

総 説

可視光応答型光触媒の開発

Development of the visible light type photocatalyst

田島 政弘*・井上 淳*・塩村 隆信**

可視光応答型光触媒は、紫外線が少ない屋内の脱臭、VOC除去、抗菌等への利用が期待されている。本研究では、尿素法により高性能な可視光応答型光触媒の製造方法について検討を行い、残留している尿素重合体除去および窒素含有量の最適化が重要であることを解明した。また、尿素法では400℃以上の高温で窒素ドーブ処理を行うが、還元剤としてヒドラジーン水和物を添加することにより200℃以下の温度で窒素ドーブが可能であることを見出した。

さらに、光触媒をセラミックス等へコーティングする場合、バインダーとして安価なシリカゾルやアルミナゾルを利用するには、400℃以上の高温で焼結処理が必要である。しかし、尿素法で製造した可視光応答型光触媒は、400℃以上の加熱処理によるコーティング処理では、一次粒子の成長およびドーブ窒素の脱離により光触媒活性が低下するという問題がある。そこで、シリカを酸化チタン粒子表面に被覆し、窒素ドーブ処理後、630℃で窒素固定化処理を行うことにより、600℃の熱処理でも粒子成長が起これにくく、光触媒活性が高い耐熱性可視光応答型光触媒の開発に成功した。

1. はじめに

酸化チタンを代表とする光触媒¹⁻³⁾は、防汚、超親水、抗菌、脱臭、VOC除去、NO_x除去等の様々な効果があることから各種用途への利用が拡大してきた。しかし、従来の光触媒材料は、屋外等の紫外線が存在する環境でのみ光触媒活性が発現するため、大きな需要が見込まれる屋内使用に対応可能な可視光下で活性を有する光触媒が望まれていた。

近年、C、S、N、Cr、V等の原子を酸化チタン結晶内へドーブすることにより、可視光で作用する光触媒が調製できることがわかってきた⁴⁻⁸⁾。特に、N、S、C原子を酸化チタン結晶にドーブする方法により、高活性な可視光応答型光触媒が製造されている^{4)、5)、7)、8)}。

本研究では、高活性な可視光応答型光触媒の製造方法について、可視光応答型光触媒を簡単に製造できる尿素法と、それを改良した低温窒素ドーブ法について、さらにシリカ被覆による可視光応答型光触媒の耐熱性向上について述べる。

2. 尿素法による窒素ドーブ可視光応答型光触媒の調製

尿素法による窒素ドーブ可視光応答型光触媒の標準的な調製方法は、酸化チタン(石原産業製ST-01)と尿素を重量比1:1で混合した後、アンモニア気流下450℃で窒素ドーブ処理する方法である⁷⁾。この方法の特長は、尿素が窒素源であると同時に、窒素がドーブされる場所となる酸化チタン結晶中の酸素欠陥を作るための還元剤としても働いて

*環境技術グループ、**技術部長

いることである。一般的な方法であるアンモニアガスによる窒素ドーブ処理では、約600℃の温度を必要とする⁹⁾のに比べて、尿素法ではより低温で窒素ドーブが可能となる。これは、酸化チタンの酸素を除去して酸素欠陥を生成する際の、アンモニアガスと尿素の還元力の差によるものである。

また、尿素法では、可視光応答型光触媒の性能を発揮させるためには、窒素ドーブ処理後の試料を洗浄するだけでは十分ではない。尿素法で使用する尿素が、熱処理により重合してシアヌル酸→メラミン→メラミン重合体となることが知られており¹⁰⁾、窒素ドーブ処理後の試料には尿素重合体が残存している。図1は、尿素法で450℃、2時間熱処理により製造し、水洗後の窒素ドーブ酸化チタン試料を空气中においてTG-DTA曲線を測定した結果である。300℃弱の温度で急激に重量の減少および発熱が起こっている。これは、残存していた尿素重合体が燃焼したためである。

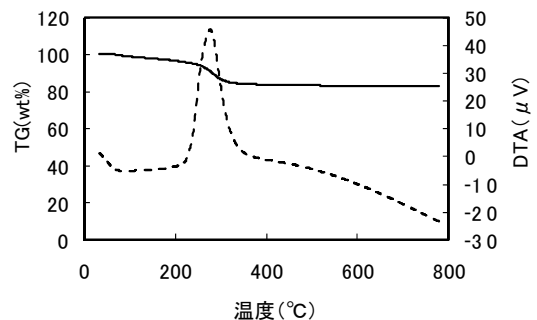


図1 尿素法により製造した可視光応答型光触媒のTG-DTA曲線(空气中)
—— TG - - - - DTA

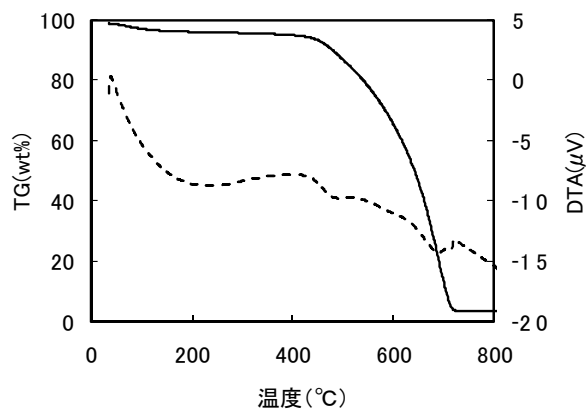


図2 尿素重合物のTG-DTA曲線（窒素雰囲気中）

—— TG - - - - DTA

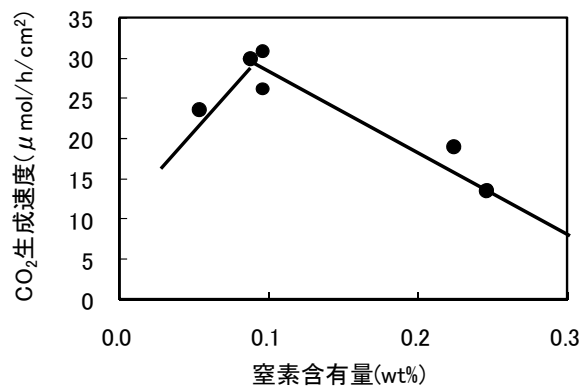


図3 尿素法における窒素含有量と

CO₂生成速度の関係

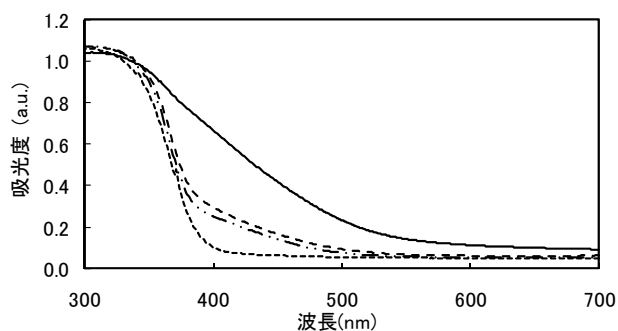


図4 窒素含有量の異なる窒素ドーピング酸化チタンの

UV-VIS吸収スペクトル

—— 6.3wt% - - - - 0.3wt% - · - · 0.1wt%
 0.0wt%

尿素を350℃で熱処理して調製した尿素重合物の無酸素雰囲気でのTG-DTA曲線を図2に示す。これより尿素重合物の昇華温度は400℃～700℃であることがわかり、窒素ドーピング処理温度が700℃以下の場合、尿素重合物が残存することになる。したがって、高い光触媒活性を発揮させるためには、酸化チタン表面を覆って残存している尿素重合物を除去する必要がある。ただし、最近の研究では、この尿素重合物も可視光応答型光触媒性能を有することがわかっており¹¹⁾、尿素重合物が残存していても可視光応答型光触媒活性を示すが、その活性は低い。

一方、酸化チタンにドーピングされている窒素量が、可視光応答型光触媒活性に関与していることが判明している。図3に窒素含有量と可視光下での光触媒活性を示す。縦軸は、1Lテドラバック内に可視光応答型光触媒0.5gを塗布した直径100mmのガラスシャーレを入れ、6μLのアセトンを追加後、405nm(20,000Lux)のLED照明によりアセトンを分解した時のCO₂生成速度である。窒素ドーピング酸化チタン中の窒素含有量が0.1wt%付近でCO₂生成速度が最大値となった。各窒素含有量における窒素ドーピング酸化チタン粉末のUV-VIS吸収スペクトルを図4に示す。ここで、窒素含有量6.3wt%は、図1の試料と同一であり、

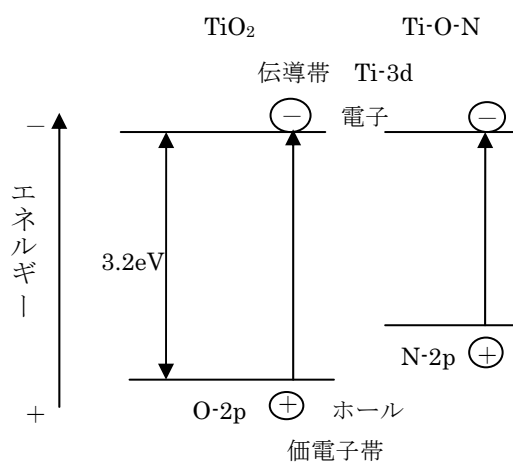


図5 窒素ドーピングによる酸化チタンの

バンドギャップ狭小さく化

尿素重合物が含まれている。窒素含有量6.3wt%では350～600nmの広範囲で光の吸収が認められた。これに対して、窒素含有量0.3wt%および0.1wt%の試料では、380～500nmに光吸収の増加が認められるだけであり、両試料の差はわずかであった。しかし、窒素含有量が0.3wt%と0.1wt%の試料では、図3に示すように光触媒活性に大きな差があり、可視光の吸収性能だけでは光触媒活性を説明できないことを示唆している。

ここで、窒素ドーピング酸化チタンの可視光活性の発現機構を図5に示す。窒素原子が酸化チタンにドーピングされることにより、価電子帯の準位が上昇して窒素原子の準位まで広がり、バンドギャップが狭くなり、可視光のエネルギーでも正孔と電子の生成が可能になるためと考えられている¹²⁾。しかし、窒素ドーピング量が多くなりすぎると、窒素原子の準位が正孔と電子の再結合点になり、正孔と電子の直接再結合が起りやすくなり、光触媒活性が低下すると考えられている¹³⁾。

このように、尿素法による窒素ドーピング酸化チタンの製造では、尿素による窒素ドーピング処理、過剰窒素除去処理の2工程が必要であり、特に過剰窒素除去処理による窒素含有量の制御が重要である。

次に、窒素ドーブ処理温度および過剰窒素除去温度と特性の関係を表1に示す。窒素除去は、550℃のみ3時間、他の処理温度で30時間保持した。また、CO₂生成速度は、アセトンガスの分解を405nmのLED照明下で評価した時の値である。過剰窒素除去処理後の粉末の色がオレンジ色の場合は、窒素含有量が高すぎると判断して、CO₂生成速度は評価しなかった。窒素ドーブ処理温度が400℃および450℃では、窒素除去温度が300℃および350℃で高いCO₂生成速度となった。窒素除去温度250℃では、粉末の色がオレンジを保ったままであり、窒素が十分に除去されなかった。また、窒素除去温度が400℃になるとB.E.T.比表面積が小さくなり、CO₂生成速度も低くなった。さらに、窒素ドーブ処理温度500℃では、窒素を十分に除去するにはドーブ処理温度より高い550℃程度の温度での除去が必要であるが、窒素を十分に除去してもCO₂生成速度は低い値となった。以上の結果より、尿素法による窒素ドーブ可視光応答型光触媒の最適な製造方法は、窒素ドーブ処理温度400℃～450℃、窒素除去温度300℃～350℃であることが判明した。

3. 低温窒素ドーブ処理方法の開発

尿素法では、上述したように400℃～450℃で酸化チタンに窒素をドーブすることができた。これは、尿素の還元力が発揮できる温度が400℃以上であることを示していると考えられる。また我々は、尿素と酸化チタンの混合物に窒素ドーブ処理前に電子線を照射することにより、窒素ドーブ量が増加することを確認している¹⁴⁾。ここで、電子線には本来的に還元作用があるため、電子線の効果が酸化チタンの格子欠陥の生成、つまり格子酸素の除去であると考え、電子線照射の代わりに還元剤を利用することを検討した。その結果、尿素と酸化チタンの混合物に還元剤としてヒドラジーン水和物を添加することにより、尿素法に比べはるかに低温の200℃以下の温度において、酸化チタ

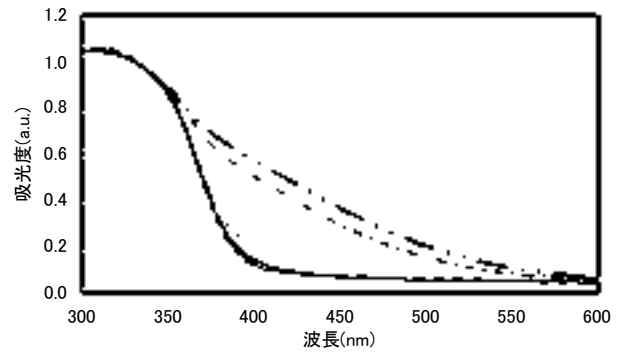


図6 各種処理により調製した窒素ドーブ酸化チタンのUV-VIS吸収スペクトル

- 酸化チタン+尿素+ヒドラジーン水和物 150℃×16時間処理
- .- 酸化チタン+尿素+ヒドラジーン水和物 100℃×8日間処理
- 酸化チタン+尿素 150℃×10日間処理
- 酸化チタン+尿素 200℃×10日間処理
- - - - 酸化チタン+ヒドラジーン水和物 150℃×10日間処理

ンに窒素ドーブをおこなうことができた¹⁵⁾。図6は、各種処理により、酸化チタンに窒素ドーブをおこなった後の粉末のUV-VIS吸収スペクトルである。ヒドラジーン水和物を添加して、150℃で16時間処理した試料と100℃で8日間処理した試料では、400nmの吸収が増加し、550nm付近まで吸収できるようになった。ここで、150℃と100℃で処理時間が異なるのは、ヒドラジーン水和物が蒸発乾固するまでの時間の違いである。ヒドラジーン水和物が液状で存在する間は、酸化チタンの白色は変わらず、ヒドラジーン水和物のほとんどが蒸発した後にオレンジ色に着色した。したがって、ヒドラジーン水和物が効果を示すためには、ガス状で接触する必要があると考えられる。

しかし、尿素と酸化チタンを混合して150℃または200℃で10日間処理した試料は、尿素とヒドラジーン水和物を添加して処理した試料と較べて400nmの吸収はほとんど増加しなかった。また、ヒドラジーン水和物と酸化チ

表1 窒素ドーブ温度および窒素除去温度による物性変化

窒素ドーブ処理温度 (°C)	窒素除去処理	B.E.T.比表面積 (m ² /g)	CO ₂ 生成速度 (μmol/h/cm ²) 405nm 活性	粉末の色
400	250℃×30h	126	—	オレンジ
400	300℃×30h	117	28	薄黄色
400	350℃×30h	104	28	薄黄色
450	250℃×30h	127	—	オレンジ
450	300℃×30h	113	27	薄黄色
450	350℃×30h	108	26	薄黄色
450	400℃×30h	57	17	薄黄色
500	450℃×30h	79	—	オレンジ
500	500℃×30h	69	—	オレンジ
500	550℃×3h	71	6	薄黄色

表 2 窒素ドーブ酸化チタンの窒素除去処理温度の効果

試料名	窒素除去 処理温度	比表面積 (m ² /g)	窒素含有量 (wt%)
N-T シリカ被覆なし 450℃窒素固定化	300℃×2h	202	0.224
	400℃×2h	128	0.088
	500℃×2h	107	0.053
N-ST-5 5wt%シリカ被覆 630℃窒素固定化	500℃×2h	151	0.249
	600℃×1h	142	0.137
	600℃×3h	133	0.097
	600℃×6h	130	0.089
N-ST-10 10wt%シリカ被覆 630℃窒素固定化	500℃×2h	170	0.245
	600℃×1h	165	0.159
	600℃×3h	163	0.097
	600℃×6h	158	0.050

タンを混合して 150℃で 10 日間処理した試料においても、尿素とヒドラジン-水和物を添加して処理した試料と較べて 400nm の吸収はほとんど増加しなかった。したがって、150℃以下の低温で酸化チタン結晶内に窒素をドーブするためには、窒素源である尿素と還元剤であるヒドラジン-水和物の両方が必要である。

ここで、還元剤の共存による低温窒素ドーブ処理プロセスは、以下のように進行すると推測した。まず、窒素ドーブに必要な酸素欠陥がヒドラジン-水和物の還元作用で生成される。次に、生成した酸素欠陥に尿素の分解生成物であるアンモニアガスがアタックし、Ti 原子とアンモニアの N 原子が緩やかな結合を作る。その後、熱的效果により、最終的に酸素欠陥に窒素原子がドーブされる。ただし、ドーブされた窒素原子が、アンモニア形態を保持しているか、部分的に水素原子が脱離した状態であるかは不明である。この 200℃以下の窒素ドーブ処理では、ドーブ窒素は酸化チタン結晶に緩く結合しているだけであるため、ドーブした窒素原子は水洗により容易に除去される。

酸化チタン結晶内へドーブした窒素原子を結晶内へ強固に固定するには、300℃以上の温度での窒素固定化処理が必要である。これは、ヒドラジン-水和物により格子酸素を除去されたために、部分的に破壊された結晶構造の再構築も兼ねている。このような処理は、酸化チタンへの金属イオンのイオン注入でもおこなわれており⁶⁾、この固定化処理をおこなわないと、光触媒活性は発現しない。低温窒素ドーブ法で作成した窒素ドーブ酸化チタンを可視光応答型光触媒として利用するための窒素固定化処理温度は、尿素法における窒素ドーブ処理温度と同じ 400℃～450℃が最適である。なお、低温ドーブ法においても、その後の過剰窒素除去処理は、尿素法と同様におこなう必要が有る¹⁵⁾。

以上、還元剤を用いた低温窒素ドーブ処理について報告

したが、この方法を利用した可視光応答型光触媒製造の利点は、前述の尿素法と比較して、大量製造が容易であるという点である。窒素ドーブを低温でおこなうことにより、処理時間が長くなり、ドーブ処理後の製品の物性が安定して再現性が良い。また、後工程の窒素固定化処理、過剰窒素の除去処理についても、処理時間を長めに取ることで再現性が良くなる。しかし、尿素法では、400℃以上の温度で窒素ドーブ処理をおこなうため、短時間の処理となり、製造量が多くなると処理温度および処理時間などの条件を一定に保つことが難しい。その結果、製造バッチ毎の酸化チタンの窒素ドーブ量が安定せず、光触媒の安定した製造が困難となる。さらに、この低温窒素ドーブ法を利用した可視光応答型光触媒の製法は、酸化チタンだけでなく、酸化タングステン、酸化亜鉛、および酸化ニオブ等の酸化物へも適用可能である¹⁵⁾。

4. 耐熱性可視光応答型光触媒の開発

光触媒用酸化チタンは、粒子径が数 nm と小さく、比表面積が大きいことが特徴であるが、400℃以上で熱処理をおこなうと、粒子成長により粒子径が増大し、比表面積が小さくなるという問題がある。これは、シリカゾル等のバインダーを利用して、酸化チタン皮膜をガラスやセラミックス表面に 400℃以上の温度で焼付固定化する場合に、光触媒活性の低下を起こす要因となる。400℃以上の高温での固定化は、常温や低温での固定化に較べて、皮膜の強度が遙かに強いため、傷が付きやすい場所で使用する商品へ応用されている。しかし、通常の光触媒および可視光応答型光触媒では耐熱性が乏しいため対応できない。そこで、酸化チタン粒子の表面にシリカを複合化することにより、粒子成長を抑制し、高温でも光触媒活性が低下しない耐熱性可視光応答型光触媒を開発した¹⁶⁾。

耐熱性可視光応答型光触媒は、まず、酸化チタンにシリカとして 5wt% または 10wt% になるようにテトラエトキシシランを含浸法で担持し、120℃乾燥後の試料を用いて尿素法により窒素ドーブ処理をおこなった。ただし、窒素ドーブ処理を 450℃でおこなった後、続いて窒素固定化処理を 630℃でおこなった。ここで、シリカ被覆なし窒素ドーブ酸化チタンを N-T、シリカ被覆窒素ドーブ酸化チタンを N-ST とする。また、シリカの被覆量が 5wt% の試料は N-ST-5、10wt% は N-ST-10 とする。表 2 および図 7 に N-T および N-ST の窒素除去処理条件の違いによる窒素含有量の変化を示す。ここで、窒素ドーブ処理は N-T、N-ST 共に 450℃でおこない、窒素固定化処理は N-T については 450℃、N-ST については 630℃とした。

N-T では、窒素除去温度 300℃で窒素は 0.224wt% 残存しているが、400℃、500℃と除去温度が高くなるにつれて窒素含有量が減少した。しかし、N-ST は、窒素固定化処理を 630℃でおこなったため、窒素除去温度 500℃でも窒

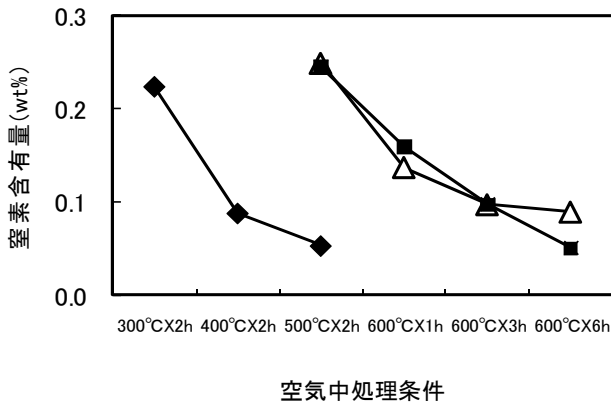


図7 各試料の熱処理条件と窒素含有量の関係

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10

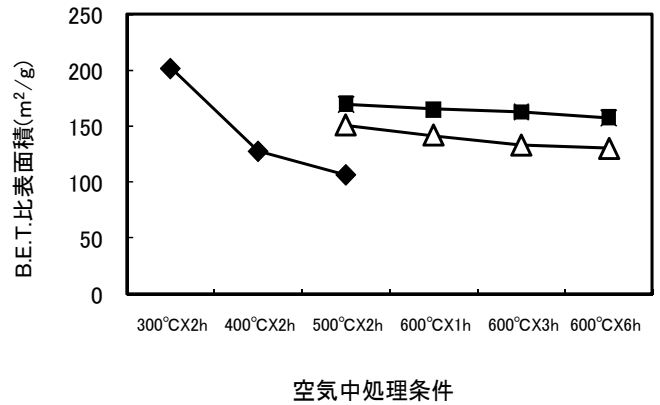


図8 各試料の熱処理条件による比表面積の変化

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10

素が0.25wt% 残存しており、結晶中の窒素原子が除去されにくいことがわかる。

光触媒の耐熱性に関して、N-TおよびN-STの窒素除去処理後のB.E.T.比表面積の変化を表2および図8に示す。N-Tは、当初200m²/gであったが、窒素除去温度400°Cで160m²/g、窒素除去温度500°Cで107m²/gと比表面積が大きく低下した。しかし、N-ST-5およびN-ST-10では、比表面積の低下はほとんどなかった。また、図9に各試料のX線回折パターンを示すが、全試料ともアナターゼ型酸化チタンのピークのみが認められた。しかし、N-Tでは2θ = 26° 付近のピークが熱処理により半値幅が小さくなり、ピーク強度も大きくなることが認められ、2θ = 55° 付近のピークも半値幅が小さくなることで2つのピークが明確になった。これは、酸化チタンの粒子径が大きくなり半値幅が小さくなったためである。しかし、N-ST-5お

よびN-ST-10では、窒素除去温度600°Cにおいてわずかに2θ = 26° 付近のピークが大きくなっただけであり、半値幅の変化はほとんどなく、粒子径が成長しなかったと考えられる。ここで、シリカの複合化において、テトラエトキシシランは、酸化チタンの表面水酸基と反応して固定化されると推定され、酸化チタン表面に一層の状態で存在していると考えられる。このシリカが存在することにより、酸化チタン粒子同士の焼結による粒子径の増大を抑制できたと考えられる。

耐熱性を高めた窒素ドープ酸化チタンの可視光下での光触媒活性について検討をおこなった。各試料の過剰窒素除去後の可視光型光触媒性能について、405nmLED照明および470nmLED照明下でのアセトン分解性能を図3と同様に測定した。結果を図10および図11に示す。N-Tでは、窒素除去温度400°CまではCO₂生成速度が増加したが、窒

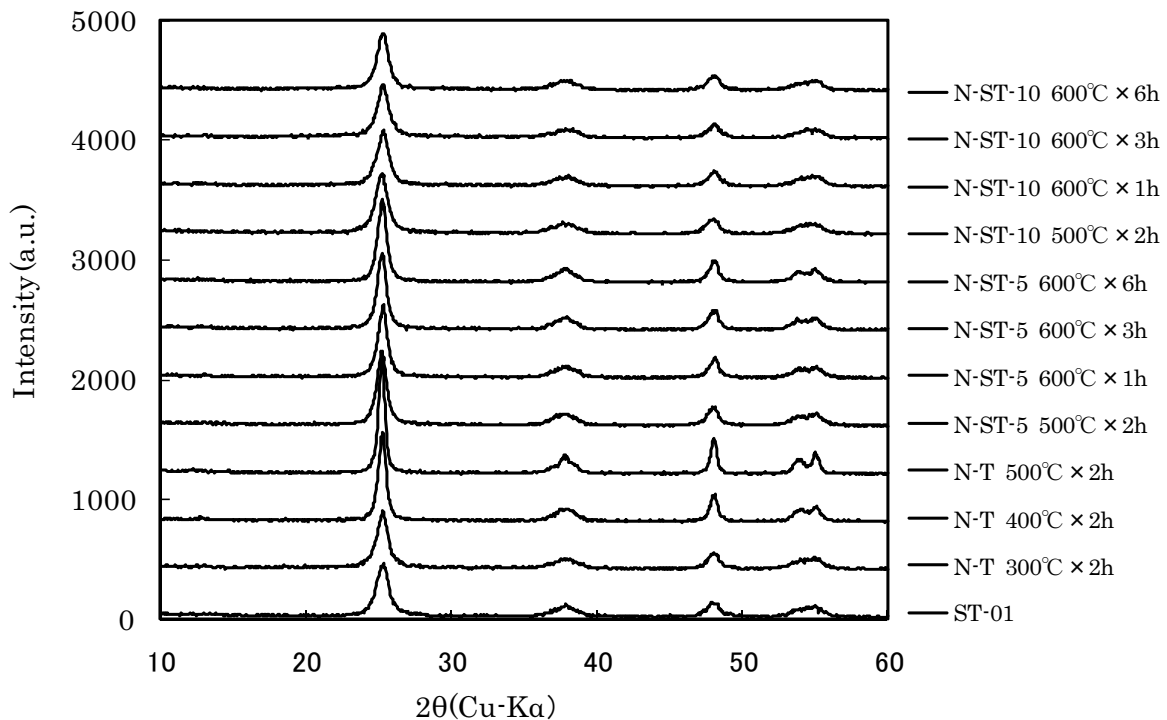
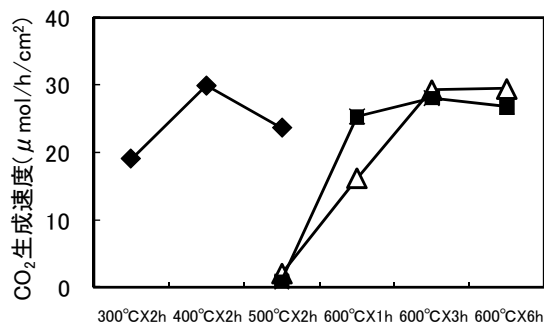


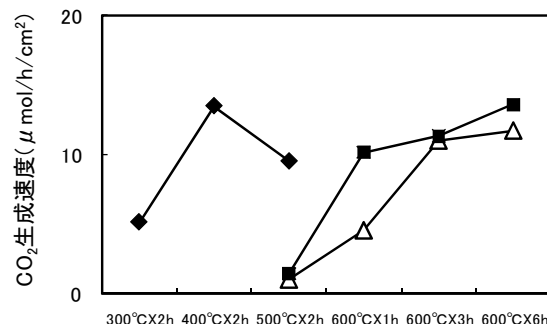
図9 各試料の熱処理条件によるX線回折パターンの変化



空气中処理条件

図 10 各試料の熱処理条件と 405nm における CO₂ 生成速度の関係

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10



空气中処理条件

図 11 各試料の熱処理条件と 470nm における CO₂ 生成速度の関係

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10

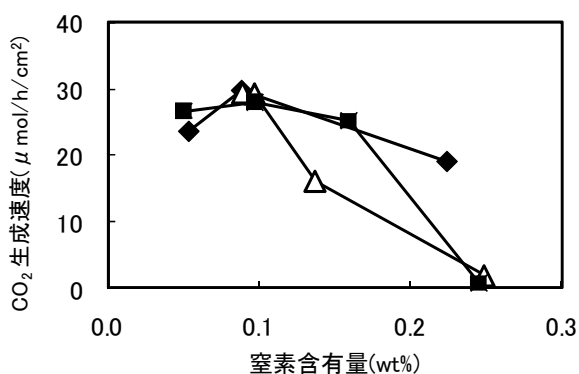


図 12 各試料の窒素含有量と 405nm における CO₂ 生成速度の関係

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10

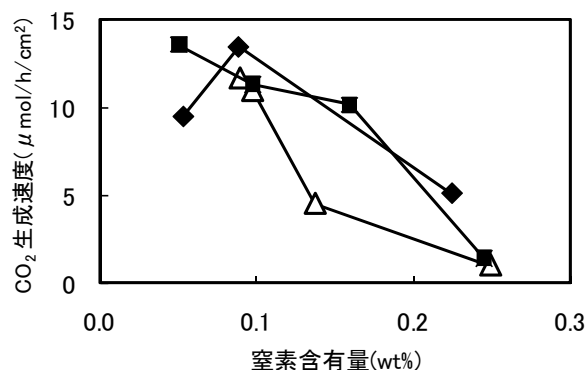


図 13 各試料の窒素含有量と 470nm における CO₂ 生成速度の関係

◆ N-T △ N-ST-5 ■ N-ST-10

素除去温度 500°C では CO₂ 生成速度が減少した。この傾向は、405nm および 470nm の両方の LED 照明で認められた。しかし、N-ST-5 および N-ST-10 では、窒素除去温度 500°C ではほとんど CO₂ が生成しなかったが、窒素除去処理温度を 600°C にすることで CO₂ 生成速度が増加し、処理時間が増加しても CO₂ 生成速度は低下しなかった。したがって、N-ST-5 および N-ST-10 は、630°C で窒素固定化処理をおこなったことにより、窒素の脱離温度も高くなったと考えられる。

次に、耐熱性可視光応答型光触媒の窒素含有量と光触媒活性の関係を図 12 および図 13 に示す。N-T の場合、窒素含有量が約 0.1wt% で極大を示し、窒素含有量が 0.1wt% より多い時および少ない時には光触媒活性が小さくなり、窒素含有量に最適値があることがわかった。また、N-ST-5 の場合、窒素除去温度 500°C では窒素含有量が約 0.25wt% であり、N-T の窒素除去処理温度 300°C の試料よりわずかに窒素含有量が多いだけであるが、N-T と異なり CO₂ 生成活性がほとんど認められなかった。しかし、窒素含有量が少なくなるにつれて CO₂ 生成速度が大きくなり、窒素含有量が約 0.09wt% で最大値となった。N-ST-10 の場合は、N-ST-5 と同様の傾向であるが、窒素含有量が 0.05wt% に

低下しても、N-T のように活性が低下しなかった。405nm の LED 照明ではほとんど活性の低下が認められず、470nm の LED 照明では、むしろ光触媒活性の向上が確認された。

ここで、同程度の窒素含有量であっても、N-T、N-ST-5 および N-ST-10 では、それぞれ光触媒活性が異なっているが、原因については今後の検討が必要である。しかし、N-ST-5 および N-ST-10 は、630°C で窒素固定化処理をおこなうことにより、空气中 600°C で加熱処理をおこなっても光触媒活性が低下せず、耐熱性があることが確認された。

5. まとめ

以上、窒素ドーパ酸化チタンによる可視光応答型光触媒の製造に関する様々な知見が得られ、高活性可視光応答型光触媒の製造方法を確立することができた。さらに、低温窒素ドーパ法を開発して、より安定な製造方法を確立し、耐熱性の高い可視光応答型光触媒の開発にも成功している。これらの高性能可視光応答型光触媒を利用した商品開発もおこなっており、屋内建材や水処理材への利用を目指している。

文 献

- 1) 清野学. 酸化チタン 物性と応用技術. 1 版 3 刷, 技報堂出版株式会社, 1991, p.341.
- 2) 坂田忠良. “2 光触媒”. 化学総説 No.39 無機光化学. 社団法人日本化学会, 2 刷, 株式会社学会出版センター, 1983, p.118-135.
- 3) 橋本和仁, 藤嶋昭. 図解 光触媒のすべて. 1 版, 株式会社工業調査会, 2003, p.308.
- 4) Morikawa,T.; Asahi,R.; Ohwaki,T.; Aoki,K.; Taga,Y. Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping. Japanese Journal of Applied Physics. 2001,Vol40, p.561-563.
- 5) Asahi,R.; Morikawa,T.; Ohwaki,T.; Aoki,K.; Taga,Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science. 2001, 293, p.269-271.
- 6) Anpo,M. Photocatalysis on Titanium Oxide Catalysts: Approaches in Achieving Highly Efficient Reactions and Realizing the Use of Visible Light. Catalysis Surveys from Japan. 1997, 1, p.169-179.
- 7) 株式会社豊田中央研究所. 無機系酸窒化物の製造方法および無機系酸窒化物. 特開 2002-154823. 2002-5-28.
- 8) Ohno,T.; Mitsui,T.; Matsumura,M. Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light. Chemistry Letters. 2003, 32, p.364-365.
- 9) 株式会社豊田中央研究所. 親水性材料. 特開 2001-207082. 2001-7-31.
- 10) Jurgens,Barbara; Irran,Elisabeth; Senker, Jurgens; Kroll,Peter; Muller,Helen; Schnick, Wolfgang. Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. Journal of American Chemical Society. 2003, 125, p.10288-10300.
- 11) 吉本和喜, 酒多喜久, 今村速夫, 東本慎也. 尿素を熱縮合させて調製した尿素由来化合物の光触媒特性. 第 106 触媒討論会予稿集, 2010, 1P16.
- 12) 多賀康訓. “可視光動作型 Ti-O-N 系光触媒の開発”. 可視光応答型光触媒開発の最前線. 株式会社エヌ・ティー・エス編集企画部. 初版, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2002, p.342-354.
- 13) 松本太輝, 井伊伸夫, 酒井勝, 村上泰, 大谷文章. 窒素ドーブ型酸化チタンの窒素ドーブ量制御と光触媒活性. 第 100 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2007, 4H13, p.337.
- 14) 田島政弘, 塩村隆信. 可視光応答型光触媒の開発. 島根県産業技術センター研究報告, 2006, 第 43 号, p.1-3.
- 15) 島根県. 窒素導入型金属酸化物の製造方法及びこれを用いた光触媒の製造方法. 特開 2009-196883. 2009-9-3.
- 16) 田島政弘, 井上淳, 塩村隆信. 耐熱性可視光応答型光触媒の開発. 第 102 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2008, P021, p.21.