高分子吸着多孔体担持 TiO₂ ナノ粒子の光触媒作用及び 樹脂保護効果のコロイドプローブ AFM 法による解析

Analysis of Photocatalytic Function and Resin Protection Effect of Titania Nanoparticles Supported on Aluminosilicate by Colloid Probe AFM Method

二階堂 雅則,^a 金子 和希,^b 神谷 秀博^b

Masanori Nikaido, Kazuki Kaneko, Hidehiro Kamiya

Received 26 November 2008; Accepted 22 December 2008

TiO₂ nanoparticles supported on aluminosilicate particles modified with cationic surfactant by simply mixing them in water could protect resin from photocatalytic decomposition while decomposing acetaldehyde via photocatalytic reaction. When anionic polymer dispersants with different structures and molecular weights were adsorbed on TiO₂ nanoparticles for the improvement of decomposition efficiency, the TiO₂ nanoparticles supported on aluminosilicate particles modified with cationic surfactant exhibited protection effect of resin, depending on the structure and molecular weight of anionic polymer dispersant. This trend was not observed for the TiO₂ nanoparticles dispersed by anionic polymer dispersant. The interaction between TiO₂ nanoparticles and aluminosilicate surface was analyzed with the colloid probe AFM method. The protection effect of resin appears when a decrease in the adhesive force and weak repulsive force were observed.

Keywords: Titania nanoparticle, Photocatalytic decomposition, Aluminosilicate, Colloid probe AFM method, Anionic polymer dispersant

1. 緒 言

近年、居住空間における VOC に代表される有害ガスの低減等を目的に、光触媒が注目されている。代表的な光触媒である TiO₂ は、紫外線照射により強力な酸化分解や親水化作用があり¹⁾、消臭、抗菌効果、セルフクリーニング効果から、外装用パネルや窓ガラス、道路資材、セラミックスフィルターなどの無機素材へ

の応用が広く実用化されている。しかし、その強力な酸化分解力は壁紙やカーテン、カーシート、衣類などの素材である有機高分子材料も分解するため、これらへの直接コーティングや混練は実用化が遅れている。この解決のため、光不活性な無機化合物と併用して有機材料と TiO₂ の接触を避けるとともに、無機化合物の有害有機分子の吸着力を利用した分解効率の向上が次のように研究されている。

TiO₂/無機化合物併用系の調製方法は大きく二つに分類できる。一つは、無機化合物調製時に Ti⁴⁺ イオンを混合し、形成されるセラミックス骨格構造内に Ti をドーピングする方法である²⁻⁴⁾。代表的な例として、Ca の代わりに Ti がドーピングされた Ti-アパタイトがあり、樹脂に混合、接触しても樹脂が分解されにくいことが報告されている^{5,6)}。もう一つの調製方法は、ゼオライトや層状粘度鉱物の細孔や層間に TiO₂ ゼルを微分散する方法である。層間に TiO₂ が挿入された

a ライオン株式会社 研究開発本部 化学品研究所
(〒132-0035 東京都江戸川区平井7-13-12)
TEL 03-3616-3491

Chemicals Research Laboratories, Research & Development
Headquarters, Lion Corporation
(7-13-12, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035, Japan)

b 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府
(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)
TEL 042-388-7411

Graduate School of Bio-Applications and System Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16, Nakamachi, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

TiO₂-モンモリロナイトが代表例であり⁷⁾、結晶性の高い20-30nmのTiO₂粒子が多孔質体で包まれた構造とともに有害物質の吸着性の向上が研究されている⁸⁾。さらに、TiO₂粒子の周りをシリカなどによる孔の開いた膜で覆うことにより、有機高分子材料の保護効果も検討されている⁹⁾。

著者らは、TiO₂光触媒の有機材料への応用とVOC分解効率の向上を目的に、アナターゼ型TiO₂ナノ粒子を、その粒子径以上のメソポアや、さらに大きい空隙をもつ無機多孔体に直接担持する方法を検討してきた。既報¹⁰⁾では、光不活性な多孔体としてガス吸着に優れるアルミノケイ酸塩を用い、カチオン性界面活性剤水溶液中で、光触媒活性をもつTiO₂ナノ粒子を攪拌混合のみで直接担持させた。この担持体を混合した紙は、ヘンシェルミキサーで調製した同比率のTiO₂/アルミノケイ酸塩乾式混合体と同様に、紫外線照射下でタバコヤニ汚れを退色させる光触媒効果を示す一方で、乾式混合体と比較して紙の引張強度低下を抑制した。別報^{11,12)}では、この担持体が紫外線照射下でホルムアルデヒドの分解活性を示すことをFT-IRにより確認した。また、ポリプロピレン樹脂にTiO₂ナノ粒子を直接混練した場合に観察される樹脂の分解による質量減少や樹脂表面の粉体露出が、この担持体を混練した場合は観察されなかった。担持プロセスで用いるカチオン性界面活性剤はアルミノケイ酸塩に吸着するが、その添加量には最適値が存在し、分解効果や樹脂保護効果に影響した¹³⁾。アセトアルデヒドはいったんアルミノケイ酸塩に吸着し、近傍のTiO₂に分解されるメカニズムが考えられ、カチオン性界面活性剤過剰添加によるアセトアルデヒドの吸着阻害が分解効果を大きく低下させた。さらに、樹脂保護効果もカチオン性界面活性剤無添加や過剰添加では低下した。保護効果が高い添加量条件で、TiO₂ナノ粒子-アルミノケイ酸塩間相互作用をコロイドプローブAFM法により解析したところ、表面距離が接近したところで小さな斥力が生じ、分離過程での付着力が極めて小さかった。

本担持体をTEM観察すると¹²⁾、アルミノケイ酸塩表面に担持された約40nmのTiO₂(Fig. 1)や、表面外部に担持された100nmを超えるTiO₂凝集体が確認された。これらの粒子はアルミノケイ酸塩粒子表面の空隙や粒子間に存在すると推定している。本担持体はTiO₂よりもアセトアルデヒド分解効果が低い¹³⁾、本担持プロセスでTiO₂の担持量を上げると保護効果を失う可能性があり、光触媒効果を向上するに

Fig. 1 TEM photograph of the sectional view around the surface of TiO₂-supported aluminosilicate (TiO₂: 5 wt%) and EDX analysis

はTiO₂の微分散担持が必要と考える。

本研究では、TiO₂の分散性向上により担持体の光触媒効果を向上させることを目的に、異なる構造のアニオン性高分子分散剤をTiO₂に吸着させ、液中分散性を向上させた上で、アルミノケイ酸塩へ担持し、樹脂保護効果およびアセトアルデヒド分解効果への影響を検討した。さらに、コロイドプローブAFM法を用いてTiO₂とアルミノケイ酸塩の2粒子間相互作用を解析して担持状態を推定し、樹脂保護効果との関係を考察した。

2. 実験

2.1 各種粉体試料の調製

本研究では、代表的な光触媒としてアナターゼ型TiO₂ナノ粒子の酸性水系ゾル(STS-01, ㈱石原産業, TEM観察1次粒子径7nm, pH=1.5)をアルミノケイ酸塩担持用に用い、比較のため同じ材質のTiO₂粉体(ST-01, ㈱石原産業, TEM観察1次粒子径7nm, SEM観察凝集径1~5μm)を用いた。多孔質アルミノケイ酸塩(ライオナイトSF, ライオン㈱, 平均粒子径6.5μm(レーザー回折法))は3nmから100nm超に分布する細孔(BJH法)をもち、比表面積は150m²/g(BET法)を示し、有害ガスの吸着に優れる。カチオン性界面活性剤としてモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライド(アーカードC-50, ライオン㈱)を用いた。アニオン性高分子分散剤としてポリアクリル酸ナトリウム塩(P-100, Aldrich社, 分子量1200)と、アクリル酸アンモニウム塩/アクリル酸メチルの等モルランダム共重合体(P-50, ラボ調製品, 分子量1800と4100)を用いた。

カチオン性界面活性剤水溶液にアルミノケイ酸塩を

20 wt% となるように加え60分間攪拌した。このときカチオン性界面活性剤添加量はアルミノケイ酸塩に対し 2.5 wt% とした。この後、アニオン性高分子分散剤を添加し60分間攪拌した。このときアニオン性高分子分散剤添加量は TiO_2 ゼルの表面積に対し $0\sim 2.5\text{ mg/m}^2$ とした。攪拌後、 TiO_2 ナノ粒子ゾルをアルミノケイ酸塩に対し 5 wt% 添加し24時間攪拌した。この担持プロセスにおける水溶液の pH は、硝酸酸性ゾルとアンモニウム塩であるカチオン性界面活性剤やアニオン性高分子分散剤の中和反応により 7 付近で推移した。得られたスラリーをろ過後 120°C で乾燥し、乳鉢にて十分粉碎し担持粒子 (X-M- TiO_2 -supported aluminosilicate : X はアニオン性高分子分散剤名称, M は分子量) を得た。一方、アニオン性高分子分散剤を添加せずカチオン性界面活性剤のみを用い同様に混合調製した担持粒子を TiO_2 -supported aluminosilicate とした。

2. 2 粒子径およびゼータ電位

測定用分散液は、 TiO_2 の表面積に対し $0.5\sim 2.5\text{ mg/m}^2$ のアニオン性高分子分散剤水溶液に TiO_2 ゼルを 1 wt% となるように添加した。25% アンモニア水溶液でこの分散液の pH を、2.1 項での水溶液の値である 7 に調製し、24時間攪拌した。粒子径は後方散乱を用いた動的分散法測定装置 (MALVERN HPPS, Sysmex 社) を用い平均粒径 D_{50} を測定し、ゼータ電位はレーザー散乱光顕微鏡観察法による電気泳動速度測定装置 (Model502, 日本ルフト社) を用いて測定した。

2. 3 紫外線照射下における樹脂劣化の抑制

円筒型ガラス瓶内に入れた 4.0 g のポリプロピレン樹脂 J-2000GP (PRIME POLYMER 社) を 200°C に昇温したオイルバス中で溶解し、 TiO_2 換算で 1.0 g の試料を加え、スパチュラによる攪拌で10分間混練した。静置したまま冷却させ成形した後、平板成形体 (直径 $5\text{ cm}\times$ 厚み 1 cm) を取り出した。得られた成形体に15日間 UV 照射 (波長 352 nm , 強度 6 mW/cm^2) し、質量減少と顕微鏡による表面観察を行い樹脂のダメージを評価した。

2. 4 アセトアルデヒドの分解活性

0.05 g の TiO_2 分を含むサンプル粉体を入れた直径 70 mm のシャーレを、約 500 cm^3 の密閉されたガラスセル内に置いた。このガラスセル内にモデル空気 ($\text{N}_2/\text{O}_2=80/20$, 日本酸素製クリーンガス) と 1 % アセトアルデヒドガスを注入し、セル内をアセトアルデヒド初期濃度 176 ppm, 相対湿度約 40% とした。

セルはアセトアルデヒドが飽和吸着となるまで暗所にて静置された後、 1 mW/cm^2 の紫外線を4時間照射し、ガスクロマトグラフィー (島津製作所製, GC-9A) を用いてアセトアルデヒドとその分解生成物である CO_2 濃度の経時変化を測定した。なお、各経過時間において得られた CO_2 発生量から、別にアセトアルデヒドを注入せずに紫外線照射下で吸着した界面活性剤等の分解により発生した CO_2 量を測定し差し引いた値を、アセトアルデヒドの分解による CO_2 生成量とした。

2. 5 コロイドプローブ AFM 法を用いた粒子間相互作用の解析

TiO_2 ゼルをスプレードライして直径 $7\text{ }\mu\text{m}$ 程度の顆粒粒子を作製後、水中で粒子が分散しないように熱処理により粒子接触点のネックをわずかに成長させた。熱処理温度は、比表面積がほとんど変化せず、焼結により収縮開始する温度を熱機械特性評価装置 (TMA) により測定し 590°C とした。熱処理後、顆粒粒子 1 個を市販の AFM カンチレバー先端にマイクロマニピレーターを用い接着し、コロイドプローブを得た。作製した TiO_2 プローブはアニオン性高分子分散剤水溶液中に 1 時間浸漬させた。アルミノケイ酸塩粒子は平板状に成形し、上記と同様にして求めた焼結開始温度 450°C で 1 時間熱処理し、平板状の成形体を得た。なお、アルミノケイ酸塩の平板成形体は、用いたアルミノケイ酸塩に対して 2.5 wt% のカチオン性界面活性剤水溶液に 1 時間浸漬して吸着させた。単位表面積当たりの分散剤添加量が、2.1 項のプロセスと等しくなるように成形体の粒子質量を調製した。分散剤を吸着したコロイドプローブおよび平板成形体を原子間力顕微鏡 (Nanoscope E, DI Co. Ltd., USA) に設置し、2.1 項の担持プロセスで製造したスラリーの上澄み液中で、フォースカーブを測定した^{14, 15)}。

3. 実験結果および考察

3. 1 アニオン性高分子分散剤の吸着による TiO_2 ゼルの粒子径およびゼータ電位の変化

構造や分子量の異なるアニオン性高分子分散剤の添加量を変えて TiO_2 ゼルの凝集粒子径を測定し、平均径との関係を Fig. 2 に、ゼータ電位を Fig. 3 に示した。P100-1200 は低添加量でゼータ電位の低下や分散性の向上が進み、 1.5 mg/m^2 の添加により約 -55 mV のゼータ電位、 D_{50} で 400 nm 付近まで TiO_2 を分散させた。これに対し、P50-1800, P50-4100 は添加によるゼータ電位の変化が小さく、 0.5 mg/m^2 の添加によ

Fig. 2 Effect of additive content and molecular structure of anionic polymer dispersant and molecular weight on TiO_2 mean aggregate size in aqueous suspension

り約 -20mV の電位を示し、それ以上添加しても大きな変化が見られなかった。粒子径は 1.5mg/m^2 の添加によりおよそ 1000nm 付近まで低減できたがそれ以上添加しても分散性は向上しなかった。アニオン性高分子分散剤無添加の場合、 TiO_2 ゴルの凝集径は本測定条件で $10\mu\text{m}$ を超え正確に測定できないが、先述のように $40\text{nm}\sim 100\text{nm}$ を超える程度の凝集体がアルミノケイ酸塩表面に担持されていた。これは担持プロセスの攪拌力とアルミノケイ酸塩への担持により激しい自己凝集が妨げられた結果と考えられる。アニオン性高分子分散剤を添加した場合、無添加と比較していずれも D_{50} が低下したため、担持プロセスの攪拌力により分散された TiO_2 の担持が期待される。

Fig. 3 Effect of additive content and molecular structure of anionic polymer dispersant on zeta potential of TiO_2 in aqueous suspension

Fig. 4 Effect of additive content and molecular structure of anionic polymer dispersant on weight loss of resin under UV irradiation

3. 2 TiO_2 担持アルミノケイ酸塩の樹脂保護効果への影響

アニオン性高分子分散剤を吸着させた TiO_2 ゴルを用いて調製した TiO_2 -supported aluminosilicate を、ポリプロピレン樹脂に混練した成形体に紫外線照射したときの質量減少を **Fig. 4** に示した。既報¹²⁾ に示したように、アニオン性高分子分散剤無添加の場合、15日後も初期の成形体質量を維持しており、顕微鏡で観察してもダメージが見られなかった。しかし、P100-

Fig. 5 FE-SEM observation of PP (polypropylene) resin surface mixed with or without TiO_2 -supported alumina silicate prepared with anionic polymer after 10 days under UV irradiation (Additive content ; P100-1200 : 1.25mg/m^2 , P50-1800, P50-4100 : 1.5mg/m^2)

Fig. 6 Time dependent change of acetaldehyde concentration in gas phase by adsorption on solid particles and photocatalytic reaction in the dark or under UV irradiation

1200 および P50-1800 を添加した場合、添加量の増加に伴い質量減少が増大し 2.5 mg/m^2 でやや低下した。一方、P50-4100 は添加量を増加しても樹脂の質量減少は見られず、無添加と同様の樹脂保護効果を維持した。紫外線照射10日後の樹脂表面の FE-SEM 観察結果を **Fig. 5** に示した。混練していない樹脂原料は紫外線照射後も平滑な表面を維持していたのに対し、P100-1200 や P50-1800 の添加により表面全体が荒れた。一方、P50-4100 の添加では亀裂が生じる程度で表面全体の荒れは観察されず、質量減少の結果と一致した。以上の結果から、P50-4100 の添加の場合のみ、樹脂保護効果が確認できた。3.1項で述べたように P50-4100 より P100-1200 を添加した方が TiO_2 の分散性が高いため、アルミノケイ酸塩表面や粒子間の空隙に入る可能性が高く P100-1200 の保護効果は高いはずだが、結果は異なった。アニオン性高分子分散剤の吸着により TiO_2 とアルミノケイ酸塩表面の相互作用が変化し、アルミノケイ酸塩表面や粒子間の空隙への担持を阻害している可能性がある。

3. 3 アニオン性高分子分散剤吸着 TiO_2 のアルミノケイ酸塩担持体によるアセトアルデヒドの分解効果

樹脂保護効果を維持できた P50-4100- TiO_2 -supported aluminosilicate、およびアニオン性高分子分散剤無添加の TiO_2 -supported aluminosilicate と TiO_2 粉

Fig. 7 Generated CO_2 concentration by photocatalytic decomposition of acetaldehyde under UV irradiation : Generated CO_2 concentration by decomposition of acetaldehyde was calculated the difference of CO_2 concentration between injection and no injection of acetaldehyde in gas phase.

体を用いて、アセトアルデヒドの吸着及び紫外線照射による分解効果を評価した結果を **Figs. 6, 7** に示した。**Fig. 6** に示した暗所でのアセトアルデヒドの濃度低下は、粒子へのアルデヒドの吸着によるものと考えられるが、P50-4100- TiO_2 -supported aluminosilicate による飽和吸着量は TiO_2 -supported aluminosilicate と変わらなかった。アセトアルデヒドはアルミノケイ酸塩表面上に吸着するため、 TiO_2 のみに比べアセトアルデヒドの濃度低下幅は大きい¹³⁾ が、アニオン性高分子分散剤の吸着はアセトアルデヒドの暗所での吸着挙動に影響を及ぼさなかった。一方、紫外線照射後のアルデヒドの濃度低下速度はアニオン性高分子分散剤を用いるとわずかに遅くなる傾向があるが、ほぼ完全にアセトアルデヒドを分解した。一方、紫外線照射によるアセトアルデヒド分解により生成する CO_2 発生量を示した **Fig. 7** では、P50-4100 の添加の有無による影響は認められない。以上のように、アニオン性高分子分散剤の使用による TiO_2 の分散効果は、今回の実験条件では光触媒作用には顕著な差を示さず、樹脂保護効果にはアニオン性高分子分散剤の構造、分子量によって逆効果になる場合があることが確認された。次にコロイドプローブ AFM 法により、なぜ分散剤の構造、分子量により保護効果が低下したのか、その原因を考察する。

Fig. 8 Effect of anionic polymer dispersant adsorption on force curve between TiO_2 colloid probe and aluminosilicate substrate in clear layer of mixed suspension

3. 4 コロイドプローブ AFM 法による TiO_2 とアルミノケイ酸塩との相互作用の解析

アニオン性高分子分散剤を吸着した TiO_2 プローブとアルミノケイ酸塩の平板状成形体間の接近過程におけるフォースカーブを **Fig. 8** に、分離過程における付着力分布を **Fig. 9** に示した。樹脂保護効果が認められなかった P100-1200 及び P50-1800 の場合、アニオン性高分子分散剤の吸着により粒子間距離 20~30 nm 付近からアニオン性高分子分散剤未添加の場合に比べ大きな斥力が観察され、添加量の増加に伴い増加した。Fig. 3 に示したゼータ電位の測定結果では、P100 の方が親水基が多いためゼータ電位の絶対値が

Fig. 9 Effect of anionic polymer dispersant on adhesive force distribution between TiO_2 colloid probe and aluminosilicate substrate in clear layer of mixed suspension

大きい。添加量で比較すると P100 の方が低い添加量で斥力が観察されるので、この斥力は、静電反発作用が関与していると考えられる。P50-1800 の場合、添加量が 0.5 mg/m^2 では斥力が見られなかったが 1.5 mg/m^2 の添加により 30 nm 付近から斥力が観察された。さらに 2.5 mg/m^2 の添加により斥力は上昇した。P100-1200 と比較して P50-1800 の添加による TiO_2 のゼータ電位変化は小さく、添加量が 1.5 mg/m^2 から 2.5 mg/m^2 に増加することによる TiO_2 のゼータ電位の変化はほとんど見られないことから、この斥力の増加は静電的な反発によるものではなく、ポリマーの吸着層による立体反発によるものと考えられる。一方、P50-4100 の場合、未添加に比べ近距離でわずかに斥力の増加が観察された。添加量を増加しても斥力の増

加はわずかである。

Fig. 9 に示した付着力分布は、P100-1200 と P50-4100 を吸着させた場合は吸着量の増加につれアニオン性高分子分散剤未添加に比べ低下した。特に、樹脂保護効果を維持した P50-4100 では明確に付着力低下が認められた。一方、P50-1800 では添加量が少ない場合に特に付着力が未添加に比べ増加している。

以上の結果を整理すると、樹脂保護効果が低下した分散剤 P100-1200 及び P50-1800 は、アニオン性高分子分散剤添加、吸着により著しく大きな斥力が観察され、特に P50-1800 は付着力も増加した。樹脂保護効果を維持した P50-4100 は、接近過程でわずかに斥力が増加し、分離時の付着力は低減したといえる。

3. 5 TiO_2 とアルミノケイ酸塩との相互作用と樹脂保護効果との関係

高分子分散剤の構造や分子量による TiO_2 とアルミノケイ酸塩の相互作用の違いが、樹脂保護効果と関係していると考えられる。まず、P50-1800 の場合、添加量 0.5 mg/m^2 では高い付着力により TiO_2 ナノ粒子がアルミノケイ酸塩の表面外部に担持され、高い斥力が発生する添加量 2.5 mg/m^2 では、 TiO_2 ナノ粒子のアルミノケイ酸塩上への接近、担持自体が妨げられ、 1.5 mg/m^2 の添加では斥力による接近阻害と付着力による表面外部への担持がともに起こり、 TiO_2 のアルミノケイ酸塩表面や粒子間の空隙への拡散・担持ができなかったため、樹脂保護効果を低下させたと考えられる。

P50-4100 は小さな近距離の立体障害斥力が生じるとともに付着力は減少した。このため、 TiO_2 がアルミノケイ酸塩の表面外部に担持されにくく、表面や粒子間の空隙に拡散・担持されやすいため樹脂保護効果を維持したと考えられる。この傾向は、既報¹³⁾で報告したアルミノケイ酸塩表面へのカチオン性界面活性剤吸着による相互作用変化と樹脂保護効果との関係と一致している。

P100-1200 は静電反発作用に基づく大きな斥力が、 TiO_2 のアルミノケイ酸塩表面への接近自体を阻害するため、 TiO_2 粒子が担持されず樹脂保護効果を低下させたと考えられる。

4. 結 言

アニオン性高分子分散剤添加により TiO_2 の分散性は向上したが、担持プロセスにおける TiO_2 とアルミノケイ酸塩間に過剰な斥力や付着力の増大が起これば樹脂保護効果が低下した。一方、斥力が弱く、付着力が低減できるアニオン性高分子分散剤では樹脂保護効果が保持された。アニオン性高分子分散剤は、アルミノケイ酸塩表面にはほとんど吸着しないため、担持体のアセトアルデヒド吸着を阻害せず、吸着した状態でも TiO_2 による分解効果を確認できた。以上の結果から、アニオン性高分子分散剤を用いて TiO_2 担持量を増加して光触媒分解効果を向上できる可能性を見出せた。

References

- 1) Fujishima, A., K. Hashimoto and T. Watanabe: "TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications", BKC, Inc. (1999)
- 2) Koyano, K., T. Tatsumi: "Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 93-100 (1996)
- 3) Wakamura, M., K. Hashimoto and T. Watanabe: "Photocatalysis by Calcium Hydroxyapatite Modified with Ti (IV): Albumin Decomposition and Bactericidal Effect", *Langmuir*, **2003**, **19**, 3428-3431 (2003)
- 4) Yamashita, H., Y. Ichihashi, S. G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi and M. Anpo: "Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework", *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 305-309 (1997)
- 5) Yoshida, N., M. Takeuchi, T. Okura, H. Monma, M. Wakamura, H. Ohsaki and T. Watanabe: "Super-hydrophobic photocatalytic coatings utilizing apatite-based photocatalyst", *Thin Solid Films*, **502**, 108-111 (2006)
- 6) Yoshida, N., T. Yoshida, E. Nagayama, M. Itsumi, M. Wakamura, S. Ohsaki, K. Hashimoto and T. Watanabe: "Dai 12 Kai Symposium Hikarisyokubaihannou no saikin no tenkai", *Photo functionalized materials Society Photocatalysis*, **18**, 88 (2005)
- 7) Ooka, C., S. Akita, Y. Ohashi, T. Horiuchi, K. Suzuki, S. Komai, H. Yoshida and T. Hattori: "Crystallization of hydrothermally treated TiO₂ pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity", *J. Mater. Chem.*, **9**, 2943-2952 (1999)
- 8) Inumaru, K., T. Kasahara, M. Yasui and S. Yamanaka: "Direct nanocomposite of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst", *Chem. Commun.*, **2005**, 2131-2133 (2005)
- 9) Taoda, H.: "Hikarisyokubai ryushi oyobi sono seizouhoho", Japan Patent 2832342 (1999)
- 10) Nikaido, M., S. Furuya and T. Kakui: "Development of Porous Aluminosilicate inserted TiO₂", *Hyomen Gijutsu*,

- 55, 5, 341-343 (2004)
- 11) Nikaido, M., S. Furuya, T. Kakui and H. Kamiya : "Photocatalysis activities of Titanium Oxide/High Porous Aluminosilicate complex", 18th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan Preprints, p.376 (2005)
 - 12) Nikaido, M., S. Furuya, T. Kakui and H. Kamiya : "Protection of the organic materials by the support of photocatalytic titania nanoparticles on porous alumina silicate surface with adsorbed cationic surfactant", Proceedings of the 9TH International Ceramic Processing Science Symposium, Accepted
 - 13) Nikaido, M., S. Furuya, S. Kondo and H. Kamiya : "Effect of Cationic Surfactant on the Microstructure and Photocatalytic Activities of Titanium Oxide/Porous Alumina Silicate Composite", 19th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan Preprints, p. 140 (2006)
 - 14) Kamiya, H. : "Analysis of Aggregation and Dispersion Behavior of Fine Powders by Using Colloid Probe Atomic Force Microscope, AFM Method", *J. Japan. Soc. Mater.*, **78**, 7, 304-309 (2005)
 - 15) Iijima, M., M. Yoshimura, T. Tsuchiya, M. Tsukada, H. Ichikawa, Y. Fukumori and H. Kamiya : "Direct Measurement of Interactions between Stimulation-Responsive Drug Delivery Vehicles and Artificial Mucin Layers by Colloid Probe Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, **2008**, **24**, 3987-3992 (2008)