光触媒の発見から現状、そして将来展望*

仲村 亮正^{*1}・文 相詰^{*1}・藤嶋 昭^{*1,*2}

TiO₂ Photocatalyst: From Its Discovery to Future Perspectives

Akimasa NAKAMURA^{*1}, Sang-Chul MOON^{*1} and Akira FUJISHIMA^{*1,*2}

^{*1}Technology Research and Development Department, General Technology Division, Central Japan Railway Company

^{*2}Kanagawa Academy of Science and Technology

(Received October 21, 2005, Accepted January 14, 2006)

1. 発想の転換—水素生産から環境浄化プロセスへ

光触媒とは、光のエネルギーを利用して化学反応を促進し、反応の前後でそれ自身は変化しない物質のことをいう。優れた光触媒能を示し、化学的に安定で人体にも無害な酸化チタンは、光のみをエネルギー源とする環境浄化材料として様々な分野で応用されている。現在の酸化チタン光触媒の研究・応用は藤嶋・本多によって見出された酸化チタン電極による水の光分解（ホンダーフジシマ効果）に端を発する¹⁾。酸化チタン単結晶と白金板を水に漬け、酸化チタンに紫外光を照射すると、酸化チタンからは酸素が、白金板からは水素が発生する。これは、n型酸化物半導体である酸化チタンが紫外光で励起され、酸化チタン上に生じた正孔の強い酸化力で水が酸化され、酸化チタンから白金板へ移行した励起電子によってプロトンが還元されるためである（図1）。反応の前後で、酸化チタン自身は変化せず、酸化チタンは光触媒として水を光分解していることになる^{1,2)}。この反応は、植物の光合成明反応におけるエネルギー変換のメカニズムとよく似ている。光合成明反応では、特殊なクロロフィルからなる反応中心が光励起されて生じた正孔の酸化力で水を酸化し、励起電子は多段階の電子移動反応を経て二酸化炭素の還元固定化に使われる³⁾。ホンダーフジシマ効果は、光合成明反応の人工的な模倣の一例といえ、光のみをもちいるクリーンな水素生産法として注目された。

酸化チタンを光触媒として機能させるには、バンドギャップエネルギー（ E_g ）以上のエネルギー（ $>3.0\text{ eV}$ ）を持つ光、すなわち400 nm よりも短波長の紫外光を照射しなければならない（図1）。光触媒反応では、光触媒が吸収する光子数と基質の分子数の関係を把握することが重要である。真夏の太陽光で、酸化チタンの光励起に有効な紫外線の光子密度はおよそ $6 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ である。太陽光によって1 mol (18 mL) の水から酸化チタンによる光分解で水素を発生させようとした場合、10分間で反応に必要な光子数を得

図1 酸化チタン単結晶による水の光分解（ホンダーフジシマ効果）

ようとなれば、 $5.8\text{ m} \times 5.8\text{ m}$ 程度の受光面積が必要となり、酸化チタンによる水の光分解を水素発生的手段としてもちいるには太陽光の紫外線では足りないことがわかる（図2a）。

酸化チタンのもつ光触媒能を生かす用途はないか？ 酸化チタンの光励起で生成する正孔は強力な酸化力（ $2.53\text{ V vs. SHE at pH} = 7$ ）を示すので²⁾、水だけでなく、大半の有機化合物を二酸化炭素と水へ酸化分解できる。酸化チタンに紫外線を照射すると、正孔と励起電子が生成し、酸化チタン表面に吸着した有機物は表面に捕捉された正孔自身、あるいは正孔と水が反応して生成したヒドロキシラジカル（ $\text{OH} \cdot$ ）によって酸化分解される。一方、励起電子は酸素を還元し、生成した O_2^- も有機物を分解する^{4,5)}（図3）。

再び、光子数と基質の分子数の関係を考えてみる。タバコの悪臭成分のひとつであるアセトアルデヒドだが、かなりタバコ臭がする場合でも、室内の濃度はせいぜい数 ppm である。およそ8畳の部屋（ 30 m^3 ）にアセトアルデヒドが1 ppm 充満しているとしよう。この場合のアセトアルデヒド分子数はおよそ $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となる。部屋の壁面全体（ 62 m^2 ）に酸化チタンを塗布してアセトアルデヒドを除去しようとした場合、10分間で分解反応に必要な光子数を得ようとする、 $6.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の紫外線が照射されればよく、これは太陽光の紫外光の光子数に比べてはるかに少なく、蛍光灯から発せられる紫外線程度になる（図2b；吸収された光子がすべて反応に使われることはない、実際の反応には、より多くの光子が必要である）。このように、多量の物質を相手にするのではなく、人間には不快に感じられるが、分子の数でみると微量である臭いや汚れなどの環境汚染物質を対象にすれば、酸化チタン光触媒の能力を十分に発揮させることができる。このように水素生産から環境浄化

* 平成17年7月28日 日本真空協会関西支部 & 日本表面科学会 関西支部合同セミナー2005で講演

^{*1} 東海旅客鉄道株式会社総合技術本部技術開発部（〒485-0801 愛知県小牧市大山1545-33）

^{*2} 神奈川科学技術アカデミー（〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1）

図2 物質の粒子数と光子数の関係 (a)水の光分解による水素発生, (b)室内に充満したアセトアルデヒドの分解

図3 酸化チタンの光触媒作用による有機物の分解

へと発想を転換することによって、酸化チタン光触媒は光のみをエネルギー源とし、浄化の途上で余分な廃棄物を生まない優れた環境浄化プロセスとして、今日、さまざまな分野へと応用されるに至った(図4)⁶⁻⁸⁾。以下、実例を交えつつ、酸化チタン光触媒の現状について概観したい(光触媒を応用した製品のいくつかは、神奈川科学技術アカデミー内の光触媒ミュージアムで実際に御覧いただける⁹⁾)。

2. 空気をきれいに—光触媒による物質分解

2.1 脱臭への応用

酸化チタン光触媒の物質分解能力の応用例として脱臭がある。前述のように光触媒作用による物質分解では、物質が酸化チタン表面に吸着していなければならないが、液相に比べて気相では物質が動きやすいため、光触媒と基質が頻繁に接触しやすい。このため、空中の臭気物質を光触媒で分解除去するのは水中の汚染物質を分解するのに比べて容易で、早くから応用が進められてきた⁶⁾。

酸化チタン光触媒そのものは粉体だが、このままでは飛散して使いづらいので、何らかの基材に酸化チタンを担持して用いる。通気性基材に酸化チタンを担持して光触媒フィルターとし、これに紫外線を発する光源と空気を送り込む送風機を組み合わせれば、光触媒式脱臭機になる(図5a)¹⁰⁾。光触媒フィルターに空気を送り込んで臭気物質と酸化チタンを接触させ、ここに紫外光を照射すると、酸化チタン表面に吸着した臭気物質が光触媒作用によって二酸化炭素と水へと分解され、脱臭が行われる。酸化チタンを担持する通気性の基

材は、表面積が大きく、しかも反応に必要な十分な紫外光がすみずみまで照射されるような形状をもつことが必要である。このような通気性材料としては、アルミナやシリカなどからなるセラミックス発泡体が知られており、酸化チタン担持セラミックス発泡体は光触媒式脱臭機に広く用いられている(図5b)¹⁰⁾。セラミックス発泡体はその骨格自身も多孔質なので、多量の酸化チタンを担持することが可能で、しかも、不燃性であるため、紫外線光源を近接させて酸化チタンに強い紫外線を照射できる。このため光触媒による分解反応が効率的に進行する。

酸化チタン担持セラミックス発泡体をもちいた光触媒式脱臭機の能力を実例で示そう。図6に1 m³の密閉容器に10 ppmのアセトアルデヒドを充満させ、光触媒式脱臭機を運転させたときのアセトアルデヒド濃度、二酸化炭素濃度の経時変化を示す。光触媒式脱臭機を運転するとアセトアルデヒド濃度は10分程度で0.1 ppmまで低下した。アセトアルデヒドが完全に酸化分解するとアセトアルデヒド1分子あたり2分子の二酸化炭素が発生する。容器内の二酸化炭素濃度はアセトアルデヒドの分解とともに増加し、アセトアルデヒド/二酸化炭素のモル比は、理論値に近いほぼ2であった。紫外光照射なしでは、アセトアルデヒド濃度の変化は見られないことから、酸化チタンの光触媒作用によりアセトアルデヒドが二酸化炭素へと完全酸化分解されていることがわかる。従来の脱臭機では活性炭などの吸着剤に臭気物質を吸着させることで脱臭を行っていたが、この場合、活性炭の吸着サイトが埋まるにしたがって性能が低下し、吸着サイトが飽和すれば活性炭を廃棄しなければならない。長期間使用した活性炭には臭気物質、汚染物質が濃縮されており、廃棄処理に危険が伴うこともありうる。光触媒を脱臭に用いると、光触媒表面に吸着した臭気物質が図6のように紫外光照射により二酸化炭素と水へと分解され続けるため、原理的には半永久的に使用可能で、活性炭のような問題は起きにくい。このように、光触媒を担持したフィルターは、脱臭エレメントとして理想的ともいえる性質を備えている。光触媒式の脱臭機は、タバコ臭の除去、動物飼育施設の悪臭除去、食品工場や塗料工場の排気の浄化など、臭気の強い場所の脱臭用に実用化されている。筆者らも、次世代新幹線(N700系)の喫煙ルー

図4 酸化チタン光触媒の主な用途⁸⁾

図5 光触媒式脱臭機 (a)光触媒式脱臭機の構成、(b)異なる孔径の酸化チタン担持セラミックス発泡体

図6 光触媒式脱臭機によるアセトアルデヒドの分解

ムに搭載するために光触媒式脱臭機の開発を行っている。

脱臭機のように、紫外線光源と送風機を備えて空気を集めてきて処理する能動的な方法ではなく、酸化チタンを混合した壁紙やカーテンを使って、自然対流でこれらに付着した汚れ、臭気物質、有害な揮発性有機物 (VOC) を、室内の蛍光灯で徐々に分解するという用途でも、酸化チタン光触媒は既に使われている⁷⁾。

さらに大規模な環境浄化の例としては、アスファルト舗装や防音壁に酸化チタンを混合し、自動車排ガス中の NO_x を光触媒作用で除去する試みがある⁷⁾。自動車排ガス中の NO_x は酸化チタンに吸着し、太陽光によって硝酸イオンへと酸化

される。生成した硝酸イオンは酸化チタン上に残るが、雨水で洗い流される。酸化チタンによる光触媒反応は二次元の平面で起こる反応であり、大規模な環境浄化では、いかに除去対象を酸化チタン表面に集めるかが課題となる。

2.2 酸化チタン光触媒の高性能化

酸化チタンの光触媒性能をさらに向上させる手段としては、酸化チタン膜の表面積を増大させるなど酸化チタンそのものに工夫をする方法、金属微粒子や吸着剤などと酸化チタンを複合化して用いる方法が試みられている。

酸化チタン膜の表面積を増大させる方法として、基材にナノメートルレベルで構造化された酸化チタン膜を形成することが試みられている。通常の方法で形成した酸化チタン膜の表面は比較的平滑だが、表面に凹凸をつけることで、表面積を増加させられる (図7a)。酸化チタン膜を形成した基材を、もう一度酸化チタン前駆体を含む溶液に含浸し乾燥することで、一度目に形成した酸化チタン膜を種結晶として特異な構造をもつ角柱状の酸化チタンが成長することが報告されている¹¹⁾。この角柱状酸化チタンは光触媒式脱臭機の脱臭エレメントとして既に実用化されている。その他に、アルミニウム膜の陽極酸化で生じるナノホールアレイ¹²⁾、酸化亜鉛のナノロッドアレイ¹³⁾などの既存のナノ構造を鋳型として、表面積が大きく複雑な高次構造をもつ酸化チタン膜を形成する試みがなされている。

酸化チタンの光誘起電荷分離の効率を向上させて、分解性能を高める方法として、酸化チタン粒子表面にナノメートルサイズの金属微粒子を担持する方法がある (図7b)。酸化チタンの光励起によって生じた正孔、励起電子が酸化チタン粒子表面へ拡散する前に再結合してしまうと、基質の分解は起こらないが、酸化チタン粒子表面に白金、金、銀などの超微粒子を担持すると、励起電子が酸化チタンから金属微粒子へ移行して電荷再結合が起こりにくくなり、光励起で生じた正孔、励起電子が反応に有効に使われるようになる^{4,5,14)}。白金担持酸化チタンを用いた脱臭装置がすでに市販されている。

図7 酸化チタン光触媒の性能向上の例 (a)表面積の増大, (b)金属微粒子との複合化, (c)吸着剤との複合化

酸化チタンと活性炭などの吸着剤を複合化すると、さまざまな利点生まれる。酸化チタンと吸着剤を複合化すると(図7c)、吸着剤に基質が吸着して酸化チタン周辺の基質濃度が高くなるので、適切な吸着剤/酸化チタン比を選べば、光触媒反応の速度が酸化チタン単独の場合より速くなる¹⁵⁾。また、室内など微弱な紫外光しかない環境では、光触媒反応の処理能力を越える負荷がかかる場合がある。このような場合も、一度、吸着剤に基質を吸着させておき、徐々に酸化チタン光触媒で分解していくことが可能になる。

光触媒反応においては、有機物は多段階の酸化反応を経て二酸化炭素と水に分解されるが、この過程で反応中間体が生成して放出される可能性がある。反応中間体は元の基質よりも有害な場合もあるので、生成・放出には常に注意を払わなければならない。例えば、土壌汚染で問題になっているトリクロロエチレンは光触媒による分解反応の途上で、ホスゲンなど有害な反応中間体が生成する⁷⁾。酸化チタンと吸着剤を複合化しておくと、酸化チタンから放出された反応中間体が吸着剤に吸着され、再び酸化チタンへと拡散して分解されるので、有害な中間体の放出を防げる(図7c)⁷⁾。

3. 曇らない鏡、よごれないガラス—光誘起超親水性

3.1 光誘起超親水性

酸化チタンは紫外光照射で物質を分解する光触媒作用以外に、光誘起超親水性というきわめて興味深い性質を持つことが1997年に見出された¹⁶⁾。表面の親水性は水滴を表面に滴下したときの接触角で評価できるが、酸化チタン膜に紫外光を照射すると、水滴の接触角が約50°からはほぼ0°になり、酸化チタン表面で水は滴とならず薄い水膜になってしまう(図8)。光誘起超親水性の発現は、酸化チタン表面をごく薄く覆っていた炭化水素が光触媒作用で分解されて、クリーンな表面になること¹⁷⁾、および酸化チタン表面の(Ti-O-Ti)が紫外光照射で生じた正孔によって切断されて酸素欠陥が生じ、ここに水が吸着して水酸基が形成されるためと考えられている(図8)¹⁸⁾。

窓や鏡が曇るという現象は、ガラス表面に微細な水滴が付くことだが、ガラス表面に酸化チタン膜を薄く形成すると、酸化チタン膜の示す光誘起超親水性効果によって微細な水滴が薄い水膜となってしまうので、ガラスは曇らずに常に透明な状態が保たれる。この性質を利用して、雨天でも視界が曇らないバックミラーが開発され、多くの乗用車で既に採用さ

図8 光誘起超親水性

図9 光触媒作用と光誘起超親水性によるセルフクリーニング作用

れている。

3.2 セルフクリーニングガラス

最近は全面ガラス張りという建物をよく見かける。このような建物も、時間がたてばガラスに汚れが付着して、清掃しなければ、せっかくのモダンな建物も輝きを失ってしまう。清掃不要のセルフクリーニングガラスがあれば、いつまでも建物の美観と快適性を保てるだろう。酸化チタンが示す光触媒作用、光誘起超親水性によって、このようなセルフクリーニングガラスが実現できた。ガラスは表面に有機物などが徐々に付着して汚れていくが、ガラス表面に薄く酸化チタン膜を形成すれば、徐々に付着していく有機物は太陽光の紫外線による光触媒作用で分解される。しかし、多量の汚れや、砂埃等が付いた場合は、酸化チタン膜に十分な紫外光が届かなくなり、汚れの分解が期待できなくなる。紫外光によって酸化チタン表面があらかじめ超親水性になっていると、表面がある程度汚れてしまっても、雨や散水などによって酸化チタン膜と汚れの間に薄い水膜が入り込み、汚れは洗い流されてしまう(図9)。このような酸化チタンセルフクリーニングガラスは既に市販されており、例えば中部国際空港な

図10 TNSによるガラス表面のコーティング (a)酸化チタン粒子によるコート、(b) TNS コート

ど、多くの建物で使用されている。また、外壁タイルやテント材に酸化チタン膜を塗布してセルフクリーニング機能を持たせたものも丸ビルなどのビルで使われている。

セルフクリーニングガラスには、もともと汚れが付きにくいという性質があるとさらに好ましい。ガラスに酸化チタン膜を形成するには、酸化チタン微粒子を含む溶液を塗布あるいはスプレーする方法が用いられることが多い。この方法では、酸化チタン膜表面が比較的粗くなり、セルフクリーニング機能もあるが、汚れも付きやすいものになってしまう(図10a)。ガラス上に形成した酸化チタン膜表面が平滑なら、汚れは付着しにくくなるだろう(図10b)。防汚性とセルフクリーニング機能を両立させる方法として、薄板状酸化チタン(チタニアナノシート; TNS)¹⁹⁾を用いた酸化チタン膜形成が試みられている。TNSは厚さ0.7 nmだが、横方向の大きさは数 μm ある特徴的な薄板構造を有しており¹⁹⁾、TNSを塗布して焼成することで形成した酸化チタン膜は高い光触媒作用、光誘起超親水性を示すと同時に、形成された表面はその特徴的な形態の故に比較的平滑で、セルフクリーニング機能と同時に高い防汚性を示すことが確かめられている²⁰⁾。

3.3 散水放熱への応用

水が光誘起超親水性を示す酸化チタン膜上で薄い膜になるという性質を利用した興味深い応用として、散水放熱による建物の冷却がある。酸化チタン膜上に撒いた水が薄い膜になると蒸発が促進され、蒸発の際に熱が奪われることで酸化チタン膜近傍の空気が冷却されるという一種の「打ち水効果」が期待できる。NEDO「光触媒利用高機能住宅用部材プロジェクト」での実証実験では、住宅の屋根、壁面に酸化チタン膜を塗布し、これに散水することで、夏季に室温が最大で3.5℃低下することがわかった²¹⁾。この酸化チタン膜をもちいた散水放熱システムは、先に開催された愛知万博のパビリオンのいくつか採用されており、ビル等に応用できれば、冷房負荷の低減による省エネルギー効果が期待できる。

4. 広がる用途

これまでに見てきたように、酸化チタンはその光触媒作用と光誘起超親水性という性質から、快適な空間を創出するための技術として応用が進められてきた。今後は、紫外線が弱い室内で使用しても高い性能を示す酸化チタン光触媒の開発、酸化チタンの光触媒作用を利用した殺菌、医療分野への応用がターゲットになろう。

4.1 可視光応答化

室内の蛍光灯からも微弱な紫外線は発せられるが、最近では蛍光灯から発せられる紫外線を少なくする方向にあり、可視

光領域でも光触媒反応が進むように酸化チタンそのものを改良するのが望ましい。酸化チタン光触媒を可視光応答化するためには、価電子帯あるいは伝導帯のエネルギーレベルを変えてバンドギャップエネルギーを小さくしなければいけない。伝導帯の励起電子の酸化還元電位は酸素の還元をおこなうのにギリギリのところにあるが、正孔の酸化力にはまだ余裕があり、正孔の酸化還元電位を低くして酸化チタンのバンドギャップエネルギーを狭めるのが可視光応答化には有効と考えられる^{4,5,22)}。酸化チタンの価電子帯は酸素の2p軌道から成っているが、この酸素の一部を窒素に置き換えることによって、光触媒反応が起こる波長が500 nm程度の可視光領域まで広がることが確かめられている²²⁾。可視光領域の吸光係数が大きくなく、正孔の酸化力が必然的に弱まるので、この酸化チタンの可視光下での物質分解能は、現在のところ、通常の酸化チタンを紫外光励起した場合に及ばない。今後、さらに可視光領域での光触媒能が向上し、室内の浄化に広く応用されることを期待したい。

4.2 殺菌・ウイルス分解

人口の高齢化が進み、清潔志向が高まる中、医療施設や公共スペースから病原性の細菌やウイルスを除去する技術へのニーズが高まるであろう。細菌やウイルスも有機物の集まりと見なせるから、酸化チタンの光触媒作用による分解のターゲットになりうる。酸化チタン光触媒による殺菌法は、他の抗菌材料には見られない優れた特長を有する。従来の抗菌材料では、徐々に溶け出した微量の抗菌性物質が、細菌やウイルスに取り込まれ、細菌内部の生化学過程を阻害することで抗菌性が発現する²³⁾。このような抗菌・殺菌法の場合、薬剤耐性菌が出現する可能性が常にある。酸化チタン光触媒による殺菌では、特定の生化学過程が阻害されるのではなく、光触媒作用によって細菌表層の脂質、タンパク質が分解されることで菌が死滅するので²⁴⁾、耐性菌が出現する確率はきわめて低い。殺菌過程が生化学過程の阻害ではなく、物質分解によって起こるので、殺菌力は原理的に細菌の種類によらない。また、通常の抗菌材料とは異なり、細菌が産生した毒素も光触媒作用で分解できるという利点がある。酸化チタン光触媒を殺菌に使うという発想は、光触媒の応用の初期からあり、既に光触媒を担持した抗菌タイルが、空中浮遊菌の除去にきわめて有効なことが示されている⁶⁾。最近では、光触媒を組み込んだ空気清浄機で、空中の細菌やウイルスを積極的に捕捉して分解しようという試みが目立っている。大腸菌を含むエアロゾルを酸化チタンが塗布された反応管に紫外線照射しながら流通させることで、99.8%の大腸菌が除去できることが示されている²⁵⁾。最近、SARSウイルス、鳥インフルエンザウイルスなどの新規な病原性ウイルスが話題にのぼる。空気清浄機に組み込んだ形での実験ではないものの、酸化チタン光触媒でSARSウイルスを不活化できることが既に示されている²⁶⁾。今のところ光触媒式の空気浄化装置としては、空孔が数mmと比較的大きなセラミックス発泡体に光触媒を担持したものが多いが、空中に浮遊細菌する細菌・ウイルスの大きさは数 μm 以下なので、より目が細かい通気性の基材に酸化チタンを担持したものを開発することが必要だろう。今後、種々の病原性の細菌・ウイルスをさらに

効率的に捕捉して分解する光触媒浄化装置が開発されることを期待したい。

5. おわりに

ホンダーフジシマ効果の発見に始まった酸化チタン光触媒の研究・応用は、環境浄化への応用という発想の転換を経て、光触媒作用による空気浄化、光誘起超親水性によるセルフクリーニング建材への応用では、すっかり市民権を得たように見える。酸化チタン光触媒は、現在でも多様な用途の開拓が続いており、防錆²⁷⁾や光触媒リソグラフィーによるパターン形成²⁸⁾など、これまでの環境浄化とは一味異なる新規な応用例も報告されている。

健康で快適かつ持続可能な社会を実現するのが応用科学の使命である。きれいな空気、きれいな水をあたりまえに提供できる環境浄化技術として、酸化チタン光触媒の基礎研究・応用研究がさらに進展するように願う。

〔文 献〕

- 1) A. Fujishima and K. Honda: *Nature*, **238** (1972) 37.
- 2) A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk: *J. Photochem. Photobiol. C*, **1** (2000) 1.
- 3) N. Nelson and A. Ben-Shem: *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, **5** (2004) 1.
- 4) 野坂芳雄, 野坂篤子: 入門 光触媒, 東京図書 (2004).
- 5) 大谷文章: 光触媒標準研究法, 東京図書 (2005).
- 6) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光クリーン革命—酸化チタン光触媒が活躍する, シーエムシー (1997).
- 7) 橋本和仁, 藤嶋 昭 編: 図解 光触媒のすべて, 工業調査会 (2003).
- 8) 安藤倫世: 特技懇, **234** (2004) 97.
- 9) http://www.newkast.or.jp/event/h_museum.html
- 10) 藤嶋 昭, 仲村亮正, 文 相詰: 工業材料, **52**(11) (2004) 18.
- 11) 工藤武志, 類家 東, 長谷川 章: 工業材料, **50**(7) (2002) 56.
- 12) S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda and S. Awatsu: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 6586.
- 13) J.-H. Lee, I.-C. Leu, M.-C. Hsu, Y.-W. Chung and M.-H. Hon: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 13056.
- 14) P. V. Kamat: *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 7729.
- 15) H. Yoneyama and T. Torimoto: *Catal. Today*, **58** (2000) 133.
- 16) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Nature*, **388** (1997) 431.
- 17) T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thorpnson, D. Panayotov, O. Diwald and J. T. Yates Jr.: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 15454.
- 18) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 3023.
- 19) T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe and T. Oikawa: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6116.
- 20) 上塚 洋, 志知哲也, 本田晃久, 小峰輝男, 雨宮健一郎, 藤嶋 昭: 会報 光触媒, **15** (2004) 126.
- 21) 高濱孝一, 仲野章生: 会報 光触媒, **15** (2004) 198.
- 22) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: *Science*, **293** (2001) 269.
- 23) 西野 敦 編: 抗菌材料の科学 Part 2, 工業調査会 (1997).
- 24) K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Photochem. Photobiol. A*, **156** (2003) 227.
- 25) V. Keller, N. Keller, M. J. Ledoux and M.-C. Lett: *Chem. Commun.*, (2005) 2918.
- 26) 杉山高啓, 近藤備市, 加藤真示, 吉仲由之, 山本直樹: 会報 光触媒, **15** (2004) 216.
- 27) T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko and A. Fujishima: *Chem. Mater.*, **13** (2001) 2838.
- 28) T. Tatsuma, W. Kubo and A. Fujishima: *Langmuir*, **18** (2002) 9632.