

硫酸水溶液電解浴にて陽極酸化法で作製した TiO_2 の光励起機能

正橋直哉、水越克彰

【1】 緒言

二酸化チタン TiO_2 は、表面に吸着した有害物質やバクテリア、ウイルスなどを、紫外線照射により分解することが可能なことから、光触媒として広く実用に供されている [1-3]。二酸化チタンの作り方は、大別して湿式法（ディップコーティング、スピンドコーティング、スプレー等）と乾式法（スputタリング、イオンプレーティング、蒸着等）がある。一方、我々はチタンやチタン合金の表面に光触媒二酸化チタンを創製するために、幾つかの利点を考慮して、陽極酸化法に取り組んでいる[4-8]。利点の第一は、陽極酸化法は電解浴の組成を選択することで、二酸化チタンに第三元素をドーピングすることが可能なことで、こうすることで二酸化チタンのバンド構造を改質することができる点である。第二番目の利点は、陽極酸化は熱力学的に進行する平衡反応であるために、基板と酸化膜との接合強度が高い点で、二酸化チタンが基板から剥離するという問題を回避できる点である。第三番目の利点は、陽極酸化反応は酸化と溶解が競争的に起こるために、電気化学的条件（化成電圧、電流密度、電解質組成、pH など）を選択することにより、酸化膜の組織や結晶構造をはじめとする膜質の制御が可能である点である。以上の特長を持つ陽極酸化法にて二酸化チタンを創製するうえでの基本的な設計思想の一つは、光触媒反応を促進するためには、光励起により生成する電子と正孔の再結合を抑制することが必要で、再結合サイトになりうる格子欠陥量を低減させるために二酸化チタンの結晶性を上げる点である。また、陽極酸化の電解浴から酸化膜へのドーピングを施すことで、光触媒の可視光活性を改善することを狙っている。本稿では私たちの研究の概要を紹介する。

【2】 実験手順

基板は JIS 一種の純チタンを使用し、陽極酸化の陽極に用いる。陽極酸化は 0.002 M から 1.6 M の硫酸濃度を変えた電解浴中で、白金電極を陰極に 30 分間、一定電圧に達するまで定電流条件下で行う。酸化膜は 723 K で 5 h の大気中熱処理を施し、熱処理の影響を調べた。陽極酸化膜の結晶学的な情報は、回転型検出器を用いた $\text{Cu-K}\alpha$ ターゲットによる薄膜 X 線回折法 (XRD) にて調べた。また陽極酸化膜の組織は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。TEM の断面観察用試料は、集束イオンビーム (FIB) 法にて作製した。また表面の粗度や表面積は、波長 408nm のレーザー顕微鏡により調査した。X 線光電子分光 (XPS) 分析は単色化した $\text{Al-K}\alpha$ 線を用いて行った。紫外線照射下における光触媒反応は、メチレンブルー色素

($C_{16}H_{18}ClN_3S$ 、以後 MB) の脱色反応と、アセトアルデヒド (CH_3CHO) の分解試験により評価した。一方、超親水性は 0.1 mL の蒸留水を酸化膜表面に適下し、ゴニオメーターを用いた接触角の測定により評価した。接触角測定では紫外線の照射強度は 0.1 mW/cm^2 とし、紫外線を 30 分ごとに照射して評価した。

【3】 実験結果

3.1. 組織

Figure 1 に様々な硫酸濃度の電解浴中で作製した陽極酸化膜の組織を示す[6]。硫酸濃度が 0.02M では、サブミクロンサイズのポアが不均一に分散するのがわかる。0.1M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜は、均一に分散したナノサイズのポアからなる組織を呈し、硫酸濃度を 0.2M に増加させることでポアの成長が確認できる。さらに硫酸濃度を 1.2M まで増加させると、表面は粗くなりポアの合体が頻繁に観察できる。ポアの平均粒径は、電解浴の硫酸濃度の増加と共に、170 nm から 950 nm へと増加した。陽極酸化膜の表面積 (S) と表面粗さ (R_a) を電解浴の硫酸濃度に対してプロットしたのが Figure 2 である [6]。この図から表面積も表面粗さも電解浴の硫酸濃度の増加と共に増加することが判る。

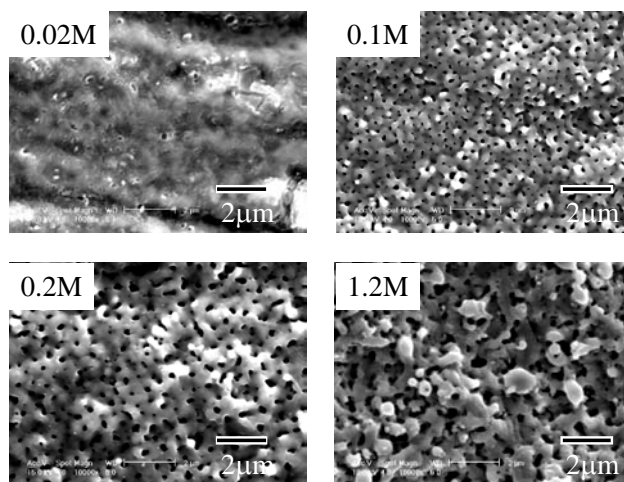


Figure 1 陽極酸化電解浴の硫酸濃度を変えた時の酸化膜の FESEM 組織

Figure 3 は熱処理前(a)と熱処理後(b)の 1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の断面 TEM 組織である[6]。この組織から酸化膜の厚みはおおよそ $7 \mu\text{m}$ で、熱処理に依存しないことがわかる。また酸化膜の基板表面近傍において膜厚が約 200 nm の層が熱処理の有無にかかわらず観察できる。図中に挿入した電子線回折の解析から、この基板側に観察される薄膜相はアナターズ構造 (図中の円 A の領域) で酸化膜のルチル構造 (図中の円 B の領域) とは異なることが明らかとなった。

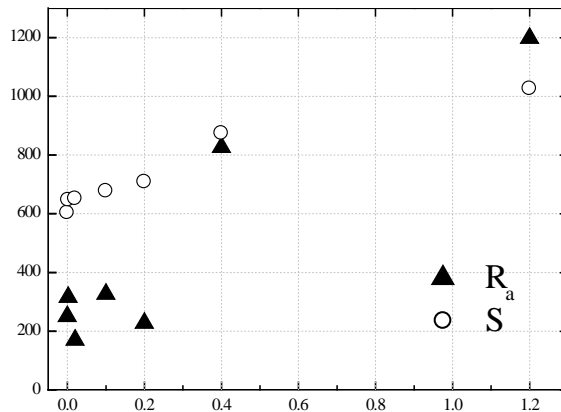


Figure 2 陽極酸化膜の表面積 (S) と表面粗さ (Ra) の電解浴の硫酸濃度依存性。

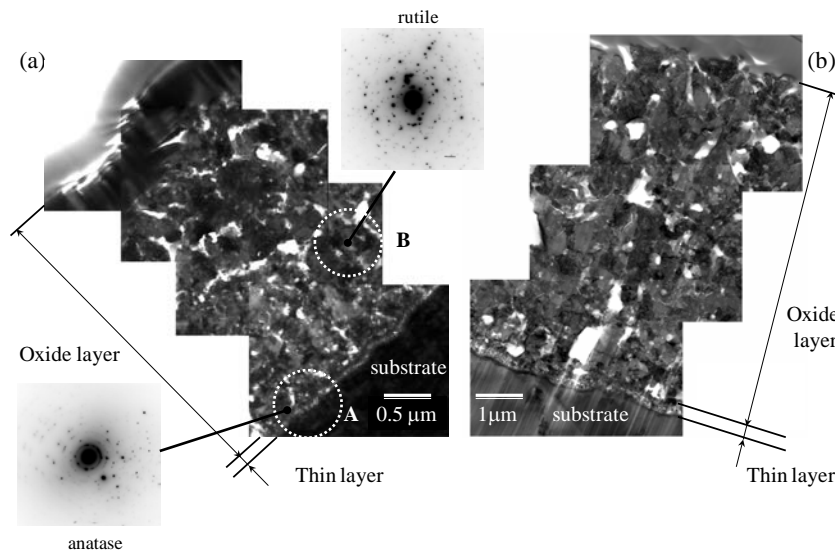


Figure 3 1.2M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の断面 TEM 組織：熱処理前(a)と熱処理後(b)

3.2 相解析

Figure 4 は、0.02 M、0.1 M、0.2 M、0.4 M、1.2 M、1.6 M 硫酸電解浴にて成膜した酸化膜の熱処理前 (左) と熱処理後 (右) の薄膜 X 線回折プロファイルである [6]。基板の hcp-Ti の 101 回折線 ($2\theta=40.18$) の強度が、電解浴の硫酸濃度の増加と共に減少することから、硫酸濃度の増加と共に酸化膜の厚みが増加することがわかる。またこの図から、電解浴中の硫酸濃度が 0.4 M を境として、高濃度ではルチル相が、低濃度ではアナターズ相が主要相になることがわかる。

酸化膜の結晶子サイズ(ϵ)と不均一歪み (η) を、X 線回折プロファイルで得られた回折線の半価幅(FWHM) を用いて Hall の式にて算出した。Figure 5 にこの

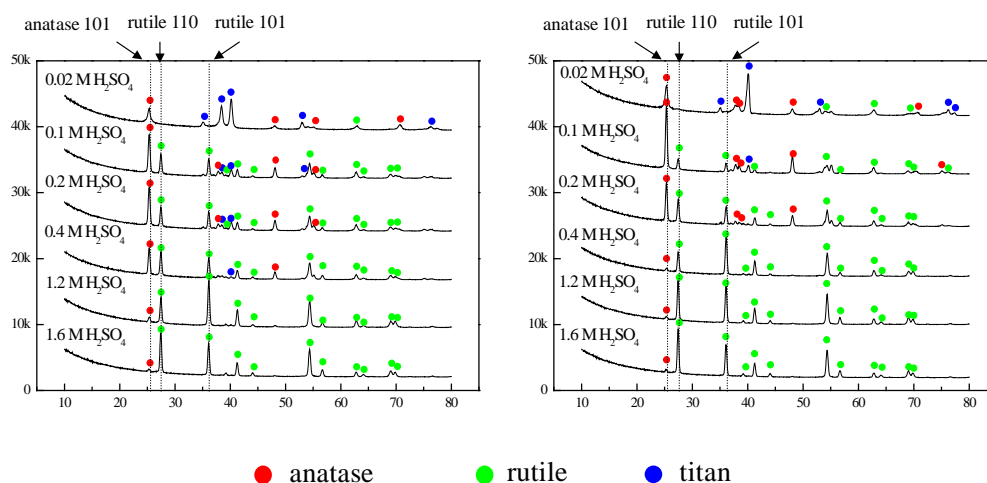


Figure 4 0.02 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M, 1.2 M, 1.6 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の薄膜 X 線回折プロファイル：熱処理前（左）と熱処理後（右）

ようにして求めた ε （左図）と η （右図）を、電解浴中の硫酸濃度に対してプロットする [6]。またこの図には、粒径が 1–2 μm の市販のルチル粒子の ε と η 値も併せてプロットする。左図から、結晶子のサイズは、電解浴の硫酸濃度や熱処理に関わらず 10 nm と 30 nm の間にあるが、熱処理により値は低下することがわかる。またアナターズ相の結晶子のサイズは電解浴中の硫酸濃度の増加と共に、熱処理の有無にかかわらず増加し、熱処理前の結晶子のサイズは熱処理後の結晶子のサイズよりも大きいことが判る。一方、ルチル相の結晶子サイズは、電解浴中の硫酸濃度に関わらずほぼ 30 nm と一定で、熱処理による顕著な違いは観察されない。Figure 5 の右図から、低濃度硫酸で作製した陽極酸化膜を除いて、どの結晶構造の酸化膜も不均一歪みが極めて低いか、あるいは存在しない

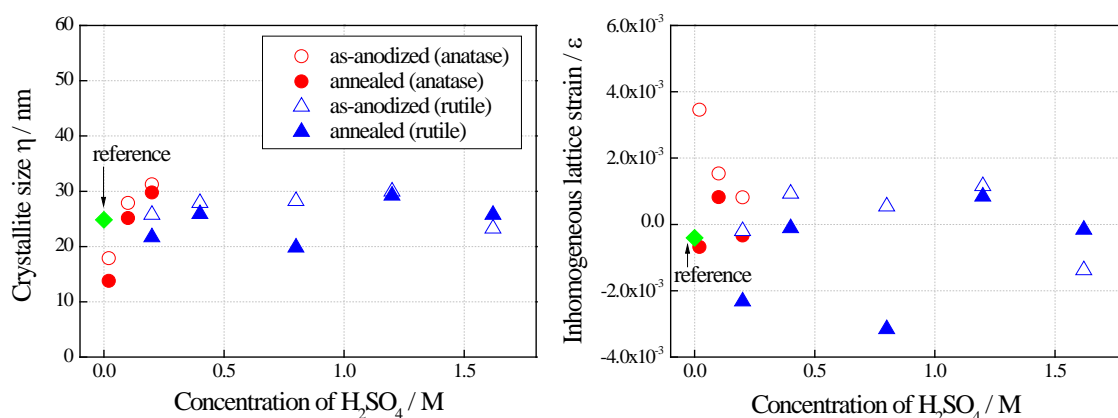


Figure 5 結晶子と不均一歪みの硫酸電解浴の硫酸濃度依存性：熱処理前(a)と熱処理後(b)

(数値がマイナス) ことがわかる。さらに、熱処理を施すことにより不均一歪みの値が減少する。またルチル相の陽極酸化膜の ϵ と η は市販のルチル粉末のそれとほぼ同程度である。これらのことから X 線回折で検出可能な格子欠陥の量は、陽極酸化膜内では非常に少ないことがわかる。格子欠陥は光励起により生成した正孔と電子の再結合サイトになると考えられており、Figure 5 の結果から、陽極酸化膜は再結合の抑制による光触媒反応の高効率化が期待できる。

3.3 XPS 解析

Figure 6 に硫酸濃度 0.1 M と 1.2 M 電解浴で作製した陽極酸化膜に熱処理を施した試料を XPS にて測定した際の、Ti 2p (左) と O 1s (右) スペクトルを示す [6]。Ti 2p で観察される 465 eV と 459 eV のスペクトルはそれぞれ TiO_2 の $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ に帰属できる。この Ti 2p スペクトルの結合エネルギーから、酸化膜表面は TiO_2 を形成していることがわかる。またピーク形状は対称性に優れることから、 Ti^{3+} イオンは酸化膜中に存在しない。 Ti^{3+} イオンは、3.2 で記した不均一歪みと同様に、光励起により生成した電子と正孔の再結合サイトとなりうるために、酸化膜中には Ti^{3+} イオンが存在しないことが好ましい。一方、O 1s スペクトルは、メインピークの高エネルギー側の約 532.4 eV に肩ピークを有する非対称スペクトルを示す。この肩ピークはこれまでも報告されているが、水酸基に由来するピークと考えられている [9]。ここで重要なことは、1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の肩ピークの強度が、0.1 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の肩ピーク強度よりも強度が高いことである。これは前者の酸化膜が後者の酸化膜よりも、水分子との相互作用が大きいことを示唆するもので、陽極酸化膜の親水性を考察する上で興味深い結果である。

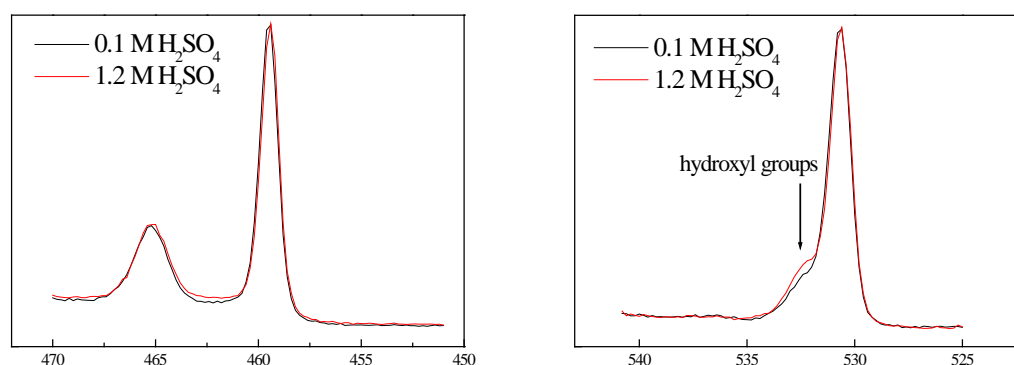


Figure 6 0.1Mおよび1.2M硫酸電解浴で作製した熱処理を施した陽極酸化膜の Ti 2p XPS (左) と O 1s XPS (右)

3.4 剥離強度

陽極酸化膜と基板チタンの密着強度をスクラッチ試験による酸化膜と触針の摩擦変化から評価した。Figure 7は0.1 M (a)と1.2 M (b)硫酸電解浴にて作製した陽極酸化膜とゾルゲル法で作製したアナターズ構造の二酸化チタン薄膜(c)のスクラッチ試験における摩擦力のシグナル変化（上）とスクラッチした試料表面の画像（下）である [10]。0.1 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜(a)、およびゾルゲル法で作製した薄膜(c)の摩擦力シグナルは、グラフ中の緑色の点線の箇所で不連続に変化するのに対し、1.2 M(b)ではシグナルが連続的に変化していることがわかる ((b)のグラフで記載した点線はわずかなシグナル変化のあった箇所だが、剥離に伴う変化とは認め難い)。この不連続変化を膜の剥離強度に相当するとして、強度を求めると電解浴の硫酸濃度が0.02 M、0.1 M、0.2 M、1.2 M の場合、それぞれ26.60 mN、28.63 mN、32.10 mN そして検出限界以上となる。一方、ゾルゲル法やCVD法で作製した酸化膜の剥離強度は、それぞれ24.53 mN と14.87 mN と計算できる。この結果から、陽極酸化膜は電解浴の硫酸濃度が高いほど剥離強度は高く、他の方法で作製した試料よりも高いことがわかる。

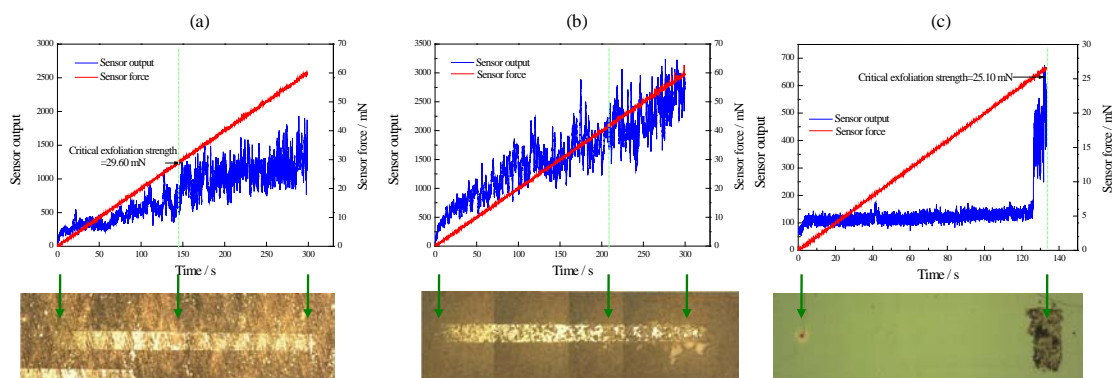


Figure 7 0.1 M(a)および1.2 M(b)硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜、およびゾルゲル法で作製した薄膜(c)のスクラッチ試験により得られた摩擦力シグナル変化（上）と表面画像（下）

3.5 光触媒活性

紫外線照射によるメチレンブルー色素（MB）の脱色率から反応速度定数を計算し、各硫酸濃度の電解浴で作製した陽極酸化膜に対してプロットしたのがFigure 8である [6]。3.2で記述したように硫酸電解浴の硫酸濃度が0.4 Mを境にして、陽極酸化膜の相構造はアナターズ相からルチル相へと変化するが、Figure 8からルチル相の方がアナターズ相よりも反応速度定数は大きいことがわかる。更に、ルチル相やアナターズ相に関わらず、熱処理を施すことにより反応速度定数は大きくなることがわかる。

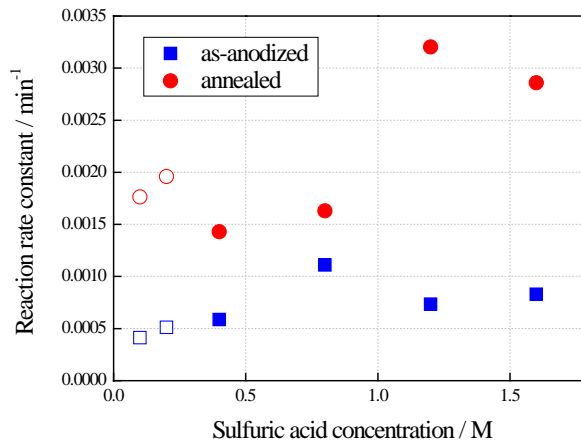


Figure 8 MB 脱色反応における反応速度定数の電解浴の硫酸濃度依存性

Figure 9 に陽極酸化膜とゾルゲル法で作製した市販の二酸化チタンの MB 脱色反応における反応速度定数の照射光波長依存性を示す [7]。可視光を照射すると、0.02 M や 0.1 M 硫酸電解浴で作製したアナタース構造の陽極酸化膜の脱色の反応速度定数は、市販のゾルゲル法で作製した二酸化チタンと同様に低いことがわかる。しかし、1.2 M 硫酸電解浴で作製したルチル構造の陽極酸化膜は、バンドギャップ相当よりも長波長の可視光で脱色可能であることがわかる。

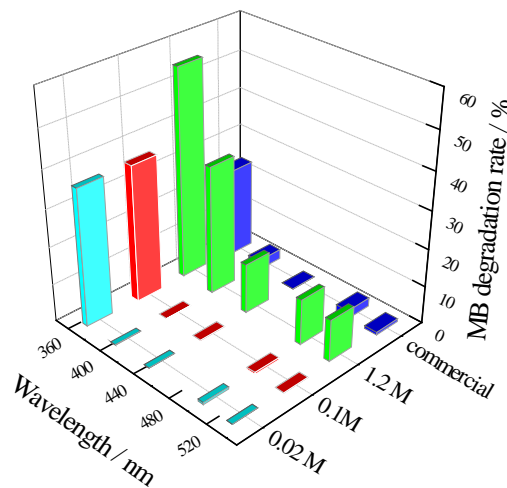


Figure 9 MB 脱色反応における反応速度定数の照射光波長依存性

Figure 10 は、陽極酸化膜と市販のゾルゲル法で作製したアナタース構造の二酸化チタンに、400 nm より長波長の光、あるいは 420 nm より長波長の光のみを 1 時間照射したときのアセトアルデヒド分解により発生した CO₂ 量をプロットしたものである [10]。1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜は、照射光の波長によらず、調べた酸化膜の中で最も高い分解性能を示すことがわかる。

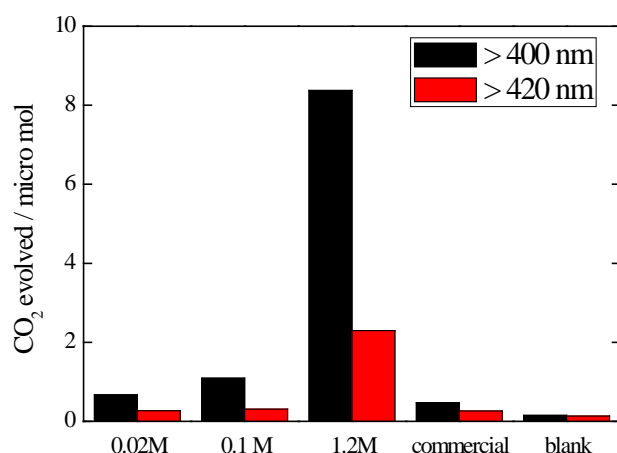


Figure 10 各種酸化膜のアセトアルデヒド分解により発生した CO₂ 量の照射光波長依存性

3.6 親水性

Figure 11 に熱処理前 (a)と熱処理後 (b)の陽極酸化膜の接触角について、紫外線照射による変化をまとめる。熱処理前の試料では、高濃度の硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜は、低濃度の硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜よりも、紫外線照射時間に関わらず接触角が低いことがわかる。一方、熱処理材では、高濃度硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜は、紫外線照射に関わらず接触角が極めて低いという興味深い結果が得られた。

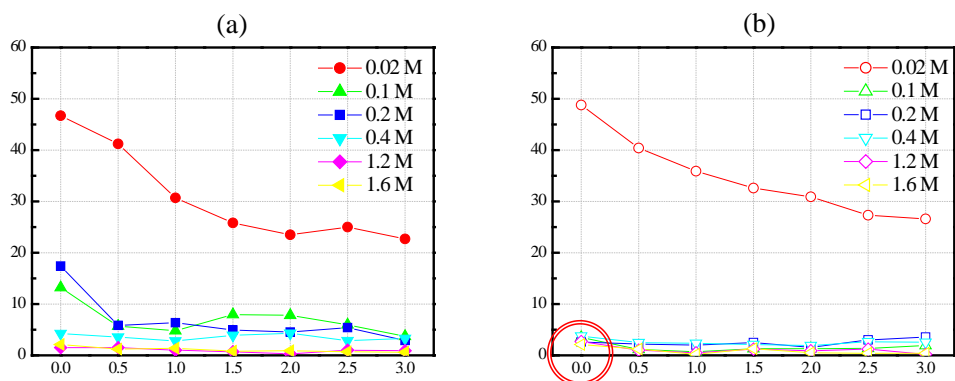


Figure 11 陽極酸化膜の接触角の紫外線照射時間依存性：熱処理前(a)と熱処理後(b)

Figure 12 に、室内蛍光灯下で 1.2 M 硫酸電解浴で作製したルチル構造の陽極酸化膜の表面に、400-pL の微小水滴を滴下する直前 (a)と 5 ms 後 (b) の水滴の画像と、その時の体積変化を滴下後の時間に対してプロットした図 (c)を示す。なお(c)には、0.1 M 硫酸電解浴で作製したアナタース構造の陽極酸化膜に滴下した 180-pL の水滴の体積変化の時間依存性を併せて記す。400-pL の水滴は 1 ms

以内に酸化膜の表面に完全に拡がり、接触角はゼロとなることがわかる。このことは紫外線未照射でも、短時間で水滴が表面に濡れることを意味する。

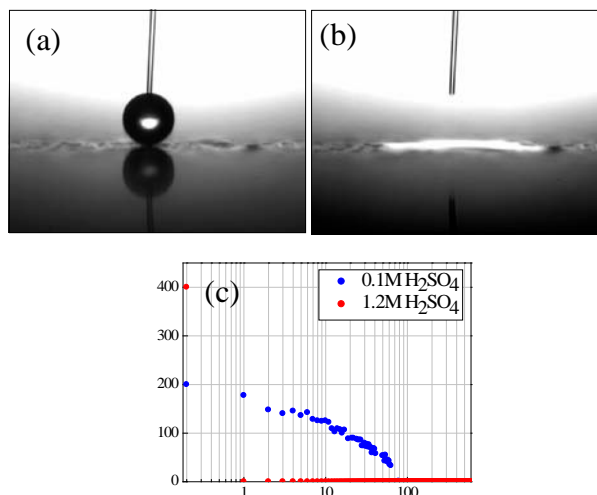


Figure12 400-pL の水滴を 1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の表面に滴下する直前(a)と 0.5 ms 後(b)の画像、および水滴体積の滴下時間依存性(c)

【4】 考察

4.1 可視光応答性

二酸化チタン光触媒の触媒活性に及ぼす照射光の波長依存性は、二酸化チタンの電子構造によって決まり、バンドギャップエネルギーの低減が可視光活性に影響を及ぼす。第一原理計算によると、窒素や硫黄のようなアニオンイオンを二酸化チタンにドーピングすることが有効とされ [11]、窒素ドーピングの効果はすでに多くの研究によって実証されている [12-16]。Figure 13 に、第三元素をドーピングした二酸化チタンのバンド構造の模式図を描く [17]。窒素添加二酸化チタンの可視光活性は、二酸化チタンの価電子帯の直上に位置する N 2p バンドの存在が重要である。すなわち価電子帯の上端近傍にあるバンドと価電子帯を構成する O 1s バンドとの混成により、バンドギャップエネルギーが低減し、可視光活性が改善するといわれている。一方、価電子帯の 2.0-2.5 eV 上に位置するカチオンイオンや格子欠陥に由来するバンドは、バンドギャップエネルギーの低減には有効であるものの、酸化力を減じると同時に、励起電子と正孔の再結合サイトになりうると報告されている。したがって、可視光応答性の改善には、Figure 13 の左のようなバンド構造が有利であると考えられている。本研究の陽極酸化膜は可視光活性の改善が確認できたが、その原因は電解浴に使用する硫酸から酸化膜に混入する硫黄によるバンド構造の改質に起因すると考える。

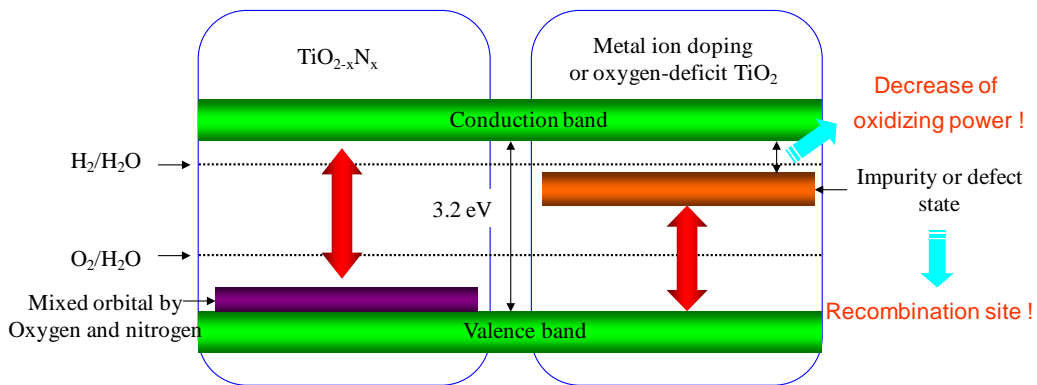


Figure 13 ドーピングした二酸化チタンのバンド構造の模式図

Figure 14 (a)の XPS 分析から、熱処理を施した陽極酸化膜表面から硫黄が検出され、Figure 14 (b)の酸化膜の深さ方向の AES 分析から表面近傍で濃化して存在するのがわかる。酸化膜中の硫黄の量は、酸化膜を溶融して発生する SO_2 を測定することにより求めることができ、Figure 15 にその結果を示す[7]。二酸化チタンの密度を 4.23 g/cm^3 と仮定し、また酸化膜の厚みは一定で断面 TEM で求めた値を用いると、陽極酸化に使用する電解浴の硫酸濃度が 0.002 M、0.02 M、0.1 M、0.2 M、0.4 M、1.2 M の時に、それぞれの硫黄の量は、1.83 at. %、1.50 at. %、0.73 at. %、0.38 at. %、0.36 at. %、0.17 at. % と計算できる。すなわち、電解浴の硫酸濃度の増加と共に酸化膜中の硫黄濃度は減少することになる。一方で、硫黄がどのような化学状態（配位数）で格子中に存在するか、また二酸化チタンのどのサイト（置換型か侵入型か）を占有するかは不明で、詳細な表面分析と構造解析を行う必要がある。

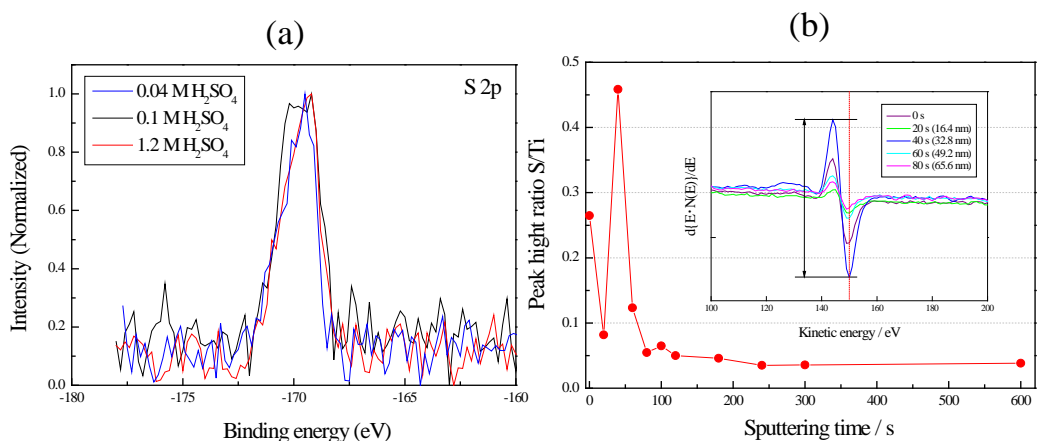


Figure 14 0.04 M、0.1 M、1.2 M の硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の S 2p XPS (a) と AES 深さ方向分析により求めた硫黄 (152 eV) とチタン(418 eV) の強度比のスパッタリング時間依存性(b)。(b)にはスパッター前と 20, 40, 60, および 80 s スパッター後の AES スペクトルを記す。

これまで報告された第一原理計算の結果によると[11]、二酸化チタン中において酸素サイトに硫黄が置換するには窒素が置換する場合に比べて、より高い生成エネルギーを必要とするために、硫黄ドーピングは窒素ドーピングより難しいとされている。これまで、二酸化チタンへの硫黄ドーピングは、 TiS_2 粒子の酸化[18]、チオ尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) を原料としたゾルゲル法[19]、イオン注入法[20]など幾つか報告されている。本研究とこれらの報告との最も大きな違いは、本研究で創製した二酸化チタンの結晶構造がルチル相で光触媒性能が優れているのに対し、これらの報告の二酸化チタンの結晶構造はアナターズ相である点にある。硫黄ドーピングによる可視光活性を考察するために、硫黄添加二酸化チタンのバンド構造の計算を、硫黄原子の二酸化チタン格子中の占有サイトと二酸化チタンの結晶構造を変えて行っている。

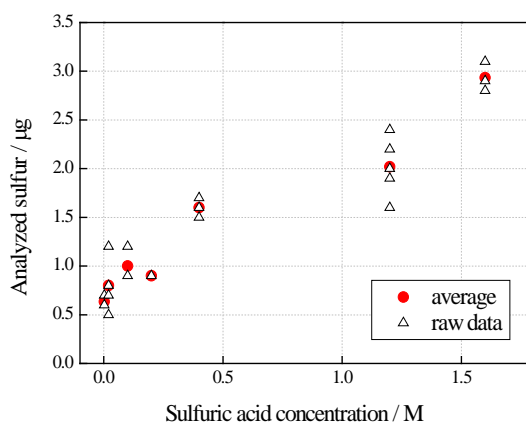


Figure 15 化学分析により求めた酸化膜中の硫黄量の電解浴の硫酸濃度依存性

4.2 超親水性

本研究結果から、高濃度硫酸電解浴を用いて作成した陽極酸化膜の接触角は、低濃度硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の接触角よりも小さいだけでなく、前者の酸化膜は紫外線未照射においても接触角が極めて小さいことが明らかとなった。XPS 分析から、前者の陽極酸化膜は后者の陽極酸化膜よりも表面において多量の水酸基イオンが検出できた。Figure 16 は、1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜の熱処理前 (左) と熱処理後 (右) の、XPS 装置内での紫外線照射実験で求めた一連の O 1s XPS スペクトルである。紫外線照射前 (a)、0.5 kPa の酸素に 5 分間紫外線照射下で静置後 (b)、XPS 装置の超高真空下に 30 分間静置後 (c)、そして 1.05 kPa の空気に 1 時間静置してから紫外線を照射した後 (d) のそれぞれのスペクトルである[4]。全ての酸化膜において、O 1s スペクトルは水酸基イオンの存在により非対称的であり、水酸基イオンに起因する肩ピークの強度は、紫外線の照射や雰囲気などに関わらず、熱処理前よりも熱処理後

の方が大きいことがわかる。また熱処理前の陽極酸化膜の肩ピークの強度は、紫外線の照射や雰囲気などに関わらずほぼ同じであったが、熱処理を施した陽極酸化膜の肩ピークの強度は、紫外線の照射や雰囲気などに依存し酸素に接する時間が長いほど、この肩ピーク強度は著しく増加することがわかる。以上の結果は、陽極酸化膜は熱処理を施すことで水酸基イオンと強い相互作用を形成することを示唆する。

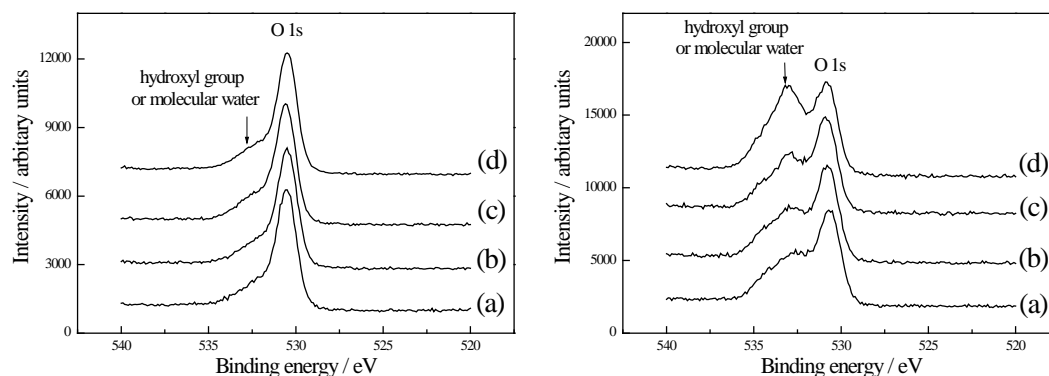


Figure 16 1.2 M 硫酸電解浴で作製した陽極酸化材の熱処理前（左）と熱処理後（右）の O 1s XPS : 照射前(a)、0.5 kPa 酸素雰囲気下で紫外線照射(b)、30 分間紫外線照射 (c)、1.05 kPa の空気に 1 時間放置後に紫外線照射(d)

超親水性の発現機構については Sakai 等により、光照射により形成される酸素空孔に基づいたモデルが提案されている [21]。このモデルでは、光照射により生成した二個の正孔を酸素イオンがトラップして酸素が生成し、酸素分子として気相中に拡散した酸素空孔に水分子が吸着し、水滴が表面に濡れて拡がると説明されている。このモデルを用いて本実験結果を解釈すると、可視光照射下でも酸素空孔が形成されなければならないが、Figure 5 の Ti 2P XPS のピーク形状の対称性から、 Ti^{3+} イオンは酸化物中に確認できず、酸素空孔の存在は確認できていない。実験結果を説明すべく更なる研究が進展中である。

【5】 結論

陽極酸化二酸化チタンの光誘起機能と剥離強度を調べた。その結果、電解浴の硫酸濃度の増加と共に、酸化膜の主要相はアナターズ相からルチル相に変わり、ルチル相の結晶子サイズはほぼ 30 nm で、不均一歪みはきわめて少ないか存在しないことが明らかとなった。また硫酸濃度の増加と共に酸化膜中にナノサイズのポアが形成され、酸化膜の表面積は増加し、基板との剥離強度も電解浴中の硫酸濃度の増加と共に増加することがわかった。一方、硫酸濃度の高い電解浴で作製したルチル構造の二酸化チタンの接触角は紫外線未照射環境下に

においてもほとんどゼロで、XPS 分析の結果、硫酸濃度の高い電解浴で作製した酸化膜は水酸基イオンと強い相互作用を有していることがわかった。また光触媒性能もアナターズ構造の二酸化チタンに比較して優れていることが明らかとなり、ルチル構造の二酸化チタンは二酸化チタンのバンドギャップに相当する光の波長よりも長波長の可視光照射下でもメチレンブルー水溶液を脱色し、アセトアルデヒドを分解して二酸化炭素を生成することが明らかとなった。この原因として、酸化膜中に硫黄原子がドーピングされバンド構造が改質したためと考察する。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、東北大学の花田修治 名誉教授、奥正興 准教授、鈴木茂 教授、千星聡 講師、および北見工業大学の天津直史 講師、早稲田大学の齊藤良行 教授、大阪府立大学の前田泰昭 名誉教授、西村六郎 教授、興津健二 助教に感謝申し上げます。また、試料作製を担当して頂いた東北大学の松田優 氏、杉山誠一 氏、酸化膜の分析を行って頂いた芦野哲也 助教と坂本冬樹 氏、そして AES 分析を行っていただいた村上義弘 氏、XPS 分析を行って頂いた北見工業大学の山根美佐雄 氏、開発研究支援を頂いた株式会社ティグの小澤隆治 氏、諸石大司 氏に感謝します。なお本研究の一部は文部科学省基盤研究(A) (No.17206070)により助成を頂きましたので、ここで感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [2] G.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **122** (1990) 178-192.
- [3] R.W. Matthews, *Pure Appl. Chem.* **64** (1992) 1285-1290.
- [4] N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, M. Oku, *Thin Solid Films* **516** (2008) 7488-7496.
- [5] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsu, *Chem. Lett.* **38** (2008) 1126-1127.
- [6] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsu, *Appl.Catal., B* **90** (2009) 255-261.
- [7] Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi, N. Masahashi, *Appl.Catal., B* **91** (2009) 152-156.
- [8] N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, and K. Wagatsuma, *Langmuir* **25** (2009) 11586–11591

- [9] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669-13676.
- [10] Y. Mizukoshi, N. Masahashi, presented in Spring Meeting of the Japan Inst. Metals, Tsukuba, March 29, 2010
- [11] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269–271.
- [12] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5483-5486
- [13] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal., B* **42** (2003) 403-409.
- [14] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, E.G. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6004-6008.
- [15] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19384-19387.
- [16] M. Mrowetz, W. Balcerski, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17269-17273.
- [17] A. Fujishima, *Sci. & Technol. J.* Feb. (2004) 66-69.(in Japanese)
- [18] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.* **32** (2003) 330-331.
- [19] J.C. Yu, W.K. Ho, J.G. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J.C. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 1175-1179.
- [20] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, *J. Applied Physics* **93** (2003) 5156-5160.
- [21] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 3023-3026.

【参考】

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター事業における、複数の企業との共同研究を通して得た成果であり、数件の特許が出願されています。

【連絡先】

正橋 直哉
東北大学金属材料研究所
e-mail: masahasi@imr.tohoku.ac.jp

水越 克彰
東北大学金属材料研究所
e-mail: mizukosi@imr.tohoku.ac.jp