金属アルコキシド經由微結晶アナターゼ含有液から作製した TiO₂ コーティング膜

田中義身

愛知県工業技術センター, 448-0003 刈谷市一ツ木町西新割

TiO₂ Coating Films Prepared from Alkoxy-Derived Nanocrystalline Anatase Suspensions

Yoshimi TANAKA

Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government, Nishishinwari, Hitotsugi-cho, Kariya-shi 448-0003

Nanocrystalline anatase suspensions with various formative ratio of anatase (A_f in mass%) were synthesized through hydrolysis and hydrothermal treatment of titanium tetraisopropoxide, and were used for preparation of coating films. Films were dip-coated on glass plates with a withdrawal speed of 50 cm/min, followed by heating at 500°C for 1h. Crack-free and transparent TiO₂ films could be prepared from the suspensions with about 85% A_f . However below about 85% A_f , cracks and island texture were observed in the films. It was found that the area shrinkage of films proportionally decreases with increasing A_f . The critical thickness for obtaining crack-free films from the suspension of about 100% A_f was approximately 1 μ m and porosity of the film was about 55%. The high photocatalytic activity of the prepared films was demonstrated from oxidation and removal of NO under UV irradiation.

[Received June 29, 1998; Accepted November 6, 1998]

Key-words : Titanium tetraisopropoxide, Anatase, Coating film, Hydrothermal treatment, Photocatalytic activity, Sol-gel method

1. 緒 言

ゾル-ゲル法で作製した TiO₂ コーティング膜については、光学的機能膜^{1)~3)}、光電気化学用半導体電極⁴⁾、有機物や窒素酸化物の分解のための光触媒^{5)~7)}などを目的とした数多くの研究が行われている。コーティング膜は、通常、チタンアルコキシドを加水分解して調製した非晶質のゾル溶液をディッピング又はスピニング法で基材に塗布し、乾燥・加熱して作製される。塗布後の膜は非晶質であり、加熱によってアナターゼ、ルチルなどの結晶を生成する。

ゾル-ゲル法では、塗布後の乾燥・加熱過程で、溶媒の蒸発や脱水等に伴う膜の収縮が起こり、膜厚を大きくすると亀裂、はく離が発生する。そのため、1回のコーティングで作製可能な均一膜の厚さには限界（臨界膜厚）がある⁸⁾。TiO₂ 膜では、溶媒や安定化剤の添加など使用溶液にもよるが、この臨界膜厚は、0.1~0.2 μ m 程度である^{9),10)}。目的の機能を発現させるために、塗布から加熱までの操作を繰り返して膜厚を大きくすることが多い。

一方、結晶性の TiO₂ コロイドからは、より厚いコーティング膜の作製が可能であり^{11)~13)}、アナターゼゾルを用いる高濃度の透明 TiO₂ コーティング薄膜の作製も報告されている¹⁴⁾。これらのことは、チタンアルコキシドから調製した非晶質ゾルを、更に結晶質に変えて使用すれば、亀裂の発生のない、より厚いコーティング膜の形成が可能であることを示している。また、チタンアルコキシドの加水分解物は、水熱処理により、酸化チタン微結晶を生成する^{15)~17)}。しかし、チタンアルコキシドから調製した非晶質ゾルが結晶質になる過程において、その溶液から得られるコーティング膜の状態や性質がどのように変化するかを調べた報告は見当たらない。

そこで、水熱処理によりチタンアルコキシド加水分解物からアナターゼ生成率の異なるアナターゼ含有液を調製し、この液から得られた TiO₂ 膜の状態や性質を調べた。その結果、アナターゼの生成が膜作製時の亀裂発生や収縮の抑制に及ぼす効果及び作製膜の性質、特にアナターゼ生成率が約 80~100% の範

囲での膜の緻密性の変化や光触媒特性について知見を得たので報告する。

なお、水酸化チタンの水熱処理で生成した TiO₂ ゾルから約 10 μ m の多結晶配向性独立膜が得られている¹⁸⁾。また、色素増感剤を用いる電気化学的太陽電池（Grätzel 型太陽電池）の半導体電極としては約 10 μ m のアナターゼ膜が用いられている^{19)~21)}。前者は TiO₂ ゾルにポリビニルアルコールを添加し、ガラスシャーレ中で乾燥後加熱して作製される。後者は TiO₂ 微粒子の粘性分散液を基板上に広げたのち加熱して作製される。ディッピングやスピニング法では、薄膜は作りやすいが、このような厚さの TiO₂ 膜作製は難しいと思われる。しかし、これらの方法は容易に均一膜が作製でき、特にディッピング法では大面積の基材や棒状、管状の基材等にもコーティングが可能であり、ゾル-ゲル法などによる工業的な薄膜作製法として重要である。したがって、ディッピングやスピニング法で得られる薄膜の膜厚増大を検討することは有用であると考えられる。

2. 実験方法

2.1 アナターゼ含有液の調製及びコーティング

アセト酢酸エチル 0.1 mol を含む 2-メトキシエタノール溶液 200 ml に Ti テトライソプロポキシド (Ti(OC₃H₇)₄、和光純薬工業製) 0.1 mol を溶解し、更にかくはんしながら蒸留水 0.4 mol を滴下、混合した。アセト酢酸エチルは安定化剤として作用し²²⁾、蒸留水混合後も数時間は透明で、沈殿生成やゲル化は起こらない。金属アルコキシド濃度を TiO₂ 濃度に換算すると 3.48 mass% となる。なお、蒸留水添加前のこの系の溶液からは透明な TiO₂ 膜が作製できる²³⁾。

調製溶液を樹脂被覆鋼球とともにフッ素樹脂ボトルに入れてボールミル架台で 35h 回転し、ゲル化による固を防いで加水分解した。この加水分解物 10 g をフッ素樹脂製加圧分解容器に入れ、120~200 °C の所定温度で 2~40h 加熱して水熱処理した（以下水熱処理物を処理液と略す）。処理後超音波で 30

min 分散し、コーティングに使用した。

50 cm/min の引き上げ速度で処理液をディップコーティングした基材（ソーダライム系スライドガラス）を、120°Cで30 min 乾燥後、電気炉を用いて500°Cで1h 加熱し（昇温速度 5°C/min）、コーティング試料を作製した。コーティング回数は1回とした。また、スピニング法及び注型法による作製も行った。

2.2 測定

2.2.1 水熱処理生成物

水熱処理によるアナターゼ生成の確認とその定量及び結晶子径の測定はX線回折（理学電機製、RAD-RB, 12 kW）によった。処理液を風乾後40°Cで2h 乾燥し、測定試料とした。アナターゼの定量は、試料中に内標準物質を加え、被検成分と内標準物質の強度比に吸収補正を施す方法（マトリックスフラッシング法, JIS K 0131-1996）に準じて行った。MgO を内標準物質、処理液乾燥物を500°Cで2h 加熱して得たアナターゼを標準物質とし、強度比は積分強度から求めた。測定試料はTiO₂ 以外に残存有機成分などが含まれる。そのため測定試料を500°Cで1h 加熱して質量減少量（A : mass %）を求め、次式によりアナターゼ生成率（以下 A_f と略す）を求めた。

$$A_f(\text{mass \%}) = C_x / (100 - A) \quad (1)$$

C_x : X線回折で求めたアナターゼ濃度 (mass%)

結晶子径は(101)の回折線の積分半幅から、装置による回折線幅の広がりを見直し、Scherrer 式で計算した。また、透過型電子顕微鏡（TEM; 日本電子製, JEM-2000FX）観察と動的光散乱法（大塚電子製, ELS-800）での粒度測定を行った。更に20°Cでの処理液の粘度と密度の測定を行った。粘度はガラス製毛管式粘度計で測定し、密度はメスピペットで処理液 5 ml を採取し、直ちに重量を測定して求めた。

2.2.2 コーティング試料

コーティング膜の膜面の観察は光学顕微鏡で、破断面の観察は走査型電子顕微鏡（SEM; 日立製作所製、電界放出型 SEM, S-4500）で行った。膜厚は膜面と無コーティング面との段差を表面粗さ計（Taylor-Hobson 製, Talysurf 5-60）で測定して求めた。膜の光透過率は、基材を対照として波長400~700 nm の範囲を自記分光光度計（島津製作所製, UV-2100型）で測定し、50 nm 間隔の測定値の平均値で表した。また、コーティング試料を硫酸と硫酸アンモニウムとの混合液中で加熱してTiO₂ 膜を溶解し、誘導プラズマ発光分析法でTiを定量してTiO₂ 付着量を求めた。更に、作製したTiO₂ 膜の光触媒作用を確かめる目的で、NO の酸化除去試験を行った。試料を反応容器に入れ、蛍光灯光（ブラックライト）を照射しながら1 ppm のNO 含む大気を1 l/min の流量で連続的に流し、容器出口でNO, NO₂ を分析する方法⁷⁾で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 水熱処理生成物

図1に水熱処理前の液と120~200°Cで2hの水熱処理を行った処理液の乾燥物のX線回折図を示す。水熱処理をしなかったものは非晶質であったが、120°Cで処理したものは、弱いながらもアナターゼの最強線(101) ($2\theta=25.3^\circ$) に相当するブロードなピークが測定された。水熱処理温度が高くなるとアナターゼのピークは明瞭となった。

図2に処理温度を変え、2h水熱処理したときの A_f と結晶子径の変化を示す。200°C, 2hの処理で A_f は約100%に達した。非晶質からのアナターゼの生成とその結晶成長は200°C, 2hの水熱処理ではほぼ終了することを示している。また、このときの

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for products treated hydrothermally at various temperatures for 2 h.

Fig. 2. Change in anatase formation ratio and crystallite size with hydrothermal treatment temperature (treatment time: 2 h).

アナターゼの結晶子径は6.8 nm である。金属アルコキシドから水熱処理で生成するアナターゼの結晶子径は、12~18 nm¹⁵⁾, 17 nm¹⁶⁾あるいは6.3~16 nm¹⁷⁾などの数値が報告されている。これらと比較し、生成したアナターゼの結晶子径は小さい部類に属している。図3に120~150°Cで水熱処理したときの処理時間に対する A_f の変化を示す。高温で長時間処理したものの A_f と結晶子径は大きく、150°C, 40h 処理では、それぞれ98%, 8.6 nm であった。

処理液をマイクログリッドにすくい、常温で真空乾燥した試料のTEM写真を図4に示す。140°Cでは、最大約5 nm（長方向）のアナターゼ結晶が生成している。結晶径は処理温度が高いほど大きく、200°Cでは結晶径は最大約10 nm であった。この結晶の成長の傾向は、X線回折による結晶子径測定の結果と対応している。

図5に温度を変え、2hの水熱処理を行った処理液の動的光散乱法による粒度測定結果を示す。測定される粒子径は、X線回折やTEMで求める1次粒子径と異なり、2次以上の凝集粒子などを含む液中の分散粒子の大きさである。処理温度が140~160°C ($A_f=44, 84\%$) になると、平均粒子径は320~

Fig. 3. Change in anatase formation ratio with hydrothermal treatment temperature and time.

220 nm へと低下した。これは、微細なアナターゼ結晶の生成量の増加と関連していると考えられる。更に、処理温度が160°Cより高くなると平均粒子径は増大し、200°Cでは、使用装置の測定上限である3 μm よりも大きな粒子が存在した。160°C, 2hの処理で A_f は85%であることから、 A_f がこれ以上になると生成したアナターゼ結晶の凝集が進むことを示している。

3.2 水熱処理条件と膜の形成状態

処理液は塗布直後は乳濁状態であったが、溶媒の蒸発に伴い透明膜になった。 A_f が小さい場合には、この段階で亀裂の発生が見られた。なお、ゾル-ゲル法による TiO_2 膜の作製では、ディッピングときの引き上げは、例えば、6 cm/min, 9 cm/

Fig. 5. Change in average particle size of products with hydrothermal treatment temperature (treatment time: 2 h, n : measurement times).

min 以下などの速度で行われている^{9),10)}。本実験で引き上げ速度をより速い50 cm/minに設定したのは、膜厚を大きくして亀裂を発生させ、その状態を調べることを目的としたためである。

図6に処理液(処理時間: 2h)から作製したコーティング試料の光学顕微鏡写真を示す。 A_f の小さい120°C, 140°C処理液から作製した膜は、亀裂、収縮によって細片状になっており、指でこすると簡単にはがれた。膜の存在しない、膜片間の中心部には、亀裂の発生時の痕跡が点線状に残り、この痕跡で作られた一つの区画とその中の膜片とはほぼ相似形である。膜は収縮に伴う亀裂の発生によって膜片となり、この膜片が更に収縮したことを示している。この収縮の程度は、処理液の A_f が大きくなると小さくなり、160°C以上の処理液(A_f : 84%以上)から形成した膜では亀裂は認められない。ただし、処理温度が180, 200°Cと高温になるほど膜表面は粗くなっている。

Fig. 4. TEM micrographs of products in suspensions treated hydrothermally at various temperatures for 2 h.

Fig. 6. Optical micrographs of TiO₂ films (dip-coated).

また、処理時間を変えて水熱処理した処理液（図3）でも、形成膜の状態の変化に対する A_f の同様な影響が見られた。これらの観察結果から、 A_f が約85%で亀裂が発生しなくなると判断された。

膜の亀裂、収縮によって生じた、膜の存在しない膜片間の面積は、乾燥・加熱による面内の膜の収縮の大きさの指標となると考えられる。そこで、光学顕微鏡写真の画像解析によって、観察コーティング面積に対するこの面積の割合を求めた。これを面積収縮率（ S , %）とし、 A_f に対してプロットした結果を図7に示す。 S と A_f の関係は $S = 85 - 0.97 A_f$ と表され、アナターゼの生成率の増加とともに S は直線的に低下することが分かった。ただし、亀裂の発生は膜厚と関係しているので、このような直線関係が成り立つとしても、引き上げ速度や溶液の濃度などを変えた場合には、亀裂の発生しなくなる A_f の値が変化することは明らかである。

また、処理液は水熱処理条件によって、その粘性などが変化するため、引き上げ速度が同じでもコーティング膜厚が異なることが予想される。図8に処理液の粘度及び化学分析から求めた付着 TiO₂ 量の測定結果を示す。粘度は $A_f = 8\%$ で 5.4 cP, $A_f = 90\%$ で 2.0 cP と大きく変化している。 A_f の異なる10種類の処理液と水熱処理前の溶液の密度測定結果は 0.956 ± 0.005 (g/cm³) の範囲にあり、差は認められなかった。

ディッピング法によるコーティング膜の厚さ（ t ）を表す関係式の一つとして次式が知られており²⁴⁾、スズ酸コロイドを用いた SnO₂ 薄膜の生成²⁵⁾などでこの式が適用できることが報告されている。

$$t = K \cdot (\eta v / \rho g)^{1/2} \quad (2)$$

K : 定数, η : 溶液の粘度, v : 引き上げ速度, g : 重力加速度, ρ : 溶液の密度

(2)式から、粘度以外の条件が変わらなければ溶液塗布時の膜厚は $\eta^{1/2}$ に比例するので 5.4 cP から 2.0 cP への変化は塗布時の膜厚を約40%小さくすることになる。しかし、図8から、塗布された処理液の膜厚に比例する付着 TiO₂ 量の変化は、約10%であり、(2)式から予想される値よりかなり小さい。コーティング時の膜形成過程は複雑であるため²⁶⁾、(2)式からのず

Fig. 7. Relationship between anatase formation ratio (mass%) and area of shrinkage (S : total shrinkage area/observation area, in %) caused by cracking in TiO₂ film (dip-coated). Fig. 8. Change in viscosity and TiO₂ amount in coating films with anatase formation ratio.

れについては検討しなかった。

乾燥後の膜は A_f が約60%までは、既に亀裂の発生や離れがあるため、表面粗さ計での膜厚測定に問題はあるが、測定結果は、 $A_f = 40\%$ までは $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$, $A_f = 80\%$ 以上では $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、明らかに差があった。 A_f が小さい処理液は非晶質成分が多いため、溶液の蒸発によってゲルを形成するが、 A_f が大きな処理液は、ゲルより密度の大きなアナターゼ粒子の膜を形成するために膜厚が小さな値となったと解釈される。

粒子からなるコロイドゾルから作製された膜は、非晶質ネットワーク構造からなるゾル-ゲル膜よりも膜作製時の加熱過程で起こる亀裂や離れの発生が避けられる¹²⁾。その理由として、(1)非晶質ゾル-ゲル膜では、加熱時の変化によって大きな収縮が起こり、その応力が亀裂の原因となること、(2)連続ネットワークでなく、不連続粒子から構成されるコロイド膜では、応力は膜を通して他の領域に伝わらないことが挙げられている¹³⁾。

図7で求めた A_f と収縮面積率との間で直線関係が成立していることに関しては、更に検討が必要であるが、 A_f が大きくなると収縮面積率が低下する傾向は上述の(1)に対応している。すなわち、アナターゼの生成量の増大に伴い、大きな収縮の原因となる非晶質成分が減少するため、加熱時の膜の収縮は低下し、次いで亀裂発生が認められなくなったと考えられる。

以上の結果はチタンアルコキシドの非晶質ゾルを水熱処理し

てアナターゼを生成させることにより、形成されるTiO₂ コーティング膜の亀裂発生が抑制できることを示している。

3.3 コーティング膜の組織と光透過率

図9に2hの水熱処理をした処理液から作製したコーティング試料の膜厚及び光透過率測定結果を示す。膜厚は表面粗さ計による測定とSEM写真による測定の両法で求めた。図9に見られる変化は光学顕微鏡写真の観察結果(図6)に対応している。すなわち、処理温度120℃では、面積収縮率が大きく、膜片間の間隔は広いので、光が散乱されずに透過する割合が大きい。140, 150℃処理では、面積収縮率の低下とともに単位面積当たりの亀裂数が増加して、光の散乱割合が大きくなり、光透過率が小さくなる。160℃処理で亀裂は消失して比較的均質な膜となり光透過率は急激に増大し、80%に達する。より高い処理温度では、膜の均一性が低下し、再び光透過率は低下する。

図10に150℃で水熱処理した処理液から作製したコーティング膜の膜厚及び光透過率を示す。光学顕微鏡観察で亀裂発生が認められなくなる4h及び8h処理液($A_f=87\%$ 及び 93%)で光透過率が大きく、膜厚も小さくなった。図9と図10から、

Fig. 9. Effects of hydrothermal treatment temperature on visible light transmittance and thickness of TiO₂ film (dip-coated). Hydrothermal treatment time: 2 h. Thickness: roughness meter ○, SEM △.

Fig. 10. Effects of hydrothermal treatment time on visible light transmittance and thickness of TiO₂ film (dip-coated). Hydrothermal treatment temperature: 150°C. Thickness: roughness meter ○, SEM △.

Table 1. Porosity of TiO₂ Films Fired at 500°C, Prepared from Suspensions Treated Hydrothermally

Treatment conditions	TiO ₂ amount in film (μg/cm ²)	Thickness (μm) (A)	Thickness (μm) (B)	Porosity (%) (A-B)/A×100
160°C, 2h	62	0.26	0.16	38
180°C, 2h	68	0.35	0.17	51
200°C, 2h	65	0.41	0.17	59
150°C, 4h	68	0.27	0.17	37
150°C, 8h	58	0.25	0.15	40
150°C, 20h	60	0.30	0.16	47
150°C, 40h	59	0.42	0.16	62

(A): measured from SEM micrographs.

(B): estimated from TiO₂ amount in film.

本実験の条件では、光透過率が大きくなるのは膜に亀裂が発生しなくなる A_f が約85%であり、 A_f がより大きくなると膜厚は大きくなり、光透過率は低下する。

化学分析で求めたコーティング試料の付着TiO₂量と膜厚から計算した気孔率を表1を示す。アナターゼの密度は3.90 g/cm³として計算した²⁷⁾。 A_f が95%程度以上になると膜の表面粗さが大きくなり、表面粗さ計による測定値に影響するので、計算にはSEM写真から求めた膜厚を用いた。本研究で用いた測定法に類似した方法である、段差測定とTEM写真から膜厚を測定した場合には、測定値の差は10%以内であると報告されている²⁸⁾。

表1から、気孔率は光透過率の大きな160°C, 2h処理液($A_f=84\%$), 150°C, 4h及び8h処理液($A_f=87\%$ 及び 93%)で最も小さく、それ以上の処理温度あるいは時間では、大きくなっている。また、図11(A, B)に150°Cで8h及び40h($A_f=98\%$)水熱処理した処理液から作製したコーティング膜の破断面のSEM写真を示す。破断面は8h処理に比べ、40h処理の方が粗く観察された。これらの結果から、 A_f が約85%以上での膜厚の増大と光透過率の低下は、気孔率が大きくなったこと、これに伴って表面も粗くなったことなどによると考えられた。

凝集粒子を生成した水酸化物などのコロイドからは、気孔率の大きな酸化コーティング膜が形成される²⁹⁾。図5の粒度測定結果から、処理液の A_f が約85%以上になるとアナターゼ結晶の凝集の程度が大きく、このことが膜の緻密性を低下させた主な原因に挙げられる。

ゾル-ゲル法で作製されたTiO₂膜の気孔率は、コーティング溶液組成や加熱温度などによって異なり、約40% (500°C加熱試料)⁹⁾、15%以下 (650°C加熱試料)³⁰⁾などの報告がある。本実験の方法では、水熱処理温度・時間のコントロールによっても、気孔率の異なる膜を作製できる。

3.4 コーティング膜の光触媒能

作製したTiO₂膜の光触媒作用を確かめる目的で、光照射下におけるNOの酸化除去試験を行った結果を図12に示す。試料は180°C, 2hの水熱処理液をスピニング法で塗布し、1回の乾燥、加熱で作製した。膜厚は0.5~0.6 μm、試験面積は100 cm² (5×5 cmの試料を4枚使用)である。

この試験では、NOはNO₂に酸化され、生成したNO₂はHNO₃として除去されるが、一部は未酸化のNOとともにNO₂のままで排出される。NO及びNO_x除去率は、それぞれ、排出されたNO濃度とNO+NO₂濃度から計算されたものである。光照射3h後のNOとNO_xの除去率は、それぞれ29%、

Fig. 11. SEM micrographs of cross section of TiO₂ films. A and B: dip-coating, C: solvent cast.

Fig. 12. Change in removal ratio of NO and NO_x with irradiation time of UV for TiO₂ film (spin-coated).

9%であった。ゾルゲル法で12回コーティングした TiO₂ 膜を同一条件で試験した結果（タイル基板，試験面積：98 cm²）では，光照射 3h 後の NO と NO_x の除去率はそれぞれ，約 22%，5%と報告されている⁷⁾。また，TiO₂ 付着量は本実験の試料の 2 倍程度である。両者の比較から，今回作製した膜はチタンアルコキシドの加水分解溶液のコーティングを繰り返して作製した TiO₂ 膜に劣らない光触媒作用があることが分かった。

3.5 臨界膜厚

調製した水熱処理液では，コーティング時の引き上げ速度を

50 cm/min 以上にすると膜のむらが目立ってくる。そのため，注型法によって，より膜厚の大きな膜の作製を試みた。内径 30 mm のガラス容器に 200°C で 2h 処理した処理液（A_f：100%）を滴下し，ディッピング法の場合と同様に乾燥，熱処理してコーティング膜を作製した。

150 μg/cm² の TiO₂ に相当する滴下量で容器底面に生成した透明なコーティング膜の破断面の TEM 写真を図 11(C) に示す。SEM 観察による膜厚は，0.85 μm であった。180 μg/cm² の TiO₂ に相当する滴下量では，部分的に亀裂による白濁が見られ，膜厚は約 1 μm であった。この結果から，この方法による臨界膜厚は 0.85~1 μm である。また，生成膜の気孔率は TiO₂ 量と膜厚から計算すると約 55% となる。

なお，本研究でコーティングに使用した溶液は，凝集粒子からなる分散液である。溶液の分散状態を変えたり，バインダー成分を加えることなどにより，より厚い膜を得られる可能性があると考えられる。

4. 結 言

チタンテトライソプロポキシド溶液の加水分解物を水熱処理し，微結晶アナターゼ含有液を調製した。この水熱処理液からの TiO₂ コーティング膜の形成と得られる膜の性質について検討し，以下の結果を得た。

(1) コーティング膜作製時の加熱に伴う膜の亀裂の発生は，塗布した水熱処理液のアナターゼ生成率の増大に伴って低下し，アナターゼ生成率が約 85% で亀裂のない，緻密で光透過率の大きな膜が形成された。

(2) アナターゼ生成率が約 85% を超えると，より多孔性の膜が形成された。これは，水熱処理液中のアナターゼ結晶の凝集が進行したためと考えられた。

(3) 作製コーティング膜は非晶質ゾルから作製した TiO₂ 膜に劣らない光触媒活性を有する。

(4) 非晶質のゾルを用いる方法に比べ，1 回の塗布で，より厚い膜が形成でき，臨界膜厚は約 1 μm であった。

謝 辞 この研究をまとめるに際して御指導頂いた名古屋工業大学・野上正行教授，NO の酸化除去試験で協力を得た愛知県三河産業技術センター・星 幸二主任研究員に深く感謝します。

文 献

- 1) H. Dislich and E. Hussnann, *Thin Solid Films*, 77, 129-39 (1981).
- 2) B. E. Yoldas, *Appl. Opt.*, 21, 2960-64 (1982).
- 3) N. Ozer, H. Demiryont and J. H. Simmons, *Appl. Opt.*, 30, 3661-66 (1991).
- 4) T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 95, 150-55 (1987).
- 5) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Toda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.*, 29, 5911-15 (1994).
- 6) 吉田克彦, 岡村和男, 平野浩二, 井口 潔, 伊藤公紀, 村林眞行, *水環境学会誌*, 17, 324-29 (1994).
- 7) 山口知宏, 星 幸二, 深澤正芳, 久野 徹, 愛知県常滑産業技術センター報告, No. 23, 7-11 (1996).
- 8) 作花済夫, *表面*, 32, 212-18 (1994).
- 9) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫, *日本金属学会会報*, 28, 176-83 (1989).
- 10) Y. Takahashi and Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, 23, 2259-66 (1988).
- 11) I. M. Thomas, *Appl. Opt.*, 26, 4688-91 (1987).
- 12) H. G. Floch, J. Priotton and J. M. Thonas, *Thin Solid Films*, 175, 173-78 (1989).
- 13) J. L. Keddie, P. V. Brawn and E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2529-33 (1993).
- 14) H. Ichinose, A. Kawahara and H. Katsuki, *J. Ceram. Soc.*

- Japan*, 104, 914-17 (1996).
- 15) Y. Oguri, R. E. Riman and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2897-904 (1988).
- 16) M. Kondo, K. Shinozaki, R. Ooki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 742-46 (1994).
- 17) H. Kominami, Y. Takada, H. Yamagiwa, Y. Kera, M. Inoue and T. Inoue, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 197-200 (1996).
- 18) M. Ezoe and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **95**, 1207-12 (1987) [in Japanese].
- 19) B. O. Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737-40 (1991).
- 20) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382-90 (1993).
- 21) L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky and A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 394-400 (1996).
- 22) H. Uchihashi, N. Tohge and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **97**, 396-99 (1989).
- 23) 田中義身, 黒沢和芳, 愛知県工業技術センター報告, No. **31**, 1-4 (1995).
- 24) 作花済夫, “ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988) pp. 93-96.
- 25) T. Furusaki, J. Takahashi, H. Takaha and K. Kodaira, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 451-55 (1993) [in Japanese].
- 26) C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solid*, **147 & 148**, 424-36 (1992).
- 27) 大石行理, 加藤昭夫, “金属酸化物と複合酸化物”, 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編, 講談社サイエンティフィク (1978) pp. 121-24.
- 28) C.-C. Yang, J. Y. Josefowicz and L. Alexandru, *Thin Solid Films*, **74**, 117-27 (1980).
- 29) R. L. Nelson, J. D. F. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns and J. A. A. Crossley, *Thin Solid Films*, **81**, 329-37 (1981).
- 30) Y. Ohya, H. Sakai, T. Tanaka and Y. Takahshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 825-30 (1996).