^{**},
Shota ARAKI^{**}, Noboru KATAYAMA^{**} and Sumio KOGOSHI^{**}

(Received February 27, 2013; Accepted April 24, 2013)

A photocatalyst is attracting widespread attention because it works semipermanently under light irradiation. A photocatalyst has useful characteristics such as an oxidative decomposition and a super-hydrophilicity. However, TiO₂ photocatalysts which are often used can be activated only by ultraviolet rays. The ultraviolet rays for photoactivation of TiO₂ are included nearly zero in indoor lights. If a photocatalyst can be activated with visible light as well as ultraviolet light, a photocatalyst can be used not only outdoors but also indoors. A slightly reduced TiO₂ is one of visible light responsible photocatalysts. A slightly reduced TiO₂ can be produced with H₂-plasma surface processing. However, it is not so clear that the dependence of the performance on the processing parameters. In this study, we have focused on a H₂-plasma processing time. The performance of a slightly reduced TiO₂ under visible light irradiation is estimated from a decomposition rate of formaldehyde. It is found that the performance of the slightly reduced TiO₂ improves as the plasma processing time become shorter although the amount of the visible light absorption becomes smaller. The performance of a slightly reduced TiO₂ under visible light irradiation is also compared with that of a N-doped TiO₂, which is the most popular visible light responsible photocatalyst. The result shows that the decomposition rate of formaldehyde by the slightly reduced TiO₂ is three times or more than that by the N-doped TiO₂.

1. はじめに

現在, 地球環境問題が騒がれている. その対応策として光のみを必要とし半永久的に使用することができる材料である光触媒が注目を浴びている. 光触媒の研究は本多・藤島らによる 1972 年の酸化チタン (TiO₂) を用いた人工光合成 (光を照射することにより水から水素, 酸素が発生する) の発見¹⁾ を契機として盛んに行われるようになった. その後研究が進み, 光触媒の代表とされる酸化チタンは酸化分解作用と超親水性作用という作用をもっているということがわかり^{2,3)}, 大気浄化, 防汚, 殺菌,

水質浄化, 防曇などの効果があることがわかってきた^{3,4)}. これらの効果を用いて空気清浄器内のフィルターや家屋・高層ビルの外壁, ガードレール, 高速道路の防音壁のセルフクリーニング^{3,7)}, 建造物の建材などの接着剤に含まれているホルムアルデヒドの分解^{8,9)} によるシックハウス症候群の抑制などいろいろな場所に使用されている. しかし, 酸化チタンは紫外線にしか反応しない⁴⁾. 酸化チタンの光活性に用いられる紫外線は屋内光にはほとんど含まれていないので, このままでは太陽光が届く屋外でしか使用することができない. 光触媒の光活性領域を可視光の波長までを有効利用できる領域に拡張することができれば, 屋外ではより有効に, そして屋内でも使用することができるようになり, 使用できる範囲が大幅に増えることが予想されるので, 光触媒の可視光応答化の研究が盛んに行われている^{4,5,10,11)}.

酸化チタンの可視光応答化技術として多く用いられているのは, 酸化チタンに不純物をドーブし不純物準位をつくることである. 銅ドーブ^{12,13)} や硫黄ドーブ¹⁴⁾ など様々な光触媒があるが, 中でも窒素をドーブした窒素ドーブ型酸化チタン光触媒¹⁵⁻²¹⁾ という可視光応答型光触媒があり, 現在市場に非常に多く出回っている. しかし, 窒素ドーブ型酸

キーワード: 水素マイクロ波プラズマ, 可視光応答化, 酸素欠損型, 酸化チタン光触媒, 流通方式

* 日本大学大学院生産工学研究科電気電子工学専攻
(275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
College of Industrial Technology, Nihon University,
Narasino-si Izumi-cho 1-2-1, Chiba 275-8575, Japan

** 東京理科大学理工学部電気電子工学部
(278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Science
& Technology, Tokyo University of Science, Noda-si
Yamazaki 2641, Chiba 278-8510, Japan

化チタン光触媒は可視光応答化処理をする前の元の紫外線照射時の酸化チタンよりも紫外光を照射した際の光触媒性能が低くなってしまっている⁴⁾。そこで、著者らは水素マイクロ波プラズマ処理²²⁾を行った酸素欠損型光触媒²³⁻²⁹⁾に注目した。従来、酸素欠損型光触媒は触媒性能がないと言われていたが⁴⁾、本研究で作製した酸素欠損型光触媒は可視光照射時に光触媒性能を発揮することが分かった。JISで定められている流通方式³⁰⁾に基づき、作製した酸素欠損型光触媒に可視光を照射した場合のホルムアルデヒド気体の分解測定を行い、窒素ドープ型光触媒との性能比較を行った。従来の可視光応答型光触媒の可視光での光触媒の反応効率は非常に低く、それは紫外線領域でのそれより、1桁ほど低いとされている⁴⁾。本研究では可視光照射時の酸素欠損型光触媒の反応効率を紫外線領域の光を利用した性能に近づける検討も行った。

2. 光触媒基板の作製

使用した光触媒粉末は酸化チタン光触媒 ST-01 (石原産業) を用いた。その光触媒粉末 2 g と脱水エタノール 18 g を重量比 10 % で混合した溶液 0.1 ml を 25 mm × 25 mm × 1 mm のパイレックスガラス基板に塗布した。その後、電気炉にて 450 °C で 2 時間焼成を行った後に電気炉内で自然冷却を行い、酸化チタン基板の完成とした。

窒素ドープ型光触媒基板の作製方法を以下に示す。チタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) 6.8 ml、エタノール 40 ml と濃硝酸 10 ml を混合して溶液を調整した。調整した溶液をスターラーにて 10 分間攪拌した後、35 °C で 30 日間、TTIP の加水分解と縮重合反応を進行させた。その後、300 °C で 3 時間焼成し淡黄色の窒素ドープ型酸化チタン粉末を調製した²⁰⁾。調整した窒素ドープ型酸化チタン粉末も同様に脱水エタノールと混合しパイレックス基板に塗布をした。作製した酸化チタン基板および窒素ドープ型光触媒の膜厚は $10 \pm 2 \mu\text{m}$ である。基板の表面形状は拡散表面である。

作製した酸化チタン光触媒基板と窒素ドープ型光触

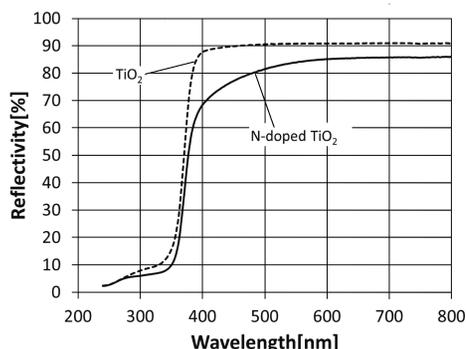


図1 酸化チタンと窒素ドープ型酸化チタンの反射率特性
Fig.1 Reflectivity characteristic of TiO_2 and N-doped TiO_2 .

媒基板の反射率特性を紫外可視分光光度計 (UV - 2450, 島津製作所) を用いて測定した結果を Fig.1 に示す。この反射率の測定は紫外可視分光光度計に入っている積分球により、光触媒表面で反射される光、拡散される光など試料が吸収しなかった光すべてを検出しているため実質吸収率を測定していることになる。酸化チタン光触媒基板と窒素ドープ型光触媒基板との反射率を比べると、窒素ドープ型光触媒基板では可視光の反射率が低くなっており窒素ドープ型光触媒が可視光を吸収していることがわかる。

3. 水素マイクロ波プラズマ処理

作製した酸化チタン光触媒基板に水素マイクロ波プラズマ処理を行い酸素欠損処理した。処理装置図を Fig.2 に示す。今回の実験にはマイクロ波プラズマ生成で用いられることの多いスロットアンテナ方式の装置を用いた。周波数 2.45 GHz のマイクロ波源を、プランジャーを終端とした導波管 (WJR-2) をつなげ、導波管底面に設けられたスロットアンテナよりアルミ製の枠を外壁とする空隙部分、天板誘電体 (石英ガラス) を介してチャンバー内へと照射する構成となっている。酸化チタンの水素マイクロ波プラズマ処理条件を Table 1 に示す。処理後の光触媒基板表面にはプラズマ処理によるキズは見受けられなかった。

Fig.3 に酸素欠損処理前と処理後の個別に作製した酸化チタン光触媒の反射率特性をプラズマ処理時間をパラメータとして示す。酸素欠損処理前後で光触媒基板の反

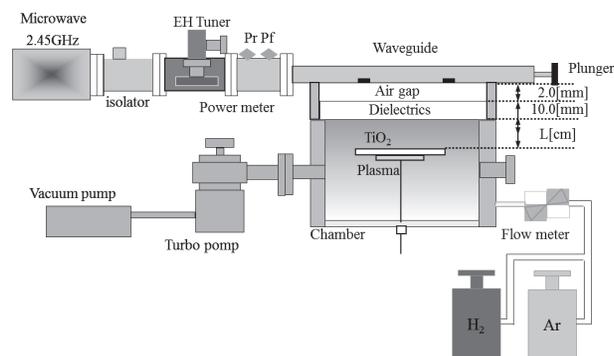


図2 水素マイクロ波プラズマ装置
Fig.2 The schematic of the microwave-plasma source.

表1 プラズマ処理条件
Table 1 Plasma processing condition.

Frequency [GHz]	2.45
Processing time [min]	2, 5, 10, 15
Intrinsic pressure of chamber [Pa]	100
Flow rate of gas mixed with hydrogen and argon [ccm]	27.6
Input power [W]	150
Distance L [cm]	2

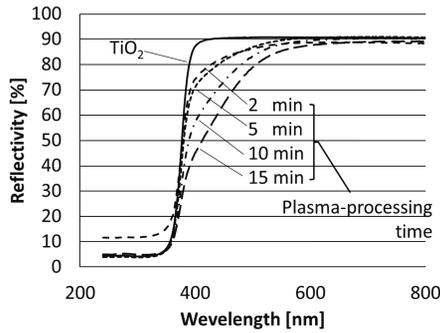


図3 プラズマ処理後の酸素欠損型光触媒の反射率
Fig.3 Reflectivity from before and after plasma treatment of TiO₂.

射率を比較すると、酸素欠損前と比べ処理後の光触媒基板は可視光領域の光を吸収していることがわかる。そして、プラズマの処理時間を長くしていくと可視光領域の光の反射率が下がっていること、すなわち吸収が増加していることがわかる。

4. 実験方法

JIS R 1701-4 の光触媒材料の空気浄化性能試験方法であるホルムアルデヒドの除去性能に基づく流通方式でのホルムアルデヒド気体の分解実験³⁰⁻³⁵⁾を行った。Fig.4 にホルムアルデヒド分解装置概要図、Fig.5 にリアクターを示す。Table 2 に実験条件を示す。ホルムアルデヒド分解装置はホルムアルデヒド気体を発生させるための気体発生部とホルムアルデヒド気体を分解するためのリアクター、そして、ホ

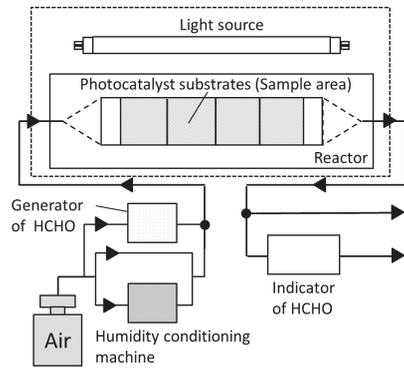


図4 ホルムアルデヒド分解装置概要図
Fig.4 Device configuration of Formaldehyde degradation.

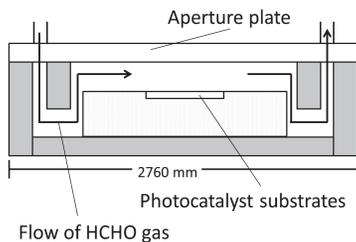


図5 ホルムアルデヒド分解装置のリアクター
Fig.5 Reactor for degradation of HCHO.

表2 ホルムアルデヒド分解実験条件
Table 2 Experiment condition of HCHO degradation.

HCHO concentration [ppm]	1
Sample area [mm ²]	25 × 100
Irradiance of light source [W/m ²]	10
Internal temperature of reactor [°C]	25
Humidity of HCHO gas [%]	50
HCHO gas flow rate [L/min]	0.5

ルムアルデヒド濃度を測定する部分で構成されている。気体発生部に送り込む気体は乾燥空気を用いた。純水の入ったガス洗浄瓶に乾燥空気を送り込みバブリングを行って水蒸気を含む空気を送り出し相対湿度の調整を行った。また、ガス洗浄瓶にホルムアルデヒド溶液を入れホルムアルデヒド気体で満たされた状態にして乾燥空気を流すことで容器内のホルムアルデヒド濃度を調整した³²⁾。ホルムアルデヒド溶液は一般的に使用されている安定剤としてメタノールが含まれているホルムアルデヒド溶液でなく、パラホルムアルデヒドを用いた³³⁾。Fig.5 に示すようにリアクターは光触媒基板に直接気体が吹き付けられることを防ぐために、気体が迂回するようになっている。光触媒試料を窓板から5 mm 以内の高さに設置するために台を設置した。その台に溝を掘りそこに光触媒基板をはめ込むことで流れている気体で光触媒基板が動かないようにしている。光触媒基板は4枚設置した。光源は可視光を照射する場合は蛍光灯 (FL6D, パナソニック) を用い、紫外線を照射する場合はブラックライト (FL6BL, 東芝) を用いた。ホルムアルデヒドの濃度の測定にはホルムテクター (C-XP-308B, 新コスモス電機) を用いた。光源である蛍光灯およびのブラックライト分光分布^{36, 37)} は web ページに掲載されており、蛍光灯は一般的な蛍光灯として広く用いられているタイプの直管蛍光灯である。ブラックライトは可視光をごく微量含んでいる。

5. 実験結果

流通方式ホルムアルデヒド分解の実験結果の様子を Fig.6 に示す。横軸に時間、縦軸にホルムアルデヒド濃度を示している。光触媒は光照射時にしか光活性をしないため、光を当てていない状態でホルムアルデヒドが安定するまで気体を流し続ける。その時のホルムアルデヒド濃度を F₀ とする。その後、光を照射するとホルムアルデヒドがある一定の濃度 F₁ で安定する。光照射を止め光照射前のホルムアルデヒド濃度に戻れば測定を終了としている。以上の測定からホルムアルデヒドの分解率 R は以下の式で算出できる。

$$R = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \times 100 [\%] \tag{1}$$

R : 試験片によるホルムアルデヒドの分解率 [%]

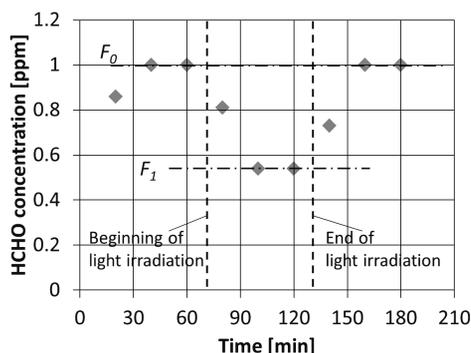


図6 ホルムアルデヒド分解実験結果
Fig.6 Experimental result of formaldehyde degradation.

F_0 : 光照射前のホルムアルデヒド濃度 [ppm]
 F_1 : 光照射時のホルムアルデヒド濃度 [ppm]

Fig.7に作製した光触媒試料のそれぞれのホルムアルデヒド分解率を示す。分解率が高くなるほど光触媒の分解性能が高いことを示している。通常の蛍光灯を用いて実験を行っているので、可視光応答化処理をされていない酸化チタン TiO_2 はホルムアルデヒドを分解できていないことがわかる。使用した光触媒は光触媒全体で生成した電子とホールが反応に寄与していると考えられる。使用した蛍光灯には可視光も含まれていたが、ごく微量だったため分解性能を発揮しなかったと考えられる。一方、可視光応答型の光触媒である窒素ドーピング型酸化チタンと酸素欠損型酸化チタンはホルムアルデヒドを分解していることがわかる。酸素欠損型酸化チタンの分解率を見ても水素マイクロ波プラズマ処理時間を短くしていくほど分解率が高くなり、分解性能が向上していることがわかる。作製した酸素欠損型光触媒の中で一番性能が低いプラズマ処理を15分行った試料の分解性能でも窒素ドーピング型光触媒の約3倍以上あることがわかった。

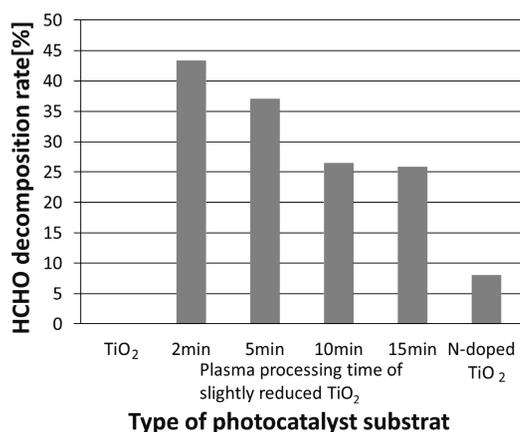


図7 光触媒基板ごとのホルムアルデヒド分解率
Fig.7 Comparison of HCHO decomposition rates of produced photocatalyst layers.

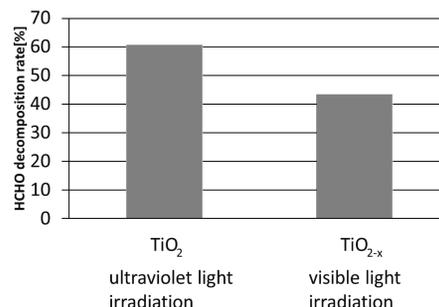


図8 紫外線照射時の TiO_2 と可視光照射時の TiO_{2-x} の性能比較
Fig.8 Performance comparison between TiO_2 when ultraviolet rays irradiation and TiO_{2-x} when visible light irradiation.

プラズマ処理をしていない酸化チタンに紫外線を照射した場合と水素マイクロ波プラズマ処理を2分間行った作製した中で最も性能の高かった酸素欠損型酸化チタンに可視光を照射した場合のホルムアルデヒド分解率の比較も行った。結果をFig.8に示す。1章でも述べたように従来の可視光応答型光触媒の可視光での光触媒の反応効率は非常に低く、それは紫外線領域でのそれより、1桁ほど低いと言われていたが、本研究で作製した酸素欠損型酸化チタンは70%以上の分解性能を発揮しているので、屋内での利用も可能ではないかと考えている。

6. 考察

酸化チタンは水素マイクロ波プラズマなどの還元処理によって可視光領域の波長の吸収を示すようになる^{25-27, 29}。一般に酸素欠損準位は電子と正孔の再結合の原因^{5, 23, 29}になるため、光触媒反応の効率を低下させるが、低温プラズマ処理で形成された酸素欠損酸化チタン (TiO_{2-x}) は、紫外光領域での光触媒活性を損なうことなく可視光でも光触媒活性を示すことができるとの報告²³がある。

水素マイクロ波プラズマ処理をした場合Fig.9 (b)に示すように水素ラジカルが酸化チタンを還元させ酸素欠損が生じる²⁵⁻²⁷。伝導帯直下に酸素欠損による準位が形成されバンドギャップが狭くなり、紫外光線よりも長波長の光を吸収するようになるために光触媒が可視光応答化する²³と考えられている。Fig.9 (b)より、水素マイクロ波プラズマ処理を酸化チタンに行うと酸素欠損準位が伝導帯の約1 eV下部分にでき酸化チタンのもつバンドギャップ3.2 eVよりも小さなバンドギャップが形成され、紫外線よりもエネルギーが弱い可視光にも反応し分解性能を発揮することができたと考えられる。酸素欠損処理を長時間行ってしまうと酸素欠損が進み、Fig.9 (c)のようにはじめに形成された酸素欠損準位付近に準位が複数・時には帯状にできてしまう^{23, 29}。可視光を酸素欠損型 TiO_2 に照射すると、酸素欠損準位の電子がそ

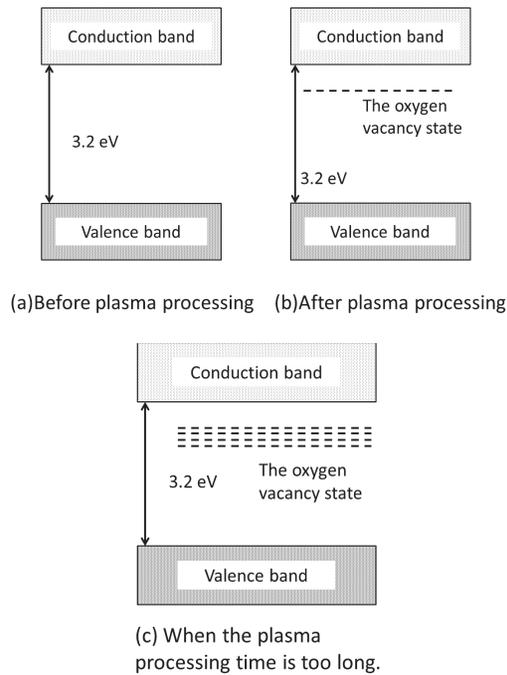


図9 TiO₂と酸素欠損型TiO₂のバンド構造
Fig.9 The energy band of TiO₂ with oxygen vacancies.

の光を吸収し伝導帯に電子が励起され、酸素欠損準位にホールが生成されると考えられる。このホールの酸化力は価電子帯に生成されるホールと比較して弱いと考えられる。加えて、このホールは不純物準位にトラップされ表面へ移動して酸化作用ができにくいと考えられる。こうした理由から、酸素欠損量が大きい酸素欠損TiO₂は光触媒作用が弱くなると考えている。一方、酸素欠損量が少ない場合は、一部の光子が同様な作用で酸素欠損準位の電子をほとんど励起してしまうと、残りの光子はその電子を励起できず、価電子帯の電子を励起することになる。その結果生成された価電子帯のホールは十分な酸化作用を行えた、と考えている。こうした考え方が正しいかどうかはさらなる研究で確認が必要である。

7. まとめ

本研究では、酸化チタン光触媒に水素プラズマ処理を行うことにより酸素欠損型光触媒とし、可視光応答化することを試みた。作製した酸素欠損型光触媒と従来から使用されている窒素ドーピング型光触媒に通常の蛍光灯を照射し、ホルムアルデヒド分解実験を行うことによりその性能を実験的に検証した。本研究により以下のことが明らかになった。

(1) 酸化チタンの基板を作製し、反射率特性を測定した結果、水素マイクロ波プラズマ処理前後を比較すると、処理後の酸素欠損型光触媒は可視光領域の反射率が小さくなっていることがわかった。

- (2) 酸素欠損型光触媒のホルムアルデヒド分解試験を行い、性能評価を行った。酸素欠損型光触媒は通常の蛍光灯照射下でホルムアルデヒドを分解できることがわかった。今回の実験の範囲では酸素欠損型光触媒は水素マイクロ波プラズマ処理時間を短くするほど分解性能が高くなることがわかった。可視光照射時の酸素欠損型光触媒は窒素ドーピング型光触媒よりも3倍以上の光触媒性能があることがわかった。
- (3) 可視光照射時の酸素欠損型光触媒の分解性能は、紫外線照射時の酸化チタンの分解性能の7割以上の性能を発揮した。

以上のことから、適した条件で水素マイクロ波プラズマ処理を行い作製した酸素欠損型酸化チタンは可視光を吸収し可視光照射下で光触媒性能を発揮するということが明らかになった。

今後の課題

本研究にて用いた酸素欠損型光触媒は表面にマイクロ波水素プラズマ処理を行うことにより酸化チタンから酸素を引く抜くことにより酸素欠損処理を行っている。この酸素欠損型光触媒は酸素含有雰囲気にて使用および保管をすると酸素を取り込むと考えられる。現段階では作製後2週間ほど経ると性能が安定するという傾向を示している³⁸⁾が、長期間安定していることを調べる必要がある。今後、性能の経年変化を計測していく予定である。

参考文献

- 1) Fujishima, Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* (1972) 37-38
- 2) 橋本和仁, 入江 寛: 酸化チタン表面の光誘起親水化反応. *表面科学*, **25** [5] (2004) 252-259
- 3) 藤島 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 入門ビジュアルサイエンス 光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2000)
- 4) 橋本和仁, 坂井伸行, 入江 寛, 高見和之, 砂田香矢乃: 光触媒応用技術, pp.18-19, 60-82, 東京図書株式会社 (2007)
- 5) 多賀康訓: 可視光応答型光触媒の実用化技術, pp.14-16, 44-50, 株式会社シーエムシー出版 (2005)
- 6) 田村智明, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中根偕夫: 静電噴霧法を用いて作製した光触媒のセルフクリーニング効果, 静電気学会講演論文集 2010, pp.283-284 (2010)
- 7) 田村智明, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 大塚哲郎: 電極間隔を変えて作製した光触媒のセルフクリーニング効果の評価, 静電気学会講演論文集 2011, pp.259-260 (2011)
- 8) 小野陽平, 工藤祐輔, 中根偕夫: 可視光応答化したTiO₂光触媒によるホルムアルデヒド分解の波長依存性, 静電気学会講演論文集 2010, pp.5-6 (2010)

- 9) 小野陽平, 木村俊貴, 田村智明, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 大塚哲郎: TiO₂ 光触媒に照射する照射光の波長と発振周波数の検討, 電気学会全国大会講演論文集, Vol.2012 No.1, p.172 (2012)
- 10) 飯村修志, 佐藤 賢, 鴨志田武, 長谷川良雄: 光触媒のプラズマ処理による可視光活性化, 電気学会プラズマ研究会資料 Vol.PST-06 No.19.21-34, pp.49-52 (2006)
- 11) 田島政弘, 井上淳史, 塩村隆信: 可視光応答型光触媒の開発, 鳥根県産業技術センター研究報告 第47号 pp.1-7 (2011)
- 12) XIA X.h., GAO Y., WANG Z., JIA Z.j.: Structure and photocatalytic properties of copper-doped rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process. *J Phys Chem Solids*, **69** [11] (2008) 2888-2893
- 13) Qiu X., Miyachi M., Sunada K., Minoshima M., Liu M., Lu Y., Li D., Shimodaira Y., Hosogi Y., Kuroda Y., Hashimoto K.: Hybrid Cu (x) O/TiO₂ nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. *ACS Nano*, **6** [2] (2012) 1609-1618
- 14) 吉永勝己, 松田 実, 佐藤修彰, 村松淳司: PLD 法による硫黄ドーパチタン酸化物薄膜の合成と評価. *J MMIJ*, **124** [10], [11] (2008) 653-658
- 15) 大脇健史, 森川健志, 青木恒勇, 旭 良司, 多賀康訓, 磯村典武: 窒素ドーパ型酸化チタン可視光応答光触媒の解析. *表面科学*, **24** [1] (2003) 25-30
- 16) Lei Zhu, Jianshe Xie, Xiaoli Cui, Jie Shen, Xiliang Yang, Zhuangjian Zhang: Photoelectrochemical and optical properties of N-doped TiO₂ thin films prepared by oxidation of sputtered TiNx films. *Vacuum* **84** (2010) 797-802
- 17) Fanming Menga, Xueping Songa, Zhaoqi Sun: Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum* **83** (2009) 1147-1151
- 18) CHIU Sung-mao, GAN Dershin, CHIU Sung-mao, CHEN Zhi-sheng, YANG Kuo-yuanway, HSU Yu-lung: Photocatalytic activity of doped TiO₂ coatings prepared by sputtering deposition. *J Mater Process Technol.*, **192-193** (2007) 60-67
- 19) KANG In-Cheol, ZHANG Qiwu, YIN Shu, SATO Tsugio, SAITO Fumio: Improvement in Photocatalytic Activity of TiO₂ under Visible Irradiation through Addition of N-TiO₂. *Environ Sci Technol.*, **42** [10] (2008) 3622-3626
- 20) 横須賀勇太, 錦織広昌, 巽 勇吉, 沖恭一, 田中伸明, 藤井恒男: 窒素ドーパ酸化チタン光触媒の簡易調整と可視光活性, 信州大学環境科学年報 29号, pp.1-4 (2007)
- 21) 村上祥教, 小早川絢一, 佐藤祐一: 尿素を用いて作製した窒素ドーパ酸化チタン光触媒の可視光応答, 第11回光触媒シンポジウム, pp.123-124
- 22) S. Kogoshi, Y. Yoshioka, N. Katayama, Y. Kudo: Dependence of Plasma Density on Air Gap Length of Resonant Cavity with Bottom Plate Replaced by High-Density Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics.*, **48** (2009) 08HB01-08HB01-4
- 23) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S.Sugihara, K. Takeuchi: Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* **161**(2000)205-212
- 24) M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J.M. Thomas, M. Anpo: Preparation of Visible Light-responsive TiO₂ Thin Film Photocatalysts by an RF Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity. *Chemistry Letters* **34** [4] (2005)
- 25) 金子朋矢, 荒木翔太, 渡来 梢, 小越澄雄: 酸素欠損型 TiO₂ 光触媒の光吸収特性と光触媒効果の関係, 電気学会全国大会講演論文集, Vol.2012 No.2, p.117 (2012)
- 26) 荒木翔太, 渡来 梢, 片山 昇, 小越澄雄: 酸素欠損型光触媒作成におけるプラズマ処理, 電気関係学会関西連合大会講演論文集, Vol.2011 (CD-ROM), Page.ROMBUNNO. 30P3-1 (2011)
- 27) S. Araki, K. Watarai, S. Yazawa, N. Katayama, Y. Kudo, S. Kogoshi: Optimization of microwave-H₂-plasma processing parameters for making slightly reduced TiO₂ photocatalysts, ICEE2012CD-ROM
- 28) 桑畑周司: 光触媒反応における酸化チタン薄膜表面の酸素欠損の影響に関する研究. 東海大学紀要 工学部, **49** [2] (2010) 129-130
- 29) Z. Lin, A. Orlov, R.M. Lambert, M.C. Payne: New Insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase TiO₂. *J Phys Chem B*, **109** [44] (2005) 20948-20952
- 30) 日本規格協会: JIS R 1701-4 光触媒材料の空気浄化性能試験方法 - 第4部: ホルムアルデヒドの除去性能 (2008)
- 31) 杉本賢一: ホルムアルデヒドガスの簡易発生法について, 愛産研ニュース, p.3 (2009)
- 32) K. Sugimoto, K. Yamada: 光触媒性能評価試験のための簡易ホルムアルデヒド発生法
- 33) 田中義身, 杉本賢一, 清水彰子, 峠田博史: 連続ガス流通方式による光触媒材料のホルムアルデヒド除去性能評価試験 愛知県産業技術研究所報告, Vol3, pp.10-13 (2004)
- 34) 村松紀久: KAST 高度計測センター 光触媒性能評価 光触媒 JIS 試験, 光触媒材料の JIS 試験の現状と問題点 (2012), http://www.newkast.or.jp/koudo/pdf/H20_presentation_3.pdf (2013-1-10)
- 35) 村松紀久: KAST 高度計測センター 光触媒性能評価 光触媒 JIS 試験, 光触媒材料の JIS 試験の現状と問題点 (2012), http://www.newkast.or.jp/koudo/pdf/H21_presentation_3.pdf, (2013-1-10)
- 36) パナソニック: 2007 ランプ総合カタログ hi-light.pdf, (2008), <http://www.taroto.jp/site/pdf/lump/03/hi-light.pdf>, (2013-4-3)
- 37) 東芝: hotyuu.pdf (2009), http://www.taroto.jp/site/toshiba_lamp/keikou/hotyuu.pdf, (2013-4-3)
- 38) 竹内智彦, 荒木翔太: マイクロ波プラズマ処理により作製した酸素欠損型 TiO₂ 光触媒性能の経日変化, 平成 25 年電気学会全国大会講演論文集 CD-ROM