最近の研究

# 陽極酸化による二酸化チタン光触媒の創製

## 水 越 克 彰\* 正 橋 直 哉\*\*

## 1. はじめに

本多,藤嶋によってその特性が報告されて以来<sup>(1)</sup>,二酸化 チタンに代表される光触媒は環境問題やエネルギー問題への 意識の高まりに対応して注目されてきた.以前に民間シンク タンクによって予測された1兆円という膨大な市場規模に は及ばないものの,日本発の本材料に対する産学官の注目度 は高く,脱臭,抗菌,防かび,空気浄化,防汚,セルフクリ ーニング,水処理など環境分野への幅広い応用が試みられて いる.

代表的な光触媒である二酸化チタンの多くは粉体として供 給される.粉体をそのまま使用することは稀であり,通常は 適当な基材に固定化する必要がある.そのため二酸化チタン を基材の表面に固定化する様々な方法が開発されてきた.液 相反応を利用したコーティング法をウェットコーティング, 気相反応を利用するものをドライコーティングと称する.前 者としては,ゾル・ゲル法<sup>(2)</sup>が知られる.後者のドライコー ティングは,物理気相成長法(PVD)<sup>(3)(4)</sup>と化学気相成長法 (CVD)<sup>(5)</sup>に大別される.基材の耐熱性が要求される場合 や,形成される触媒相と基材との密着性が十分でなく耐久性 に問題があったり,大型あるいは複雑形状基材への適用性欠 如など,それぞれの方法には不得意分野が存在する.

筆者らのグループでは、二酸化チタンのコーティング法と して陽極酸化法<sup>(6)(7)</sup>に着目している.電気化学反応によっ て、金属の表面に酸化膜を形成する陽極酸化法は、干渉色に よる表面着色ならびに耐食保護が可能であり、アルミニウム への適用は以前より実用化されている.これをチタンやチタ ン合金基材に施すことによって、基材の表面を二酸化チタン でコーティングすることが可能である.陽極酸化法は上記の 他の方法と比べて、次のような利点を有する:(1)陽極酸化反 応は、熱力学的な平衡により進行し、基材との整合性に優れ ているため,作製した酸化膜は基材との密着性に優れる.(2) 電解質の組成を選択することで,生成した酸化膜への種々の 元素のドーピングが可能であり,二酸化チタンのバンドギャ ップの制御による可視光応答型光触媒開発の観点から有望で ある(6.参照).(3)酸化物の形成および溶解の競争反応のた めに,多孔質の表面が得られる.多孔質構造による表面積の 増加は,触媒活性向上において有利である.またフッ化物イ オンを含む電解浴を使用した場合には,特徴的な「ナノチュ ーブ構造」が得られる<sup>(8)</sup>.

本稿では,陽極酸化法を用いた二酸化チタン光触媒の創製 に関する筆者らのグループの最近の研究成果について報告す る.

## 陽極酸化による光触媒の創製とキャラクタリゼー ション<sup>(9)</sup>

陽極酸化による二酸化チタン光触媒作製法の概要は次のと おりである. 基材には JIS 1種のチタンを用いる. これを 40 nm のコロイダルシリカで化学研磨後,メタノールで超音 波洗浄し陽極酸化を行う. 陽極酸化はチタン板を陽極に,白 金メッシュ電極を対極に用い,種々の濃度の硫酸水溶液電解 浴中で行う. 電流密度は 50 mA/cm<sup>2</sup> とし,通常30分間陽極 酸化を行う. 陽極酸化後メタノールで洗浄し,室温で乾燥さ せた後に大気中にて 723 K で 4 時間焼成する.

陽極酸化時の電解浴硫酸濃度によって,生成する二酸化チ タン膜は,表面組織,膜厚,結晶構造が大きく変化する.図 1に0.02 M および1.2 M 硫酸浴で作製した試料の表面及び 断面組織を示した.0.02 M にて作製した試料の表面では, ガラス質の表面にサブミクロンサイズ(約170 nm)の細孔が 観察できる(図1(a)).集束イオンビーム(FIB)法でサンプ リングし,透過型電子顕微鏡で観察した断面組織より,酸化 膜厚は約330 nm であった.微細な結晶で構成された酸化膜

\*\* 東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター;教授 (〒599-8531 堺市中区学園町 1-2 大阪府立大学産学官連携機構内) Fabrication of Titanium Dioxide Photocatalysts by Anodic Oxidation; Yoshiteru Mizukoshi\* and Naoya Masahashi\*\*(Osaka Center for Industrial Materials Research, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sakai) Keywords: *photocatalyst, titanium dioxide, anodic oxidation, superhydrophilicity, methylene blue, visible light response* 2009年10月30日受理

<sup>\*</sup> 東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター;助教



図1 0.02 M(a), (b)および1.2 M(c), (d)硫酸電解浴中で作製した二酸化チタンの表面(a), (c)および断面(b), (d) 組織.

(図1(b)A)の表面に粗大化した結晶(図1(b)B)が観察され たが,電子線回折よりいずれもアナターゼ型の二酸化チタン であることが確認できた.

電解浴中の硫酸濃度の増加とともに細孔の形状は丸くなった. 1.2 M ではサイズは約 950 nm になり,細孔同士の結合も観察できる(図1(c)). これは硫酸濃度の増加と共に陽極酸化膜の溶解反応が優先的に起こるためで,酸化膜の形状制御が可能であることを意味する.なおこの時の酸化膜厚は約7μm であった(図1(d)). 電子線回折より,酸化膜の大部分はルチル相であるが,基材チタンとの界面付近に約 200 nm のアナターゼ相が確認でき,組織形成の素過程を考察する上で興味深い.

生成する二酸化チタンの結晶構造は、電解浴の硫酸濃度に 応じて系統的に変化した.図2に薄膜法で測定したXRDパ ターンを示した.基板であるチタンのピーク強度は硫酸濃度 とともに減少し、酸化膜が厚くなることがわかる.また濃度 増加とともに、アナターゼのピーク強度が減少し、ルチルの ピーク強度が増す.アナターゼおよびルチルの回折ピーク強 度より、二酸化チタンのルチル分率を経験式<sup>(10)</sup>から算出す ると、硫酸濃度が 0.4 Mではルチル相は二酸化チタン全体 の約80%を占め、0.8 Mでは90%を上回る(図2挿入図).ま た Hall の式によって算出した結晶子サイズは10-30 nm で、 不均一歪みはほぼゼロであり、欠陥の非常に少ない結晶であ ることが分かった.

X線光電子分光(XPS)分析からも陽極酸化で作製した二酸化チタンの結晶性の高さが確認できる.図3にTi2pとO1sのXPSスペクトルを示すが,Ti2pスペクトルの左右



 図2 陽極酸化膜の薄膜X線回折プロファイル:(○) アナターゼ,(■)ルチル,(▲)チタン.(右上挿 入図)ルチル分率の硫酸濃度依存性.

対称なピーク形状から,酸化膜中でのチタンの価数はTi<sup>4+</sup> であり,Ti<sup>3+</sup>に還元されていないことが分かる.一方, O1sスペクトルは,532.4 eV付近にショルダーピークを持 つ非対称な形状が確認できたが,このピークは表面に吸着し たヒドロキシル基に帰属できる<sup>(11)(12)</sup>.高硫酸濃度で作製し た試料ほどその強度が高く,これは後述する超親水性の発現 に関与すると考える.



図3 陽極酸化膜の XPS プロファイル.



## 3. 光触媒活性の評価

光触媒活性はメチレンブルー(MB, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S)水溶液 の脱色試験によって評価されることが多く、JIS にも規定さ れている(13).本法による評価は比較的簡便な上に,視覚的 にその結果を判断できるため広く使用されている.図4の評 価結果から陽極酸化法で作製した二酸化チタンは、高濃度硫 酸で作製したものほど、また焼成したものほど高活性を示す が、高濃度硫酸で作製したルチル相を主要相とする酸化膜が 高活性を示したことは注目に値する. 二酸化チタンは, アナ ターゼ,ルチル,ブルッカイトの3つの結晶構造が知られ ている.このうちブルッカイトの光触媒活性に関する研究例 は非常に少なく、アナターゼ単相あるいはアナターゼ・ルチ ル混合相が一般に高い光触媒活性を発現するといわれる. ま た混合相でも、アナターゼ分率が高い方が光触媒としては有 用であり、ルチル分率が高い二酸化チタンは光触媒には不向 きであるといわれている.優れた MB 脱色性能を示し,ほ ぼルチル相のみで構成された二酸化チタン光触媒は、著者ら の知る限り報告されていない.

バンドギャップエネルギーのみを考慮すると、アナターゼは 3.2 eV(388 nm)、ルチルは 3.0 eV(412 nm)であり、ルチ

ルの方が長波長の光照射でも光励起され、実用上は優位なは ずである.ルチルの伝導帯の下端は、アナターゼよりも0.1 eV プラス側に位置するため、還元反応についていえば、わ ずかではあるがルチルに分が悪い.一方,価電子帯の上端 は、通常の酸化反応に対してはアナターゼ、ルチルとも十分 に深い位置にあるためにその優劣はつけがたく、バンド構造 においては、ルチルはアナターゼと比較して遜色無いように 思われる.バンド構造以外で光触媒の活性を決定する因子と しては,表面積,結晶性が挙げられる.高濃度硫酸浴中で陽 極酸化によって作製したルチル型二酸化チタンは、前述した ように多孔質で表面積が大きく、このことは光触媒反応には 優位である. また二酸化チタンの結晶性と光触媒活性の関連 性が指摘されている. 二酸化チタンに光を照射すると電子と 正孔が生成するが、これらの多くは再結合により消滅するた め, 光触媒活性の向上, つまり量子効率の向上のためには, この再結合を防ぐことが重要である. 高濃度硫酸中で作製し たルチル二酸化チタンの高い結晶性は、荷電キャリアの再結 合抑制の観点からも高活性を示す一因であると考える. 更な る活性向上には、光触媒表面への貴金属の固定化や異なる酸 化物(価電子帯上端電位が二酸化チタンよりもプラス側に位 置するバンド構造を持つことが必要)とのカップリングなど の方策が必要である.貴金属の固定化や酸化物とのカップリ ングは励起電子がこれらの異種物質に蓄積させることを狙っ ており、粒径が小さい粒子ほどその効果は大きい.

MB脱色試験以外にも,水溶液中での4-クロロフェノー ルの分解,および気相中のエチレンの分解に対する陽極酸化 材の光触媒活性の評価を行った.4-クロロフェノールの分 解に対しては0.02 M,エチレン分解では0.1 Mの硫酸電解 浴で作製したアナターゼを主体とする二酸化チタンが高活性 を示した<sup>(14)</sup>. MB脱色試験は,光触媒活性の一端を示す が,その曖昧さを指摘する報告もある<sup>(15)</sup>.そのため MB脱 色試験に加え,所望の分解対象物に対する個別の活性の評価 が必要である.

## 4. 超親水性の発現<sup>(16)</sup>

固体物質の表面に水滴を滴下すると、表面張力によって水



滴は球状を保とうとする.しかしその固体の表面が親水性で あれば,それに応じて水滴は球状を保持せず,固体の表面に 広がる.このような水滴による濡れ具合は接触角で表され, ヤング・デュプレの関係式によって固体と液体の表面張力に 関連付けられる.

二酸化チタンの表面に水滴を滴下すると、紫外線照射に伴い水滴の接触角は小さくなり、ついにはほぼ一様な膜として 表面に広がることが知られている.この「超親水性」を利用 すると、物質表面の親水性の低い汚れ成分の下に水が染み込 み汚れを浮かせることが可能となり、水で洗い流すことがで きる.そのため超親水性は二酸化チタンの有する特徴の一つ として、建築物の外装の防汚が可能なセルフクリーニング材 料に応用されている.屋外で使用されるため太陽光を利用で きるメリットもあり、最も実用化が進んでいる光触媒の用途 のひとつである.

陽極酸化法で作製した二酸化チタンの接触角を図5に示した. 陽極酸化の電解浴に用いた硫酸の濃度が低い場合は,紫 外線照射に伴い,あるいは熱処理を施すことで接触角が低減 した.一方,硫酸濃度が高い時は,紫外線照射,熱処理の有 無にかかわらず接触角が10度以下の超親水性を示した.

図6は、1.2 Mの硫酸浴で作製した二酸化チタンに水滴を 滴下する直前と5 ms後の水滴のCCD撮影画像と、滴下後 の水滴体積の経時変化を示す.高速で水滴が試料表面に一様 に広がることがわかり、その速度はインクジェットプリンタ 一用紙に匹敵する.これらの測定は蛍光灯照射下で、つまり 紫外線を照射していない状態で行っている.

超親水性発現機構のモデルとしては、坂井らの報告がある<sup>(17)</sup>.このモデルでは、紫外線の照射によって二酸化チタン表面の酸素が脱離し、その結果生じた酸素空孔に空気中の水分が吸着することで、二酸化チタンの表面にヒドロキシル基が形成され、それらが親水化に寄与するというものである。しかし紫外線の照射が必須であるこのモデルを、高濃度硫酸浴で陽極酸化した二酸化チタンに適用することはできない.

材料の親水性・疎水性は、表面の構造に関連する場合がある.しかし滴下した水滴の体積は、陽極酸化材の細孔の体積



図6 1.2 M 硫酸電解浴で作製した酸化膜上の水滴の画 像(上)と滴下後の水滴体積の時間依存性(下).

よりも1から2桁大きいため、細孔内に短時間で吸い込ま れることは不可能である.また陽極酸化二酸化チタンと同サ イズの細孔を有する市販の多孔質アルミナ(細孔径20nm, 200nm)に水滴を滴下しても、上述のような超高速の濡れ現 象は確認できない.したがって、陽極酸化材の紫外線未照射 における超親水性は、二酸化チタンに固有の現象といえる が、本現象のメカニズムは現時点では解明できていない.

#### 5. 陽極酸化過程への超音波照射効果<sup>(18)</sup>

近年液相での材料創製プロセスの改善や促進に超音波が用 いられるようになった. 超音波の作用は、キャビテーション と呼ばれる現象、つまり水等の媒体中に高出力超音波を照射 した際に生じる微小気泡の断熱的な崩壊と、それに伴い発生 する高温微小反応場に由来する.このキャビテーション現象 において発生するヒドロキシルラジカル等の活性種、衝撃 波,固体表面でのジェット水流が関与することで起こる化学 反応は、超音波化学反応(sonochemical reaction)と呼ばれ る<sup>(19)</sup>. 超音波化学の歴史は古く, 1927年のRichard と Loomis の論文<sup>(20)</sup>がその起源と考えられている. 最近では材 料創製プロセスへの応用が一般化しつつある.筆者らは超音 波の化学作用に以前から注目しており、溶液中で粒径の揃っ た貴金属ナノ粒子の調製が可能な「超音波還元法」を開発 し<sup>(21)(22)</sup>, コア・シェル型などユニークな構造を有する二元 金属ナノ粒子の調製<sup>(23)</sup>,あるいは超音波還元法を応用した 種々の担体表面へ貴金属ナノ粒子の固定化<sup>(24)</sup>について報告 している. 超音波を用いれば二酸化チタン粉体の表面にナノ

サイズの貴金属を固定化させることも可能である<sup>(25)</sup>.一 方,電気化学反応系に対する超音波の照射は,効率的な脱 気,物質移動の促進,電気二重層の破壊などをもたらすこと が報告されており<sup>(26)</sup>,陽極酸化反応に対する促進効果も期 待できる.そこで陽極酸化に対する超音波の照射効果につい て調査した.

作製した二酸化チタンの表面組織には,超音波(200 kHz) 照射による顕著な影響は確認できなかった.しかし超音波照 射は熱処理と同様に結晶性の向上に有効で,熱処理を施さな くても結晶性を改善する効果が見られた.また,超親水性や 光触媒活性もわずかながら向上する傾向を確認した.これら の傾向は,電解浴の硫酸濃度が低いときほど顕著であった. 陽極酸化による光触媒製造プロセスの簡略化,迅速化への超 音波の寄与が期待できる.

### 6. 硫黄ドープによる可視光応答性の発現<sup>(27)</sup>

前述したように、二酸化チタン光触媒を作動させるために は、アナターゼで388 nm、ルチルでも412 nmより短波長 の光の照射が必要である.しかし、太陽光に含まれる紫外線 は全体の約3%に過ぎず、真夏の炎天下でもその強度は3 mW/cm<sup>2</sup>と微弱である.室内の蛍光灯の紫外線強度は0.1-1 µW/cm<sup>2</sup>とさらに弱く、このような環境下でも光触媒機能 を発現させるためには、光触媒そのものの改質、つまりバン ドギャップの狭さく化が必要である.

二酸化チタンの価電子帯と伝導帯は、それぞれ酸素の2p 軌道とチタンの3d 軌道から構成されている.これらによっ て決定されるバンドギャップの狭さく化には、価電子帯の上 端の電位をマイナス方向にシフトさせるか、伝導帯の下端の 電位をプラス方向にシフトさせる必要がある.しかし二酸化 チタンの伝導帯の下端は0Vに近接するため、還元能力を 保持するためにはその低減には制約がある.そのため多くの 酸化反応に対して十分に"深い"価電子帯の上端の電位をマ イナス方向にシフトさせることが検討されている.

バンドギャップ狭さく化の方法として、アニオンをドープ し、二酸化チタンの価電子帯の上端よりもマイナス側に不純 物準位を形成し、その準位と価電子帯準位を混成させる方法 が有望視されている.アニオンとして最初に注目されたのは 窒素で、量子化学計算に基づくバンドギャップ狭さく化が予 測・実証されて以来、窒素ドープに関する数多くの研究が報 告されている.これらの研究の端緒となったのは、2001年 の旭らの報告である.彼らは窒素雰囲気でのスパッタリング やアンモニア雰囲気での熱処理によって二酸化チタンに窒素 をドープし、可視光照射下での活性を確認している<sup>(28)</sup>.

既存の材料に窒素を導入することは比較的容易であるた め、窒素ドープによる二酸化チタンの可視光応答化は報告例 が多い.窒素以外の元素,たとえば硫黄,炭素,フッ素等を 二酸化チタンにドープした場合にも,バンドギャップの狭さ く化による可視光応答性の発現が期待でき,近年報告が増え ている.例えば前述した旭らは,量子化学計算によって硫黄 をドープした場合は窒素ドープのときと同等,もしくはそれ 以上のバンドギャップ狭さく効果が期待できることを予言し た<sup>(28)</sup>.しかし,既存の二酸化チタンに対して硫黄をドープ することは容易でない.例えば Tang らによる二酸化チタン のH<sub>2</sub>S中での焼成が報告されている程度であり<sup>(29)</sup>,二酸化 チタン作製時に硫黄源となる化合物を混合し,硫黄をドープ する方法が主流である.一例として横野らはゾル・ゲル法で 二酸化チタンを作製する際にチオ尿素を硫黄源として混合 し,作製した光触媒が可視光応答性を示すことを報告してい る<sup>(30)(31)</sup>.

一方、陽極酸化法では電解浴中の電解質が、生成する酸化 膜内に不純物として取り込まれ、これらの不純物は固有の電 子準位を形成することが知られる(32).陽極酸化による二酸 化チタン光触媒の作製においては、形成された準位によるバ ンドギャップエネルギー低減、さらには可視光応答性への寄 与が期待できる.硫酸電解浴にてチタンを陽極酸化して得た 二酸化チタン膜中にも硫黄が含まれ、可視光応答性を示すこ とが確認できている.図7はMBの脱色試験の結果であ る. 光源にはキセノンランプを用い,図の横軸は使用したフ ィルターのバンドパス波長を示す.フィルターを透過する光 の半値幅は約10nmである. MB分子は可視光領域に吸収 を有するため、色素増感作用や直接的な光分解が懸念される ため、光触媒の本質的な活性を評価する際には注意が必要で ある.本評価においては,照射する光の波長が MB の吸収 とオーバーラップしないように 530 nm 以下に設定した. 図 からわかるように、市販の光触媒(ゾル・ゲル法にて石英基 板上に担持したアナターゼ型二酸化チタン)は,365 nm 以 外の波長ではほとんど MB を脱色できなかったが、陽極酸 化材では波長 400 nm 以上の光を照射した際も脱色が可能で あった.この傾向は高濃度の硫酸で作製した試料ほど顕著で あり、1.2 M 硫酸電解浴で作製した試料は、明瞭な可視光応



図7 (a)市販のアナターゼ型二酸化チタン,および(b) 0.02 M,(c) 0.1 M,(d) 1.2 M 硫酸電解浴で作製 した陽極酸化二酸化チタンによるメチレンブルー の脱色試験結果. 答性を示した.

この可視光応答性発現の原因と考える硫黄について分析を 行った. Ar スパッタリングを行いつつ,オージェ電子分光 法で深さ方向の硫黄の分布を調べた(図8). スパッタリング 初期に検出された高濃度硫黄は,試料表面に残留する硫酸の 影響と考えられるが,600sスパッタリングを行っても硫黄 が検出されたことから,陽極酸化で作製した膜のかなり内部 にも硫黄が分布していることが明らかである.

さらに陽極酸化材を高周波溶融した際に生じる硫黄酸化物 を分析し,試料中に含まれる硫黄を定量した.酸化膜中の硫 黄濃度とともに図9に示す.なお硫黄濃度の算出に必要な酸 化膜の体積は,前述のFIB-TEM法で決定した膜厚より求 めた.可視光応答性に優れる1.2 M硫酸浴で作製した陽極 酸化膜中の硫黄濃度は約1100 ppmであり,0.02 Mで作製 した二酸化チタン膜と比べておよそ1桁小さいが,このこ とは硫黄濃度に応じてバンド構造が変化することを示唆す る.窒素ドープ二酸化チタンのバンド構造が,ドープ量によ って変化し,その結果可視光応答性の程度が変化することが



図8 オージェ電子分光法による陽極酸化二酸化チタン 膜の硫黄の深さ方向濃度プロファイル.



図9 高周波誘導加熱炉燃焼/赤外線吸収法(C-IR)によ る酸化膜中の硫黄含有量(■:左縦軸)と硫黄濃度 (○:右縦軸).

報告されている<sup>(33)</sup>. 硫黄についてもドープ量によるバンド 構造の変化を明らかにする必要がある.

また二酸化チタンの結晶格子中での硫黄の占有サイトについても今後解明が必要である.原子サイズから,硫黄が単純に二酸化チタンのチタンサイトや酸素サイトに独占的に置換されるとは考えにくい.リートベルト解析や中性子回折によって,硫黄の侵入サイトを今後明らかにする予定である.一方,量子計算によって硫黄の添加量とバンドギャップの狭さく化の関係について検証を現在行っており,硫黄ドープ量が大きいほどルチル型二酸化チタンのバンドギャップが狭さく化される傾向を確認している<sup>(34)</sup>.

## 7. おわりに

陽極酸化によって高濃度硫酸電解浴中で作製したルチル相 を主体とする二酸化チタン光触媒は、MB脱色試験において アナターゼ型二酸化チタンに劣らない性能を示し、紫外線を 照射せずとも滴下した水滴が表面に瞬時に広がる超親水性を 示した.この酸化膜内部には硫黄がドープされており、これ らの硫黄が可視光線照射時のMB脱色に寄与すると考えら れる.さらに最近の実験で、本法で得た酸化膜は基材との密 着性が良好で剥離しにくいことが確認できている.

陽極酸化法は、電源と電解浴のみで実施可能である簡便な 技術であることに加え、基材との密着性に優れ、複雑形状基 材へのコーティングが可能であることから、工業的に有望な 二酸化チタン光触媒作製法であると考える. 陽極酸化法によ って、化学プラントなど腐食環境下で使用される構造部品の ほか、眼鏡フレームやデジタル機器の筐体、スポーツ器具 等、直接手にとることのできる民生用のチタンあるいはチタ ン合金表面を二酸化チタンでコーティングすることで、チタ ン材料の高機能化が期待できる.

本研究を遂行するにあたり,以下の方々にご支援いただい た.この場をお借りし,感謝の意を表したい(敬称略). 花田修二,奥 正興,松田 優,杉山誠一,村上義弘,芦野 哲也,坂本冬樹(東北大学),西村六郎,興津健二,千星 聡,駒井陽介(大阪府立大学),斉藤良行(早稲田大学),大津 直史,山根美佐雄(北見工業大学),㈱ティグ,㈱協和界面科 学

## 文 献

- (1) A. Fujishima and K. Honda: Nature, 238(1972), 37-38.
- (2) N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima: Chem. Lett., 24(1995), 841–842.
- (3) D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy and V. I. Pârvulescu: Appl. Catal. B, 25 (2000), 83–92.
- (4) K. Bange, C. R. Ottermann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube and R. Feile: Thin Solid Films, 197 (1991), 279–285.
- (5) U. Backman, A. Auvinen and J. K. Jokiniemi: Surf. Coat. Technol., **192**(2005), 81–87.

- (6) K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor and C. A. Grimes: J. Phys. D: Appl. Phys., 39(2006), 2361–66.
- (7) R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol and G. V. Sebastiani: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 71(2002), 359–368.
- (8) J. M. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki: Angew. Chem. Int. Ed., 44(2005), 2100–2102.
- (9) N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi and N. Ohtsu: Appl. Catal. B, 90(2009), 255–261.
- (10) X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang and M. A. Anderson: Environ. Sci. Technol., **30**(1996), 647–653.
- (11) P. A. Thiel and T. E. Madey: Surf. Sci. Rep., 7(1987), 211– 385.
- (12) L. Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard and A. N. Shultz: Surf. Sci., 344(1995), 237–250.
- (13) JIS R 1703-2 光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法 第2部:湿式分解性能
- (14) 水越克彰,正橋直哉:日本金属学会 2010年春期大会にて発 表予定.
- (15) A. Mills and J. Wang: J. Photochem. Photobio. A, **127**(1999), 123–134.
- (16) N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi and N. Ohtsu: Chem. Lett., 37 (2008), 1126–1127.
- (17) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys Chem. B, 105(2001), 3023–3026.
- (18) Y. Komai, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, R. Nishimura and N. Masahashi: Matar. Trans., 50(2009), 2182–2186.
- (19) 例えば T. J. Mason, Sonochemistry, Oxford University Press, New York, (1999).
- (20) W. T. Richards and A. L. Loomis: J. Am. Chem. Soc., 49 (1927), 3086–3100.
- (21)山本孝夫,水越克彰:超音波還元法によるナノ材料の合成と応用 超音波利用技術集成,エス・ティー・エス,(2005), 51-61.
- (22) Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu and Y. Maeda: Radiat. Res., 146(1996), 333–338.
- (23) Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda: J. Phys. Chem. B, **104**(2000), 6028–6032.
- (24) Y. Mizukoshi, Y. Tsuru, A. Tominaga, S. Seino, N. Masahashi,

S. Tanabe and T. A. Yamamoto: Ultrason. Sonochem., 15 (2008), 875–880.

- (25) Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita and S. Tanabe: Ultrason. Sonochem., 14(2007), 387– 392.
- (26) R. G. Compton, J. C. Eklund, S. D. Page, T. J. Mason and D. J. Walton: J. Appl. Electrochem., 26 (1996), 775–784.
- (27) Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi and N. Masahashi: Appl. Catal. B, 91 (2009), 152–156.
- (28) R. Asashi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: Science, **293**(2001), 269–271.
- (29) X. Tang and D. Li: J. Phys. Chem. C, 122(2008), 5405-5409.
- (30) T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura: Appl. Catal. A, 265 (2004), 115–121.
- (31) T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura: Chem. Lett., 32 (2003), 364–365.
- (32) 佐藤教男:電極化学(下),日鉄技術情報センター(1994),233-240.
- (33) H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B, 107 (2003), 5483–5486.
- (34) 斉藤良行,水越克彰,正橋直哉:未発表データ.

#### ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 水越克彰

2000年 大阪府立大学大学院博士後期課程修了 博士(工学) 大阪府立高専,長崎大学を経て,2007年より現職 専門分野:触媒化学,ソノケミストリー





水越克彰

正橋直哉