

光触媒活性に優れた光触媒チタン材 (エコチターニャ®)

Titanium with High Photocatalytic Activity (ECOTitana™)

金子 道郎*
Michio KANEKO

山口 博幸
Hiroyuki YAMAGUCHI

知見 徹摩
Tetsuma CHIKEN

抄 録

可視光応答性を有すると共に、紫外線照射下で優れた光触媒活性を示すチタン材 (エコチターニャ®) を開発・実用化した。エコチターニャ® は、陽極酸化法と大気加熱を用いることで、工業用純チタン基材上に炭素および窒素を含有するアナターゼ型 TiO_2 を主体とする酸化チタン層を生成させた光触媒材料であり、紫外線照射下で優れた抗ウイルス性、抗菌性、抗かび性、脱臭および揮発性有機化合物の分解性能を示す。エコチターニャ® は、工業用純チタン材を基材に用い、かつ酸化チタン層と基材との密着性が良好なため、容易に切断・加工することができる等の特徴を有しており、空気清浄機等で用いられている。なお、酸化チタンは化学的に極めて安定な化合物であり、かつ基材の工業用純チタンは高耐食材料であり、多くの腐食環境で優れた耐食性を示すため、今後、基材の金属材料の腐食が懸念されるような過酷環境での使用も期待される。

Abstract

Titanium material (ECOTitana™) with high photocatalytic activity has been developed and fabricated. ECOTitana™ is fabricated by anodic oxidation of commercially pure titanium sheet, precipitated TiC in the surface layer, in NH_4NO_3 solution and heat treatment in air to result in formation of titanium oxides layers mainly consist of anatase type TiO_2 with carbon and nitrogen. ECOTitana™ showed photocatalytic activity under visible light irradiation. ECOTitana™ showed high antiviral efficacy, antibacterial efficacy, antifungal efficacy, deodorizing efficacy and decomposition of volatile organic compounds (VOC) under ultra-violet (UV) irradiation. ECOTitana™ can be easily cut or bent due to good adhesion of titanium oxide layers to commercial pure titanium substrate and has been applied for air-cleaning machines. As titanium oxides are chemically stable substances and titanium substrate has excellent corrosion resistance, ECOTitana™ can be used for severe corrosive environments in future.

1. 緒 言

本多・藤嶋による光照射による TiO_2 の水分解の発見以来¹⁾、酸化チタンは、環境浄化^{2,3)}、抗菌^{4,5)}、等のいろいろな分野での利用が進められ、更なる展開も期待されている。光触媒工業会によると、光触媒製品の2016年の市場規模は638億円で、2030年の市場規模は1280億円と予測されている。また、光触媒活性に優れた TiO_2 を製造する方法に関しても各種の方法が検討されているが、そのひとつにチタン材を基材とした陽極酸化法がある。チタン材を基材とした陽極酸化は、工業的に用いられている発色チタンの製造方法であり、発色チタンは主として外装材として用いられており、著者らは、屋外環境での耐変色性を向上させ

た発色チタンを開発している⁶⁾。一方、近年、チタン材を基材とし陽極酸化法で光触媒活性に優れた酸化チタンを作製する研究も盛んに行われており、Onoda, K.らは、表面を窒化処理したチタン基材を H_2SO_4 、 H_3PO_4 と H_2O_2 からなる浴中で陽極酸化することによって優れた光触媒活性を示す酸化チタン層を得ることができると報告している⁷⁾。また、Ohtsu, N.らは、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ および $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ 水溶液中でのアニオン種の影響について検討し、酸化チタン皮膜中に S、P と B が取り込まれ、それらが光触媒活性に影響を与えることを報告している⁸⁾。

一方、可視光応答性に関して、Mizukoshi, Y.らは、チタン基材表面に陽極酸化法で作製し硫黄ドープしたルチル型の TiO_2 の可視光応答性に関する研究結果を報告してい

* 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 主席研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

る⁹⁾。他方、Ohtsu, N.らは、チタン基材を硝酸溶液中で陽極酸化後、熱処理を施すことによって、可視光応答性を示す酸化チタン層が得られることを報告している¹⁰⁾。

しかしながら、チタン基材を用い陽極酸化法で作製した酸化チタン層の光触媒活性に及ぼすチタン基材の材料的因子の影響に関する研究は少ない。著者らは、チタン基材の表面層に存在するTiCが弱酸溶液中でのチタン基材上の酸化チタン層の厚みを増加させる知見を得ている^{11,12)}。さらに著者らは、従来の研究結果を基にチタン基材表面層に存在するTiCが陽極酸化法で作製した酸化チタン層の光触媒活性に及ぼす影響を検討した。陽極酸化法に用いた浴組成はOhtsu, N.らの検討結果を踏まえ^{8,10)}、NH₄NO₃を用いた。光触媒活性に及ぼすNH₄NO₃濃度、陽極酸化電圧および陽極酸化後の大気熱処理条件の影響を検討した結果、光触媒活性発現の最適な製造条件を見出し¹³⁾、優れた光触媒活性を有するチタン材 (エコチターニャ®) を開発・実用化した。本報では、エコチターニャ®の抗ウイルス性、抗菌性、抗かび性、悪臭物質の分解性能および揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) の分解性能について、主としてJIS試験法に準拠して実施した実験結果と実際の適用事例を中心に報告する。

2. エコチターニャ®の製造方法と表面構造の特徴

エコチターニャ®の製造方法と各種の表面分析結果の詳細は、既に報告しているため¹³⁾、本報では、ポイントを簡潔に記述する。エコチターニャ®はNH₄NO₃水溶液中で工業用純チタン材 (以下、チタンと略記) を陽極酸化し、しかる後、大気中で熱処理を施すことによって製造する。NH₄NO₃

水溶液中での陽極酸化によって、チタン表面に比表面積の大きな酸化チタン層 (表面凹凸) を生成すること (写真1)、その後の大気中での熱処理によって、光触媒活性に優れるとされるアナターゼ型TiO₂を主として生成させることが (写真2と図1) エコチターニャ®の特徴である。図1の“a”はアナターゼ型TiO₂、“b”はルチル型TiO₂、“c”は、炭化チタンあるいは炭窒化チタンと推定される。“m”は金属チタ

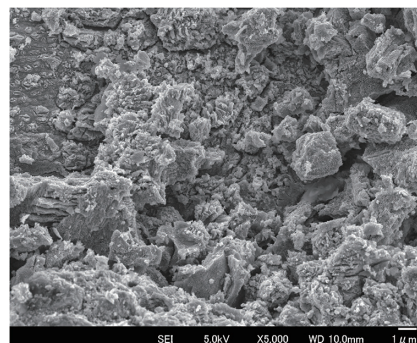


写真1 エコチターニャ®表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察結果
SEM microphotograph of surface of ECOTitana™



写真2 エコチターニャ®断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察結果
Cross-sectional TEM microphotograph of ECOTitana™

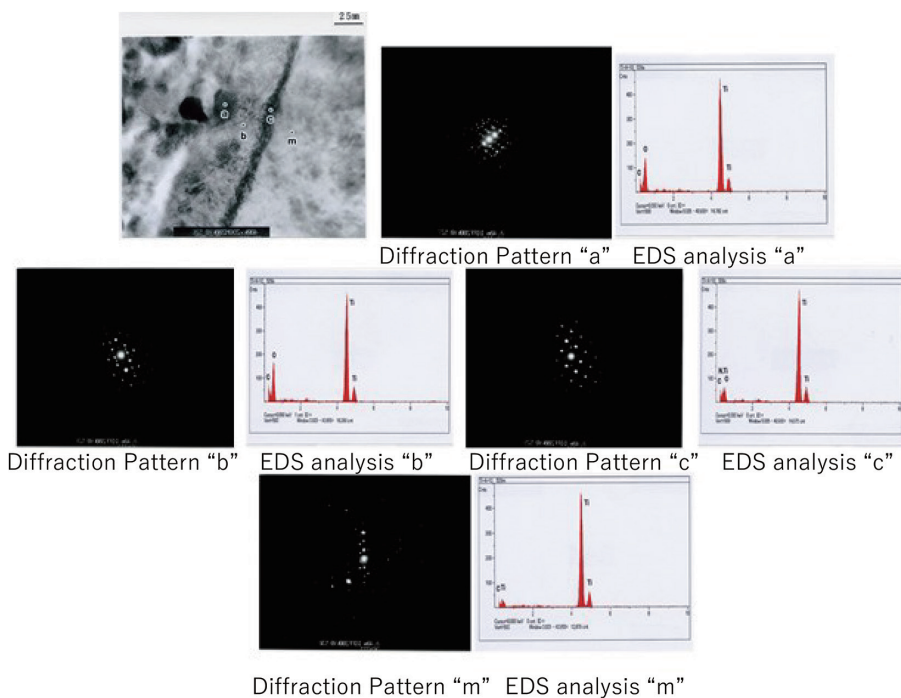


図1 エコチターニャ®断面のTEM-EDS分析結果
TEM-EDS analysis of cross-section of ECOTitana™



図2 エコチターニャ® 断面の模式図
Schematic diagram of cross-section of ECOTitana™

ンである。なお、可視光応答性のために、基材には、表面層 (μm オーダー) に炭化チタン (あるいは炭窒化チタン) が析出しているチタンを用いるため、“c”は、陽極酸化されずに、酸化チタン層と金属チタンの界面に残存した炭化チタンあるいは炭窒化チタンと考えられる。また、窒素を含む NH_4NO_3 水溶液を陽極酸化液として用いることで、酸化チタン中に炭素と窒素を取り込む効果を狙っている¹³⁾。図2に上述の分析結果を基にしたエコチターニャ®の断面模式図を示す。

3. 実験結果および考察

3.1 抗ウイルス性能

エコチターニャ®の抗ウイルス性は、JIS R 1702:2006 ファインセラミックス—照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果を基に、光触媒抗ウイルス試験を実施した。実験に用いたウイルスは、Influenza A virus, H1N1, A/PR/8/34 (A型インフルエンザウイルス) と Poliovirus 1, strain:Sabin (Lsc, 2ab) (ポリオウイルス) の2種類である。比較材としては、ガラス板を用いた。図3は、抗インフルエンザ性の試験結果を示す。図3より紫外線(ブラックライト、東芝ライテック(株)製 FL20SBLB-A)を8時間照射したエコチターニャ®でのウイルス感染価は検出限界未満であり、接種直後と比較すると、99.999%以上の低減率となる。図4は、抗ポリオウイルス性の試験結果を示す。図4よりインフルエンザウイルスの場合と同様に8時間、ブラックライトを照射したエコチターニャ®のウイルス感染価は、接種直後と比較すると、99.994%の低減率となった。本実験で用いたA型インフルエンザウイルスとポリオウイルスは、いずれもエンベロープ(脂質二重膜)を有するウイルスである。TiO₂のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光照射をした場合のウイルスの不活性化は、光触媒作用により発生した活性酸素種が、ウイルスの外膜(エンベロープあるいはカプシド)を酸化分解することによって、ウイルスの活性(感染能)を抑制すると報告されており、アナターゼ型TiO₂を主体とするエコチターニャ®の場合も、同様な機構でインフルエンザウイルスおよびポリオウイルスの外膜を酸化分解したことによって、ウイルス感染価を有効に低減させたものと考えられる。特に、インフルエンザウイルスでは、最外殻にある成分(HA:ヘマグルチニン, NA:ノイラミニダーゼ)が変性し、ウイルスの不活化を生じると

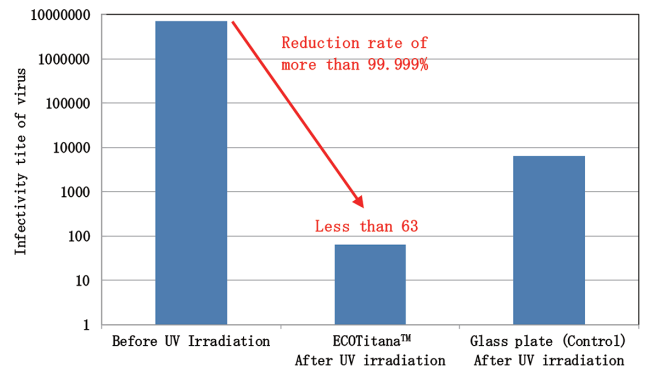


図3 抗インフルエンザウイルス試験結果
Anti-virus test results (Influenza A virus)

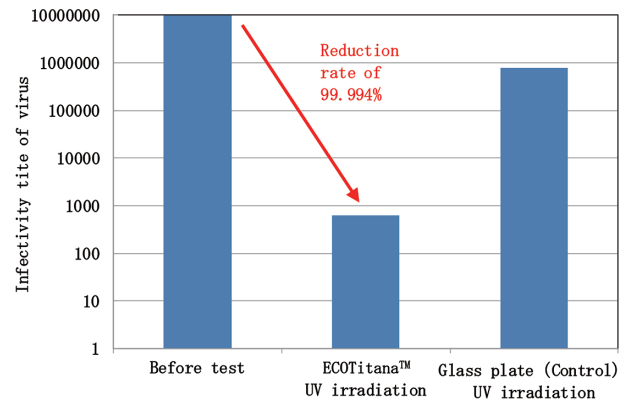


図4 抗ポリオウイルス試験結果
Anti-virus test results (Poliovirus 1)

の報告がある¹⁴⁾。

3.2 抗菌性能

エコチターニャ®の抗菌性能についてはJIS R 1702:2006 光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法、照射フィルム密着法に準拠して実施した。実験に用いた菌は、Escherichia coli NBRC3972 (大腸菌) と Staphylococcus aureus NBRC 12732 (黄色ブドウ球菌) である。JIS R 1702:2006の抗菌とは、製品の表面における細菌の増殖を抑制する状態と定義されている。

図5は大腸菌を用いた場合の実験結果であるが、エコチターニャ®をガラス板と比較すると、4桁近く大腸菌の菌数が低下した。なお、JIS R 1702:2006に関して、光触媒工業会では、抗菌活性値($R_L = \log(\text{ガラス板上平均の菌数} / \text{光触媒加工品上の平均の菌数})$)が2以上の場合に光触媒活性有り判断基準を示しているが、図5から抗菌活性値を算出すると R_L (大腸菌)=3.9であり、光触媒活性ありと判断される。図6は、黄色ブドウ球菌を用いた場合の抗菌試験を示すが、この場合もガラス板と比較してエコチターニャ®では大幅に菌数が低下し、その値は検出限界の10未満であった。エコチターニャ®の平均菌数を10として求めた抗菌活性値(R_L)は3.7であり、黄色ブドウ球菌に対して光触媒による抗菌性が有ると判断される。なお、酸化チタ

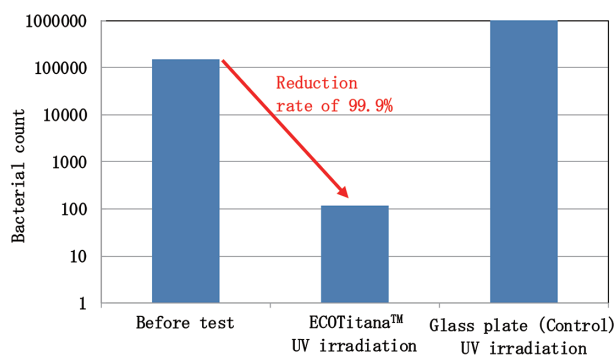


図5 抗大腸菌試験結果
Anti-bacterial test results (Escherichia coli)

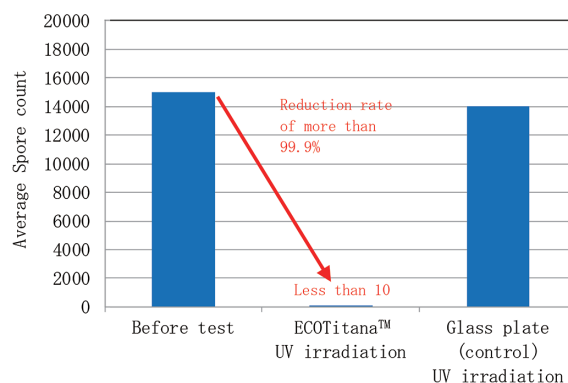


図7 抗黒かび (アスペルギニス ニガー) 試験結果
Antifungal test results (Aspergillus niger)

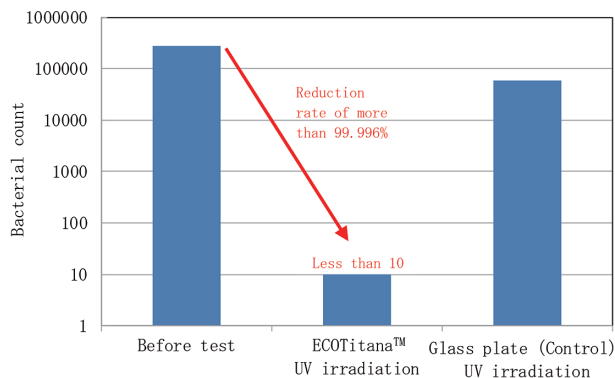


図6 抗黄色ブドウ球菌試験結果
Anti-bacterial test results (Staphylococcus aureus)

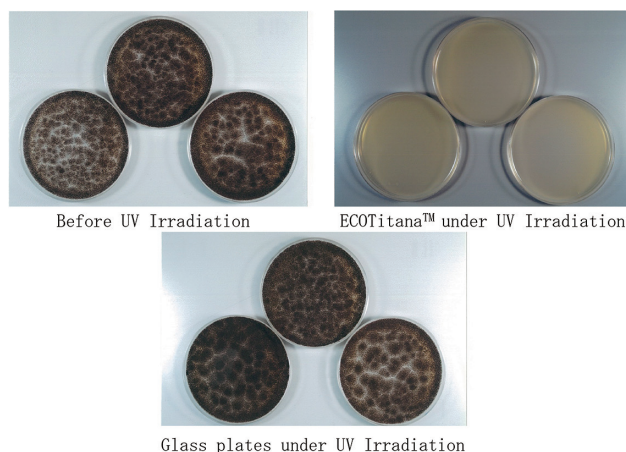


写真3 抗黒かび (アスペルギニス ニガー) 試験結果
Antifungal test results (Aspergillus niger)

ンによる抗菌効果は、活性ラジカルが有する強い酸化力によって大腸菌などの細胞表面の膜構造の破壊、細胞内への活性ラジカルの浸透と細胞内部の膜構造が破壊されたところで、細胞が不活性化され、細菌としての感染力は失われると考えられており¹⁵⁾、エコチターニャ®に紫外線を照射した場合も同様なメカニズムが作用している可能性が考えられる。なお、大腸菌について、砂田らは、大腸菌の外膜表層のエンドトキシン層と外膜内層のペプチドグリカン層の酸化チタンの光触媒効果による酸化分解と大腸菌の生存率の経時変化を求め、大腸菌の死滅は、外膜の完全な酸化分解よりも早く起こっており、ヒドロキシラジカルが抗菌作用に寄与していると考察している¹⁶⁾。

また、中田らは大腸菌の生存率の変化を詳細に検討し、その変化が紫外線照射時間に対して遅い反応と速い反応の2段階からなり、その原因は、大腸菌(グラム陰性菌)が持つ細胞壁に起因すると結論している、すなわち、大腸菌の殺菌過程が、第一段階として細胞外壁の破壊、第二段階として細胞質膜の構造変化・機能破壊であると考察している¹⁷⁾。

3.3 抗かび性能

エコチターニャ®の抗かび性は、JIS R 1705:2008 ファインセラミックス—光照射下での光触媒抗かび加工製品の抗かび性試験方法に準拠して実施した。本規格での抗かび

は、製品の表面におけるかび胞子の発芽・発育活性を抑制する状態として定義される。実験に用いたかびは、アスペルギニス ニガー (Aspergillus niger NRBC 105649, 黒かびと略記) とペニシリウム ピノヒルム (Penicillium pinophilum NBRC 6345, 白かびと略記) の2種類である。黒かびの抗かび試験結果を図7に示す。図7より、比較材のガラス板では、ブラックライト照射後の黒かびの胞子数は、ブラックライトの照射前とほとんど変化がないのに対して、エコチターニャ®の場合、ブラックライト照射後の黒かびの胞子数は、測定限界の10未満であり、エコチターニャ®は、極めて良好な抗かび性を示すことが判明した。写真3は、抗黒かび試験の試験前、紫外線照射後のエコチターニャ®および比較材(ガラス板)の外観写真を示すが、エコチターニャ®では、黒かびが存在していないことが分かる。図8は、白かびの抗かび試験結果を示すが、黒かびの場合と同様に、エコチターニャ®では、白かびの胞子数が検出限界未満に低減した。

光触媒による抗かび性については、不明な点も多いが、砂田らは、光触媒がかびの胞子に直接作用して、かびの胞子を壊すと報告している¹⁶⁾。本研究では、ブラックライト照射下でエコチターニャ®板表面で生じたラジカルが黒かびの胞子を直接破壊したかは不明であるが、砂田らが報告

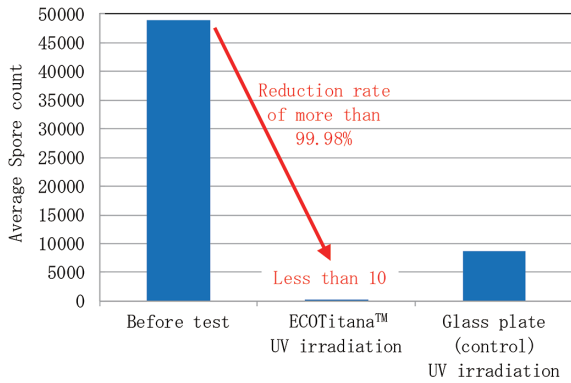


図8 抗白かび(ペニシリウム ピノヒルム) 試験結果
Antifungal test results (Penicillium pinophilum)

しているように陽極酸化チタン板上で生じたラジカルが黒かびの胞子を直接的に破壊した可能性は高いと考えられる。

3.4 ホルムアルデヒド, トルエン, メチルメルカプタンおよび窒素酸化物の除去性能

次にシックハウス症候群の原因物質として、建築基準法の規制対象であるホルムアルデヒド、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOC)であるトルエン、排せつ臭、生ゴミ臭の成分の一つであり、悪臭防止法に基づく特定悪臭物質の一つであるメチルメルカプタンと大気汚染物質である窒素酸化物(NOx)の除去性能の実験を実施した。

ホルムアルデヒドの除去性能については、JIS R1701-4:2008 ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第4部:ホルムアルデヒドの除去性能に準拠して実施した。トルエンの除去性能については、JIS R1701-3:2008 ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第3部:トルエンの除去性能に準拠して実施した。メチルメルカプタンの除去性能については、JIS R1701-5:2008 ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第5部:メチルメルカプタンの除去性能に準拠して実施した。窒素酸化物の除去性能については、JIS R1701-1:2008 ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第1部:窒素酸化物の除去性能に準拠して実施した。

図9にエコチターニャ®のホルムアルデヒド、トルエンおよびメチルメルカプタンの除去性能試験結果を示す。図9より、エコチターニャ®は3種類の化合物とも除去可能であることが分かる。なお、例えば、ホルムアルデヒドの除去性能に関する光触媒工業会の閾値は、0.17μmol/L/min以上であるが、図9よりエコチターニャ®によるホルムアルデヒドの光触媒性能を算出すると、2.0μmol/L/minとなり閾値の10倍以上の性能を示す。

エコチターニャ®による窒素酸化物の除去性能試験結果と光触媒工業会による窒素酸化物除去性能の閾値を表1に

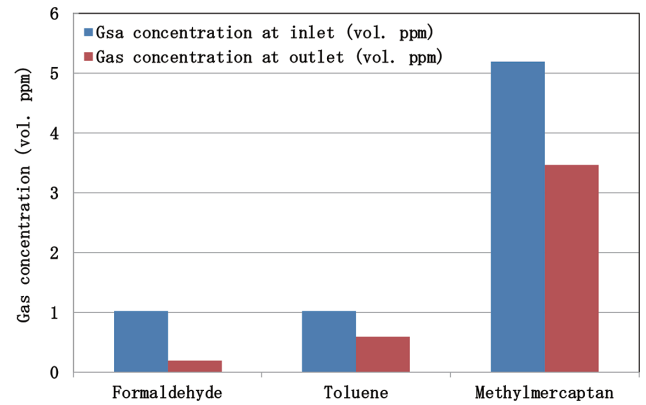


図9 ホルムアルデヒド, トルエンおよびメチルメルカプタンの除去性能試験結果

Removal test results of formaldehyde, toluene and methylmercaptan

表1 窒素酸化物の除去性能試験結果
Removal test result for nitrogen oxides

Material tested	Removal test result for nitrogen oxides	Criterion for photocatalytic activity by Photocatalysis Industry Association of Japan (UV irradiation)
ECOTitana™	2μmol/L/min	More than 0.5μmol/L/min

表2 可視光によるメチレンブルーの分解性能試験結果
Decomposition test result of methylene blue under visible light irradiation

Material tested	Decomposition test results of methylene blue (Visible light irradiation)	Criterion for photocatalytic activity by Photocatalysis Industry Association of Japan (UV irradiation)
ECOTitana™	8.25μmol/L/min	More than 5μmol/L/min

示す。エコチターニャ®による窒素酸化物の除去性能は、閾値の4倍と優れた窒素酸化物除去性能を示すことが分かる。炭素、水素、窒素等から構成されている有機化合物の分子中の結合エネルギーは、約100kcal/molであるのに対して、光触媒反応で生じる活性酸化種(例えばヒドロキシラジカル)は約120kcal/mol程度のエネルギーを持つため¹⁸⁾、容易に有機化合物中のこれらの結合を切断して分解することができると考えられる。

3.5 可視光応答性

エコチターニャ®の可視光応答性については、JIS R1703-2 ファインセラミックス—光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第2部:湿式分解能性において、光源をブラックライトではなく、蛍光灯+UVカットフィルムとして、エコチターニャ®の可視光応答性を検討した。試験結果を表2に示す。測定された分解活性指数は、8.25μmol/L/minであり、光触媒工業会によって示されている判定基準である5μmol/L/minを超えており、エコチターニャ®は可視光応答性を有するものと考えられる。Asahi, R.らは、

酸化チタン中に炭素、窒素、ふっ素あるいは硫黄をドーピングすることによって、可視光応答性が生じることを報告している¹⁹⁾。これらの元素をドーピングすることで、酸化チタンのバンドギャップを狭く化し、可視光応答性を発現したものである。

エコチターニャ®の基材のチタン板は、意図的に表層にTiCを析出させておりTiCが陽極酸化でTiO₂に変化する際に炭素がドーピングされた可能性が考えられる。エコチターニャ®のグロー放電発光分析(GDS)分析結果は、既報であるが¹³⁾、酸化チタン層中には炭素が存在していることが検出された。また、炭素と比較すると濃度は低いが、酸化チタン層中に窒素の存在も検出された。酸化チタン層中の炭素は、基材のチタン板表面に存在するTiC起因と考えられ、炭素ドーピングが可視光応答性の発現を引き起こしているものと考えられる。窒素に関しては、濃度レベルが低く、窒素が可視光応答性の発現原因となっているかについては断定できないが、その可能性は考えられる。酸化チタン層中に含まれる窒素に関しては、陽極酸化に用いたNH₄NO₃水溶液起因ではないかと考えられる(あるいは基材チタン表面層での炭窒化チタン由来)。エコチターニャ®のX線光電子分析法(XPS)分析結果も既報であるが¹³⁾、酸化チタンが存在する37nmと230.5nmの深さでのCl_{1s}の測定では、深さ37nmでは、コンタミ起因と考えられる(C-H)nの結合の他にTi-C結合と考えられるピークが検出されており、それより深い230.5nmでは、(C-H)nの結合ピークは観察されず、Ti-C結合によると考えられるピークのみ検出された。窒素に関しては、酸化チタン層の最表面に近い領域からTi-N結合と考えられるピークが観察された。XPS分析結果からも、炭素はTiCを由来として酸化チタン層中にドーピングされ、窒素については、NH₄NO₃水溶液を由来として、酸化チタン層の最表層側にドーピングされ、その結果、可視光応答性が発現したのと考えられる。

4. 空気清浄機としての適用事例

以上、エコチターニャ®の優れた抗ウイルス性、抗菌性、抗かび性、大気中の有害あるいは悪臭物質の分解性能について示してきたが、エコチターニャ®と紫外線照射を組み合わせた空気清浄機を製造して、①水族館のペンギン展示室に設置し、展示室中のアンモニアおよびメチルメルカプタン濃度の低減を確認した。また、②動物園の天竺鼠の飼育室に設置し、臭気レベルの改善(苦情発生レベルから弱いにおいレベルへ低減)およびアンモニア濃度の低減を確認した。また、③無菌蠅の飼育室に空気清浄機を4台設置したケースでは、においセンサーを用いた臭気の測定値は、設置前と比較して約1/4未満に低下した。写真4は、製造した空気清浄機の外観写真と天竺鼠の飼育室に設置したときの外観写真を示す。



写真4 エコチターニャ®を組み込んだ空気清浄機の外観写真と天竺鼠飼育室での設置外観

Outward appearance of air purification machine equipped ECOTitana™ and example of usage in breeding room for guinea pig

5. 結 言

- 表層にTiCを析出させたチタンを基材としてNH₄NO₃水溶液中で陽極酸化後、大気熱処理を行うことで、可視光応答性を有し、かつ紫外線照射下で良好な光触媒活性を示す光触媒チタン材(エコチターニャ®)を開発・実用化した。
- エコチターニャ®の抗ウイルス性、抗菌性、抗かび性および大気有害物質および悪臭物質の分解性能をJIS試験法に準拠して評価したところ、いずれも優れた性能を示した。
- エコチターニャ®は、可視光を光源として用いたメチレンブルー分解性能試験において、可視光応答性を示した。これは、酸化チタン層中への炭素および窒素ドーピングによるものと考えられる。
- 紫外線を光源としてエコチターニャ®を用いた空気清浄機を製造し、水族館、動物園、無菌蠅の飼育室に設置し、アンモニア、メチルメルカプタンの濃度低下および脱臭効果を確認した。
- 酸化チタンは化学的に極めて安定な物質であり、また、基材のチタンも耐食性に極めて優れた金属材料であることから、今後、通常材料では、腐食が懸念される各種環境における浄化、抗菌、抗ウイルス、抗かび等々の用途で使用されていくことも期待される。

謝 辞

エコチターニャ®の開発・実用化およびエコチターニャ®を組み込んだ空気清浄の開発に多大な貢献をされた元日本製鉄(株)徳野清則氏および東陽理化学研究所(株)に深く感謝致します。

参照文献

- 1) Fujishima, A., Honda, K.: Nature. 238, 37-38 (1972)
- 2) Matthews, R.W.: Journal of Physical Chemistry. 91, 3328-3333 (1987)

- 3) Ohko, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A.: Journal of Physical Chemistry A101. 8057-8062 (1987)
- 4) Yu, J.C., Ho, W., Lin, J., Hoyin, Y., Wong, P.K.: Environmental Science and Technology. 37, 2296-2301 (2003)
- 5) Yao, Y., Ohko, Y., Sekiguchi, Y., Fujishima, A., Kubota, Y.: Journal of Biomedical Materials Research. 85B, 453-460 (2008)
- 6) Kaneko, M., Tokuno, K.: 11th World Conference on Titanium, Kyoto (Japan), June 2007, The Japan Institute of Metals
- 7) Onoda, K., Yoshikawa, S.: Journal of Solid State Chemistry. 180, 3425-3433 (2007)
- 8) Ohtsu, N., Komiya, S., Kodama, K.: Thin Solid Films. 534, 70-75 (2013)
- 9) Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Semboshi, S., Matsuhashi, N.: Applied Catalysis. B91, 152-156 (2009)
- 10) Ohtsu, N., Kanno, H., Komiya, S., Mizukoshi, Y., Masahashi, N.: Applied Surface Science. 270, 513-518 (2013)
- 11) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Muto, I., Tokuno, K.: Proceeding of the 15th International Corrosion Congress, Granada (Spain), Paper No.26, 2002
- 12) Kaneko, M., Kimura, M., Tokuno, K.: Corrosion Science. 52, 1889-1896 (2010)
- 13) Kaneko, M., Tokuno, K., Yamagishi, K., Wada, T., Hasegawa, T.: J. Surface Engineered Material and Advanced Technology. 14, 6 (2014)
- 14) 光触媒工業会 HP : <https://www.piaj.gr.jp/roller/contents/entry/200706118>
- 15) Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K.: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 156, 227-233 (2003)
- 16) 砂田香矢乃, 橋本和仁, 藤嶋昭: 防菌防黴. 26 (11), 611-620 (1998)
- 17) 中田一弥, 藤嶋昭: フェルマシア. 45 (3), 233-237 (2009)
- 18) 安保正一, 森実敏倫, 乾智行, 加藤薫一, 野村英司, 埴田博史: 最新光触媒技術. 東京, エヌ・ディー・エス編, 2000, 208p
- 19) Asahi, R., Morikawa, T., Takeshi, M., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y.: Science. 293, 269-271 (2001)



金子道郎 Michio KANEKO
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
主席研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



知見徹摩 Tetsuma CHIKEN
チタン事業部 チタン営業部
部長代理



山口博幸 Hiroyuki YAMAGUCHI
チタン事業部 チタン技術部
チタン商品技術室 自動車・建材課長