タンタル酸化物をベースとした化合物の酸素還元触媒能 (2) TaON 系薄膜触媒における触媒活性点と炭素の役割

石原 顕光¹ 菊池 彰文^{2,*} 大城 善郎¹ 松澤 幸一²
光島 重徳² 太田健一郎¹ 松本 匡史³ 今井 英人³

¹横浜国立大学グリーン水素研究センター

²横浜国立大学大学院工学研究院

³日本電気株式会社グリーンイノベーション研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 10 (2011), pp. 552–556

© 2011 The Japan Institute of Metals

Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction on Tantalum Oxide-Based Compounds (2) Active Sites of TaON Thin Film Catalysts and Role of Carbon

Akimitsu Ishihara¹, Akifumi Kikuchi^{2,*}, Yoshiro Ohgi¹, Koichi Matsuzawa², Shigenori Mitsushima², Ken-ichiro Ota¹, Masashi Matsumoto³ and Hideto Imai³

¹Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University, Yokohama 240–8501

²Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240–8501

³Green Innovation Research Laboratories, NEC Corporation, Tsukuba 305–8501

We analyzed TaC_xN_yO_z and TaN_xO_y thin film catalysts prepared by reactive sputtering under Ar, N₂ and O₂ mixture with TaC or TaN target to reveal a correlation between oxygen reduction activity and physico-chemical properties of the films. XPS and Raman spectroscopy indicated that the graphite and amorphous carbon existed on the surface and grain boundary of the TaC_xN_yO_z. Deposited carbon provides electrical condition paths that are necessary for oxygen reduction reaction (ORR) to be effectively occurred. X-ray absorption spectroscopy analysis revealed that both the TaC_xN_yO_z and TaN_xO_y had some oxygen and/or nitrogen defects compared to the ideal TaON, providing oxygen adsorption sites. Because the TaC_xN_yO_z had both oxygen and/or nitrogen defects as oxygen adsorption sites and deposited carbon as electrical condition paths, the TaC_xN_yO_z showed higher ORR activity than the TaN_xO_y.

(Received May 30, 2011; Accepted June 29, 2011)

Keywords: non-platinum, oxygen reduction reaction, polymer electrolyte fuel cell, tantalum oxynitride

1. 緒 言

前報では、固体高分子形燃料電池のカソード触媒として、白金族を全く含まないタンタル化合物を取り上げ、TaON を主成分とする薄膜モデル触媒の合成とその酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) に対する活性および高活性化に繋がる因子について報告した¹⁾。TaC あるいは TaN をターゲットとし、Ar, N₂ および O₂ 雰囲気中で反応性スパッタ条件を大幅に変化させた一連の薄膜触媒を作製して、酸素還元反応を評価したところ TaC ターゲットを用いた薄膜触媒の中で TaON 型 (monoclinic) の結晶構造を持つ触媒が、最も高い ORR 活性を示した。活性点構造は依然として不明であるが、このスパッタ条件で合成される TaON の表面が酸素還元には効果的であると考えられる。一方、

TaN をターゲットとし同じスパッタ条件で得られた薄膜触媒は、ほぼ同じ TaON monoclinic の構造を有するにもかかわらず ORR 活性は極めて低く、出発材料に炭素 (C) が含まれることも高活性となる条件と考えられる。実際、Time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) による表面分析では、TaC ターゲットから合成した触媒には C が多く含まれることを確認している。この触媒における活性点構造の推定と炭素が活性向上に果たす役割を明確にすることができれば、酸化物系触媒の更なる高活性化に繋がる重要な情報を得ることができる。

本報では、TaON 相を主成分とする酸化物系触媒における酸素還元活性メカニズム、特に活性点構造と炭素の役割を理解するため、X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) による TaON の構造解析、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)、ラマン分光による分析を行なった結果を報告する。

* 横浜国立大学大学院生、現在：(株)ジーエス・ユアサコーポレーション (Graduate Student, Yokohama National University, Present address: GS Yuasa Corporation)

2. 実験方法

薄膜触媒の作製法は、前報に記載したとおりである¹⁾。本報においても、TaC または TaN をターゲットとして作製した薄膜触媒を、それぞれ $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaN_xO_y と表記する。まず、触媒の表面状態を調べるために、XPS (PHI 社製 Quantera SXM) を行った。チャージアップ対策として Pt を試料表面に蒸着した。また、 $\text{Pt}4f_{7/2}$ を基準 (71.2 eV ²⁾) としてエネルギー補正を行った。薄膜の深さ方向の情報を得るため He イオン照射を用いた深さ分解 XPS 測定も合わせて実施した。ラマン分光測定 (confocal Raman microspectrometer; LabRam ARAMIS, HORIBA JOBIN YVON) は 531.95 nm のレーザーを 6 mW で照射し実施した。この場合に限る、試料はグラッシーカーボン (GC) ではなく、同じ条件で石英板上に成膜したものを用いた。XAS の測定は、SPRING-8 の産業利用ビームライン BL14B2 で実施した。転換電子収量法を用いて Ta の L_3 吸収端で行なった。検出深さは、およそ 28 nm である³⁾。電気化学測定は、3 電極式セルを用いて行い、溶液として $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、対極にカーボンプレート、参照極に可逆水素電極 (Reversible hydrogen electrode: RHE) を用い、溶液温度は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。電極の安定化処理として、まず酸素雰囲気中で 50 mV s^{-1} で $0.05 \sim 1.0 \text{ V}$ の範囲で 15 サイクル、その後、窒素雰囲気に切替えて 5 mV s^{-1} で定常状態になるまで電位走査した。

3. 結果および考察

3.1 XPS による表面状態解析

Fig. 1~Fig. 3 は、TaC および TaN をターゲットとして作製した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (a) および TaN_xO_y 薄膜触媒 (b) の XPS スペクトル (Ta4f, N1s, O1s, C1s) である。(成膜時の p_{N_2} を 0.39 Pa , p_{O_2} を 13.0 mPa , 基板加熱温度を 860°C とした。) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ は高い ORR 活性を示すが、 TaN_xO_y は低活性であるため、これらを比較することにより高活性化要因に係る情報を得ることができる。In plane XRD では、いずれも主成分として TaON (monoclinic (ICDD # 20-1235)) を含むことが分かっている。

Fig. 1 は、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (a) および TaN_xO_y 薄膜触媒 (b) の Ta4f コアレベルスペクトルである。各成分の $\text{Ta}4f_{7/2}$ のケミカルシフトとして、TaC (cubic): 23.3 eV ⁴⁾, TaN: 23.5 eV ⁵⁾, TaON: 25.8 eV ⁶⁾, Ta_2O_5 : 26.5 eV ⁷⁾ を用いて、ピーク分離を行なった。スペクトルの形状や、成分構成比 (TaON が 85% 以上) も両者ともほぼ同じであり、Ta の化合物として生成しているものは、ほぼ同じであると考えられる。

Fig. 2 は、N1s および O1s の XPS スペクトルである。Ta4f の場合と同様にスペクトル形状はよく似ている。N1s に見られる 397 eV 付近のピーク、および O1s に見られる 531 eV 付近のピークは、TaON の文献値⁶⁾ (N1s: 397.1 eV , O1s: 530.8 eV), Ta_2O_5 の文献値⁶⁾ (O1s: 530.9 eV) とよく一致しており、いずれの薄膜の表面も TaON が主成分であり、微量の Ta_2O_5 相が混合していることを示している。酸

Fig. 1 XPS of Ta4f core level of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ and $p_{\text{O}_2} = 13 \text{ mPa}$ at 860°C .

Fig. 2 XPS of (a) N1s and (b) O1s of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ and $p_{\text{O}_2} = 13 \text{ mPa}$ at 860°C .

素還元活性が大きく異なる二つの触媒において、Ta 化合物の表面状態がほぼ同じであることは、両方の触媒とも活性点となりうる構造を持っているものの、その活性点が有効に作用するために別の要因が必要であることを示している。

この両者の差は、C1s の XPS スペクトルに顕著に現れている。Fig. 3 に $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (a) および TaN_xO_y (b) の C1s XPS スペクトルを示す。両者とも合成中に生成したと考えられる O-C-O や C=O など酸化状態のカーボン種や C-N 種を含んでいるが、特に 283.9 eV にピークを持つカーボン種の存在量が大きく異なっていることが分かる。このピークは、炭化物 TaC (281.9 eV ⁸⁾ や 282.6 eV ⁹⁾、表面汚染炭化水素 (284.8

Fig. 3 XPS of C1s core level of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaO_xN_y prepared under $p_{\text{N}_2}=0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2}=13$ mPa at 860°C .

Fig. 4 Relationship between He sputtering time and C/Ta atomic ratio of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under 0.39 Pa of p_{N_2} and 13 mPa of p_{O_2} at 860°C .

$\text{eV}^{10})$ あるいは sp^2 結合リッチなアモルファスカーボン($284.8 \text{ eV}^{11,12})$ などではなく、 sp^2 結合を持つグラファイトであると推定される($283.9 \text{ eV}^{13,14})$ 。つまり、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ は TaNxOy に比べて、ターゲットのTaCから生成したグラファイトが、表面近傍に多く存在していると考えられ、これがORR活性の発現にかかわっていることを示唆している。

このグラファイト成分は表面のみに存在するのではなく、全体に分布している。Fig. 4は、Heイオンスパッタリングを行い、深さ方向のXPS測定を行なった結果で、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaNxOy のHe照射時間ごとのTaに対するCの元素

Fig. 5 Raman spectra of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2}=0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2}=13$ mPa at 860°C .

濃度比(C/Ta)を示している。He照射によるエッチングレートは 0.05 nm min^{-1} 程度である。Heイオンを照射し始めると、まず表面汚染炭化水素が除去され、両者ともにC/Taが著しく低下する。その後、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ではC/Taはともに定常になり有意なカーボン成分が存在していることを示している。おそらく、微細な粒子 TaON 粒子の粒界に析出していると推定されるが、酸素還元能の発現に大きな影響を持っていると考えられる。

3.2 ラマン分光

さらに検出された炭素の状態を、ラマン分光によって解析した。Fig. 5に、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (a)および TaNxOy (b)薄膜触媒(p_{N_2} : 0.39 Pa, p_{O_2} : 13.0 mPa, 基板加熱温度: 860°C)のラマンスペクトルを示す。スペクトルの形状は両者で大きく異なっている。

石英基板に成膜した TaNxOy のラマンスペクトル(b)において、破線は基板である石英のラマンスペクトル、点線は TaNxOy から石英のスペクトルを差し引いたスペクトルである。この差分スペクトルは Ta_2O_5 のスペクトルに類似している^{15,16)}。一方、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ のラマンスペクトル(a)は、基板として同じように石英を用いているが、その石英基板に由来するピークはほとんど観察されず、 TaNxOy では観察されていない $1300\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測された。

グラファイト関連物質のラマンスペクトルでは、Gバンド(結晶固有の振動モードで、 1580 cm^{-1} 付近)、Dバンド(グラファイト構造の乱れに起因し、 1360 cm^{-1} 付近)が観測される¹⁷⁾。一般的に、黒鉛化度に応じてGバンドとDバンドの強度比は変化するが、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ で観察されたピークはブロードになっており、グラファイト構造の炭素に加えてその中間の振動数を持つアモルファスカーボンに近い状態の炭素種も存在していると考えられる¹⁸⁾。

Fig. 6 (a) XANES spectra and (b) Radial structure functions of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2}=0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2}=13$ mPa at 860°C .

一方, TaN_xO_y では $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近にはピークは全く観察されず, 薄膜内部にはほとんどカーボンが存在しないことを示している. この結果は C1s の XPS の結果と一致している.

3.3 XAS による Ta 化合物の局所構造解析

次に TaON の主成分とする触媒粒子の活性点構造を明らかにするため, 転換電子収量法による XAS 測定を実施した. 部分酸化したタンタル炭窒化物粉末においては, 転換電子収量法 XAS を用いてタンタル炭窒化物表面に形成される酸化物中の酸素欠陥構造が, ORR 活性の発現と関連を持つ可能性が高いことが示されている³⁾.

Fig. 6(a), (b) に, $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaN_xO_y 薄膜触媒 (p_{N_2} : 0.39 Pa, p_{O_2} : 13.0 mPa, 基板加熱温度: 860°C) の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) および動径分布関数 (Ta L_3 吸収端) を示す. Ta L_3 吸収端における XANES スペクトルは, Ta 2p 軌道から 5d 軌道への電気双極子遷移に由来し, Ta の価数に依存する. 一方, 動径分布関数は, Ta 周りの局所構造, 配位状態を反映している. XANES スペクトルは, $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaN_xO_y 薄膜触媒ではほぼ完全に一致し, これらの薄膜触媒の表面の Ta の価数(電子状態)はほとんど違いがないことを示している.

動径分布関数は, Ta L_3 吸収端の EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を $2.5 < k < 16$ の範囲でフーリエ変換することにより求めた. 主成分である TaON は, monoclinic (空間群 P 1 21/c 1, $a=4.9680\text{ Å}$, $b=5.0370\text{ Å}$, $c=5.1850\text{ Å}$, $\beta=99.56^\circ$) の構造を持つ. $1.6\sim 1.7\text{ Å}$ のピークは Ta の第一近接群の Ta-O あるいは Ta-N 結合に, また 2.9 Å のピークは, 第二近接群の Ta-Ta 結合に対応する.

このピークの形状も含めて, TaN_xO_y の方が全体的に大きな値をとっているものの動径分布関数はほぼ一致している. このことは, $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y の局所構造にはほとんど

Table 1 Peak intensity of Ta-O or Ta-N bond and Ta-Ta bond and ratio of peak intensity of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2}=0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2}=13$ mPa at 860°C and TaON simulation.

	Peak intensity (Ta-O or Ta-N)	Peak intensity (Ta-Ta)	Ratio of (Ta-O or Ta-N) / (Ta-Ta)
TaON (Simulation)	8.73	3.46	2.55
$\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$	7.69	3.07	2.50
TaN_xO_y	8.02	3.32	2.41

差異がないことを示しており, XANES の結果とも一致している.

欠陥構造の有無を評価するため, 構造欠陥を含まない TaON 構造の動径分布関数をシミュレートして, Ta の第一近接酸素, あるいは, 窒素に対応するピークと Ta の第二近接の Ta-Ta 結合に対応するピークの強度比を比較した. シミュレーションでは, 構造パラメータは上記文献値を用いた. Table 1 に示すように酸素欠損などの構造欠陥を含まない理想的な Ta-ON 構造では, Ta-O (N) に対応するピークと Ta-Ta 結合に対応するピークの強度比は, 2.55 であるのに対して, 今回合成した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y ではともに理想的な構造のものよりも低い値となっている.

動径分布関数のピークは, Ta 周りの特定の結合に対する配位数に対応している. Ta-O (Ta-N) 結合に対応するピーク強度と Ta-Ta 結合に対応するピーク強度の比が理想的なものよりも小さいことは, (Ta-Ta 結合の配位数が大きくなることはない) Ta まわりの酸素または窒素に欠陥があることを意味している. 酸化物へ窒素をドーピングすることにより, 酸素欠損を導入することが, 酸化チタンに関して知られている¹⁷⁻¹⁹⁾. 酸化タンタルの場合も, 同様に窒素の導入, すなわち TaON の形成とともに酸素欠損が導入されることがありうると考えられる.

また, TaON は, 2.4 eV のバンドギャップを持つ半導体であり⁶⁾, 可視光応答型の光触媒として開発されている. 価電子帯電子の上端エネルギー準位は 2.0 V vs. SHE であり, フェルミ準位は, およそ 0.0 V vs. SHE である⁶⁾. フェルミ準位の位置は, 酸素還元反応が起こる可能性のあるものではあるが, 酸素還元反応の速度に対応する電流値は, フェルミ準位近傍の電極内電子の状態密度と酸化還元反応に関与する電子の状態密度分布の積に関係する. TaON では, フェルミ準位と価電子帯の上端エネルギー準位が 2 eV も離れており, 反応に関与できる電子がほとんど存在しないため, 酸素還元反応は事実上進行しない.

そのため, TaON が酸素還元電極触媒として働くためには, 他の元素のドーピングや表面欠陥の導入などにより, 電極内電子の状態密度分布を変化させる必要がある. $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 薄膜に炭素は観察されるが, TaON にドーピングされているというよりは, グラファイトとして存在していると推定される. したがって, 酸素あるいは窒素欠損により, 電子状態が変化し, バンドギャップ内に新たな準位を形成している可能性がある. 著者らは, 部分酸化したタンタル炭窒化物粉末触

媒の場合は酸素欠損が活性点と推定しているが³⁾、それと同様に薄膜触媒の場合も、この酸素あるいは窒素欠損が活性点である可能性が高い。TaC_xN_yO_z および TaN_xO_y 薄膜ともに欠損を有するにもかかわらず ORR 活性に大きな差が生じる理由は、ターゲットとして TaC あるいは TaN を用いた差に起因し、XPS やラマンの結果から合わせて考えると、やはり薄膜中の炭素が何らかの形で活性発現に影響することを示唆している。

3.4 TaC_xN_yO_z の ORR 活性発現における炭素の役割

ORR 活性の高い TaC_xN_yO_z 薄膜では XPS およびラマン分光の結果から、表面および内部に、微細な黒鉛化度の低いグラファイトとアモルファスカーボンが存在していることが明らかとなった。薄膜内部では、微細なグラファイトとアモルファスカーボンとして TaON の粒界に析出していると考えられる。グラファイトやアモルファスカーボンは電子伝導性を有するため、バンドギャップが大きく電気的に絶縁体に近い TaON 系触媒の局所的な電子伝導を補い、活性点への電子供給を担っていると考えられる。実際、TaC_xN_yO_z と TaN_xO_y 薄膜の XAS の結果からは、Ta 周りの局所構造は欠陥濃度も含めてほぼ同じと推定され、酸素還元反応をほとんど示さない TaN_xO_y 薄膜においても酸素還元反応の起こす可能性のある欠陥構造自体は存在すると推定される。TaC_xN_yO_z においては、微細に分散したカーボンが触媒活性点まで電子を届けることで電子移動を伴う酸素還元反応を成立させることが可能で、その結果として両者では酸素還元電流値に大きな差が生じていると考えられる。

4. 結 言

本研究では、TaC あるいは TaN をターゲットとし、Ar, N₂ および O₂ 混合ガス中で反応性スパッタ法にて作製した TaC_xN_yO_z および TaN_xO_y 薄膜触媒の ORR 活性と物理的性質の関連性を明らかにするため各種分析を行った。

(1) 最も高い ORR 活性を示すスパッタ雰囲気で作製した TaC_xN_yO_z および TaN_xO_y の成膜直後 C1s の XPS より、TaC_xN_yO_z には 283.9 eV にピークを持つグラファイトが観察されたが、TaN_xO_y では観察されず、これが両薄膜の最も顕著な違いであった。ラマン分光分析もこのカーボン種がグラファイトおよびアモルファスカーボンであることを示しており、TaC_xN_yO_z では表面および膜内部の TaON の粒界にグラファイトおよびアモルファスカーボンを含んでいることが分かった。

(2) 転換電子収量法 XAFS により、TaC_xN_yO_z および TaN_xO_y 薄膜はいずれも理想的な TaON よりも、酸素あるいは窒素欠損を有していることが明らかとなった。この酸素あ

るいは窒素欠損が活性点として機能していると推定された。

(3) 析出したカーボン種は、電子伝導性を持つため、TaON 系触媒の活性点への電子供給を助ける役割を持つと考えられる。TaC_xN_yO_z および TaN_xO_y 薄膜は同程度の酸素還元活性点となりうる構造欠陥を持つがこの電子供給源となるカーボンの有無によって酸素還元電流値に大きな差が生じていると考えられた。

ラマン分光分析は榑堀場製作所分析アプリケーションセンタ-中田靖様のご厚意をいただいた。また、放射光測定は SPring8 のビームライン BL14B2 にて、榑高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力のもとに(課題番号: 2009B1821, 2010A1740, 2010A1748, 2010B1792 および 2010B1888)実施した。さらに、本研究は触新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託のもとで行われている。関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) A. Kikuchi, A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto and H. Imai: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 545-551.
- 2) S. D. Wolter, B. Brown, C. B. Parker, B. R. Stoner and J. T. Glass: Appl. Surf. Sci. **257** (2010) 1431-1436.
- 3) H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura and K. Ota: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 191905.
- 4) O. Y. Khyzhun and V. A. Kolyagin: J. Alloy. Compd. **363** (2004) 32-39.
- 5) L. Shi, Z. Yang, L. Chen and Y. Qian: Solid State Commun. **133** (2005) 117-120.
- 6) W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen: J. Phys. Chem. B **107** (2003) 1798-1803.
- 7) Y. Kuo: J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 579-583.
- 8) J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol and K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by J. Chastain and R. C. King, Jr., (Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1995).
- 9) E. R. Engbrecht, Y.-M. Sun, S. Smith, K. Pfiefer, J. Bennett, J. M. White and J. G. Ekerdt: Thin Solid Films **418** (2002) 145-150.
- 10) A. Koizumi, K. Yamauchi, M. Sato and M. Takano: J. Surf. Anal. **15** (2008) 16-26.
- 11) P. Reinke, G. Francz and P. Oelhafen: Thin Solid Films **290-291** (1996) 148-152.
- 12) X. Zhang, Z. Wu, X. Wu, L. Qin, X. Yu, Y. Xu and H. Zhang: Surf. Coat. Technol. **201** (2007) 5219-5222.
- 13) J. Luthin and C. Linsmeier: Surf. Sci. **454-456** (2000) 78-82.
- 14) X. Kong, S. Wang, H. Zhao and Y. He: Thin Solid Films **518** (2010) 4211-4214.
- 15) P. S. Dobal, R. S. Katiyar, Y. Jiang, R. Guo and A. S. Bhalla: J. Raman Spectrosc. **31** (2000) 1061-1065.
- 16) P. S. Dobal, R. S. Katiyar, Y. Jiang, R. Guo and A. S. Bhalla: Int. J. Inorg. Mater. **3** (2001) 135-142.
- 17) T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto and S. Sugihara: Appl. Catal. B: Environ. **42** (2003) 403-409.
- 18) S.-H. Lee, E. Yamasue, H. Okumura and K. N. Ishihara: Appl. Catal. A: Gen. **371** (2009) 179-190.
- 19) B. Liu, L. Wen and X. Zhao: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92** (2008) 1-10.