

目 次

1. イントロダクション
  - 1.1 半導体光触媒
  - 1.2 二酸化チタン光触媒
2. 二酸化チタン光触媒の製造技術
3. 二酸化チタン光触媒の評価方法
  - 3.1 セルフクリーニング（防汚、防曇）性能
  - 3.2 空気浄化（NO<sub>x</sub>、VOC、悪臭など）性能
  - 3.3 水質浄化性能
  - 3.4 抗菌・防かび性能
4. 二酸化チタン光触媒の応用
  - 4.1 大気浄化
  - 4.2 脱臭
  - 4.3 水浄化
  - 4.4 抗菌
5. 陽極酸化法による光触媒の創製
  - 5.1 陽極酸化膜の組織と構造
  - 5.2 陽極酸化膜の光触媒機能と超親水性
  - 5.3 陽極酸化膜機能の発現機構について
6. 最後に

## 1. イントロダクション

### 1.1. 半導体光触媒

#### 1.1.1 半導体とは

半導体は、電気伝導率が導電材料（金属）と絶縁材料の中間の値をもった物質をいう。電気伝導率が高いということは、電気を伝える電子が自由に運動できることを意味し、バンドギャップ構造によって以下のように説明されている。電子は常温では原子核によって束縛され身動きができず、エネルギー的には最も低いバンドである価電子帯（Valence band）に存在する。価電子帯の電子は、禁制帯と称する電子が存在できないバンド領域に相当するエネルギーより高いエネルギーを、光や熱などにより外部から与えられることで、伝導帯（Conduction band）と称するバンドに飛び上がり、電子は自由に運動できる。この禁制帯に相当するエネルギーをバンドギャップ（Bandgap）と称し、物質固有の物性値である。

半導体に原子価の異なる原子を添加すると、電気伝導性が現れる。添加元素の価電子数が添加される原子の価電子数よりも多い場合、添加元素は添加される原子の価電子数と同じになるようにイオン化し、多い分の価電子を伝導帯に放出し電気伝導性が現れる。このような半導体を n 型半導体という。それに対して添加元素の価電子数が添加される原子の価電子数よりも少ない場合、添加元素は添加される原子から電子を受け取ってイオン化し格子点に入る。その結果、価電子帯に電子の抜けた領域（正孔（hole）と称する）が形成される。正孔が動くということはプラスの電荷を持った領域が動くということで、マイナスの電荷を持った電子が動いたことと同じこととなり、やはり電気伝導性が現れる。このような半導体を p 型半導体と称する。添加元素によって形成する半導体を不純物半導体と称し、整流や増幅などの電流の制御を可能とする。

#### 1.1.2 光触媒とは

触媒とは、自分自身は変化することなく化学反応の速度に影響を与える物質を称し、一般的には化学反応を速める物質をさす。化学反応は反応物から異なる物質を生成する反応で、反応を進めるには活性化エネルギーと称するエネルギーの壁を乗り越える必要がある。触媒はこの活性化エネルギーを低減させる作用があるために、反応生成のエネルギー効率を改善することができる。触媒により反応が進行するためには、化学反応の源となる反応物が触媒に接する必要があるため、触媒の表面積を大きくすることが触媒性能向上に有効である。

光触媒はバンドギャップ以上の光エネルギーを照射すると、n 型半導体の場合、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に入る。一方、伝導帯に電子が上がること

で、伝導帯には電子が抜けた正孔ができるが、これらは光触媒の表面に拡散し他の物質に移行することで化学反応を促進する。電子が他の物質に移行するとその物質は還元されたことになり、正孔が他の物質に移行すると、その物質は酸化されたことになる。すなわち光触媒は照射により酸化還元反応を起こす物質である。

光触媒を大気中で使用する場合、電子は酸素と、正孔は水と反応し、それぞれスーパーオキシドアニオン ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) やヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) というラジカル基を生成するといわれている (図 1)。これらのラジカル基は原子状酸素を基本とし電子や水素と結びついた活性酸素と称せられ、表 1 に示すように塩素よりも格段に高い酸化力を有するために (自分自身は還元し相手を酸化させる)、有機化合物などの酸化分解に利用されている。このラジカル基による光触媒反応の理解に関しては誤りであるとの説もある。すなわち、これらの光触媒反応を担う活性酸素は  $\text{O}$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_3$  などの酸素に電子が結びついたものとする説である。この根拠は、酸化されにくい物質である一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) が、他の反応で生成したヒドロキシラジカルやスーパーオキシドラジカルでは酸化できないという実験事実に基づく。光触媒を説明した多くの教科書は前者を記載しているが、 $\text{CO}$  の酸化に代表されるように前者の説では説明できない事実もあり、学術的にこの機構がクリアになっているとは考えにくい。

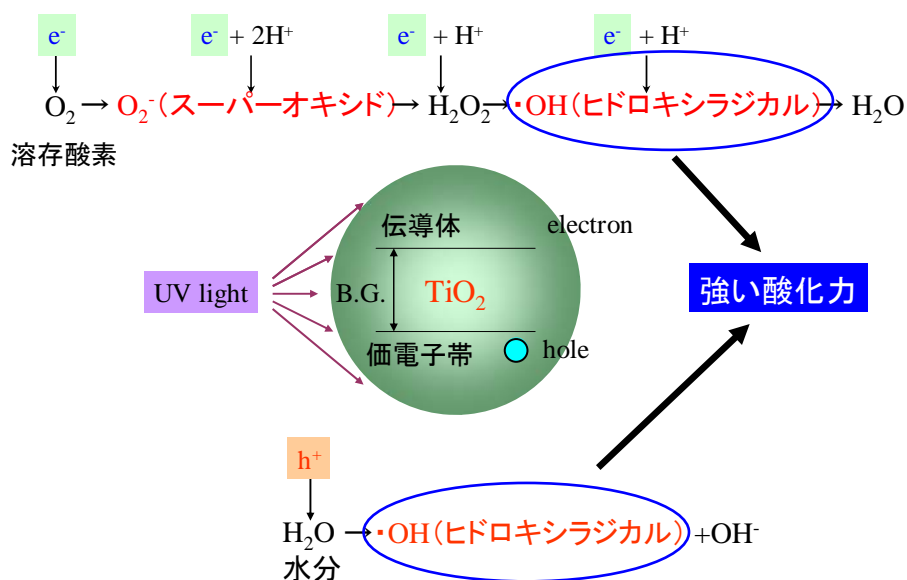


図 1 光触媒の酸化還元反応

表 1 酸化剤の相対的ポテンシャル

酸化剤	酸化ポテンシャル / V	酸化ポテンシャル/ 対塩素値
OH ラジカル	2.80	2.05
酸素原子	2.42	1.78
オゾン	2.07	1.52
過酸化水素	1.77	1.30
過酸化水素ラジカル	1.70	1.25
次亜塩素酸	1.49	1.10
塩素	1.36	1.00

エネルギー的に光触媒反応を考えてみる。今、光触媒に与える光のエネルギーを E とすると、E は次式(1)のように光の波長 $\lambda$ の逆数に比例する。

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

ここで h は Planck 定数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )、 $\nu$  は光の振動数、c は光速度 ( $299.8 \times 10^5 \text{ m/s}$ ) である。この式から波長 $\lambda$ とエネルギーEの間には式(2)が成立する。

$$\lambda(\text{nm}) = 1240/E(\text{eV}) \quad (2)$$

半導体のバンドギャップエネルギーは物質固有の物性値であるが、このバンドギャップエネルギーを E に代入すると、そのエネルギーに相当する波長が算出できる。この波長よりも短いエネルギーの光（即ちこのエネルギーよりも大きい光エネルギー）を照射すると、上述のように電子は価電子帯から伝導帯に移動し、伝導帯には正孔が形成される。表 2 に主な半導体光触媒のバンドギャップとそのときの波長 $\lambda$ を示す。可視光線に相当する電磁波の波長は、短波長側が 360 nm～400 nm、長波長側が 760 nm～830 nm で（JIS Z8120）、それよりも短波長側は紫外線、長波長側は赤外線領域である。すなわち、表 2 に記した各種光触媒半導体が光触媒機能を発揮する波長が、どの種類の光なのかを知ることができる。

表2 主な半導体のバンドギャップ (eV)

半導体	バンドギャップ	波長 / nm	半導体	バンドギャップ	波長/ nm
SnO <sub>2</sub>	3.8	326	ZnSe	2.6	477
ZnS	3.6	344	CdS	2.42	512
CeO <sub>2</sub>	3.4	365	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	539
ZnO	3.2	387	GaP	2.25	551
WO <sub>3</sub>	2.5	387	CdSe	1.7	729
TiO <sub>2</sub>	3.2	387	GaAs	1.43	867
SrTiO <sub>3</sub>	3.2	387	Si	1.11	1120
SiC	3.0	413	Ge	0.66	1880

## 1.2 二酸化チタン光触媒

### 1.2.1 二酸化チタンとは

二酸化チタンは、クラーク数が9のチタンの酸化物で資源的には豊富に埋蔵されている。原料鉱石はルチル鉱 (TiO<sub>2</sub>) とイルメナイト鉱 (FeTiO<sub>3</sub>) があり、産出国としては、前者は①オーストラリア(65%)、②南ア共和国(29%)、③インド(4%)、後者は①オーストラリア(32%)、②南ア共和国(24%)、③カナダ(19%)の順である。ルチル鉱からは塩素ガスにより四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) を合成後に、高温酸化で TiO<sub>2</sub> を気相合成する (塩素法)。またイルメナイト鉱は濃硫酸に溶かし FeSO<sub>4</sub> と TiOSO<sub>4</sub> に生成分離後、TiOSO<sub>4</sub> を加水分解してから酸素雰囲気中で加熱することで TiO<sub>2</sub> を製造する。

結晶構造として、アナターズ型、ルチル型、ブルッカイト型が存在し、その性質は表3に記すとおりである。これらの三種類の結晶系のうち実用に供せられるのはアナターズとルチル型で、ブルッカイト型は最近学術的に注目を浴びている結晶系である。二酸化チタンは白色顔料やファンデーションなどの化粧品に使用されている。この理由の一つは、二酸化チタンの屈折率がアナターズ型 2.52、ルチル型で 2.71 と天然に存在する高屈折率物質であるダイヤモンドの 2.42 よりも大きく、表面隠蔽効果による被覆顔料に利用できるからである。今一つは下述するバンド構造により紫外線を吸収する効果があるためである。また二酸化チタンは食品添加剤としても無害無毒であることから広く実用に供せられる。


表 3 酸化チタンの性質

結晶系	構造	格子定数 / Å	安定性	バンドギャップ/ eV
アナターズ	正方晶系	a=3.785, c=9.514	低温安定型	3.2
ルチル	正方晶系	a=4.593, c=2.959	高温安定型	3.0
ブルッカイト	斜方晶系	a=5.45, b=9.18, c=5.15	中間温度 (816~ 1040°C) 安定型	3.0

酸化チタンは 1.1 で説明したように添加元素を用いなくても、酸素が欠乏することで（正孔を添加したのと同様）あたかも元素を添加したように電気伝導性を発現することから、n 型半導体と称することができる。表 3 にあるように、そのバンドギャップエネルギーから、相当する波長はルチル型で 412nm、アナターズ型で 388nm と計算でき、可視光領域と紫外線領域の境界に位置することがわかる。バンドギャップが小さい材料は水中で光照射すると、光触媒反応により生成した正孔が自分自身を酸化させ金属イオンを溶出させる（自己溶解）。一方、バンドギャップの大きい材料では、波長の短い紫外線が必要である。酸化チタンが実用的に脚光を浴びたのは、このバンドギャップエネルギー相当の光が実用空間で利用できる光の波長に近接し、物理的・化学的に安定であるためである。

### 1.2.2 光誘起分解

二酸化チタンは優れた光触媒機能を示す材料として広く開発研究に供せられ、実用になっているものも数多い。強い酸化力により有害化学物質を酸化分解（理想的に分解が進めば最終的には二酸化炭素と水になる）できることから、脱臭、水処理、大気浄化、防泥、殺菌、抗菌を始めとした環境浄化を目的とする多くの分野で応用されている。

「ホンダ・フジシマ効果」として広く知られる酸化チタンによる水の光分解は、石油などの化石燃料に替わるクリーンエネルギー水素の発生技術として、1967 年に東大大学院本多健一助教授グループの大学院生藤嶋昭により発見された<sup>④</sup>。なぜ酸化チタンが光照射により水の分解を起こすか、のバンド構造と水の酸化・還元電位の模式図を用いて説明する。光触媒作用により水の分解を起こすためには、水から水素を発生させる電位を 0 ボルト（この電位で水素と

水が平衡する) とすると、光触媒の伝導帯の電位がマイナスになければならない。すなわちこの電位がプラスであると、水素発生電位を与えても水素イオンと水素が平衡になるだけで水素は発生しない。また水の酸化電位は 1.23 ボルト (この電位で酸素と水が平衡する) であることから、光触媒の価電子帯の位置がこれよりプラスになければならない。すなわちこの電位が 1.23 ボルトよりもマイナスであると水酸基イオンと酸素が平衡になるだけで酸素は発生しない。まとめると、価電子帯の下限が 0 ボルトよりも低く、伝導帯の上限が 1.23V よりも高いバンド構造を持つ半導体が水を分解することができ、二酸化チタンはまさにそのような半導体である。

同様のバンド構造は、ZnO など他の半導体でも報告されていたが、これらの多くは光触媒反応と共に、半導体自体が溶けてしまうために使用には耐えられない。これは ZnO の価電子帯上端の準位が、水の酸化電位よりも高く、さらに水の酸化電位が水溶液中での正孔による酸化反応 ( $\text{ZnO} + 2\text{p}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 1/2\text{O}_2$ ) の平衡電位よりも高いことに起因する。このため平衡電位の高い水の分解による酸素発生ではなく、平衡電位の低い ZnO の酸化、すなわち ZnO 自体の溶解が進行する。これに対し、伝導帯下端の準位は水溶液中での電子による還元反応 ( $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ ) の平衡準位よりも高く、水素電極反応の平衡電位よりも低いために、平衡電位の低い水溶液中での還元反応が進行し水素ガスが発生する。つまり、二酸化チタンと ZnO は表 2 に記載されているように、バンドギャップエネルギーは 3.2eV と同じであるが、二酸化チタンが ZnO よりも価電子帯上端の準位が低く、また水溶液中での正孔による酸化反応の平衡電位が ZnO では、水の酸化電位よりも低いために自己溶解 (酸化腐食) がおこってしまい、両酸化物では異なる電気分解が進む。以上のように二酸化チタンは水の中での光触媒反応に対して極めて安定であるという特徴があり、このことが広く普及している要因でもある。

なお、この「ホンダ・フジシマ効果」は第一次オイルショックの波もあり、酸化チタンは新しい材料として期待されたが、太陽光を用いた水の分解による水素製造量は、工業的に要求される量にはほど遠く、酸化チタンによる水素製造は実用化には至らなかった。一方、二酸化チタンの酸化力の結晶構造をルチル型とアナターズ型で比較した場合、水素発生にかかる過電圧は、アナターズが約 0.2V、ルチルが約 0.1V であることから、アナターズの方が水素発生に有利となる。すなわち水のラジカル基による酸化分解が律速する場合、アナターズ型の方がルチル型よりも酸化分解効率は優れているといえる。

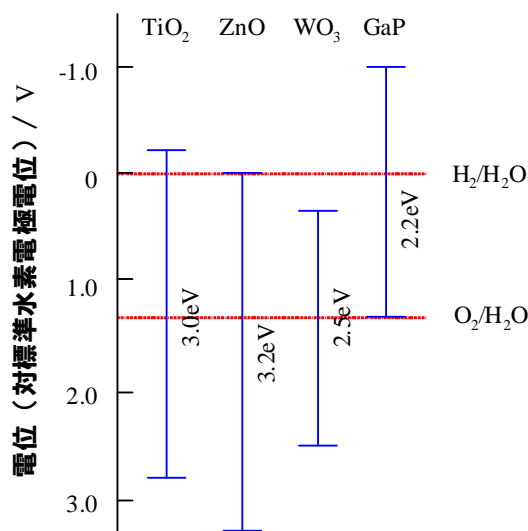


図2 半導体のバンド構造と水の酸化・還元電位

光照射による水分解の場合と同様に、価電子帯の上端の準位が、被分解物の電位よりも高い場合には正孔による酸化が進行する。逆に、伝導帯下端の準位が被分解物の電位よりも低い場合には、電子による還元が進行する。価電子帯の上端の準位は、標準水素電極基準で約 3V であることから、ほとんどの物質は正孔により分解が可能である。一方、酸素の還元によるスーパーオキシドアニオンの標準電極電位は伝導帯下端の準位よりわずかに高いことから、電子による酸素還元（酸素分子に電子が移動する）が同時に起こっていると考えられる。すなわち、二酸化チタンの光触媒反応は、極めて高い正孔による酸化反応と、励起電子による酸素の還元が進行しているために優れた性能を発揮する。ここで問題になるのは、折角光誘起により生成した正孔と電子が、再結合を起こして化学反応を誘起できないことである。これは酸化力が強く反応性に富む正孔よりもむしろ、励起電子にとって移動する相手がない（還元対象物がない）場合か、移動に支障をきたす環境にある場合に相当する。また、材料自体の中に原子配列の不規則性、すなわち格子欠陥があると再結合サイトになりやすいことから、光触媒活性を高めるためには二酸化チタンの化学量論比だけでなく、結晶性を高めることが重要となる。

水分解の水素製造に象徴されるように、光触媒酸化チタンによる酸化分解反応の効率は、有効なエネルギーとして取り出そうと考えると必ずしも高いわけではない。しかし、この材料の持つ酸化分解性能は、少量の物質を酸化分解す



るような用途などに絞って使用方法に工夫を凝らすことで、興味深い用途が見つけることができる。大気浄化や水浄化などは光触媒の量子効率から見積もっても、期待できる酸化分解量は微量でしかなく、むしろ微量の分解でインパクトの高い効果が発現するような用途開発を目指すのが得策である。こういった状況の中で 1994 年に発見された超親水性<sup>2)</sup>を活用することで、この材料の利用範囲が格段に広がった。この詳細は次節で記述する。

また、別の課題として上述のように二酸化チタンの光触媒機能を発現するには紫外光が必要だが、自然光（太陽光）に含まれる紫外線の量は 3~4% にすぎず、そのような光量で有意な触媒効果を得ようとするには、使用方法に工夫を凝らしたとしても限界がある。特に、紫外線の光量の制限が厳しい室内では、専用の紫外線光源を局所的に配置して、光触媒による酸化分解を起こす必要がある、自然光による効率的な利用は非常に困難である。現在、商品化されている、タバコなどの脱臭や空気清浄機などがこの場合に相当するが、目的に応じた紫外光供給の設計が不可欠である。可視光応答性の改善については最後の章で説明する。

### 1.2.3. 超親水性

二酸化チタン表面に水を滴下すると、水滴にならずほぼ一様な膜として広がる。この現象は超親水性と称され、二酸化チタンの光触媒とは異なる機能である。この機能を利用すると、表面の汚れの下に水がしみこんで汚れを浮かし、水で流れ落とすことが可能となる。また浴室のガラスや自動車のサイドミラー等にコーティングすることで、曇らないガラスとして応用が広がっている。さらに、最近では表面を覆う水が蒸発時に熱を奪うために、大気温度を下げると共に、建造物表面に塗布することで光触媒による汚れ分解と分解物の雨による流れ落としから、清潔感を保てるという効果がある（セルフクリーニング）。

超親水性の発現機構については、まだ確立されたとはいえないが、表面水酸基の吸着を促す、二酸化チタンの欠陥構造が関与するとの機構が提案されている。図 3 にその機構の模式図を記す。この機構では、二酸化チタン表面に紫外光が照射されると、生成する正孔は二酸化チタンを形成する表面酸素によって捕捉されて、酸素ラジカルを生成する。この酸素ラジカルは 2 個結合して酸素分子として表面から離脱し、その後に酸素空孔が残る。酸素空孔には表面 OH（水酸）基が吸着することで、結果的には二酸化チタン表面には水分子が吸着し、親水性が発現する。この反応では同時に、励起電子が格子 Ti と結合して 4 価から 3 価に還元されるため、価電子平衡を満たすためには水酸基イオンが酸

素欠損サイトに吸着することが有利となる。しかしこの状態は熱力学的に不安定なため紫外光の照射されていない暗所では、徐々に元の表面に戻ることであり、超親水性が発現しない。

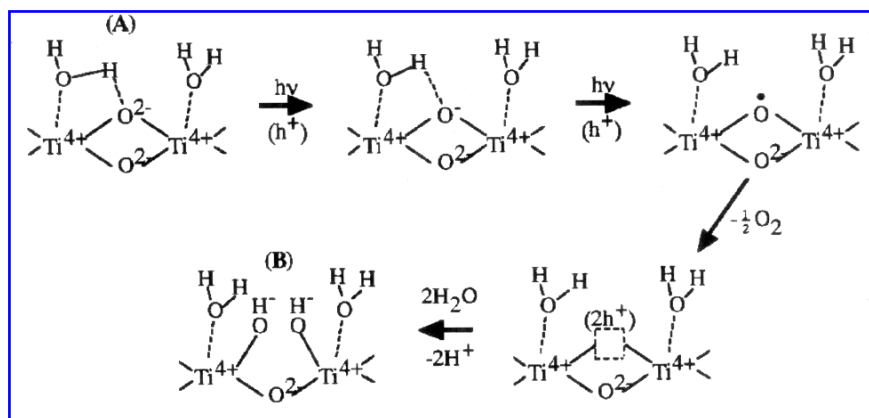


図3 光照射超親水性の発現機構モデル<sup>(3)</sup>

紫外線が照射されないと超親水性が発現しなくなる点は、超親水性の欠点であるが、二酸化チタンに SiO<sub>2</sub> などの蓄水性の物質を添加することで、暗所においても親水性が保持できる。SiO<sub>2</sub> 表面は他の酸化物と比較しても水酸基が安定して吸着することが知られており、SiO<sub>2</sub> も同様の親水性が確認されている。しかし、SiO<sub>2</sub> は表面の汚れに対しても吸着性が高いため、親水性は徐々に低下して持続性に劣る。この SiO<sub>2</sub> を二酸化チタンと混合すると、光照射を止めても疎水化せずに長期間親水性が保持される。現在実用に供されている超親水性を利用した製品は、暗所での親水性を保持するために SiO<sub>2</sub> が添加されている<sup>(4)</sup>。

## 2. 二酸化チタン光触媒の製造技術

二酸化チタンの原料は無機系と有機系に大別される。無機系は粉末やゾル状で基板に塗布乾燥後に加熱するのに対し、有機系では耐熱基板に塗布後に加熱して二酸化チタンを得ている。表4は吉本<sup>(5)</sup>がまとめた主たる原料の一覧であるが、現在広く利用されているのは、有機系の原料で最も反応性にすぐれ水に対しても速やかに分解するチタンアルコキシドである。チタンアルコキシドを加水分解し水酸化物を作り加熱後に二酸化チタンを製造する。またチタニウムアルコキシドのアルコキシ基をキレート基で置換したチタンキレートは水分に対して安定であることから取り扱い易さの点で優れ、同様に多用される。これら

の有機系では、光触媒活性に優れた二酸化チタンを得るために、400°C以上に加熱する必要があり、耐熱性の基板に担持する際には有効な手法である。

表 4 光触媒固定化に使用される原料<sup>(5)</sup>

原料		形態	溶解性		代表的化合物	
			有機溶剤	水		
有機系	チタニウムアルコキシド	液体	溶解	加水分解	Ti(OR), R=Et, Pr, Bu 等	
	チタニウムキレート	固体	溶解	一部の化合物が溶解	Ti(OR) <sub>n</sub> (chilete) <sub>4-n</sub> R=Pr,Bu ch=アセチルアセト等	
無機系	四塩化チタン		液体	溶解	冷水に溶解 徐々に分解	TiCl <sub>4</sub>
	硝酸チタニル		(固体) 水溶液状	水に可溶 な溶剤を 一定割合 まで添加 可能	/	TiO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	硫酸チタニル		(固体) 水溶液状			TiO(SO <sub>4</sub> )
	二酸化チタン	ゾル	水分散液 水懸濁液			TiO <sub>2</sub> (アナターゼ)
粉末		固体	/			TiO <sub>2</sub> (アナターゼ、ルチル)

これに対し無機系の四塩化チタン、硝酸チタニル、硫酸チタニルなどを原料とする場合には、アルカリ加水分解後に 120°C 以上の水熱処理、もしくはアルコキシドと同様に 400°C 以上に加熱する必要がある。以上のように原料にチタンを含有する塩などの薬品を使用せずに、二酸化チタンの粉末やゾルを使用する場合、複雑形状の物への塗布が可能であることから工程が簡便である。粉末の場合には、一次粒子の凝縮を避けるために分散液を使用するが、塗布により白色になりやすいという欠点がある。一方、ゾルの場合は粒子径が 10 nm 以下とすることが可能で、透明な膜を形成することが可能である。

二酸化チタンを光触媒として利用するには、液中に分散させる方法と、基板にコーティングして使用する方法（固定化）に大別できる。前者は微細な二酸化チタン粉末を懸濁させた水を用いて、化学物質を含有する大量の水を浄化するのに有効である。しかし、この方法では浄化後に二酸化チタン粉末を取り除

く必要があり、実用的には不利とされている。そこで、多くの場合は後者の方法で、化学物質を二酸化チタン担持した材料表面に吸着させ、光誘起分解をおこして利用されている。表5に二酸化チタンの主要固定化方法の一覧表を示す。

表5 光触媒の固定化方法

	方法の概要	基板	基板のサイズと形状	膜質	
				均一性	緻密性
陽極酸化	基板を陽極にして電気化学反応により陽極を酸化させて成膜	チタン及びチタン合金	大型で複雑な形状でも担持可能	○	○
CVD	TIPTやTiCl <sub>4</sub> を原料ガスにN <sub>2</sub> などのキャリアーガスに伴伴し、基板上で成膜	耐熱性のある基材	大型で複雑な形状に担持可能	○	○
スパッタリング	Arプラズマによりターゲット表面をスパッターしTi <sup>4+</sup> およびO <sup>2-</sup> の蒸着イオンを基板上に輸送して成膜	耐熱性のある基材	基材は小型で複雑なもののは不可	○	○
プラズマ溶射	不活性ガスを通電して作ったプラズマジェット中に粉末TiO <sub>2</sub> を投入し成膜	耐熱性のある基材	基材は大型でも可だが、複雑なものは不可	△	×
ディップコーティング	チタニアゾルなどの溶液に基板を浸漬・引上後、熱処理により成膜	耐熱性のある基材	複雑形状にも担持が可能だが、大型基板への担持は困難	○	△
スピンコーティング	高速回転する基材にチタニアゾルなどの溶液を滴下後、熱処理により成膜	耐熱性のある基材	大型・複雑基板には担持は困難	○	△
スプレー法	TiO <sub>2</sub> 超微粒子、無機バインダー、純水、アルコール等からなる溶液を基板にスプレー塗布し常温にて硬化して成膜	あらゆる基材が可能	大型で複雑な形状でも担持可能	×	△

固定化のポイントの一つは基板に耐熱性があるかないかである。基板に耐熱性がある金属などの素材の場合は熱処理を施すことが可能であるが、耐熱性のない場合には熱処理が施せず、前者とは異なる担持方法を採用する。即ち、二酸化チタンを直接コーティングする必要から、TiO<sub>2</sub>微粒子を原材料としてバインダーの硬化を利用して固定化するのが一般的な方法である。しかし、バインダーに有機系を使用すると二酸化チタンが紫外線照射によりバインダーを分解してしまう。また、無機系バインダーを使用すると、基板への接着性を向上させ

るためにバインダー量を多くしなければならず、光触媒活性が低下するという問題が生じる。これらの課題を克服するには、光触媒による酸化分解に対し抵抗力の強いフッ素系樹脂と二酸化チタンを混合する方法、微細なシリカゾルをバインダーに利用する方法、二酸化チタン表面を多孔質シリカで被覆する方法、基材と光触媒層の間にバリア層をコーティングする方法などが提案されている。

### 3. 二酸化チタン光触媒の評価方法

二酸化チタンの性能評価方法は研究機関や組織によってそれぞれ独自に取り組まれていたが、この数年に評価方法の規格統一化作業が行われ、主たる評価法は昨年 JIS 化された。この背景には、評価する条件が異なることで光触媒性能に大きな差が生じ、ユーザー間で長い間混乱を生じてきたという背景がある。またこの材料はわが国で発見されたことから、わが国が国際的に先導をきって標準化を進めるべきであるとの考えも後押しした。以下において光触媒性能評価法として JIS 化した 4 つの評価を簡単に記述する。

#### 3.1 セルフクリーニング（防汚、防曇）性能（R1703-1、R1703-2）

光触媒の持つ酸化分解機能と超親水性を利用することで、コーティングを施した材料の表面を常に清浄に保つ、「セルフクリーニング」機能の評価法として、①セルフクリーニング性能試験方法（オレイン酸法）、②湿式メチレンブルー法、③親水性能試験方法の 3 つがある。

オレイン酸法では、試料表面に塗布したオレイン酸（試料表面積  $100 \text{ cm}^2$  あたり  $2.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ ）に紫外線（ $2.0 \pm 0.1 \text{ mW/cm}^2$ ）を照射し、接触角が照射時間と共に減少する過程で、一定値になったときをもって接触角とし、5 点の接触角の平均値で評価する。

湿式メチレンブルー法では、 $0.01 \pm 0.001 \text{ mmol/L}$  のメチレンブルー試験液  $35.0 \pm 0.3 \text{ mL}$  を、試験片表面に載せた円筒状の試験セルに満たした後にカバーガラスで蓋をし、上から紫外線（ $1.00 \pm 0.05 \text{ mW/cm}^2$ ）を 20 分間照射する。照射後メチレンブルーの吸光度を算出し、その操作を 9 回繰り返す。このデータを縦軸に照射時間を横軸にプロットしそのときの傾きを分解活性指数として評価する。

親水性能試験方法では、試料に滴下した水の紫外線照射による接触角変化で、オレイン酸法と同様に一定値の接触角になるまでの時間で評価する。

#### 3.2 空気浄化（NO<sub>x</sub>、VOC、悪臭など）性能（R1701-1）

図 4 のように流通式の光照射容器に試験片を入れ、1 ppm の一酸化窒素（NO）

を含む試験ガスを、3L/min の流速で 30 分間連続供給した後に、5 時間紫外線照射し、この間出口側から流出する NO および NO<sub>2</sub> 濃度を測定する。この値から酸化された NO 量を求め、窒素酸化物の除去性能を評価する。

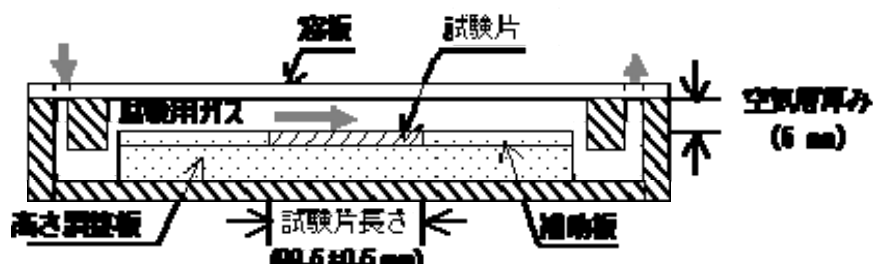


図 4 反応容器の断面図

### 3.3 水質浄化性能 (R-1704)

10 mg/L のジメチルスルオキシド (DMSO) 水溶液を、試料を静置した試験容器の中に満たし、流量 500 mL/min で循環供給する。紫外線 (2 mW/cm<sup>2</sup>) を 5 時間照射し、1 時間ごとに容器から溶液を採取して、DMSO とメタスルホン酸の濃度を測定する。メタスルホン酸は DMSO と OH ラジカルとの反応によって生成することから、この濃度を測定することで浄化性能を評価する。

### 3.4 抗菌・防かび性能 (R-1702)

平板状試験片を評価するフィルム密着法と、繊維試験片を評価するガラス密着法があるが、前者について記述する。シャーレに調質用ろ紙を置き、滅菌水を入れる。調質用ろ紙の上にガラス棒を置き、その上に試験片を置く。試験菌液 (6.7 × 10<sup>5</sup> ~ 2.6 × 10<sup>6</sup> 個/ml) を 0.15 ml 試験片に滴下し、試験片の上から密着フィルムをかぶせ、シャーレの上に保湿用ガラスで蓋をする。0.25 mW/cm<sup>2</sup> を上限に紫外線を 8 時間照射し、接種した試験菌を洗い出して生菌数を測定し、抗菌性を評価する。

## 4. 二酸化チタン光触媒の応用

二酸化チタン光触媒の主な性能は、「光誘起分解」と「超親水性」である。実用的な機能として考えられている、大気浄化、脱臭、浄水、抗菌、セルフクリーニング等はどれもこの二つの機能のどちらかあるいは両方を利用したものであるが、アイデア次第で更なる応用先が拡充すると考えられている。本節では主

たる用途について紹介する。

#### 4.1 大気浄化

大気中の有害化学物質である窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) は大気汚染の原因物質であるが、二酸化チタン光触媒により酸化分解して硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) や硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) とし、大気中から取り除くことが提案されている。硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) や硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) は水に流れ落とされるが、大気中の浮遊粉塵などに含有されるアルカリ物質と中和され、pHは6.3~7.1とほぼ中性に近づくために、環境には影響がないとされている。大気という膨大な量に含まれる化学物質を光触媒で酸化分解する考えは、第2章で記載した様に量子効率を考えると現実的ではない。そこで工場や自動車などの特定場所に濃化して存在する排ガス中の有害化学物質の酸化分解を対象にすることが検討されている。とりわけ排ガスに含有する窒素酸化物は大気汚染物質として光化学スモッグや酸性雨の原因になるだけでなく、高濃度では人の呼吸器(のど、気管、肺など)に悪影響を与えることが知られており、国では二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) に関する環境基準(0.04~0.06 ppm以下)が設けられている。窒素酸化物は空気中の窒素(N)と酸素( $\text{O}_2$ )が結びついて発生し、主として一酸化窒素( $\text{NO}$ )と二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )をさす。これらの窒素酸化物を含有する雰囲気中に光触媒を静置して紫外線を照射すると、窒素酸化物は酸化して  $\text{NO}_3^-$  となる。この反応で中間性生物が遊離しないように活性炭などの吸着剤を併用することが多い。

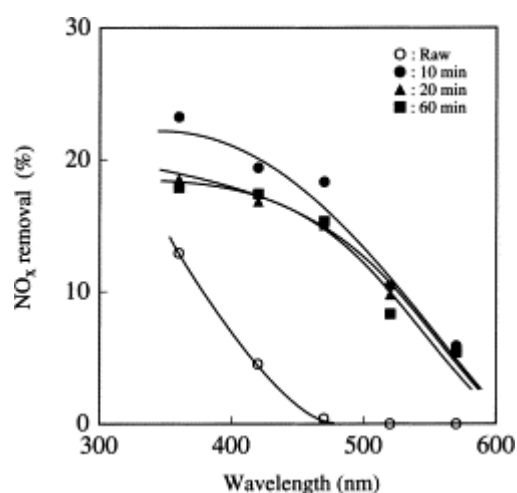


図5 NO<sub>x</sub> 分解率の照射光波長依存性

図5は竹内等<sup>(6)</sup>が報告した窒素酸化物の光触媒による酸化分解率を照射した光の波長依存性としてプロットした図である。未処理の  $\text{TiO}_2$  では360 nmより短波長での光照射による分解率は13%であるが、水素気流中でプラズマ処理を施すことで約20%に分解率は向上する。この機構として  $\text{TiO}_2$  の伝導帯直下に存在する酸素空孔準位への励起電子のトラップの関与が考察されている。

光触媒による効率よく除去できる大気中の窒素酸化物量は、0.01～10 ppm の範囲であることが報告されているが、この量は通常の大気からトンネル内に存在する窒素酸化物量に相当する。一方、自動車排ガス中の窒素酸化物量は 100 ppm 以上含有し、光触媒による酸化除去は困難と考えられている。

光触媒を担持する対象物（基板）としては、セメント固化材と二酸化チタンを混合し道路に直接固定した「フォトロード工法」が開発されている。この手法では排ガス中の窒素酸化物は、固化剤の主成分であるカルシウムと化合して中性の硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) として表面に固定化されるが、雨水により硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) とカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) として溶出し、元の状態に戻るとされている。このほかにも沿道の遮音壁や吸音板、ガードレールなどへの光触媒担持があるが、他の脱硝設備と比較すると、窒素酸化物の除去費用は 1/3～1/20 との試算されている。

#### 4.2 脱臭

脱臭は微量物質の酸化分解で効果がてき面に現れることから、最も実用化が進んでいる分野である。生活空間で不快な臭気は表 6 に示すとおりである。表中に掲げた閾値は、人間が悪臭を感じる値であるが、どの物質も極めて低濃度であるが、この閾値以下に光触媒で分解する必要がある。言い換えれば一般の環境ではごく低濃度の微量物質で臭気を感じることになり、脱臭は弱い照度の紫外線で対応できる効果である。実用に供されている脱臭光触媒も、強力紫外線ではなく、自然光や室内蛍光灯で効能を発揮することが多い。

表 6 臭気物質とその閾値

臭気物質		臭気	閾値 (mg/l)
アンモニア	$\text{NH}_3$	強刺激臭	1.5
アセトアルデヒド	$\text{CH}_3\text{CHO}$	刺激臭	$1.5 \times 10^{-3}$
硫化水素	$\text{H}_2\text{S}$	腐卵臭	$4.1 \times 10^{-4}$
メチルメルカプタン	$\text{CH}_4\text{S}$	ニンニク臭	$7.0 \times 10^{-5}$
トリメチルアミン	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	腐敗魚臭	$2.7 \times 10^{-5}$
スカトール	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	尿臭	$5.6 \times 10^{-6}$



また、[図 6](#) はベンゼン (+)、トルエン (◇)、*o*-キシレン (△)、*m*-および *p*-キシレン (□) を紫外線照射により酸化分解する過程を示した図であるが、照射時間が長くなるほど、これらの物質は減少するのがわかる。この脱臭作用は少量の物質であれば、紫外線光量も少なくても可能であるが、大量の処理が必要な場合には、表面積の大きな光触媒を用いることが多い。

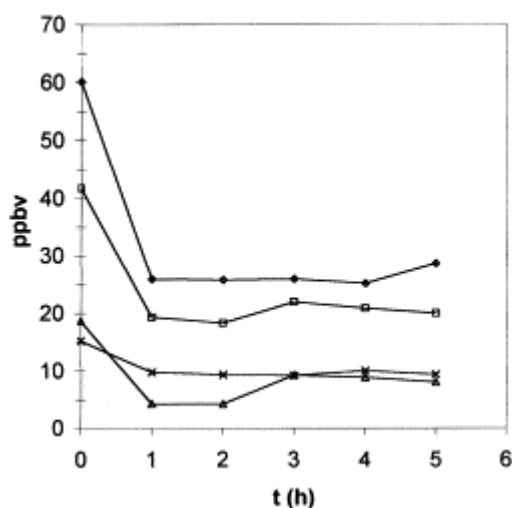


図 6 種々の臭気物質の酸化分解の紫外線照射時間依存性<sup>(7)</sup>

### 4.3 水浄化

水浄化の対象は大別して河川（生活排水）と工業排水であるが、後者は特定の化学物質を対象とするのに対し、前者は不特定の物質が対象となる。河川で問題になっている、内分泌攪乱物質（環境ホルモン）は生態系を著しく変える異常を引き起こすことから、最近とりわけ浄化の必要性が唱えられている。内分泌攪乱物質は数多く存在するが、どの物質がどの生態系異常を引き起こすかの因果関係は必ずしも明らかになっていない。しかしその中で、人畜由来のエストロゲン活性が強い E2（ $17\beta$ -エストラジオール）に代表される水中に溶け出した各種女性ホルモンが、魚類の生態に異常をきたしていることが指摘されている。光触媒効果を発見した藤嶋昭東大名誉教授のグループは、光触媒による河川水の浄化を調べるために川崎市の等々力水処理センターで実装実験を行った<sup>(8)</sup>。それによると、この浄水センターでは、日常の水処理では E2 の処理率は 60% と必ずしも高くないが、光触媒を担持したフッ素樹脂シートを浄水場の最終処理水に通したところ、ブラックライト 45 分間照射で、E2 は 1/10 にまで減少することが明らかになった。さらにこのような処理水と未処理水中でヒメダカのおスを 8 日間飼育したところ、魚類の体内には殆ど生成しないはずの卵黄タンパクが、未処理水に比べ処理水ではその生成が抑制されていることが確

認められた。E2 以外の他の環境ホルモンや大腸菌なども大幅に減少することが明らかとなったことから、光触媒による河川浄化は有意な効果があると結論されている。

浄化用の酸化チタン担持触媒は既に市販され多用されているが、課題は、①水中での物質の拡散が遅いことによる、光触媒反応の遅延化、②触媒表面へのミネラル成分（炭酸カルシウム）被覆による酸化チタンの触媒失活、③大量の水を処理する方法の開発の三点である。光触媒反応は表面でおこる光化学反応であるために、酸化分解をおこしたい物質を、二酸化チタン上に吸着させる必要がある。また光触媒反応を起こすためには物質表面に紫外線を照射しなければならないが、処理水の透明度が低いと紫外線の到達距離は低下することも、大量の水処理を行ううえで大きな問題である。量子効率が必ずしも高くない反応において、この課題を解決するためのブレークスルーが必要である。

#### 4.4 抗菌

二酸化チタンの持つ強い酸化機能を利用して、大腸菌や緑膿菌などの菌類を殺菌する用途が、医療材料分野を中心に注目を浴びている。光触媒反応では、細菌内の捕酵素コエンザイム A や呼吸器系に作用する酵素などを死滅させるため、菌の繁殖を抑える効果がある。銀をはじめとした抗菌剤では殺菌はできても死骸が残るが、二酸化チタンは死骸を更に分解してしまう。つまり銀などの抗菌剤では死骸が表面を覆ってしまい、抗菌性が低減する問題がある。例えば、大腸菌が死滅して生成するエンドトキシンという毒素は、ごく微量でも血中に入ると発熱を引き起こすほか、ショック、血管内凝固、リンパ球活性化など、多くの生物活性を示すが、二酸化チタン光触媒を用いるとエンドトキシンも分解することから被毒の心配はない。

こうした抗菌性能の利用法の一つに、患者の体内に挿入するカテーテルへの担持がある。通常は細菌汚染を回避するために頻繁に交換して使用されているが、患者への負担は大きく経済性にも劣る。抗菌性を付与した二酸化チタンカテーテルによる自己浄化機能を利用すると、上記の利点が得られるだけでなく、一定期間の体内留置による治療も可能となる。二酸化チタンは食品添加物にも利用される安全で無害な物質で体内挿入の危険性はない。横浜市立大学医学部窪田吉信教授のグループでは、高分子材料で作られるカテーテル上への二酸化チタンを担持する技術を確認するとともに、暗所でも抗菌機能を持たせるために、二酸化チタンと銀を同時にコーティングしたカテーテルを開発し、新たな医療器具としての期待されている (図 7) <sup>(9)</sup>。

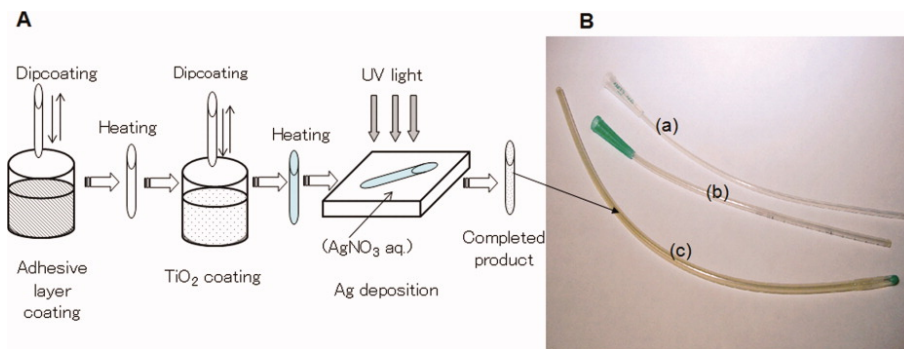


図7 TiO<sub>2</sub>被覆カテーテル上に銀をコーティングプロセス(A)と、カテーテルの外観 (a) 未コーティング、(b) TiO<sub>2</sub>コーティング、(c) 銀/TiO<sub>2</sub>コーティング<sup>(9)</sup>

#### 4.5 セルフクリーニング

二酸化チタンをガラスに直接コーティングするとガラス成分のNaと反応し光触媒が失活するために、中間層に安定なSiO<sub>2</sub>層をコーティングしNaの拡散防止を施す。このようなガラスに光があたると汚れが自然に落ちることから、「セルフクリーニング」機能と称される。ガラス表面に付着した汚れが光触媒により分解され、その分解物が雨水により流されることで、常に清浄なガラス表面を得る。欧米の住宅の窓ガラスに広く実用されているが、国内ではガラス製品だけでなくビルディングへ利用されている。光触媒ガラスはメンテナンスフリーなために経済効果が高まるだけでなく、洗剤による清掃を行わないことから環境負荷の低減にも貢献できる。

#### 5. 陽極酸化法による光触媒の創製

この章では、著者等のグループが行っている陽極酸化法により作製した二酸化チタン光触媒の研究を紹介する<sup>(10)</sup>。陽極酸化は電気化学で金属上に酸化物を形成させる方法で、耐食性に優れたアルミニウムの酸化膜形成法として広く知られている。またチタンにおいては陽極酸化膜は、膜厚に応じて光の干渉により様々な色彩を出すことが可能なことから、着色技術として実用されている。技術的には既に確立していることに加え、大型で複雑形状の製品に対しても容易

に酸化膜を担持でき、コストメリットが大きいという特徴を持つ。それに加えて、電解浴組成を変えることで、酸化膜に元素添加が可能であることから、バンド構造を変えることが可能で、可視光応答性を制御できる可能性がある。こうした種々のメリットがあるが、光触媒性能を評価した報告は意外と少なく、超親水性にいたっては皆無である。

## 5.1 陽極酸化膜の組織と構造

JIS 1 種純 Ti 圧延板の表面を鏡面研磨したものを陽極とし、0.01 M 硫酸水溶液中にて化成電圧を 30~220V、処理時間を 2h の陽極酸化処理に供する。図 8 は陽極酸化膜に 450°C で 5 時間の熱処理をほどこした後の、酸化膜の薄膜 X 線回折分析のプロファイルであるが、熱処理により結晶性の高い anatase が成長し、化成電圧が高いほどその効果は強いことがわかる。また化成電圧の増加により基板 Ti の回折線強度に対する anatase の回折線の相対比が増加することから酸化膜の膜厚増加を確認できる。

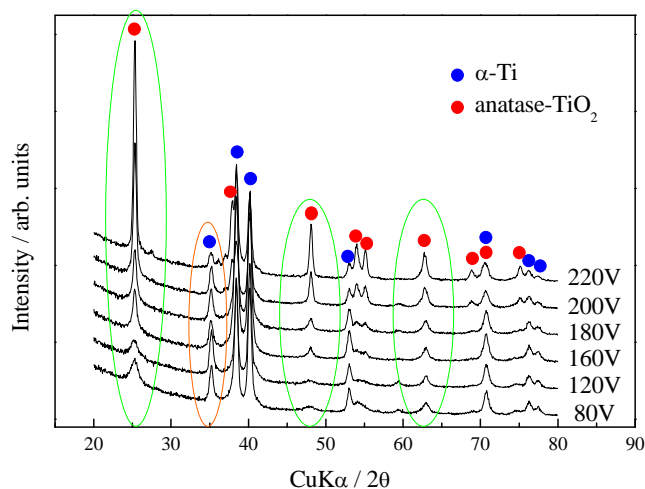


図 8 化成電圧を変えて作製した陽極酸化膜の薄膜 X 線回折プロファイル

図 9 は、もっとも anatase 構造の強い化成電圧 210V で作製した、熱処理前後の断面 TEM 組織である。この図から膜厚は熱処理前で約 280 nm、熱処理後で約 330 nm であること、熱処理により表面近傍で結晶粒粗大化がおこっていることが明らかとなった。また電子線回折から熱処理を施すことで anatase に起因する回折スポットがクリアになることから、anatase の結晶性の向上がわかる。

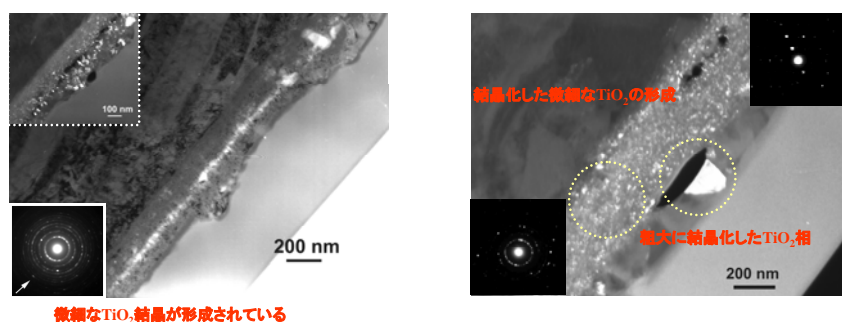


図9 熱処理前後の陽極酸化膜の断面 TEM 組織 (熱処理前：左、熱処理後：右)

## 5.2 陽極酸化膜の光触媒機能と超親水性

図10は熱処理前後の陽極酸化膜のメチレンブルー (MB) の脱色率を、化成電圧に対してプロットしたものである。試験は25 ppm MB 水溶液に浸漬した試料に、紫外線 ( $0.1 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射後に、MB 吸光度から算出した。この図から、熱処理を施すことでMB 脱色率が向上することがわかる。あわせて、熱処理に関わらず化成電圧が高いほど、陽極酸化時間が長いほど脱色率は向上する。MB 脱色率の高い酸化膜は anatase の結晶性も高いことから、結晶性と光触媒性能の相関が示唆される。

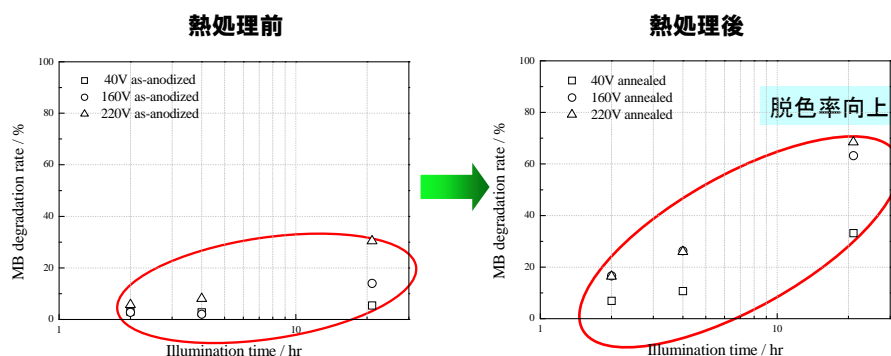


図10 陽極酸化膜の MB 脱色率の UV 照射時間依存性 (熱処理前：左、熱処理後：右)

一方、図11は熱処理前後の陽極酸化膜の接触角の化成電圧依存性をプロットしたものである。この図から陽極酸化材は化成電圧の増加と共に親水性が改善され、熱処理材は化成電圧に依存せずに親水性は著しく改善されることがわかる。また陽極酸化材により UV 照射時間が長いほど親水性は優れるが、熱処理材は照射時間に依存せず優れていることがわかる。

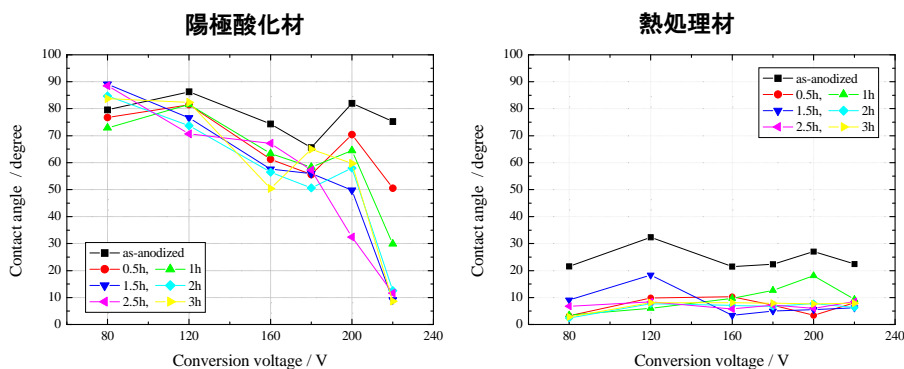


図 11 陽極酸化膜の接触角の化成電圧依存性 (熱処理前：左、熱処理後：右)

図 10、11 から、硫酸電解浴で作製した陽極酸化膜は、化成電圧が高いほど、また熱処理を施すほど、光触媒性能も超親水性も優れていることが明らかとなった。そこでこの酸化膜の結晶性と表面状態を行い、機能の発現機構を考察する。

### 5.3 陽極酸化膜機能の発現機構について

X 線光電子分光装置 (XPS) を用いた実験から、熱処理を施していない酸化膜では、熱処理を施した酸化膜よりも、水酸基に起因したスペクトルの強度が高い (図 12)。図 12 では紫外線照射下で種々の雰囲気中に試料を静置してから、スペクトルを測定したが、熱処理前でも弱い水酸基のスペクトルが確認できる。しかし熱処理を施すとこの強度は増加し、低濃度 (1.05 kPa 程度) の空気にさらすことで、さらに強度は増加することがわかる。以上から、熱処理を施すことで水酸基と酸化膜の表面相互作用が強まることが、超親水性の発現に影響を与えたと推察する。

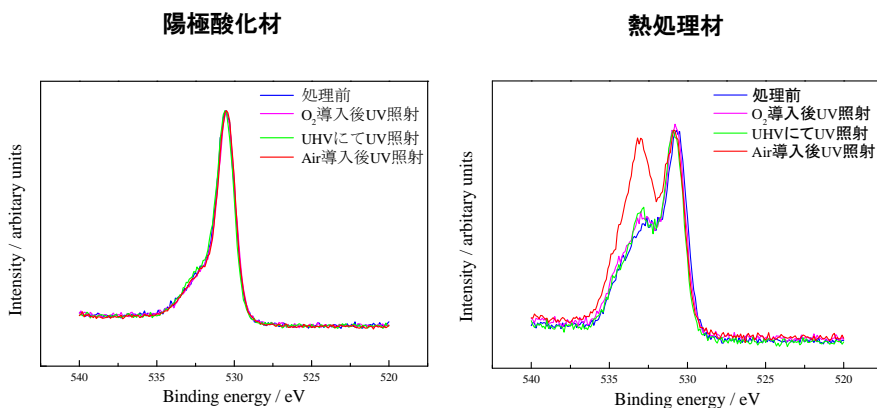


図 12 種々の条件で測定した O 1S スペクトル (熱処理前：左、熱処理後：右)

一方、薄膜 X 線回折を用いた構造解析の結果、陽極酸化により作成したアナタース結晶には殆ど不均一ひずみは存在せず、また結晶子サイズは数~20 nm 程度であることが明らかになった。結晶子サイズが小さいということは、結晶粒内に界面を多く含有することになり、触媒活性を増加させるという考えがある。本陽極酸化膜の優れた光触媒活性がこの程度の結晶子サイズによるかどうかは今後の研究に委ねられる。

## 6. 最後に

光触媒は「ホンダ・フジシマ効果」が発表されてから 40 年近く経過した。当初は光照射による水の電気分解により水素を発生させることが着目され、化石燃料の代替エネルギーとしての水素製造技術として期待された。その後、水素生成の効率が低いことが判明したものの、新たに光触媒による有機物の酸化分解を利用することが注目された。さらに 1990 年代半ばに発見された「超親水性」は、この材料の応用先をさらに拡充することとなり、複数のシンクタンクからこの材料を利用した市場の経済予測が発表された。これらの予測による数値は過大であるとの批判も多いが、この材料に対する期待に変わりはなく、新たな用途先の可能性も加味すれば、取り立てて騒ぎ立てる必要はないと考える。むしろ、実用化を拡充する上で根本的に解決すべき課題として、近年盛んに研究開発が行われている可視光応答性の研究状況を紹介して本稿を締めくくる。

二酸化チタンのバンドギャップ（アナタース構造で 3.2 eV、ルチル構造で 3.0 eV）から、光触媒活性を起こすための照射光の波長は、アナタース構造で 388 nm、ルチル構造で 412 nm と紫外光領域と可視光領域の境界で、この波長より短い波長の光、即ち紫外線を照射する必要がある。太陽光に含まれる紫外線は約 3% で、その強度は数  $\text{mW}/\text{cm}^2$  と微弱である。そこで可視光にも活性な光触媒の開発が期待されている。特に室内では蛍光灯の紫外線量は  $0.1\sim 1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  とさらに弱いことから、このような空間では可視光応答性の改善は重要である。その中で、V や Cr などの遷移金属イオン（陽イオン）をイオン注入法によりドーピングすることで、可視光領域に新たな吸収帯が形成されることが報告されている<sup>(11)</sup>。一方、陰イオン添加により同様の効果を得た報告もある。陽イオンドーピングでは伝導帯の下端に新しい準位を形成するのに対し、陰イオンドーピングでは価電子帯の上端に新しい準位を形成することで、それぞれ可視光化が得られるとしている。陰イオンドーピングとして注目されている窒素（N）添加では、N の 2p 軌道から Ti の 3p 軌道に遷移が起ることでバンドギャップが変わると説明されている<sup>(12)</sup>。その他に、還元性プラズマで二酸化チタンを処理することで、

酸素欠損型の二酸化チタンを作り、可視光応答性を改善することが報告されている<sup>(13)</sup>。この処理では、伝導帯の直下に酸素欠陥準位を形成し、バンドギャップを低減させたことによると説明されている。可視光応答性の改善で重要なのは、可視光域での活性を改善しても本来の紫外光域での活性が劣化すれば元も子もない。さらに可視光域の活性改善により、本来白色である二酸化チタンが着色するという問題もある。

光触媒は環境材料として多様な可能性を秘めた酸化物である。二酸化チタンの光触媒性能は化学の世界で発見され、携わる研究者も化学の分野に属する方が殆どである。一方で、さらなる発展を目指すには、柔軟な発想と独創力が必要で、場合によっては、inter-disciplinary な研究体制で取り組むことも方策であろう。

#### 【引用文献】

1. A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72** (1969) 108–113.
2. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe. *Nature* **388** (1997) 431–432.
3. N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 1028–1035.
4. M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 2569–2574.
5. 吉本哲夫、表面技術 **50** (1999) 242–246.
6. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, E. Takeuchi, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **161** (2000) 205–212.
7. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catalysis Today*, **63** (2000) 363–369.
8. 藤嶋昭、*Science & Technology Journal*, 8月号 (2003) 70–73 .
9. Y. Yao, Y. Ohko, Y. Sekiguchi, A. Fujishima and Y. Kubota, *J Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **85B** (2008) 453–460.
10. N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, and M. Oku, *Thin Solids Film* **516** (2008) 7488–7496.
11. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue and M. Anpo, *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry* **148** (2002) 257–261.
12. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269–271.



13. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, E. Takeuchi, *J Mol Catalysis A-Chemical* **161** (2000) 205-212.