

酸化チタン光触媒の抗菌性及び親水性の応用に関する研究

町 田 光 義

2018年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

酸化チタン光触媒の抗菌性及び親水性の応用に関する研究

町 田 光 義

物性・分子工学専攻

<目次>

第1章 序論

1. 1	はじめに.....	1
1. 2	光触媒材料とその特性	2
1. 2. 1	酸化チタン.....	2
1. 2. 2	光触媒としての酸化チタン.....	4
1. 2. 3	酸化分解特性（光触媒反応）	5
1. 2. 4	抗菌性.....	8
1. 2. 5	光誘起親水性.....	9
1. 2. 6	光触媒薄膜の表面性状と接触角との関係.....	10
1. 3	本研究の目的.....	12
1. 4	本論文の構成.....	13
1. 5	参考文献.....	14

第2章 衛生陶器表面に形成した銀担持酸化チタン光触媒薄膜の抗菌性

2. 1	緒言.....	16
2. 2	実験方法.....	17
2. 2. 1	サンプル作製.....	17
2. 2. 2	評価・分析.....	18
2. 2. 3	抗菌性試験.....	19
2. 3	結果及び考察.....	20
2. 3. 1	SEM観察	20
2. 3. 2	X線回折.....	22
2. 3. 3	抗菌活性に及ぼす銀光還元条件の効果	24
2. 3. 4	抗菌活性に及ぼす焼成温度の効果	25
2. 3. 5	光還元した銀量の効果.....	26
2. 4	結論.....	28
2. 5	参考文献.....	29

第3章 酸化チタン光触媒の超親水性に及ぼすシリカ添加の効果

3. 1	緒言.....	31
------	---------	----

3. 2	実験方法.....	31
3. 3	結果及び考察.....	33
3. 3. 1	酸化チタン-シリカ薄膜の水接触角.....	33
3. 3. 2	X線回折.....	34
3. 3. 3	微細構造.....	35
3. 3. 4	比表面積.....	38
3. 3. 5	熱重量分析.....	39
3. 4	結論.....	41
3. 5	参考文献.....	41

第4章 PET基材上に形成した酸化チタン光触媒薄膜の酸化分解特性及び親水性の制御

4. 1	緒言.....	43
4. 2	実験方法.....	44
4. 2. 1	フィルムサンプル作製.....	44
4. 2. 2	窓ガラス外側での暴露試験.....	46
4. 2. 3	評価・分析.....	47
4. 3	結果及び考察.....	48
4. 3. 1	光触媒PETフィルム上に付着した白色物質の同定と反応過程.....	48
4. 3. 2	種々の酸化チタン粒径と酸化チタン/バインダー比における親水性及び酸化分解特性.....	53
4. 3. 3	酸化チタン粒径と酸化チタン/バインダー比の最適条件.....	57
4. 4	結論.....	58
4. 5	参考文献.....	59

第5章 Mg_2TiO_4 から水熱変換法により合成したブルッカイト型酸化チタンの光誘起親水性

5. 1	緒言.....	60
5. 2	実験方法.....	61
5. 2. 1	水熱変換法によるブルッカイト酸化チタンの合成.....	61
5. 2. 2	評価・分析.....	62
5. 2. 3	薄膜作製.....	63
5. 2. 4	光触媒活性の測定.....	63
5. 3	結果及び考察.....	64
5. 3. 1	結晶相の分析.....	64
5. 3. 2	微細構造.....	66

5. 3. 3	窒素吸脱着分析	67
5. 3. 4	メチレンブルーの光触媒分解	68
5. 3. 5	光誘起親水性	69
5. 4	結論	70
5. 5	参考文献	71

第6章 結言

6. 1	総括	74
6. 2	本研究による成果物	75
6. 3	未解決の課題	77
6. 4	結び	77
6. 5	参考文献	78

<補遺>

S 1.	光触媒抗菌衛生陶器の耐久性向上	79
S 2.	光触媒抗菌衛生陶器の抗菌力評価方法	90
S 3.	光触媒抗菌衛生陶器の光還元条件、脱色方法検討	104

<付属資料>	118
--------	-------	-----

<謝辞>	122
------	-------	-----

第1章 序論

1.1 はじめに

酸化チタン (TiO_2) は1916年に白色顔料として登場して以来、急速に普及し、現在までに塗料、インク、陶磁器、合成樹脂、化粧品、食品添加物等、様々な分野で長い間使用され、大量に生産／消費されてきた材料である¹⁾。2014年に日本国内で出荷された TiO_2 顔料の用途とその割合を、図1-1に示す。図1-1は日本国内の出荷量であるが、全世界で見ても塗料とインクで6割以上を占める傾向は変わらない。2016年に日本国内で生産された顔料級 TiO_2 が約18万tであるのに対し、ナノ TiO_2 は約5千tであり²⁾、全体の僅か3%にも満たない。ナノ TiO_2 のうち、光触媒用途はその一部であるから、 TiO_2 全体から見た光触媒としての使用量はまだ少ないのが現状である。

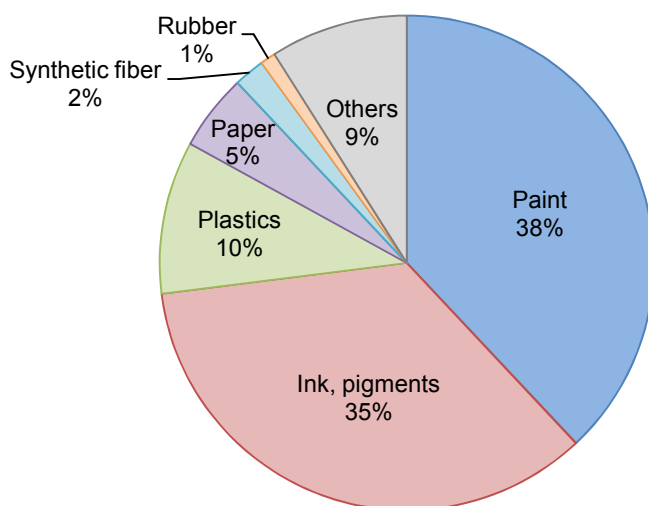


Fig. 1-1 Shipping percentage of TiO_2 pigments in Japan (2014)¹⁾.

光触媒に関する研究は、1960年代後半から1970年代初頭に酸化チタン（ルチル型単結晶）の「本多－藤嶋効果³⁾」が発見されたことから盛んに行われるようになった。本多－藤嶋効果の発見以前から、 TiO_2 を含有する塗膜や樹脂が日光などに長期間暴露されることで変色や白亜化（チョーキング）などの現象が起こることも定性的に認められていた。近年では TiO_2 は、触媒活性、紫外線吸収能、光半導性などの機能を持つファインセラミックスとして知られている。本多－藤嶋効果は、単結晶やチタン金属表面の電極系であったが、その後、暫くは TiO_2 粉末系を用いて様々な研究が行われてきた。暗所及び可視光のみのところでは働かない、大量の物質を一度で処理することには向かない、という TiO_2 光触媒の課題に対して、1980年代後半から、 TiO_2 光触媒を薄膜状にすることで反応場が二次元となり、粉末で行っていた三次元の反応場に対して反応対象の物質量が少なく、そのため生活空間に存在している微弱な紫外線（UV）強度においても機能を発揮することができることから、活発に研究が行われるようになった。一例として、1990年頃から薬剤耐性菌による院内

感染が社会問題化してマスコミで大きく取り上げられるようになったことから、TiO₂光触媒薄膜の抗菌作用に着目した研究や製品開発が盛んに行われるようになり、抗菌タイルのようにそれらの一部は実用化にまで至っている。

これらのTiO₂光触媒薄膜を用いた研究の過程において、UV照射により水のぬれ性が著しく良くなる「光誘起親水性」が1995年に発見された⁴⁾。これを機に、環境分野をはじめ、様々な分野で応用の研究が益々活発に行われるようになった。これまでに、光誘起親水性の応用例として、自動車用防曇サイドミラーや外壁用セルフクリーニング塗料、高速道路のセルフクリーニング透明遮音壁等が実用化され、光触媒が人々の生活文化の向上に寄与していることは確かであるが、人々の欲求は絶えることがなく、更なる光触媒の実用化に対する期待は依然として大きいというのが現状である。

本研究では、光触媒が持つ抗菌、脱臭、防汚、大気/水浄化、親水性（セルフクリーニング）、防曇等の特長の中で、特に「抗菌性」と「親水性」に着目し、その応用を目指した。具体的には、抗菌衛生陶器としての実用化、並びに、セルフクリーニング外装タイル及びセルフクリーニング窓ガラスとしての実用化である。これらの実用化のために、本研究では一貫して光触媒材料としてTiO₂を取り扱う。そこで、次の1. 2節では、TiO₂、光触媒、及びその関連技術について概説する。

1. 2 光触媒材料とその特性

1. 2. 1 酸化チタン

酸化チタン (TiO₂) は、金属チタン (Ti) の酸化物である。Tiはクラーク数10番目の元素であり、地球上に豊富に存在する。TiO₂は無害且つ無毒であるため、無機白色顔料や食品添加物として広く使用されてきた物質である。TiO₂には、アナターゼ (anatase) 型、ルチル (rutile) 型、ブルッカイト (brookite) 型、ブロンズ (bronze) 型⁵⁾などの多形が天然に産出するが、一般的に使用されているのは合成が容易でありコスト的に有利なアナターゼ型又はルチル型である。アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型TiO₂の結晶構造を図1-2に示す⁶⁾。図1-2において、●がTi原子 (Ti⁴⁺イオン)、●がO原子 (O²⁻イオン) を示しており、TiO₂結晶中の原子の配列は、3種の結晶型とも1個のTi原子を中心に6個のO原子が配列し、O原子により八面体の稜が形成されている。ルチル結晶は図1-2(b)のように、八面体の2稜が共有されc軸方向に鎖状に伸びた構造であり、ブルッカイトは図1-2(c)のように3稜共有構造、アナターゼは4稜共有の連なった構造 (図1-2(a)) である。結晶の単位格子は、ルチルがTiO₂の化学単位を2個含み、アナターゼが4個、ブルッカイトが8個含む構造となっている⁷⁾。

アナターゼ、ルチル、ブルッカイトTiO₂の各結晶型の特徴を比較して表1-1に示す⁷⁾。ルチルとアナターゼは正方晶系、ブルッカイトは斜方晶系 (直方晶系) である。TiO₂の3結晶型の中で、熱的に最も安定な相はルチル型であり、アナターゼ型とブルッカイト型は加熱によりルチル型に転移す

る。不純物の存在により影響を受けるが、転移抑制剤や促進剤がない場合、アナターゼ型は $915 \pm 15^\circ\text{C}$ 前後でルチル型に転移し、ブルッカイト型は 650°C 以上でルチル型に転移する。この反応は不可逆でルチル型からアナターゼ型及びブルッカイト型に転移することはない。ルチル型はさらに加熱すると 1825°C で熔融する。

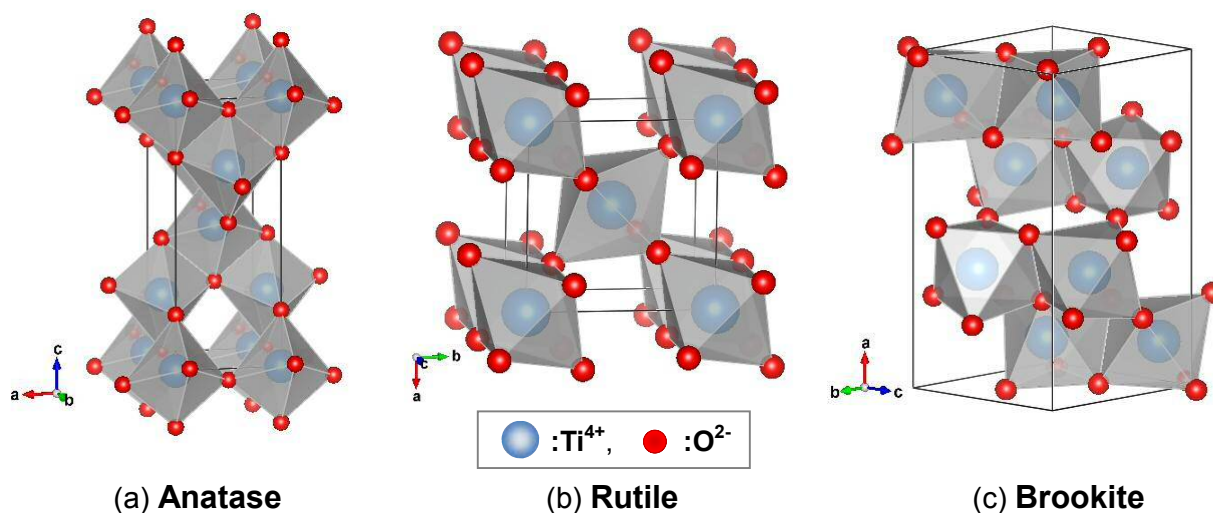


Fig. 1-2 Crystal structure of TiO₂ polymorphs⁶⁾; (a) anatase, (b) rutile and (c) brookite.

Table 1-1 Comparison of the properties of TiO₂ polymorphs¹⁾.

	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Volume of unit cell	136.1 Å ³	62.4 Å ³	257.6 Å ³
Lattice constant a	3.785 Å	4.593 Å	5.44 Å
Lattice constant b	—	—	9.18 Å
Lattice constant c	9.514 Å	2.959 Å	5.15 Å
Density	3.90 g/m ³	4.27 g/m ³	4.13 g/m ³
Stability	Low temp. stable	High temp. stable	Middle temp. stable
Melting point	Transition to rutile	1825 °C	Transition to rutile
Band gap	~3.2 eV (~388 nm)	~3.0 eV (~412 nm)	~3.0 eV (~412 nm)

1. 2. 2 光触媒としての酸化チタン

TiO₂以外にも光触媒として作用する物質は知られているが、現状、光触媒として利用されているものはほとんどがTiO₂である。その理由は、強い酸化還元力、光安定性、安全性、入手容易性、無色であるという特長⁷⁾に起因する。

・酸化還元力

図1-3に、各種半導体のバンド構造のエネルギー準位を示す⁷⁾。伝導帯の下端が高い（マイナス側）ほど励起電子の還元力が強く、価電子帯の上端が低い（プラス側）ほど正孔の酸化力が強いことになる。半導体によりバンド構造が異なり、価電子帯と伝導帯のエネルギー準位が異なることは、光触媒として発揮できる酸化還元力が異なることを示す。TiO₂の価電子帯上端の位置は約3Vであり、ほとんどの有機物を分解することができる。

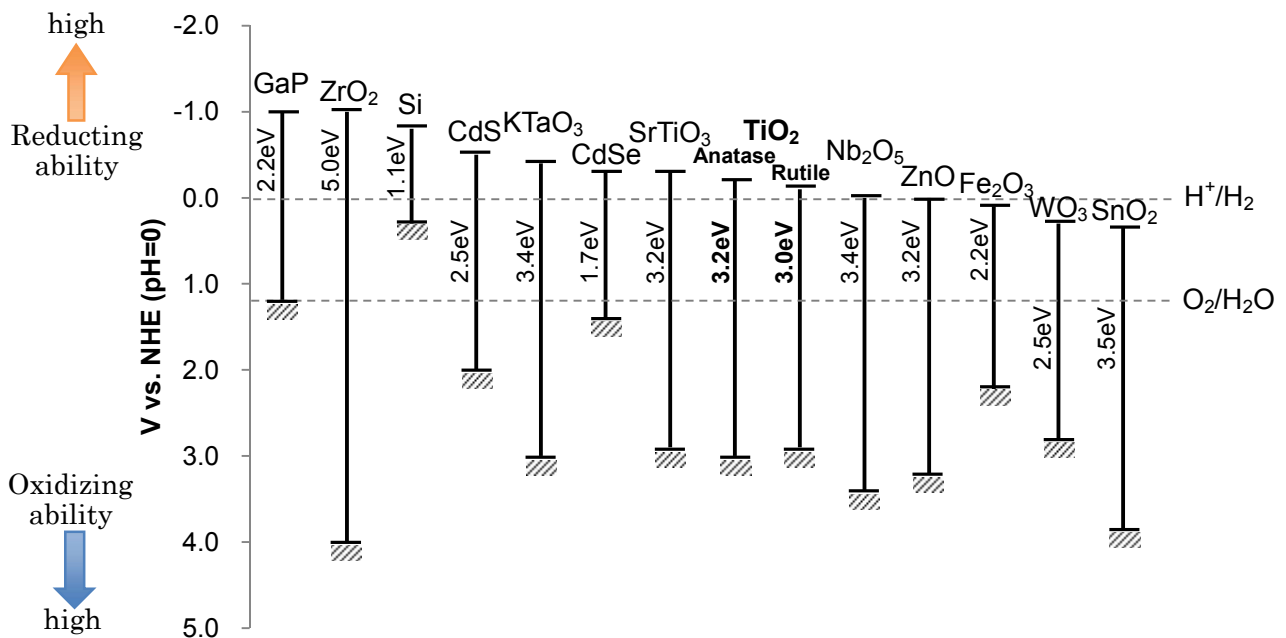


Fig. 1-3 Energy level and band gap of semiconductors⁷⁾.

・光安定性

TiO₂は極めて安定であり、自己分解することがほとんどない。TiO₂以外にも光触媒として作用する物質は知られており、例えば、可視光をより利用できる光触媒としては硫化カドミウム (CdS) やセレン化カドミウム (CdSe) 等があり、TiO₂よりも強い酸化力を持つものとしては酸化スズ (SnO₂) や酸化ニオブ (Nb₂O₅) 等が知られている。TiO₂よりもバンドギャップの小さい光触媒は、生じた正孔によってそれ自身が分解する自己溶解現象を起こしてしまい、実用的な材料として使うことができない。逆にバンドギャップが大きく安定なものはTiO₂よりもさらに波長の短いUVしか使うことができないため、やはり実用には向かない。

・安全性

TiO₂は光がなければ、室温ではほとんど化学反応を起こさず、また、水や有機溶媒にもほとんど溶けないので、無害な物質である。TiO₂は食品添加物としても認可されているほど安全性が高い。また、もともと土壌成分の一つでもあるので、使用後に廃棄しても環境を汚染することはない。

・入手容易性

Tiを含む鉱石は豊富に存在し、工業的に製造されたTiO₂は、白色顔料として大量に利用されており、一般的に顔料用途のTiO₂は安価である。顔料用途のTiO₂は光触媒反応が起きないようにアルミナやシリカ等で被覆処理されているため、そのままでは光触媒として使えないが、光触媒用として製造したとしても、他の金属酸化物と比べて安価な部類に属する。

・無色

粒径の大きいTiO₂は粉末状では白色であるが、微粒子のTiO₂を薄膜にすると無色透明になることが多い。これは、TiO₂のバンドギャップが3.0~3.2eVと比較的大きく、可視光を吸収しないためである。従って、何らかの材料の表面にTiO₂を含んだ膜をコーティングしても下地の材料の色が変化しない。元の意匠に影響を与えないということは、実用上は大きな魅力を持っていると言える。

1. 2. 3 光触媒反応（酸化分解特性）

光触媒は数ある半導体の中のひとつであり、バンドギャップ以上のエネルギーを持った光を照射することにより、触媒（即ち、自身は変化しないが、周囲の化学反応速度に影響を与える）のような働きをする材料である。半導体のバンド構造及びTiO₂光触媒表面における反応とその効果を、図1-4に示す。

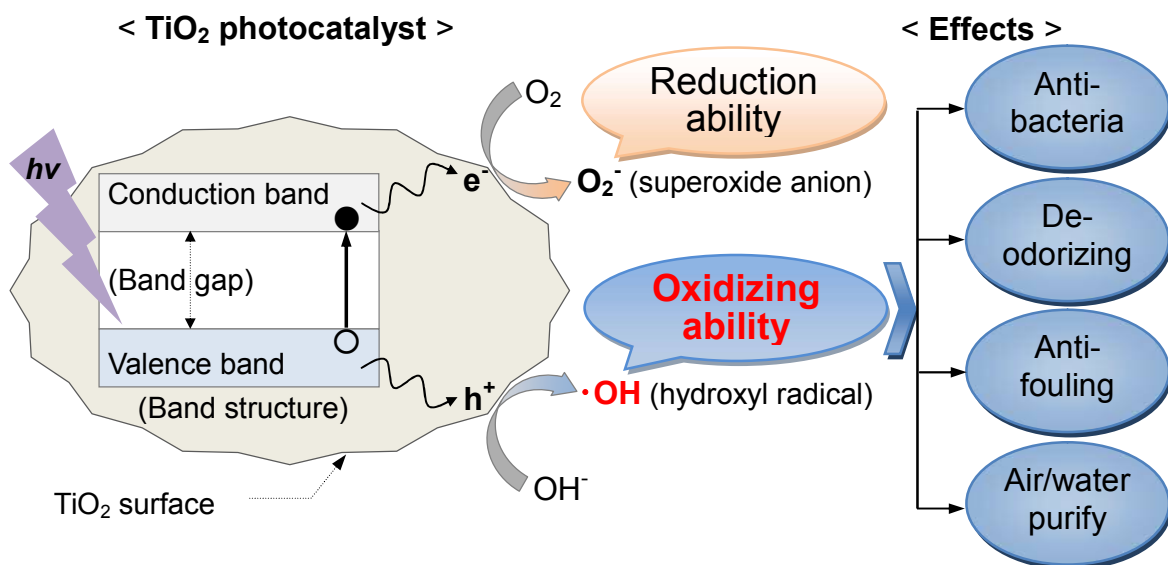
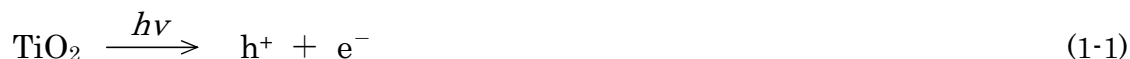
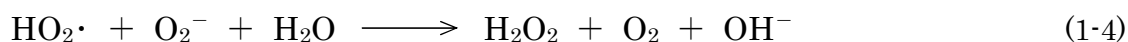


Fig. 1-4 Schematic illustrations of photocatalytic reaction at TiO₂ surface and their effects.

一般的に、半導体は電子が満たされた価電子帯と電子が空の伝導帯が禁制帯（バンドギャップ）によって隔てられたバンド構造を持っており、TiO₂も同様のバンド構造を持つ。TiO₂にUVが照射された場合、エネルギーが吸収され、価電子帯の電子が伝導帯に励起される（図1-4の●；e⁻）と共に、価電子帯に正孔（図1-4の○；h⁺）が生成する。



これらの正孔h⁺及び電子e⁻は、結晶内を別々に移動し、その一部は再結合により消滅してしまうが、TiO₂粒子表面まで到達した電子e⁻は、空気中の酸素を還元してスーパーオキシドアニオン（O₂⁻）を生成し、これが還元力を持っている。また、更なる還元反応によってヒドロキシペルオキシラジカル（HO₂·）や過酸化水素（H₂O₂）、水が生成すると考えられている。

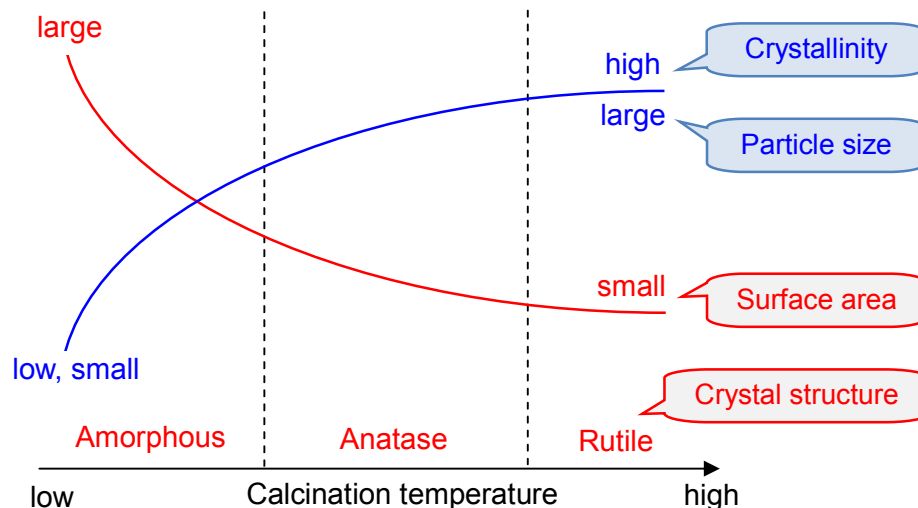


一方、TiO₂粒子表面まで到達した正孔h⁺は、水又は空気中の水酸化物イオン（OH⁻）と反応して水酸化ラジカル（·OH）を生成し、これが強い酸化力を持っている。また、条件によっては正孔h⁺が直接有機物を酸化する反応機構も考えられている。



強い酸化力を持つ·OHは有機物を分解することが出来るため、TiO₂光触媒を用いることにより抗菌、脱臭、防汚、大気／水浄化などの効果が得られることになる。既往の研究は、光触媒の抗菌^{8)・12)}、脱臭¹³⁾、防汚（有機物分解）^{14)・17)}、NO_x除去¹⁸⁾等の効果について多種多様におよび、粉末系、薄膜系の何れも万遍なく行われている。

光触媒活性を支配する主な要因として、結晶化度（結晶性）、表面積（粒径）、結晶構造などが挙げられる。図1-5に、TiO₂の光触媒活性を支配する因子について、焼成温度に対する各因子の変化傾向と光触媒活性に与える影響について、まとめて示す⁷⁾。



Factors	Positive effect	Negative effect	Photocatalytic activity
Crystallinity	“high” ; recombination probability is lower by decreasing recombination center	“low” ; increasing recombination probability by lattice defects	↑
Particle size	“small” ; increasing oxidizing ability by quantum size effect (blue shift)	“small” ; decreasing absorption wavelength by quantum size effect	↑ ↓
Surface area	“large” ; increasing absorption, many reaction sites of h^+ and e^-	“small” ; decreasing absorption, few reaction sites of h^+ and e^-	↓
Crystal structure	“anatase” ; band-gap is larger ~0.2 eV	“rutile” ; band-gap is smaller ~0.2 eV	↓

Fig. 1-5 Factors governing the photocatalytic activity of TiO_2 ⁷⁾.

・ **結晶化度 (結晶性)**

結晶化していないアモルファス（非晶質）は、光触媒活性を示さない。焼成温度を高くすると、粒界などの欠陥が減少し、結晶化度が高くなる。結晶性が悪い粒子には多数の格子欠陥が有り、格子欠陥は電子 e^- や正孔 h^+ のトラップサイトとして働くため、再結合中心になる。そのため、結晶性は光照射により生成した電子 e^- と正孔 h^+ の動き易さやそれらの再結合確率に影響を与える。結晶性が良いほど格子欠陥が少ないため、電子 e^- や正孔 h^+ の拡散距離が長くなり、光触媒反応を起こすには有利になる。

・ **表面積 (粒径)**

表面積と粒径は連動して変化する。表面積は、有効な活性点の数に影響するため、表面積が大きいほど光触媒活性が高いと考えられる。従って、ある領域までは粒径が小さい方が表面積も大きいため光触媒活性も高いことになるが、粒径がさらに小さくなると量子サイズ効果が起こり、その結果、バンドギャップが大きくなる（量子サイズ効果によるブルーシフト）。同じ光源であれば、励

起できる光量は減少するが、励起により生成した電子 e^- と正孔 h^+ の還元力及び酸化力は増加することになる。

・結晶構造

アモルファスから出発して焼成温度を上げていくと、アナターゼ（又はブルッカイト）、ルチルの順に結晶構造が変化する。表1-1に示したように、アナターゼとルチルのバンドギャップは、それぞれ約3.2eV, 約3.0eVであり、図1-2に示したように伝導帯レベルはアナターゼの方が高いため、酸化分解活性はルチルよりも高いとされている。

1. 2. 4 抗菌性

TiO₂光触媒の抗菌性は、1985年に松永ら¹⁹⁾によってTiO₂-Pt系粉末が水中の細菌を殺菌できることが報告されたのが最初である。細菌（バクテリア）の細胞は基本的に有機物から成るため、光触媒が持つ酸化分解力によって抗菌性が得られるが、生体物質に対しては、上記1. 2. 3項の化学的な反応以外に別の反応機構を考慮する必要がある。図1-6に、砂田ら²⁰⁾によって提唱されている大腸菌の死滅過程のモデル図を示す。

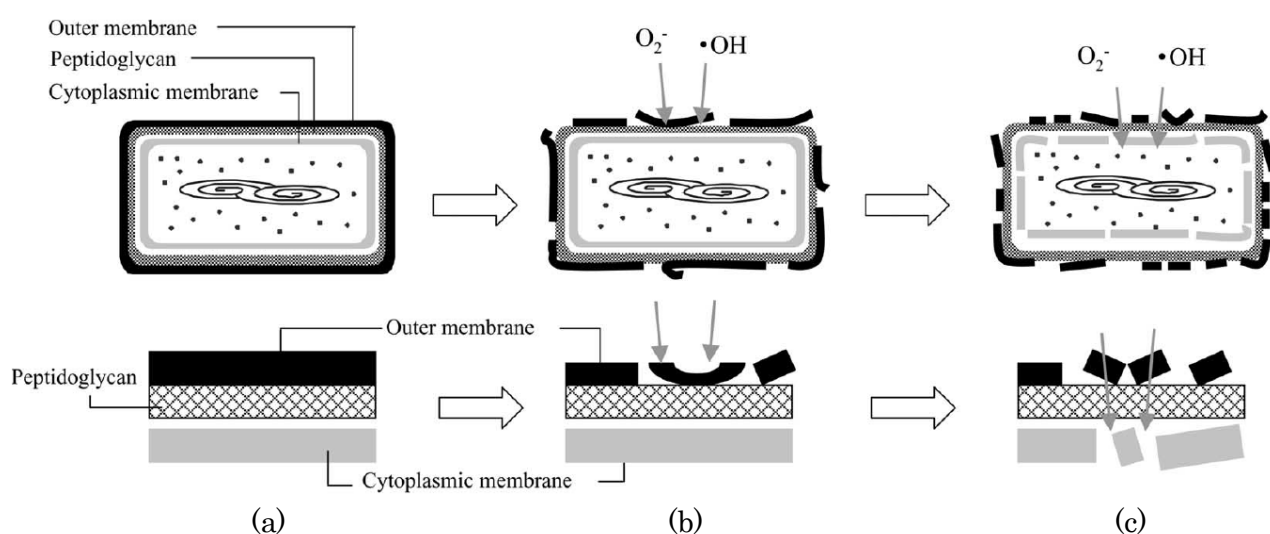


Fig. 1-6 Schematic illustration of the process of *E. coli* photo-sterilization on TiO₂ film²⁰⁾.

(In lower row, the part of cell envelope is magnified.)

大腸菌の場合は、第一段階として O_2^- や $\cdot OH$ により細胞壁が損傷を受け（図1-6(b)）、第二段階として細胞質膜の損傷（構造変化及び機能破壊による）が起こり、この段階で細胞内部へのTiO₂光触媒による直接的な攻撃が可能となる（図1-6(c)）と報告されている。これに加えて、TiO₂薄膜上の大腸菌を原子間力顕微鏡（AFM）により観察することにより、細胞壁と細胞膜が破壊された結果、

カリウムイオン (K^+) をはじめとする細胞内物質が溶出し、それが最終的に細菌を死に至らしめると結論付けられている。図1-6においては O_2^- と $\cdot OH$ を攻撃活性種としているが、細胞壁の破壊損傷には直接酸化が関与する可能性と、 TiO_2 光触媒による細胞内部の直接的な攻撃には H_2O_2 が関与する可能性もある⁷⁾。

1. 2. 5 光誘起親水性

TiO_2 光触媒には、酸化分解特性の他にもう一つの大きな特性である「光誘起親水性」がある。 TiO_2 の光誘起親水性ないし超親水性は、 TiO_2 薄膜の研究の過程で1995年に発見された現象であり、1997年に最初に報告された⁴⁾。目安として、水接触角が $\sim 5^\circ$ 以下となる場合を超親水性と呼んでいる。図1-7に、 TiO_2 光触媒表面における光誘起親水性の発現メカニズムとその効果を示す²¹⁾。

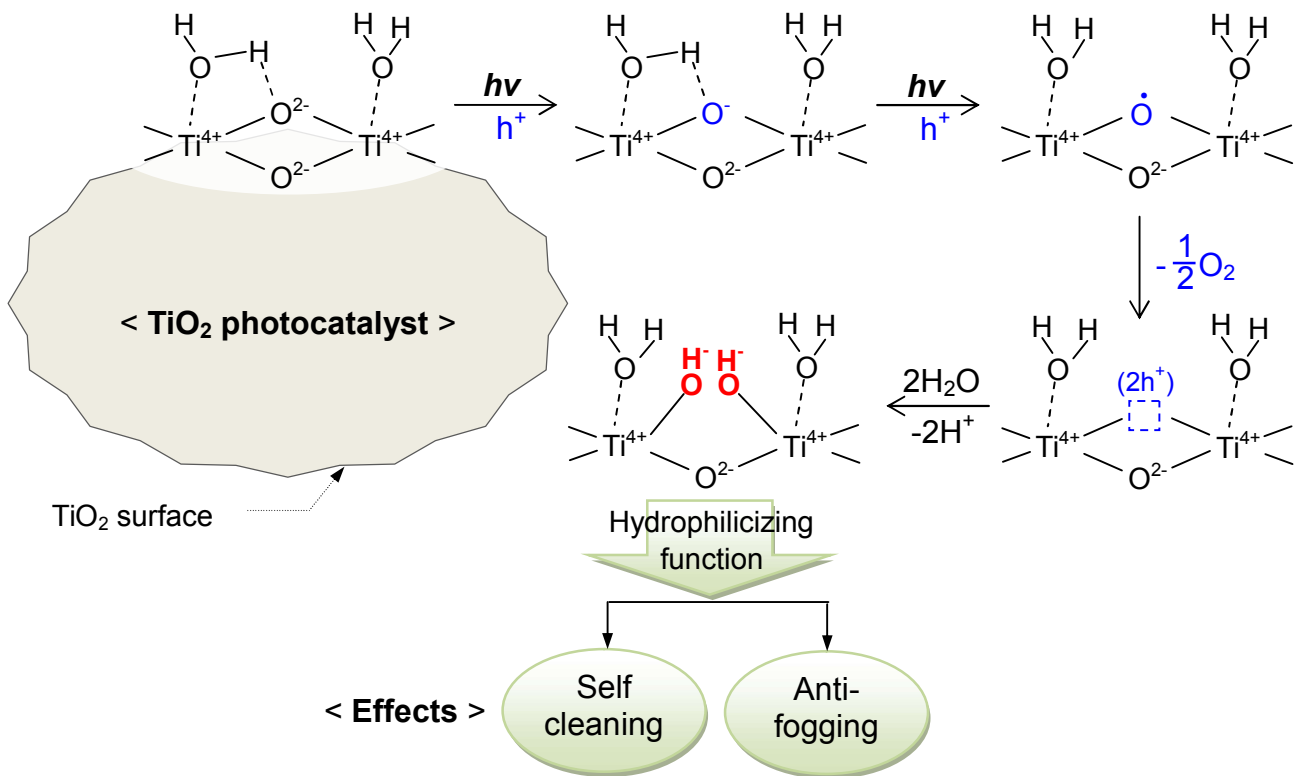


Fig. 1-7 Schematic illustrations of photo-induced hydrophilicity at TiO_2 surface and their effects²¹⁾.

図1-7に示すように、 TiO_2 表面にUVが照射されると、生成した正孔 h^+ が表面の酸素によって補足され、 O^- を経て酸素ラジカル ($\cdot O$) となる。この $\cdot O$ が2個結合して O_2 として表面から脱離し、その部分が酸素空孔として残る。酸素空孔は h^+ と同等であるからプラスに帯電しており、空気中の OH^-

を引き付け、その結果、TiO₂表面はH₂O分子が増加することにより親水性が発現すると考えられている。しかし、この状態は熱力学的に安定ではないため、UV照射を止めて暗所に放置され続けると、元の表面に戻り親水性は失われていく。

我々の生活において、この光誘起親水性を応用することにより、例えば、建築物の外壁や窓ガラスへの雨水によるセルフクリーニング効果や鏡への防曇効果を付与することができる。

1. 2. 6 光触媒薄膜の表面性状と接触角との関係

固体表面における液体のぬれ特性は、一般に接触角で表記比較される。ぬらした液体の接触角が低いものは「ぬれ性が良い」、接触角が高いものは「ぬれ性が悪い」ことになる。図1-8に、水接触角のモデル図を示す。

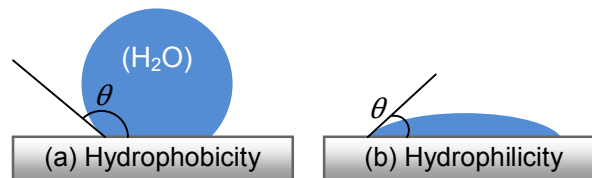


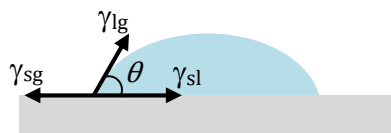
Fig. 1-8 Contact angle of H₂O on solid surface; (a) hydrophobicity, (b) hydrophilicity.

液体が水 (H₂O) の場合、接触角が低いものを「親水性」 (図1-8(b)) と言い、接触角が高いものを「疎水性」、ないし「撥水性」 (図1-8(a)) と言う。

固体平滑表面のマクロなぬれ性は、以下のYoung²²⁾の式(1-7)により記述される。 γ_{sg} , γ_{sl} , γ_{lg} は固体/気体、固体/液体、液体/気体間の表面 (界面) 自由エネルギーであり、 θ は接触角である (図1-9参照) ⁷⁾。

Young's equation

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1-7)$$



γ_{sg} ... Solid surface tension

γ_{lg} ... Liquid surface tension

γ_{sl} ... A solid and liquid boundary tension

Fig. 1-9 Contact of a solid phase, a liquid phase, and a gaseous phase (Young's equation).

固体表面のぬれ性は材料固有の性質であって、あるぬれ性の固体表面を長期間任意の値に制御することは一般に極めて困難である。ガラス表面を親水化するための技術として、界面活性剤を用いるものや多孔体、シラノール基を用いるものなどが開発されているが、いずれも長期間接触角を低く維持することはできなかつた。TiO₂の光誘起親水性は、間欠的なUV照射さえあれば高度な親水性が長期間発現される初めての材料である。

γ_{sg} , γ_{sl} , γ_{lg} はいずれも単位面積当たりの表面自由エネルギーというスカラー量であるから (Youngの式は、ぬれにおけるx軸方向の力学的な関係から記述されることが多い。単位面積当たりの表面自由エネルギー (J/m²) は、固体-液体-気体3相界面線の単位長さ当たりの表面張力 (N/m) と同じ次元をもち、ベクトル量に換算することができる)、粗さを持つ固体表面では、固体が関与するエネルギー成分、すなわち γ_{sg} と γ_{sl} の寄与が大きくなると考えることができる。Wenzel²³⁾は式(1-8)を提示し、不均一固体表面でのぬれを表記した (図1-10参照) 7。

Wenzel's equation

$$\cos \theta_x = \frac{r(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} = r \cos \theta \quad (1-8)$$

$$r = \frac{\text{Real } S_a}{\text{Apparent } S_a}$$

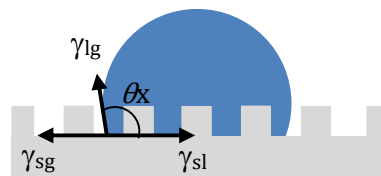


Fig. 1-10 Schematic illustration of Wenzel model.

ここで、 θ と θ_x はそれぞれ平滑面と粗面での接触角であり、 r は表面の粗さにより大きくなった実際の表面積 (Real S_a) を見かけの表面積 (Apparent S_a) で割ったものでWenzelのラフネスファクターと呼ばれている。このパラメータは表面積の比であって、算術表面粗さ (Ra) とは異なる。この関係から表面性状が粗さを持つ場合、 r は必ず1より大きいため、平滑面での接触角が90°以上のときはより疎水 (撥水) 的に、逆に90°以下のときはより親水的になる。このことは、TiO₂の表面に適切な形で粗さを与えると、親水化の活性が見掛け上高くなるということを示しており、光触媒活性を客観的に比較する上で注意を要する。但し、親水性のセルフクリーニング用途でTiO₂薄膜を用いる場合、膜表面に粗さを与えてしまうと、付着した汚れ物質が雨水で流れ落ち難くなるため、膜表面は十分に平滑であることが望ましい。

1. 3 本研究の目的

本研究の全体を通しての目的は、 TiO_2 光触媒が持つ各種機能／効果のうち、特に「抗菌性」及び「親水性」を我々の住空間ないし生活空間における建材や設備／機器の表面に付与する際に生じる様々な課題を解決するための知見を得ることであり、これらの知見によって我々の生活文化の向上を図ることである。具体的には、住宅設備機器の一つである衛生陶器の表面に抗菌性を付与することにより「光触媒抗菌衛生陶器」として実用化すること、並びに住宅建材の一つである外装タイル及び窓ガラスの表面に親水性を付与することにより、「光触媒セルフクリーニング外装タイル」及び「光触媒セルフクリーニング窓ガラス」として実用化することを目指す。

初めに、光触媒抗菌衛生陶器を実用化するために、衛生陶器が設置される室内空間には太陽光が直接降り注ぐことは希であり、 TiO_2 光触媒を励起するためのUVが十分には無いことが多い事情を鑑みて、 TiO_2 光触媒と抗菌性金属の組み合わせによって高い抗菌活性を確保することを考案した。第2章では、光触媒と抗菌性金属から成る衛生陶器を作製するための課題として、衛生陶器の釉薬表面に形成する TiO_2 薄膜の作製条件（焼成温度による結晶構造と微細構造変化）及び銀イオンの光還元条件（銀担持量の変化）と抗菌活性との関係を調べることにより、目標である「1hの接触で大腸菌生存率が1%以下の抗菌活性」を有する光触媒衛生陶器の製造条件を確立することを目的とした。

前記光触媒抗菌衛生陶器に関する研究の過程において、 TiO_2 薄膜表面における水のぬれ性がUV照射前と後では大きく変わる（低下する）ことが発見された。この現象は様々な応用が考えられるが、会社の事業との関係から、外装建材に雨水によるセルフクリーニング効果を付与することにより、付加価値の向上が期待された。第3章では、光触媒セルフクリーニング外装タイルを実現するために、 TiO_2 単独ではUV照射が無い場合は比較的短時間で親水性が失われて元に戻ってしまうことを鑑みて、 TiO_2 光触媒と無機添加物の組み合わせによって暗時の親水維持性を向上させることを考案した。 TiO_2 光触媒と無機添加物（ SiO_2 ）との組み合わせから成る外装タイルを作製するための課題として、 TiO_2 薄膜の親水性に及ぼす SiO_2 添加効果及び添加量との関係を調べることにより、暗時の親水維持性を向上させるための光触媒タイル製造条件を見出すことを目的とした。

前記外装タイルのように建築物の外側部分で、外壁の次に大きな面積を占める「窓ガラス」について、雨水によるセルフクリーニング効果を付与することにより、建築物の外側全体へ応用範囲の拡大が期待された。窓ガラスにセルフクリーニング機能を付与するために、ガラス上に直接光触媒薄膜を形成した場合は、新設の建築物への適用に限定されることを鑑みて、樹脂フィルム（PET；ポリエチレンテレフタレート）基材上に光触媒薄膜を形成し、これを窓ガラスに貼り付けることにより既存の建築物にも適用可能となるように考案した。第4章では、光触媒セルフクリーニングPETフィルムを実現させるために、 TiO_2 粒径及び TiO_2 /シリコーン（バインダー）比率と酸化分解特性及び親水性との関係を調べることにより、高酸化分解活性時の問題が発生しないようにしつつ

親水性を発揮させるための製造条件を見出すことを目的とした。

前記光触媒セルフクリーニングPETフィルムに関する研究の過程において、実際に使用する環境によっては、単に光触媒活性（酸化分解力）を上げるだけでは問題があり、酸化分解に係る活性と親水性に係る活性を制御し、上手くバランスさせる必要があることが課題として浮かび上がった。そこで、第5章では、前記課題を解決するための更なる方策として、ブルッカイト型 TiO_2 を合成し、それらの光触媒活性（酸化分解特性及び親水性）を測定／評価することを通じて、 TiO_2 単味系（多形を含む）での酸化分解力／親水性の活性コントロールとバランスが可能となる方法を確立することを目的とした。

1. 4 本論文の構成

本論文は、 TiO_2 光触媒の抗菌性及び親水性の応用に関する研究を述べたものであり、全部で6章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章「序論」では、本研究の背景、 TiO_2 の特性や光触媒反応のメカニズムを概説し、本論文の目的を述べた。

第2章「衛生陶器表面に形成した銀担持酸化チタン光触媒薄膜の抗菌性」では、衛生陶器の釉薬表面に抗菌性を持つ TiO_2 薄膜を形成するために、 TiO_2 薄膜の焼成条件並びに銀イオンの光還元条件と抗菌活性との関係を調べた。

第3章「酸化チタン光触媒の超親水性に及ぼすシリカ添加の効果」では、タイル釉薬表面に形成したアナターゼ型 TiO_2 薄膜の光誘起親水性について、 SiO_2 添加による暗時の親水維持性の向上及び SiO_2 添加量の最適範囲について調べた。

第4章「PET基材上に形成した酸化チタン光触媒薄膜の酸化分解特性及び親水性の制御」では、ポリエチレンテレフタレート（PET）を基材とし、基材上にアナターゼ型 TiO_2 粒径と TiO_2 ／シリコンバインダー比率が異なる薄膜を形成し、メチレンブルーの分解及びメチルメルカプタンガスの分解による酸化分解特性と水接触角による親水性との関係を調べた。

第5章「 Mg_2TiO_4 から水熱変換法により合成したブルッカイト型酸化チタンの光誘起親水性」では、ブルッカイト型 TiO_2 粉末を合成し、その酸化分解特性と親水性を調べることにより、酸化分解／親水性のバランス制御を試みた。

第6章「結言」では、第1章から第5章までを総括し、本研究のまとめとした。

1. 5 参考文献

- 1) 清野学著, “第2版 酸化チタン—物性と応用技術—”, 技報堂出版, (2017).
- 2) 日本酸化チタン工業会, “平成29年度 第1回措置検討会資料 酸化チタンの一般特性及び用途他に関するご説明”, pp.29 (2017).
- 3) A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Evidence for Mechanism of Primary Stage of Photosynthesis”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148-1150 (1971); A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, **238**, 34-38 (1972).
- 4) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, “Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
- 5) J. F. Banfield, D. R. Veblen and D. J. Smith, “The identification of naturally-occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron-microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement”, *Am. Mineral.*, **76**, 343-353 (1991).
- 6) K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 7) 日本化学会編, “実力養成化学スクール5 光触媒”, 丸善, (2005).
- 8) T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, “Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders”, *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211-214 (1985).
- 9) Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, “Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect”, *J. Photochem Photobiol A*, **106**, 51-56 (1997).
- 10) Z. Huang, P. C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum and S. L. Smolinski, “Bactericidal mode of titanium dioxide photoatalsysis”, *J. Photochem Photobiol A*, **130**, 163-170 (2000).
- 11) W. S. Kuo and Y. T. Lin, “Photocatalytic sterilization of water by a tubular UV/ TiO₂ film reactor”, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **A35**, 671-680 (2000).
- 12) C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, and M. Gartner, “TiO₂(Fe³⁺) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties,” *Thin Solid Films*, **433**, 186–190 (2003).
- 13) K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida, “Photocatalytic deodorization on TiO₂ coated honeycomb ceramics”, *Denki Kagaku*, **59**, 521-523 (1991).
- 14) E. Pelizzetti and C. Minero, “Mechanism of the Photo-oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO₂ Particles”, *Electrochimica Acta*, **38**, 47-55 (1993).
- 15) T. N. Obee and R. T. Brown, “TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene,

- and 1,3-Butadiene”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1223-1231 (1995).
- 16) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida and M. Matsumura, “Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **244**, 383-391 (2003).
- 17) M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström and A. Palmqvist, “Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol”, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10674-10679 (2002).
- 18) T. Ibusuki, K. Takeuchi, “Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis”, *J. Mol. Catal.*, **88**, 93-102 (1994).
- 19) N. Serpone and E. Pelizzetti, “Photocatalysis”, Wiley, New York (1989).
- 20) K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, “Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156**, 227-233 (2003).
- 21) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, “Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1028-1035 (2003).
- 22) P. C. Hiemenz, “Principles of Colloid and Surface Chemistry”, Dekker, pp.307 (1986).
- 23) R. N. Wenzel, “Surface Roughness and Contact Angle”, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1466-1477 (1949).

第2章

衛生陶器表面に形成した銀担持酸化チタン光触媒薄膜の抗菌性

2.1 緒言

近年、日本においてはフルタイムバスにおけるレジオネラ菌への感染、黄色ブドウ球菌の毒素が原因となる食中毒、*MRSA*(*methicillin-resistant S. aureus*)に代表される薬剤耐性菌の出現による院内感染等、有害微生物によってもたらされる被害が大きな社会問題となるケースが多く見られる。そのため、新規かつ効果的な抗菌方法及び製品の開発は、上記問題の解決のためにも重要な意義を持つものと思われる。

酸化チタン (TiO_2) 光触媒はその強力な酸化分解力により、種々の有機物を分解することができる^{1), 2)}。材料表面に付着する有機物は非常に多種に及ぶが、一つの対象として汚れの分解に応用すれば防汚効果³⁾が得られる。別の対象として細菌に対して応用すれば、その細胞膜を損傷することによって抗菌効果⁴⁾が得られることになる。

TiO_2 には幾つかの多形が存在するが、アナターゼ型のバンドギャップは約3.2eV、ルチル型が約3.0eVであり⁵⁾、これを光の波長に換算するとそれぞれ約388nm、約412nmとなる。この波長領域の光は紫外線 (UV) と呼ばれ、上述の機能は紫外線が当たらないと発現しない。即ち、 TiO_2 単独ではUVが当たっている間しか細菌を死滅させることが出来ない。従来より、銀 (Ag)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) 等の金属イオンには抗菌性があることが知られ、この性質はオリゴジナミー効果と言われている⁶⁾。この抗菌性金属を釉薬上に形成した TiO_2 薄膜と組み合わせることによって、光が当たっている時には光触媒による抗菌効果が、光が当たっていない時でも抗菌性金属による抗菌効果を持つ衛生陶器を作ることが可能になると考えた。

TiO_2 光触媒の抗菌性は、 TiO_2 -Pt系粉末が水中の細菌を殺菌できることについて、1985年に松永ら⁷⁾によって最初に報告された。それ以来、 TiO_2 薄膜の抗菌性に関しても、 TiO_2 粉末と同様、過去に多くの研究が行われている。例えば、Kikuchiら⁸⁾は、ゾル・ゲル法によりソーダライムガラス基板上に形成した透明な TiO_2 薄膜を用いて、光触媒殺菌効果における活性酸素種の役割について報告している。Kuoら⁹⁾は、石英管表面に形成した TiO_2 膜を用いて、UV照射による水中大腸菌の殺菌について報告している。Trapalisら¹⁰⁾は、ガラス基板上に形成した Fe^{3+} ドープ TiO_2 薄膜の大腸菌に対する抗菌性について報告している。

しかし、 TiO_2 とAgを組み合わせた系における抗菌性については、粉末系では幾つかの報告が存在するが、薄膜系ではまだ報告されていない。第2章では、1hの接触で大腸菌生存率が1%以下の抗菌活性を有する衛生陶器を製造することを最終目的とし、その第一段階として釉薬表面に形成する TiO_2 光触媒薄膜の作製条件及び Ag^+ イオンの光還元条件と大腸菌に対する抗菌活性との関係を明らかにするため、焼成温度による TiO_2 薄膜の結晶構造や微細構造の変化をSEM観察やX線回折によ

り調べた。また、光還元条件による銀担持量の変化については、光還元前後の色差測定を行うこと
によって調べた。

2. 2 実験方法

第2章の研究における実験及び評価の全体的な流れを、図2-1に示す。

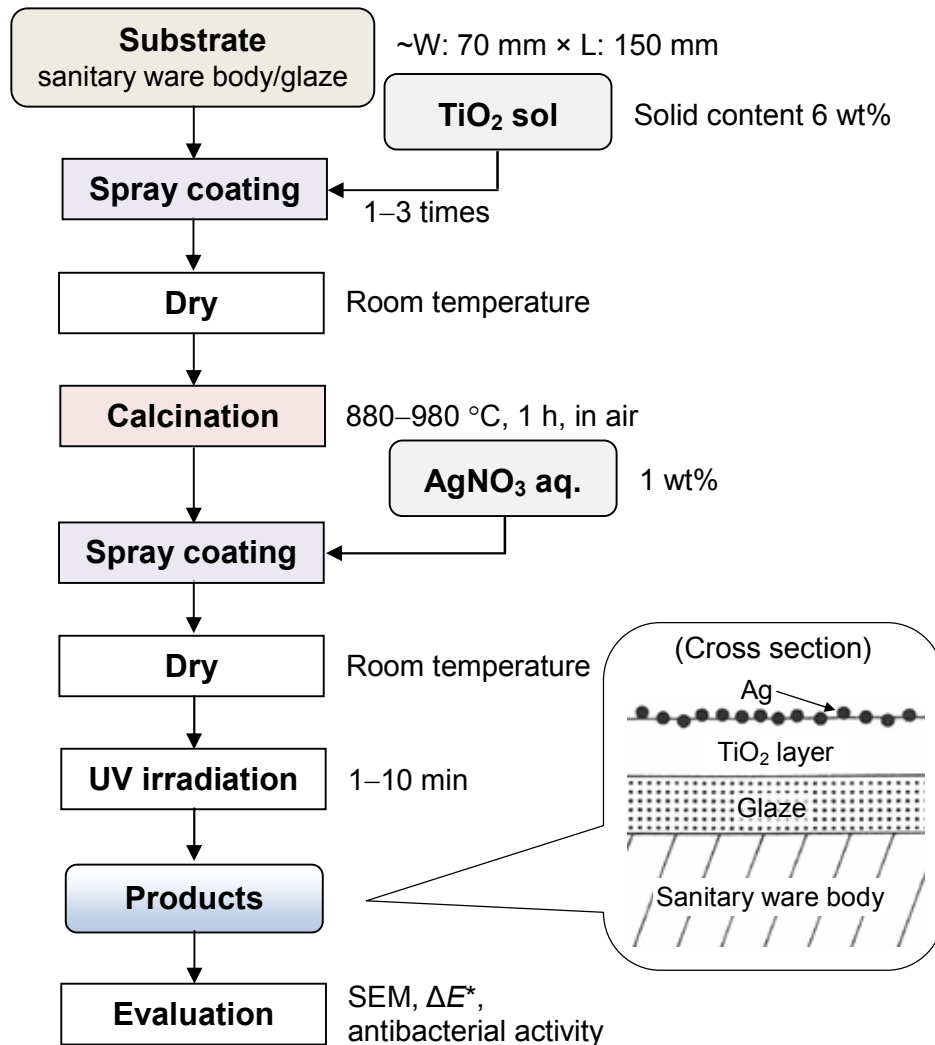


Fig. 2-1 Schematic flow of experimental and evaluation in chapter 2.

2. 2. 1 サンプル作製

基材としての衛生陶器は以下のようにして作製した。まず、SiO₂, Al₂O₃, CaO, ZnOを主成分とする組成から成る釉薬基材2kgと水1kg及び球石4kgを、容積6Lの陶器製ポット中に入れ、ボール

ミルにより約18時間粉碎することにより釉薬スラリーを得た。釉薬基材は主として天然の珪砂、長石、粘土から成り、その組成はSiO₂ 61wt%, Al₂O₃ 9wt%, Fe₂O₃ 0.1wt%, MgO 1.2wt%, CaO 11.2wt%, ZnO 6wt%, K₂O 3wt%, Na₂O 0.5wt%, ZrO₂ 8wt%である。レーザー回折式粒度分布計（日機装製、Microtrac FRA）を用いて、粉碎後に得られた釉薬スラリーの粒径を測定したところ、10μm以下が65%、50%平均粒径（D₅₀）が6.2μmであった。次に、天然の陶石、長石、粘土等を原料（SiO₂ 65wt%, Al₂O₃ 22wt%, TiO₂ 0.3wt%, Fe₂O₃ 0.6wt%, MgO 0.6wt%, CaO 1wt%, K₂O 2.5wt%, Na₂O 0.7wt%）として調製した衛生陶器素地泥漿を用いて、縦70mm×横150mmの板状試験片を作製し、上記のようにして得られた釉薬スラリーを板状試験片にスプレーコーティング法により塗布し、1100～1200°Cで焼成することにより施釉された衛生陶器基材を得た。

上記基材の釉薬表面に少量の界面活性剤（日本油脂製、ディスパノールLS-100）を塗布した後、市販のTiO₂ゾル（多木化学製、A-6L, 固形分濃度6wt%）をエアスプレーガンにより1回の塗布量がwet時～3.0g/m²になるように調節し、1～3回のスプレー操作を行い、室温で乾燥後、マッフル電気炉（ヤマト科学製、FP-31）により880～980°C、ソーキング時間1hで焼成することにより、釉薬上にTiO₂膜が形成されたサンプルを得た。

さらに、試薬特級の硝酸銀（AgNO₃）粉末と蒸留水から濃度1wt%のAgNO₃水溶液を調製し、エアスプレーガンによりwet時の塗布量が3.0g/m²になるようにコーティングし、室温で乾燥後、20Wブラックライトブルー蛍光灯（三共電気製、FL20SBLB）により、330～390nmの紫外線強度0.5mW/cm²（ウシオ電機製、UIT-101+UVD-365PDにて測定）の光を試験用サンプル表面に1～10分間照射した。これにより、TiO₂膜表面にAgが光還元により固定化されたことになる。その後、イオン交換水中で超音波洗浄を2回行うことにより試験用サンプルを得た。

2. 2. 2 評価・分析

衛生陶器基材上に形成したTiO₂薄膜の表面形状を、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM；日立製作所製、S-4100）により観察した。また、サンプルの破断面から釉薬層上に形成されたTiO₂薄膜の膜厚を測定した。

上記試験サンプルとは別に、同一のTiO₂ゾルを110°Cの恒温槽中で乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎し、マッフル電気炉（同上）により880～980°C、ソーキング時間1hで焼成することにより、釉薬上のTiO₂薄膜と同一条件で作製された粉末を得た。この粉末を用いて、X線回折（マックサイエンス製、MXP-18）により焼成前後における結晶相の同定を行った。

TiO₂薄膜上にAgを光還元担持したサンプルについては、担持されたAgによる着色の度合いを比較するために、測色色差計（日本電色工業製、ND-300A）により担持前のL*₀, a*₀, b*₀と担持後のL*₁, a*₁, b*₁を測定し、色差ΔE*を(2-1)式により計算した。ここで、L*及びa*とb*はそれぞれ、CIE(L*a*b*)表色系における色の「明度指数」及び「クロマティックネス指数」を表す。

$$\begin{aligned} \Delta E^* &= [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \\ &= [(L^*_0 - L^*_1)^2 + (a^*_0 - a^*_1)^2 + (b^*_0 - b^*_1)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (2-1)$$

2. 2. 3 抗菌性試験

試験サンプルの抗菌活性の評価に用いた細菌は、大腸菌 (*Escherichia coli*, IFO3301株) とした。抗菌性評価の手順の概要を図2-2に示す。評価方法は、一晩前培養した大腸菌を洗浄、希釈し、初発菌濃度 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ (CFU)個/mLの菌液を調製した。次に、試験用サンプル表面を80vol%エタノールで殺菌し乾燥させ、これに上記菌液を150 μ L滴下し、菌液とサンプル表面との接触を良くするためと菌液の乾燥を防止するために縦50mm×横50mm×厚1mmの無アルカリガラスで覆い、5200lux(ガラス透過後3500lux)の白色蛍光灯下で30min接触させた後、菌液を滅菌ガーゼにより回収し、温度 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ の環境下で約24h培養することによりコロニーを生成させて生菌数を測定した。同時に、抗菌性の無いブランクサンプル(対照品)で試験して培養した生菌数と、試験サンプル(供試品)で試験して培養した生菌数を比較することにより、大腸菌の生存率を計算した。生存率の計算式を(2-2)に示す。

$$S = 100(N_e / N_c) \quad (2-2)$$

ここで S は生存率(%)、 N_e は供試品生残菌数、 N_c は対照品生残菌数である。対照タイルはコントロールサンプルとして試験しており、 TiO_2 膜も光還元担持したAgも無い施釉衛生陶器基材である。コントロールサンプルは細菌の状態を確認するために必要であり、生菌率を計算するための基準となる。試験方法は TiO_2 サンプルと同一である。

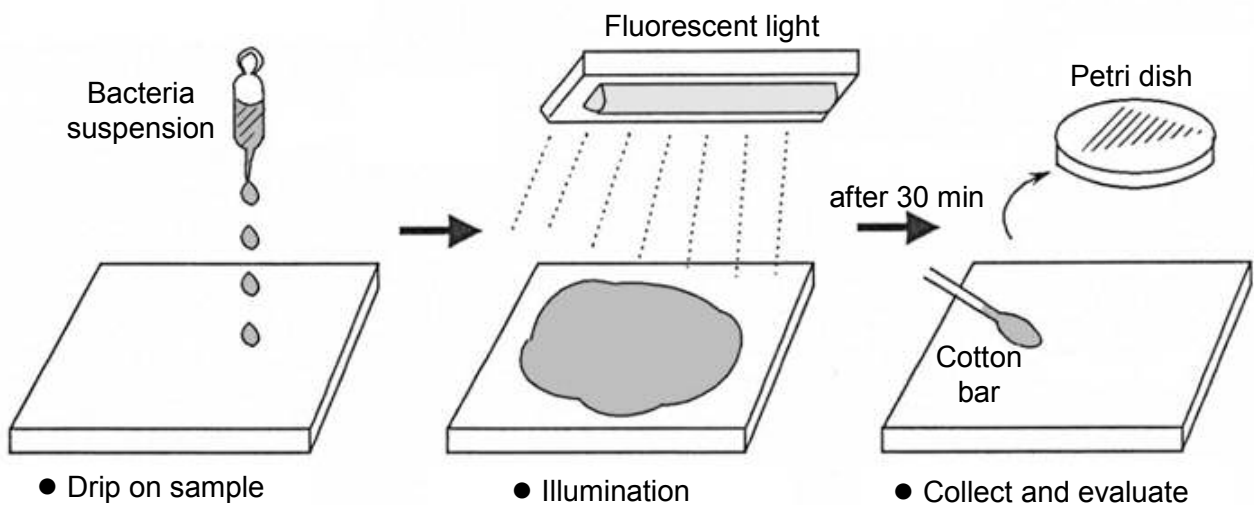


Fig. 2-2 Schematic diagram of antibacterial testing method.

2. 3 結果及び考察

2. 3. 1 SEM 観察

図2-3に、衛生陶器の釉薬上に形成したTiO₂薄膜表面のSEM写真を示す。膜表面の微細構造は、焼成温度とTiO₂膜厚に大きく左右されていた。焼成温度880°C（図2-3(a)）及び900°C（図2-3(b)）においては、粒径約50～100nmのTiO₂結晶が均一に分散したような状態が観察される。

焼成温度が920°Cを超えると、図2-3(c)(2)や図2-3(d)(3)に示すように、焼結により粒成長したと思われる300～600nmの粒子が観察されるようになる。焼成温度が940°Cを超えると、図2-3(d)(1)、図2-3(d)(2)及び図2-3(e)(1)に示すように、焼成温度の上昇によって釉薬が軟化したことにより、釉薬とTiO₂が混ざり合った膜を形成している部分も観察される。釉薬とTiO₂が混ざり合った部分は、TiO₂膜厚が小さく、且つ、焼成温度が高いほど多く観察された。焼成温度が960°Cを超えた膜厚の大きいサンプルには、図2-3(e)(3)、図2-3(f)(2)、図2-3(f)(3)に示すように、長さ2～3μmの柱状結晶が観察されるようになり、表面の凹凸が大きくなっていることが予想される。この柱状結晶は膜厚の大きいサンプルに特徴的に存在し、膜厚の小さいサンプルにはほとんど見られなかった。

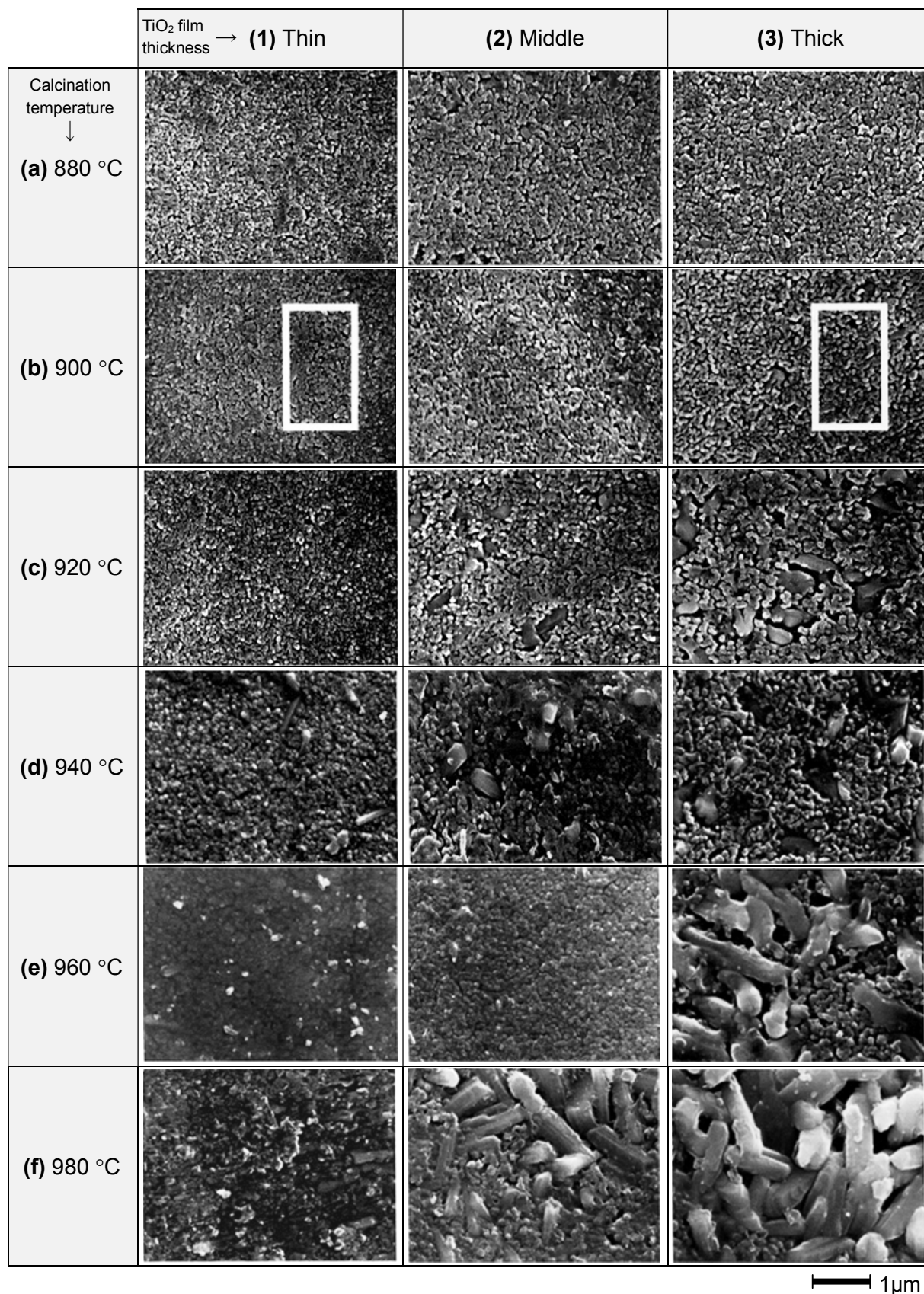


Fig. 2-3 SEM photographs of the surface of TiO₂ thin film on the glaze calcined at 880–980 °C for 1 h. Calcination temperature; (a) 880 °C, (b) 900 °C, (c) 920 °C, (d) 940 °C, (e) 960 °C, and (f) 980 °C. TiO₂ film thickness; (1) 0.2–0.4 μm, (2) 0.4–0.6 μm, and (3) 0.6–0.9 μm.

2. 3. 2 X線回折

衛生陶器サンプルの薄膜と同一組成の粉末から得られたX線回折パターンを図2-4に示す。焼成前粉末のX線回折パターンを図2-4の“Original”に、880～980°Cで1h焼成後のX線回折パターンをそれぞれ図2-4(a)～(h)に示す。

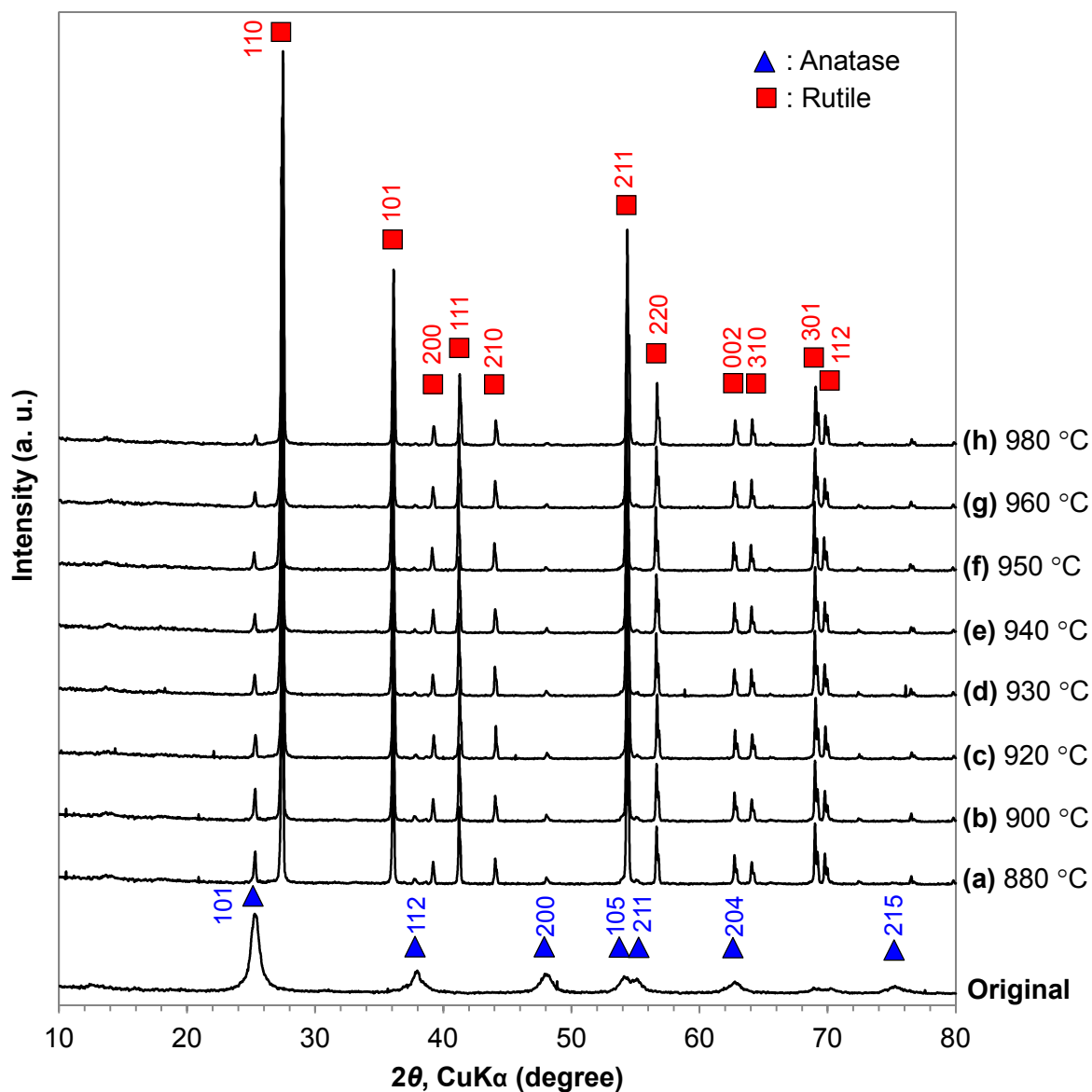


Fig. 2-4 X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder;
(original) before calcination, (a)–(h) after calcination at 880–980 °C for 1 h.

図2-4“Original”の回折パターンが示すように、焼成前のTiO₂粉末は全てアナターゼ型の単一相であることが分かる。図2-4(a)の回折パターンが示すように、880°Cで1h焼成することにより、アナタ

アナターゼ結晶の大部分がルチルに転移し、アナターゼ型とルチル型の両結晶相が存在することが分かる。また、図2-4(b)~(h)の回折パターンが示すように、焼成温度の上昇と共にアナターゼ型のピーク強度が徐々に小さくなっており、焼成温度が高いほどルチル型への転移がより進んでいることが分かる。

880~980°Cの各焼成温度におけるアナターゼ101面とルチル110面のピーク強度から計算した、アナターゼとルチルの組成比を図2-5に示す。図2-5に示すように、880°C焼成後は約14%のアナターゼ型結晶が残っているが、焼成温度の上昇と共に相転移が進んでアナターゼ型結晶の割合が減少し、980°C焼成後はわずか3%しか残っていなかった。

焼成温度が880°Cから900°Cに上がった時のアナターゼ型の減少量が非常に大きかった。900°C以上においては、アナターゼ量は焼成温度と共に明らかに減少した。900°Cから980°Cの間では、焼成温度の上昇に伴ってアナターゼ型結晶はほぼ直線的に減少した。ルチル型TiO₂の光触媒活性はアナターゼ型のそれよりも小さいことから、X線回折の結果により、釉薬上に形成されたTiO₂薄膜の光触媒活性は、焼成温度が高いものほど光触媒活性が小さくなっていることが示唆された。

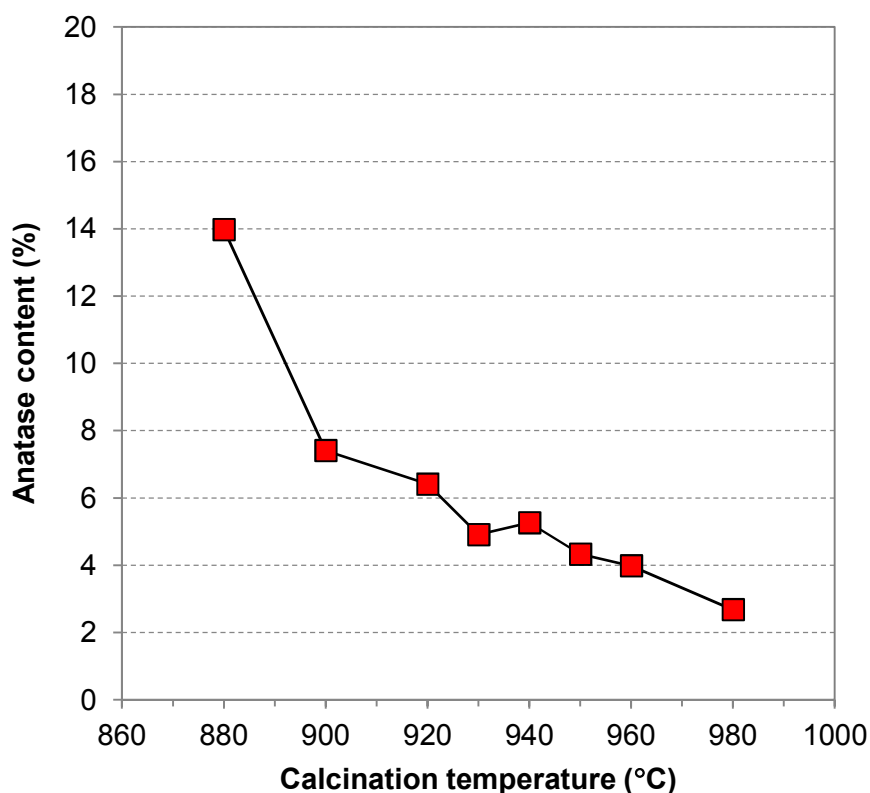


Fig. 2-5 Anatase content of TiO₂ powder calcined at 880–980 °C analyzed by X-ray diffraction.

2. 3. 3 抗菌活性に及ぼす銀光還元条件の効果

衛生陶器の釉薬上にTiO₂ゾルを2回スプレーし、930°Cで1h焼成することにより形成したTiO₂薄膜に、AgNO₃水溶液を少量(~50mg)、中量(~100mg)、多量(~150mg)に塗布し、UV照射時間を1min, 5min, 10minと変えて作製したサンプルの抗菌性試験結果を図2-6に示す。抗菌性試験は、白色蛍光灯照射下で30min, 大腸菌と接触させたものである。抗菌活性は、30minで死滅した細菌の割合をパーセンテージで示した。

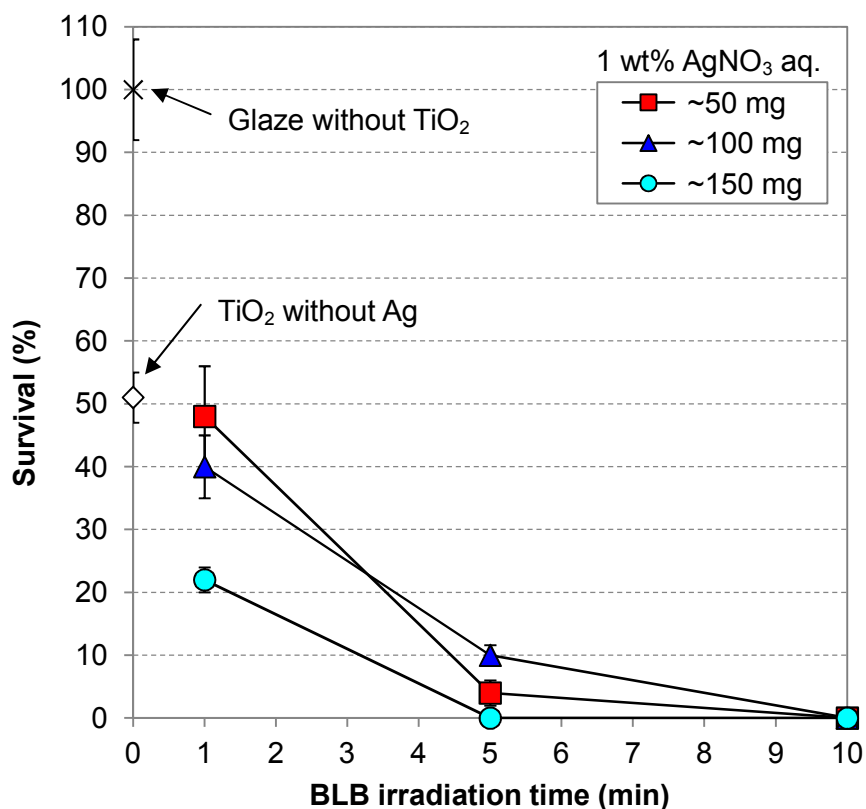


Fig. 2-6 Influence of AgNO₃ amount and UV irradiation time on the survival rate of *Escherichia Coli*. Samples were calcined at 930 °C for 1 h.

TiO₂薄膜に紫外線照射を行うと、下に示す(2-3)式のように、正孔と電子が生成する。



AgNO₃水溶液はAg⁺イオンとNO₃⁻イオンに電離しており、(2-4)式のように、Ag⁺イオンが電子を受け取り金属AgがTiO₂上に析出することになる。

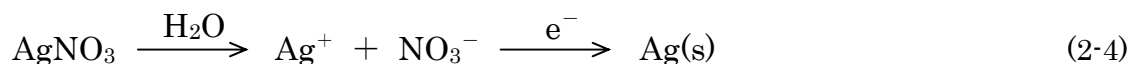


図2-6から、UV照射時間1minではAgNO₃水溶液の塗布量によらず高い抗菌力(生存率10%以下)が得られなかった。菌生存率はAgNO₃水溶液塗布量により変化した。最も低い生存率が20%であったので、紫外線照射1minでは抗菌力は高くない。この結果は、UV照射時間が短いために、十分な量のAgがTiO₂薄膜上に析出していなかったためと考えられる。UV照射時間5minになると抗菌力は高くなったが、AgNO₃水溶液の塗布量が多い場合を除くと、100%死滅する抗菌力は得られていない。しかし、UV照射時間10minでは、AgNO₃水溶液の塗布量によらず100%の抗菌力が得られた。

従って、濃度~1wt%のAgNO₃水溶液を塗布し、TiO₂薄膜上に光還元析出させる場合には、UV照射時間を10min以上とすることにより、製造時に多少のAgNO₃水溶液塗布量の変動が生じたとしても、十分なAg析出量が得られるものと判断した。

2. 3. 4 抗菌活性に及ぼす焼成温度の効果

抗菌活性に及ぼすTiO₂薄膜の焼成温度の効果を図2-7に示す。抗菌活性は、白色蛍光灯照射下で30min、大腸菌とサンプル表面とを接触させることにより試験した。図2-7から、全体的な傾向として、焼成温度の上昇に伴い、抗菌力の低下が認められる。

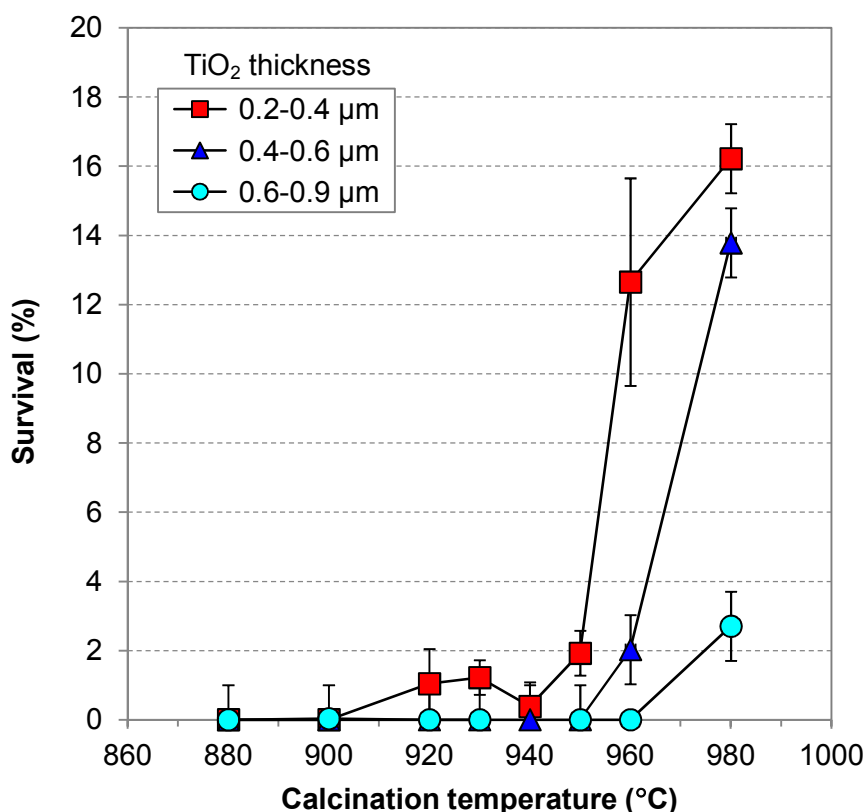


Fig. 2-7 Relationship between calcination temperature and survival rate of *Escherichia coli* for various TiO₂ thickness.

焼成温度900°Cまでは膜厚によらず大腸菌はほぼ100%死滅しているが、膜厚が小さい場合は920°C付近から抗菌力の低下が始まり、950°Cを超えると急激に低下している。膜厚が比較的大きい場合、960°Cまではほぼ100%死滅しており、980°Cでの抗菌力の低下も小さいものとなっている。

このような結果が得られた理由として、この時点では三通りの原因が推察される。まず第一に、光触媒活性が焼成温度の上昇に伴って減少したと考えられる。光触媒活性はアナターゼとルチルの組成比に大きく影響を受ける。X線回折の結果から、焼成温度の上昇に伴ってTiO₂薄膜を構成する結晶相のアナターゼがルチルに対して減少することが分かっている。第二に、焼成温度の上昇に伴って光触媒活性が低下するため、光還元によって担持されるAg量も減少する。後述するが、光還元担持したAg量とTiO₂膜の焼成温度との関係を、図2-8に示す。そして第三に、SEM写真から分かるように、焼成温度が高くなると薄いTiO₂膜の表面は釉薬のガラスが融けて覆われてしまう。抗菌活性が90%以上の抗菌衛生陶器を作る場合には、図2-7から、TiO₂膜は950°C未満で焼成する必要があることが分かる。

2. 3. 5 光還元した銀量の効果

色差 ΔE^* に与えるTiO₂膜厚の効果を図2-8に示す。膜厚はSEMにより測定し、色差 ΔE^* は(2-1)式により計算した。光還元により析出したAgは膜を茶色ないし黒色に変化させるので、色差 ΔE^* 値はAg担持量の指標として使用することができる。図2-9に、「色差 ΔE^* /TiO₂膜厚」を焼成温度の関数として示す。図2-9から、焼成温度の上昇に比例して「色差 ΔE^* /TiO₂膜厚」が減少していることが分かる。図2-8及び図2-9から、三つの結論が導かれる。

- (1) 880~980°Cの焼成温度範囲において、TiO₂膜厚の増加と共に色差 ΔE^* は増大した。従って、同一の焼成温度においては、TiO₂膜厚が大きい方が光触媒活性が高いことが示唆される。
- (2) 同一のTiO₂膜厚においては、焼成温度の上昇に伴って、色差 ΔE^* が減少した。従って、同一のTiO₂膜厚であれば、焼成温度が低い方が光触媒活性は高いことが示唆される。
- (3) 焼成温度の上昇と共に、TiO₂膜厚に対する色差 ΔE^* の傾き ($\Delta E^*/\text{TiO}_2 \text{ thickness}$) が減少した。これは、焼成温度が高くなるに従って、膜厚の増加による光触媒活性向上の効果が小さくなっていることを示すものである。

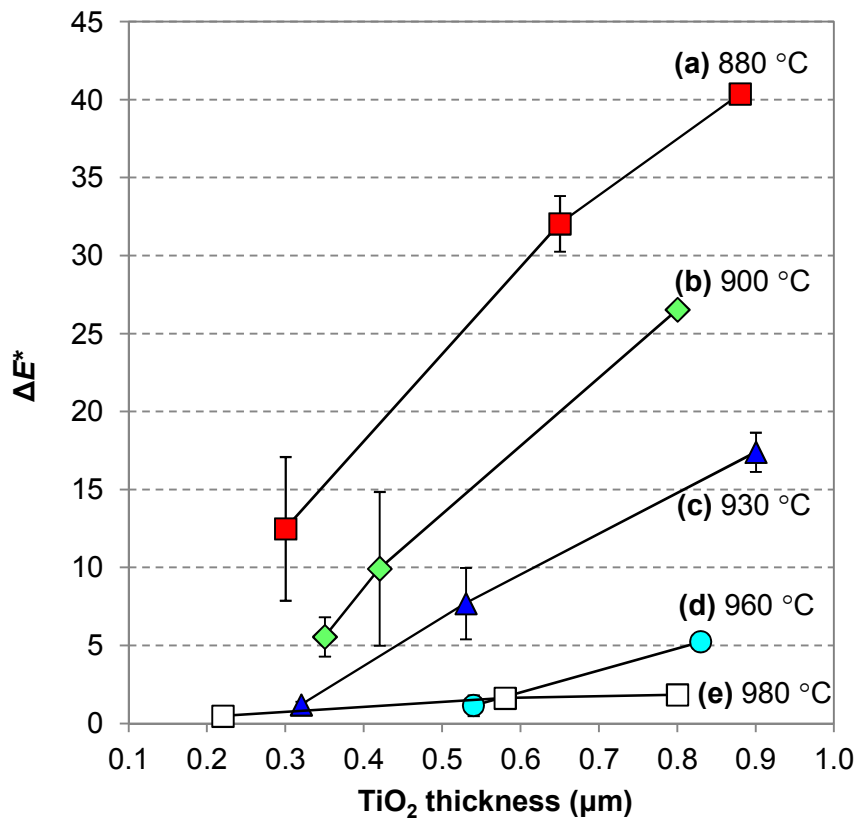


Fig. 2-8 Relationship between color difference ΔE^* and TiO_2 thickness for various calcination temperature.

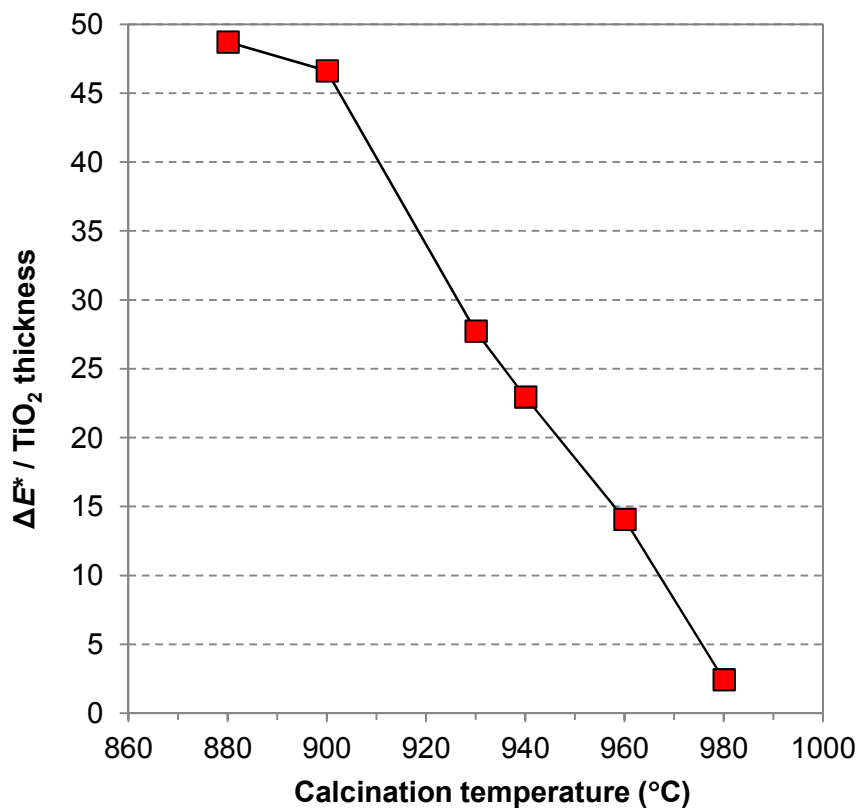


Fig. 2-9 $\Delta E^*/(\text{TiO}_2$ thickness) ratio, as a function of calcination temperature.

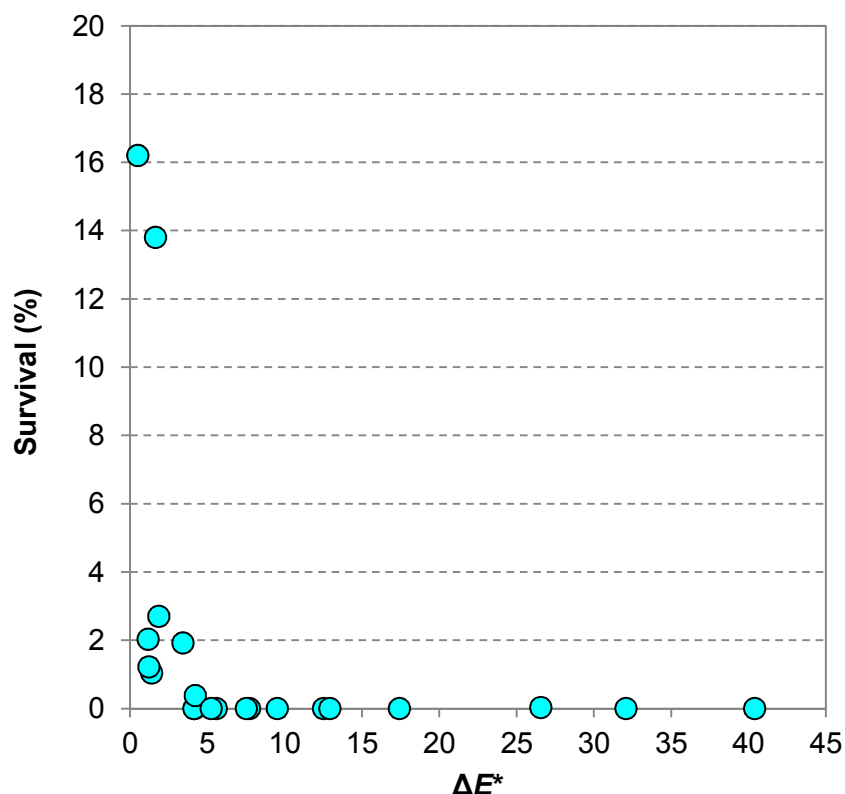


Fig. 2-10 Relationship between color difference ΔE^* and survival rate of *Escherichia coli*.

図2-9から、傾き ($\Delta E^*/\text{TiO}_2$ thickness)は焼成温度の上昇に比例して減少しており、特に、900°Cから980°Cにかけては、ほぼ直線的に減少している。この傾向は、図2-5で見られたTiO₂のアナターゼ/ルチル組成比において、アナターゼ比率が900°Cから980°Cにかけて、ほぼ直線的に減少していた現象に対応するものと考えることができる。従って、第2章において作製した釉薬上に形成したTiO₂薄膜の抗菌活性は、薄膜中のアナターゼ結晶量により大きく支配されているものと推察される。

図2-10に、図2-8で示した ΔE^* の関数として、図2-7で示した光還元したTiO₂薄膜における生存率の変化を示す。 ΔE^* はAg量を示すので、Ag量が少ない範囲 ($\Delta E^* < 5$) においては光還元したAg量の増加に伴って抗菌活性も増加する。

2. 4 結論

第2章では、TiO₂と光還元担持されたAgから成る薄膜を衛生陶器の釉薬表面に作製し、TiO₂薄膜の作製条件及び銀イオンの光還元条件と大腸菌に対する抗菌活性との関係を調べるため、X線回折測定、SEM観察、色差測定等により検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 880°C~980°Cで焼成した衛生陶器釉薬上のTiO₂薄膜は、アナターゼ型とルチル型結晶の

混合相から成り、焼成温度の上昇と共にルチル型結晶の割合がリニアに増加した。

(2) 特に、焼成温度が960°C以上では、TiO₂粒子の著しい粒成長及び釉薬ガラスの軟化によるTiO₂とガラスの混合が観察された。

(3) TiO₂/Ag系薄膜の大腸菌に対する抗菌活性は、膜厚の減少、焼成温度の上昇、銀担持量の減少と共に小さくなることが分かった。

(4) 膜厚の増加による銀担持量の増加、焼成温度の上昇と銀担持量の減少の間には強い相関が見られたことから、抗菌活性はTiO₂薄膜中のアナターゼ結晶の存在量により大きく支配されているものと推察される。

今後、光触媒抗菌衛生陶器を商品化するための課題としては、実使用に耐えられる膜強度や密着性、抗菌活性の長期持続性等の検討が必要と思われる。

2. 5 参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications", BKC Inc., Tokyo (1999).
- 2) D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, "Photocatalytic Purification and treatment of Water and Air", Elsevier, Amsterdam (1993).
- 3) E. Pelizzetti and C. Minero, "Mechanism of the Photo-oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO₂ Particles", *Electrochimica Acta*, **38**, 47-55 (1993).
- 4) Z. Huang, P. C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum and S. L. Smolinski, "Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem Photobiol A*, **130**, 163-170 (2000).
- 5) L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz and H. J. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716-6723 (1996).
- 6) H. Horiguchi, "Chemistry of antimicrobial agents", Sankyo Press, Tokyo, pp.46-59 (1980). [in Japanese]
- 7) T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake, "Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders", *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211-214 (1985).
- 8) Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect", *J. Photochem Photobiol A*, **106**, 51-56 (1997).
- 9) W. S. Kuo and Y. T. Lin, "Photocatalytic sterilization of water by a tubular UV/ TiO₂ film reactor", *J. Environ. Sci. Health Part A*, **A35**, 671-680 (2000).
- 10) C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, and M.

Gartner, "TiO₂(Fe³⁺) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties," *Thin Solid Films*, **433**, 186–90 (2003).

第3章

酸化チタン光触媒の超親水性に及ぼすシリカ添加の効果

3.1 緒言

酸化チタン (TiO_2) に代表される半導体光触媒に関する研究は、1970年代初頭の本多-藤嶋効果¹⁾に始まり、これまでに抗菌²⁾、防汚、脱臭、 NO_x 除去³⁾、湿式太陽電池⁴⁾等に関して様々な研究が行われてきている。我々はこれまでに、抗菌性付与を目的として、タイルや衛生陶器の表面に TiO_2 等の光触媒を固定化するための研究を行ってきた⁵⁾。ところが、その過程である種の条件で作製した TiO_2 薄膜に紫外線 (UV) を照射し続けると、水との接触角が次第に減少し、最終的にはほとんどゼロになることを発見し⁶⁾、これを超親水性と呼んでいる。その後、 TiO_2 のみから成る薄膜の場合、UV照射時には水との接触角がほぼゼロにはなるものの、暗時には比較的速く接触角が上昇して元に戻ってしまうことが分かった。しかし、実空間での使用を考えると、常に太陽光等のUVが当たることはむしろ希であり、暗時の接触角上昇が遅く、低い接触角を長時間維持する方が望ましい。そこで、 TiO_2 に各種添加物を加えてこれらの特性向上について検討した結果、シリカ (SiO_2) を添加することにより作製直後から水との接触角が低く、暗時の親水維持性も良好であることを見出した。

TiO_2 - SiO_2 系材料は、ガラスや湿度センサー等について過去に多くの研究が行われている。例えば、神谷ら⁷⁾は、 TiO_2 含有量0~15wt%までの900°C焼成したガラスについて、IRにより水の含有量を測定している。鹿谷ら⁸⁾は、70mol% TiO_2 -30mol% SiO_2 系湿度センサーの微細構造と感湿特性について報告している。保坂ら⁹⁾は、金属アルコキシドから調製した SiO_2 含有量0~100wt%の500°C焼成物について、表面の親水性や酸性度に関する報告をしている。しかし、 TiO_2 - SiO_2 系の光誘起親水性については、まだ報告されていない。

そこで第3章の研究では、 TiO_2 薄膜の親水性に及ぼす SiO_2 添加効果や添加量との関係を明らかにし、またその機構を、X線回折、SEM観察、比表面積測定、TG-DTA測定により解析することを目的とした。

3.2 実験方法

第3章の研究における実験及び評価の全体的な流れを、図3-1に示す。

出発原料として、市販の TiO_2 ゾル (石原産業製、STS-11, 固形分濃度15wt%)、及び SiO_2 ゾル (日産化学工業製、スノーテックス20, 固形分濃度20wt%) を用いた。基材としてのタイルは、外装用施釉タイル (東陶機器製、AB02E11, サイズ約50×100mm) を用いた。

まず、基材となるタイル表面に TiO_2 ゾル又は TiO_2 ゾルと SiO_2 ゾルの混合液を、エアスプレーガン

によりwet時の塗布量が $3.0\text{g}/\text{m}^2$ になるようにコーティングし、室温で乾燥後、マッフル電気炉（ヤマト科学製、FP-31）により 800°C 、ソーキング時間1hで焼成することにより試験用サンプルを得た。

次に、市販の20Wブラックライトブルー蛍光灯（三共電気製、FL20SBLB）により、 $330\sim 390\text{nm}$ のUV強度 $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ （ウシオ電機製、UIT-101+UVD-365PDにて測定）の光を試験用サンプル表面に照射し、24h毎に水との接触角を接触角計（協和界面科学製、CA-X150）により測定した。また、タイル基材上に得られた TiO_2 及び $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ から成る薄膜の表面形状を、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM；日立製作所製、S-4100）により観察した。

これとは別に、上記試験サンプルと同一組成の TiO_2 ゾル又は TiO_2 ゾルと SiO_2 ゾルの混合液を 110°C の恒温槽中で乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎し、マッフル電気炉（同上）により 800°C 、1hで焼成することにより粉末を得た。この粉末を用いて、X線回折装置（マックスサイエンス製、MXP-18）により焼成前後における結晶相の同定、BET比表面積計（Micromeritics製、FlowSorb II 2030型）により焼成前後の表面積変化の測定及びTG-DTA（セイコー電子工業製、TG/DTA320）により昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、Air流量 $100\text{mL}/\text{min}$ の条件で焼成前後における熱重量分析を行った。

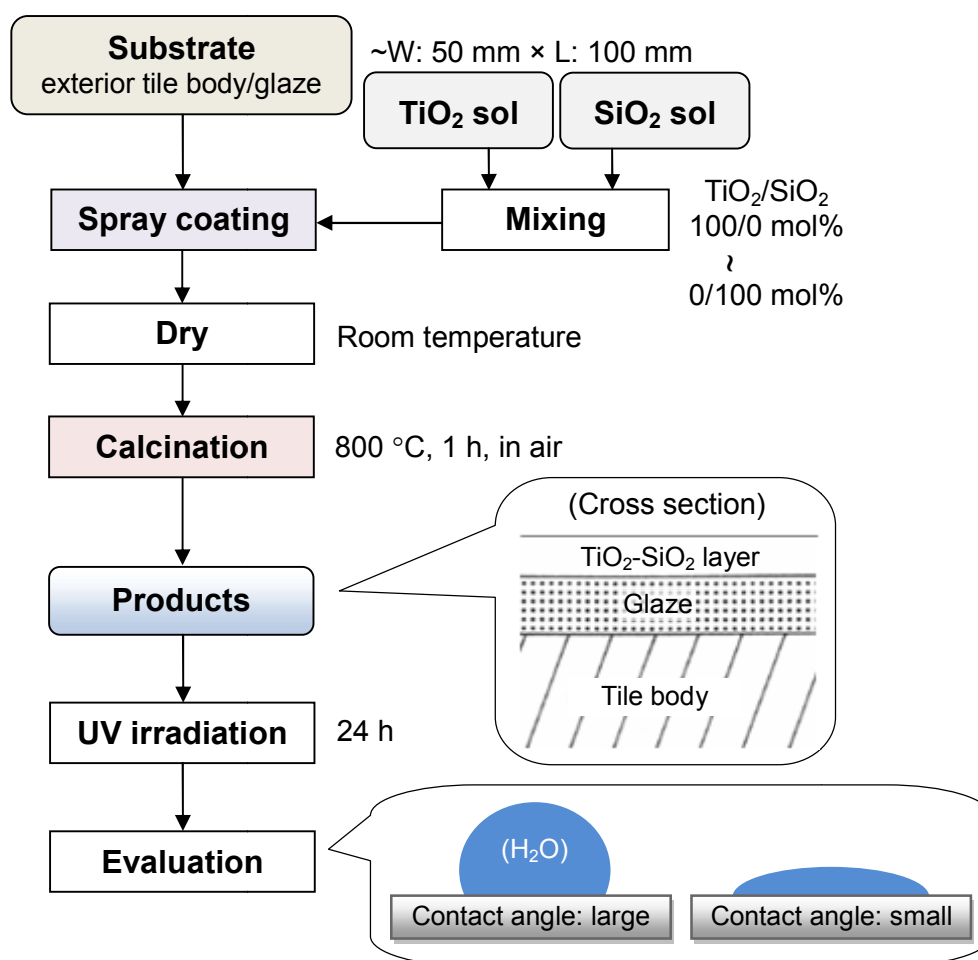


Fig. 3-1 Schematic flow of experimental and evaluation in chapter 3.

3. 3 結果及び考察

3. 3. 1 酸化チタン-シリカ系薄膜における水との接触角

図3-2に、TiO₂に対するSiO₂添加量を変化させた場合における、焼成直後、0.3mW/cm²のBLBランプを24h照射後、暗所で24h放置後の水との接触角を示す。

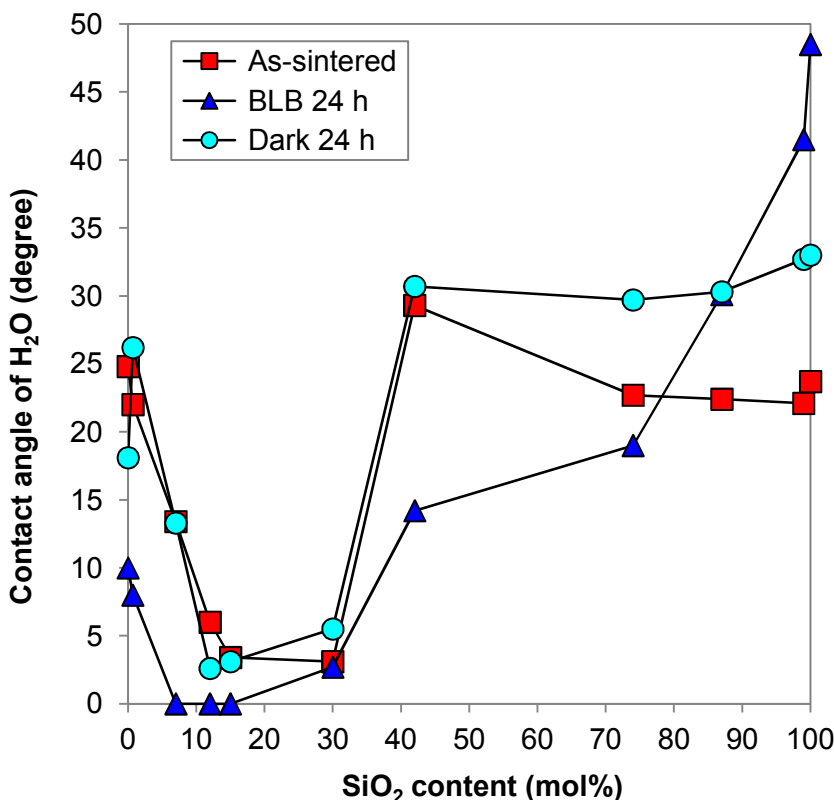


Fig. 3-2 Contact angle of the surface of TiO₂-SiO₂ thin films sintered at 800 °C for 1 h.

焼成直後の接触角は、TiO₂のみから成るサンプルでは約25°であるのに対し、SiO₂添加により添加量が30mol%までの範囲では、接触角が低下した。しかし、SiO₂添加量42mol%以上では、SiO₂添加前と同程度の接触角であった。

BLBランプ24h照射後は、TiO₂のみから成るサンプルでは10°に低下し、BLBランプ1週間照射時の最終到達角度は4.0°であった。一方、SiO₂添加サンプルは添加量が7~30mol%まではTiO₂単独よりも低くなった。特に、SiO₂添加量7~15mol%の範囲では、水との接触角が測定限界以下となり、これを0°と表記している。このSiO₂量の範囲では、初期接触角が低いこともあり、非常に短時間で接触角が0°になった。しかし、SiO₂添加量42mol%以上ではむしろTiO₂単独よりも高くなり、SiO₂添加量の増加と共に接触角は大きくなっている。

暗所24h放置後は、SiO₂量100mol%を除いて、全てのサンプルで接触角が上昇している。TiO₂単独では接触角が10°から18°に上昇したのに対して、SiO₂添加量12~30mol%のサンプルは接触角

10°以下の超親水性状態となっている。さらに、SiO₂添加量12mol%と15mol%サンプルは、暗所放置1週間後もそれぞれ7.2°と9.6°であった。このSiO₂添加量の範囲では、接触角上昇が非常に緩やかであり、超親水性状態を長時間維持していた。

以上の結果より、TiO₂にSiO₂を添加することにより初期接触角と紫外線照射時の最終到達角度（限界接触角）を低下させ、超親水状態を長時間維持することが出来るが、SiO₂添加量には最適範囲が存在し、10~30mol%の範囲でその効果が最も高いことが分かった

3. 3. 2 X線回折

タイルサンプルの薄膜と同一組成の粉末から得られたX線回折パターン（XRD）で、焼成前のものを図3-3に、800°C、1h焼成後のものを図3-4に示す。

図3-3に示すように、焼成前のTiO₂ゾルは全てアナターゼ型の単一相、SiO₂ゾルは無定型、TiO₂-SiO₂系は両者の混合物から成ることが分かる。

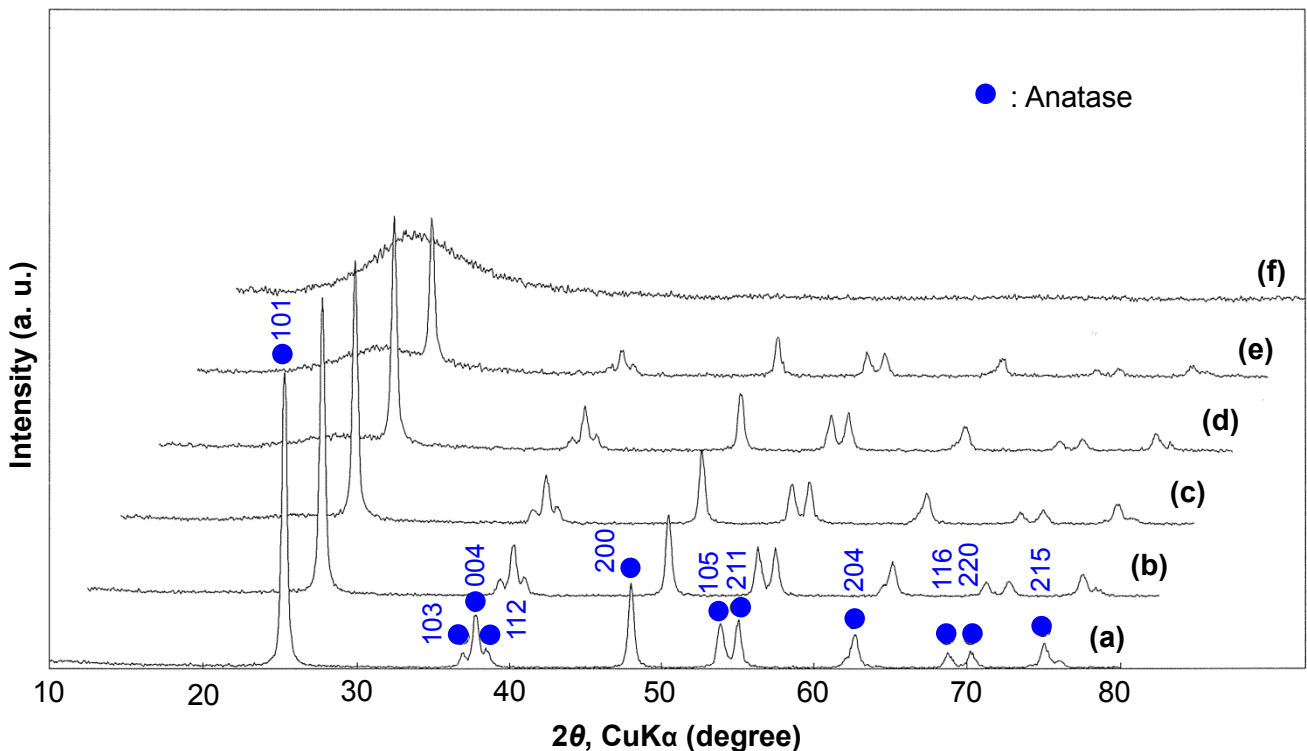


Fig. 3-3 X-ray diffraction patterns of TiO₂-SiO₂ powder before calcination.

SiO₂ content: (a) 0 mol%, (b) 10 mol%, (c) 30 mol%, (d) 50 mol%, (e) 75 mol%, and (f) 100 mol%.

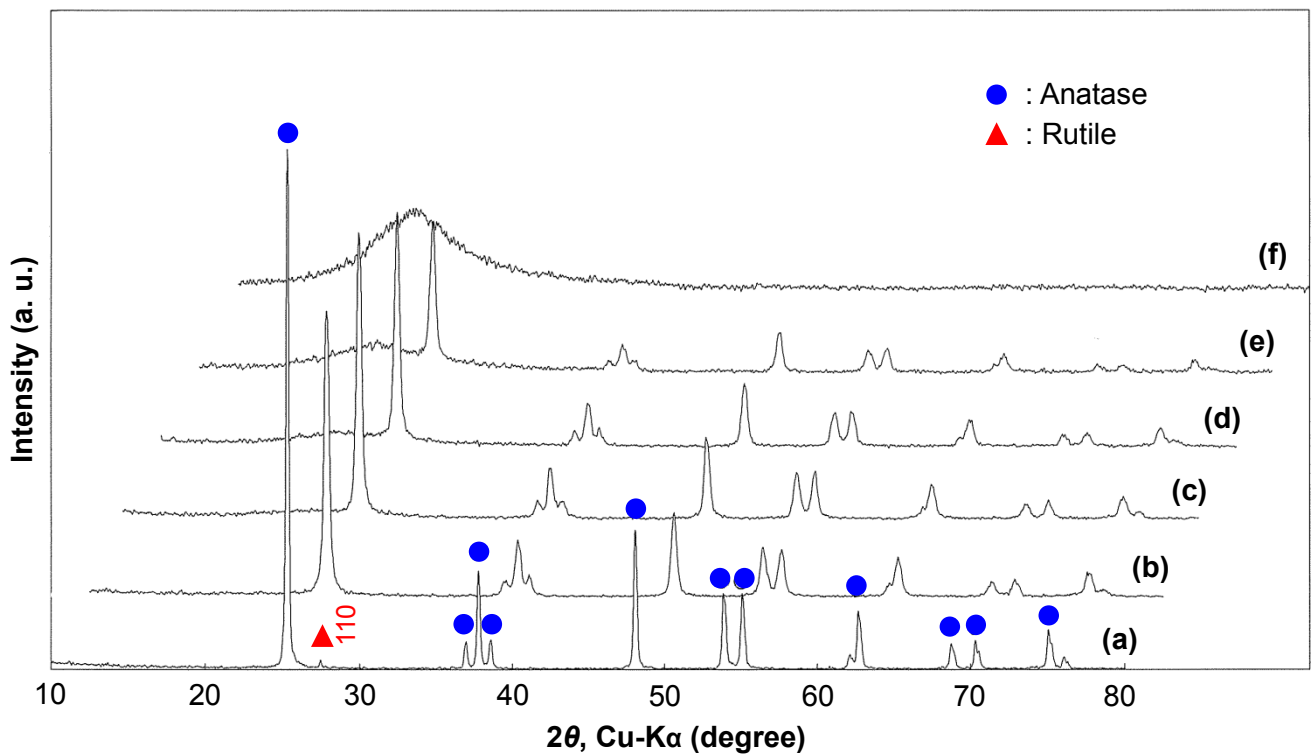


Fig. 3-4 X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powder calcined at 800 °C for 1 h. SiO_2 content: (a) 0 mol%, (b) 10 mol%, (c) 30 mol%, (d) 50 mol%, (e) 75 mol%, and (f) 100 mol%.

図3-4に示すように、 TiO_2 のみから成るサンプルは、800°C、1h焼成することにより、アナターゼからルチルに転移したピークがわずかに見られる。また、焼成前と比較して回折強度が強くなっていることから、 TiO_2 結晶の焼結が進み、粒成長していることが予想される。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系のサンプルは、800°C、1h焼成後においても固溶体を形成せず¹⁰、 TiO_2 と SiO_2 の混合物であることが分かる。また、 TiO_2 単独時に見られたルチル相のピークが全く見られない。さらに、焼成前と比較してアナターゼの回折強度もほとんど変わっていないことから、800°C、1h焼成しても TiO_2 粒子の焼結はあまり進んでおらず、焼成前にかなり近い状態を保っているものと推察される。

3. 3. 1 項で述べた接触角測定においては、 SiO_2 添加量12mol%の方が30mol%よりもわずかに暗所維持性が良かったが、X線回折パターンからは SiO_2 添加量10mol%と30mol%の違いはほとんど分からなかった。

3. 3. 3 微細構造

図3-5に、(a) TiO_2 ゾルのみ、(b) SiO_2 10mol%添加、(c) SiO_2 30mol%添加したタイルサンプルから得られた薄膜表面のSEM写真を示す。 SiO_2 添加の有無及び添加量により、 TiO_2 粒子の形状及び粒径に大きな相違が観察される。

即ち、 TiO_2 のみから成る薄膜（図3-5(a)）の場合は、 TiO_2 結晶が丸みを帯びた形状となり、その粒径はおよそ50～100nmである。一方、 SiO_2 を10mol%添加した薄膜（図3-5(b)）では、 TiO_2 結晶の粒径はおよそ30～70nmと小さく、図3-5(a)と比較すると少し尖った形をしている。 SiO_2 を30mol%添加した薄膜（図3-5(c)）では、およそ20～50nmとさらに小さくなっている。

TiO_2 のみでは、焼結が進んで粒成長したために、丸みを帯びた比較的大きな粒子が多く観察される。一方、 SiO_2 添加サンプルでは、 SiO_2 により TiO_2 粒子どうしの接触が妨げられ、本来は焼結が起こる温度であるにもかかわらず、結晶の粒成長が抑制され、焼成前の粒径を保っているため無添加サンプルと比較して小さな粒子が観察されるものと推察される。また、X線回折では分からなかったが、10～30mol%の範囲においては SiO_2 添加量が多いほど粒成長の抑制効果が高いことが分かる。

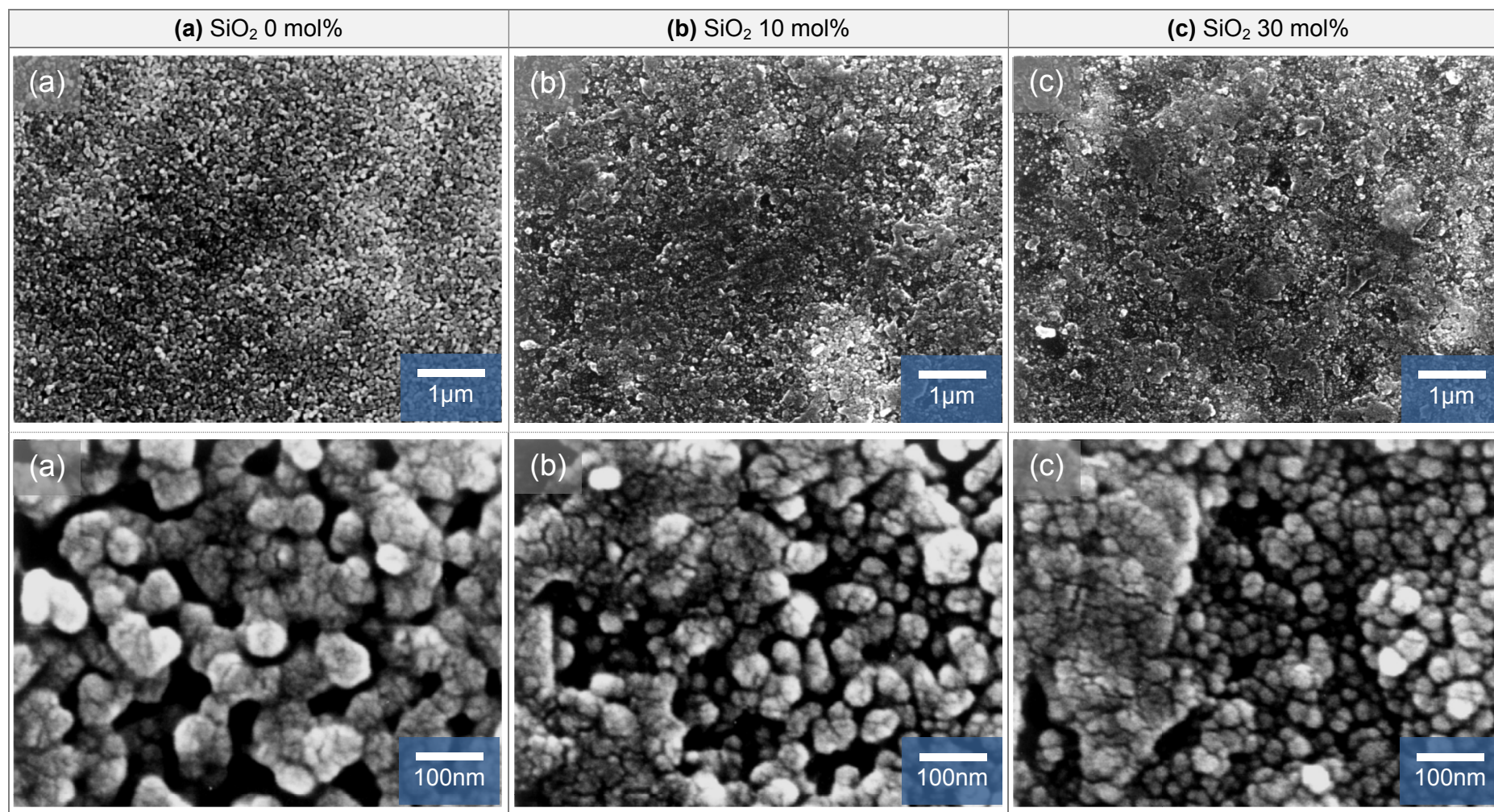


Fig. 3-5 SEM photographs of the surface of TiO₂-SiO₂ thin film on tiles calcined at 800 °C for 1 h.
(a) SiO₂ 0 mol%, (b) SiO₂ 10 mol%, and (c) SiO₂ 30 mol%.

3. 3. 4 比表面積

タイルサンプルの薄膜と同一組成の粉末を用いてBET一点法により比表面積測定した結果を、図3-6に示す。

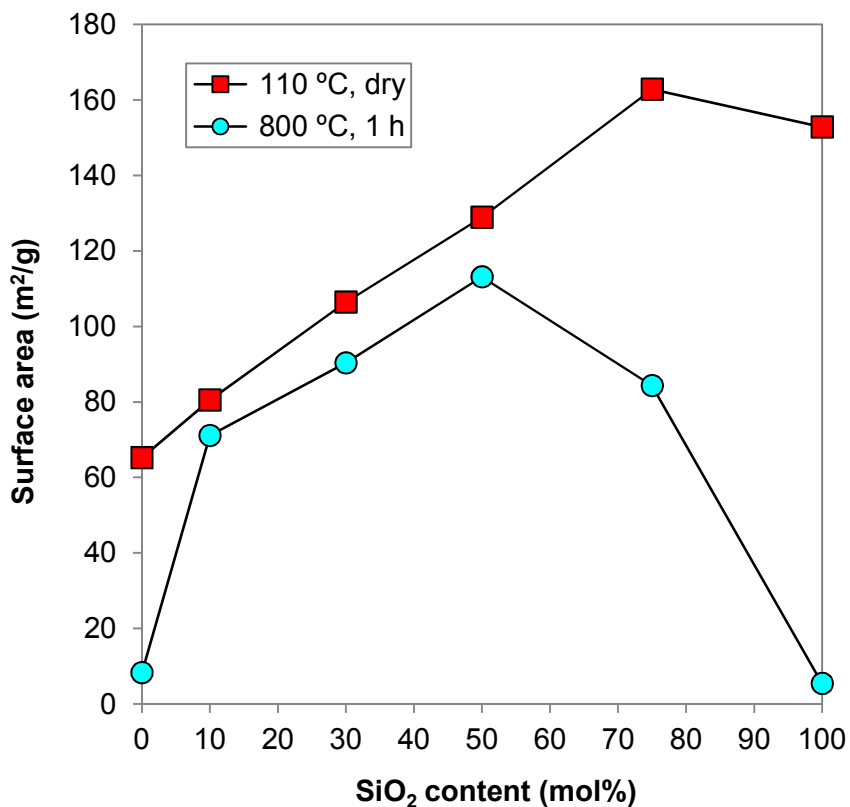


Fig. 3-6 BET surface area of TiO₂-SiO₂ powder.

焼成前に相当する110°C乾燥粉末の比表面積は、TiO₂のみが最も小さく、TiO₂-SiO₂系では、SiO₂添加量に比例してほぼ直線的に増加した。一方、800°C、1h焼成した粉末の比表面積は、TiO₂のみでは約8分の1に減少したが、SiO₂添加量10~50mol%の範囲では、焼成前と比較してわずかな比表面積減少に留まっている。しかし、SiO₂量75mol%では焼成前の約半分に減少し、SiO₂のみでは最も大きく30分の1にまで減少した。

これまでのX線回折、SEM観察の結果とこの比表面積測定結果を併せて考えると、TiO₂のみでは800°Cで焼成することにより焼結が起り、粒成長が進んだことによる表面積の減少と測定結果は一致している。また、SiO₂添加量10~50mol%の範囲では、SiO₂によりTiO₂粒子どうしの接触が妨げられ、800°C焼成時に起こるはずの粒成長が抑制され、焼成前の小さな粒子径を保つことができ、表面積の減少がわずかであったものと考えられる。一方、SiO₂シリカ添加量が増加すると、今度はSiO₂粒子どうしの接触が多くなって、焼結が起りやすくなり、SiO₂の焼結による表面積減少をもたらすと考えられる。

以上より、 TiO_2 - SiO_2 系における 800°C 、1h焼成時の比表面積変化は、 SiO_2 添加量50mol%以下では、 TiO_2 、 SiO_2 両方の焼結が抑制されて比表面積は増加するが、 SiO_2 50mol%以上では SiO_2 の焼結により比表面積減少が起こるものと推察される。

3. 3. 5 熱重量分析

タイルサンプルの薄膜と同一組成の粉末から得られた熱重量分析結果で、焼成前のものを図3-7に、焼成後のものを図3-8に示す。

TG測定は、室温～ 200°C の範囲で行った。この温度範囲で脱離するものはサンプル表面に存在していた吸着水¹¹⁾と考えてよいであろう。図3-7から、焼成前の粉末は TiO_2 のみの重量減少が最も小さく、 SiO_2 添加と共に大きくなり、 SiO_2 のみの重量減少が最も大きかった。これらは、比表面積測定の結果から考えて、妥当なものと思われる。

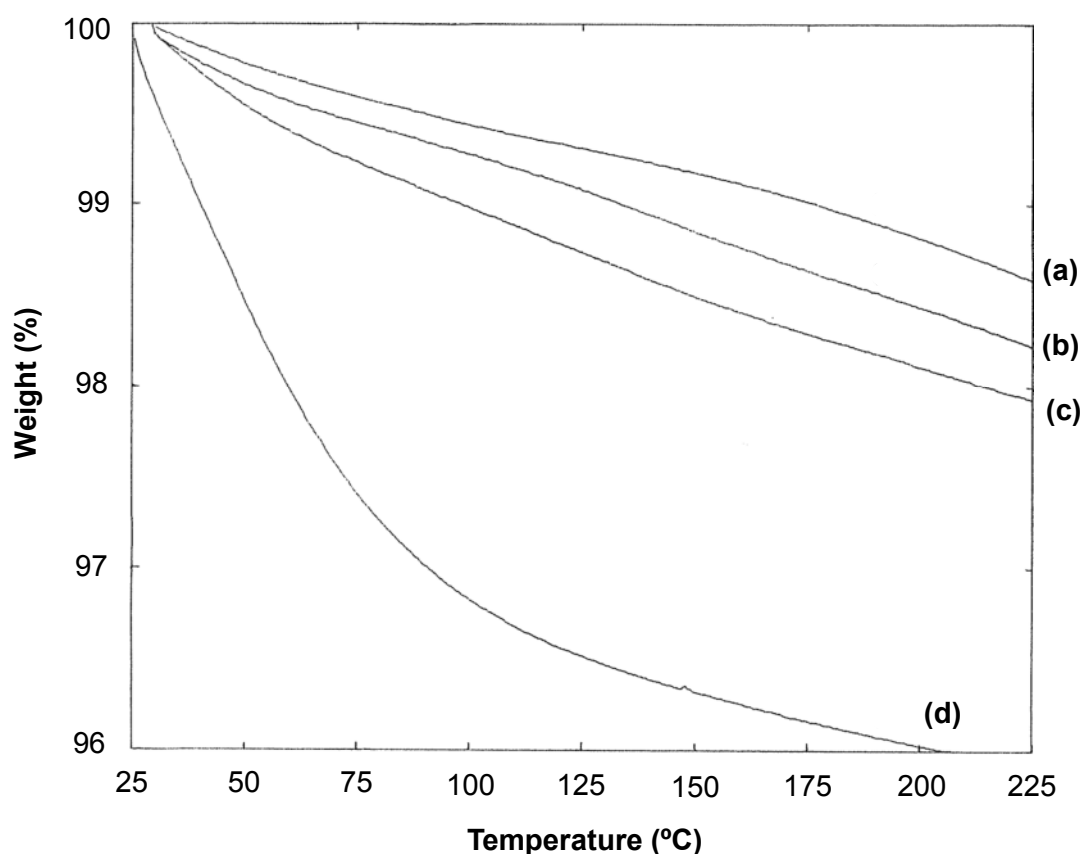


Fig. 3-7 Thermogravimetric analysis of TiO_2 - SiO_2 powder before calcination. SiO_2 content: (a) 0 mol%, (b) 10 mol%, (c) 30 mol%, and (d) 100 mol%.

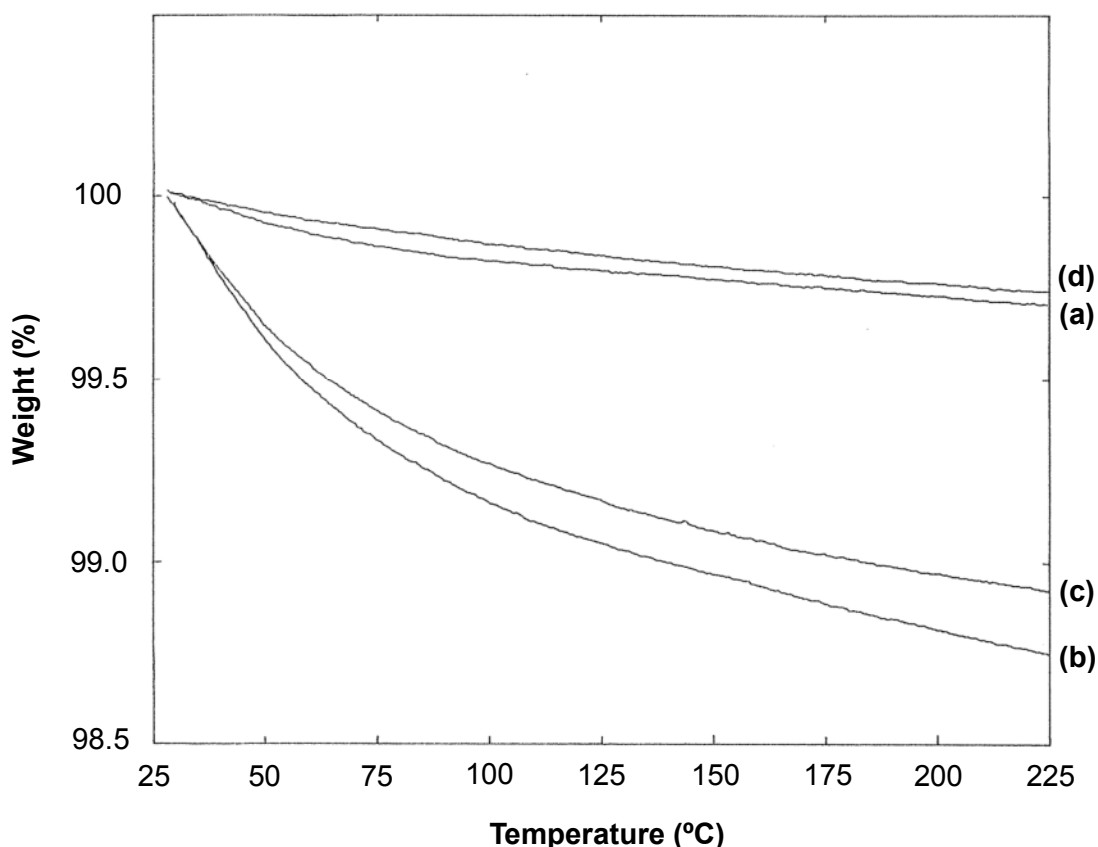


Fig. 3-8 Thermogravimetric analysis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powder calcined at 800°C for 1 h.
 SiO_2 content: (a) 0 mol%, (b) 10 mol%, (c) 30 mol%, and (d) 100 mol%.

図3-8から、 800°C 、1h焼成後の粉末では、 TiO_2 のみよりも SiO_2 のみの方がわずかに小さくなった。これも、比表面積測定結果と一致している。 800°C 、1h焼成時には、 SiO_2 粒子の焼結がかなり進んでいることが分かる。一方、 TiO_2 単独と比較して、 SiO_2 10mol%添加サンプルでは約4倍の重量減少があり、 SiO_2 30mol%では約3.5倍の重量減少があった。図3-2において、 SiO_2 30mol%よりも12mol%の方が、暗所維持性がわずかに良かったことから、この差が暗所放置時の接触角維持性に影響しているものと思われる。

しかし、比表面積測定では、 SiO_2 量の多い方が表面積が大きく、重量減少の結果とは逆転してしまっている。 SiO_2 量10mol%よりも30mol%の方が全体の表面積は大きいものの、 TiO_2 ないしは SiO_2 の細孔分布が異なっているのではないかと推察されるが、詳細については今後の課題とする。

以上の結果から、 SiO_2 添加量と接触角変化の関係を考察する。

TiO_2 単独では、 800°C 、1h焼成によりアナターゼからルチルへの転移がわずかに起こる。通常、光触媒活性はルチルよりもアナターゼの方が大きい。また、焼結が進んで粒成長が起こることによる表面積減少から、吸着水の保持力が小さい。

SiO_2 添加量が30mol%以下の場合、 TiO_2 は全てアナターゼであるため光触媒活性が大きく、親水

化能力にも優れている。また、粒成長が抑制されて表面積が大きく保たれるため、吸着水の保持力が大きいと、暗所維持性にも優れる。更に、光触媒反応によって増加したTiO₂表面の吸着水が、TiO₂からSiO₂側に拡散し、SiO₂がその吸着水を保持することによって、暗所放置時の親水維持性が向上するというメカニズムを予想している。

SiO₂添加量が30mol%を超えると、親水化を促進させるTiO₂量が減少し、親水化能力が小さくなっていく。また、SiO₂の焼結により表面積が大きく減少するため、暗所放置時の親水維持性も無くなってしまふ。このような理由により、SiO₂添加量10~30mol%の範囲がUV照射時の接触角低下と暗所放置時の親水維持性に優れたものになると考えられる。

3. 4 結論

第3章では、TiO₂にSiO₂を添加した薄膜をタイル基材上に作製し、TiO₂薄膜の光誘起親水性に及ぼすSiO₂添加の効果と添加量との関係について調べ、そのメカニズムをX線回折、SEM観察、比表面積測定、TG-DTA測定により検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) TiO₂にSiO₂を添加することにより、初期接触角とUV照射時の最終到達角度を低下させ、超親水性状態を長時間維持することが出来ようになった。
- (2) TiO₂に対するSiO₂添加量には最適範囲が存在し、10~30mol%の範囲で水との接触角に対する効果が最も高いことが分かった。
- (3) 30mol%以下のSiO₂添加は、焼成時におけるアナターゼからルチルへの転移及びアナターゼの粒成長を抑制する効果がある。その結果、光触媒活性の向上及びUV照射時に増加する物理吸着水を保持する能力が高くなると推察される。
- (4) 30mol%を超えるSiO₂添加は、TiO₂量の減少及び焼成時にSiO₂の焼結が起こることによる比表面積の減少をもたらす。その結果、光触媒活性の減少及び物理吸着水の保持力が減少すると推察される。

3. 5 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148-1150 (1971); A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
- 2) 佐伯義光, "酸化チタン光触媒を用いた抗菌タイル", *工業材料*, **43** [1], 94-100 (1995).
- 3) T. Ibusuki and K. Takeuchi, "Removal of low concentration nitrogen oxides through

- photoassisted heterogeneous catalysis”, *J. Molec. Catal.*, **88**, 93-102 (1994).
- 4) B. O'Regan and M. Gratzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
 - 5) M. Machida, K. Norimoto, E. Kojima and T. Watanabe, “Antibacterial tiles and sanitary ware coated with TiO₂ photocatalyst”, *FC annual report*, 10-12 (1996).
 - 6) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, “Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
 - 7) K. Kamiya and S. Sakka, “Structure and Properties of TiO₂-SiO₂ Glasses Prepared from Metal Alkoxides”, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 1571-76 (1981).
 - 8) N. Shikatani and H. Takechi, “厚膜型TiO₂-SiO₂系セラミックスの感湿効果”, *Res. Bull. Fukuoka Inst. Tech.*, **29**, 145-150 (1996).
 - 9) H. Hosaka and K. Meguro, “The Surface Properties of the Silica-Titania System Prepared by the Hydrolysis of Metal Alkoxides”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1252-1256 (1971).
 - 10) A. Ueno et.al., “Preparation of Catalysts from Metal Alkoxides”, *Ai-Pi-Shi*, 292-320 (1993) [in Japanese].
 - 11) T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, “Photochemical Properties of TiO₂ Films Prepared by Sol-Gel Method”, *Yogyou-Kyokai-Shi*, **95**, 150-155 (1987).

第4章

PET 基材上に形成した酸化チタン光触媒薄膜の酸化分解特性及び親水性の制御

4. 1 緒言

酸化チタン (TiO_2) 光触媒薄膜に紫外線 (UV) を照射し続けると、次第に水との接触角が減少していき、最終的には0度近くまで到達する¹⁾。この状態を超親水性と呼んでいる。この性質を利用すると、水が水滴とならないために表面が曇らなくなる、いわゆる防曇性が得られる。また、膜表面に付着した汚れよりも水との馴染みが良いために雨が汚れと光触媒薄膜の間に入り込み汚れを洗い落とす、いわゆるセルフクリーニング効果²⁾等が可能となり、広範囲の応用が考えられ期待は大きい。その後の研究によって、 TiO_2 とシリカ (SiO_2) 系材料を組み合わせることによって、特にUVが無い時の親水性が大きく改善され、応用の可能性が高まった³⁾。

TiO_2 及び SiO_2 の結晶粒子を焼結によって基材へ接着させる場合には、高温で焼成する必要があるため、基材がかなり限定されてしまう。しかし、同じ SiO_2 系の組成を持つある種のポリオルガノシロキサンは、低温で三次元網目構造を形成して基材との密着性も得られる。このポリオルガノシロキサンを TiO_2 光触媒粒子と基材とを密着させるための結合材として使用すると、透明かつ超親水性の薄膜が得られるようになる。

これまでに、 TiO_2 - SiO_2 系複合材又はガラスの調製^{4), 5), 6)}と同様、 TiO_2 と SiO_2 粒子から作製した光触媒材料に関する研究^{7), 8)}が幾つか存在する。例えば、Iketaniら⁹⁾は、ゾルーゲル法によってアクリル (PMMA) 基材上に形成した、非常に透明な TiO_2 /ポリジメチルシロキサン系ハイブリッド膜の光触媒活性について報告している。Takamiら¹⁰⁾は、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) とチタンテトライソプロポキシド (TTIP) の組み合わせから一回塗布により SiO_2 / TiO_2 /PMMA系薄膜を調製し、その薄膜の低反射膜としての性能を評価している。しかし、窓ガラスにセルフクリーニング機能を付与するための TiO_2 / SiO_2 系薄膜の応用研究は無く、実使用時における問題及びその問題の改善については報告されていない。

窓ガラスの外側は汚れ易いので、高層建築における窓ガラス清掃は、通常機械ではなく人間が直接行う。高所での清掃作業は危険なため、清掃頻度は少ない方が好ましい。我々は、普通の窓ガラスに光触媒のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを貼り付けることでセルフクリーニング効果を付与し、清掃頻度を減らすことが出来ると考えた。 TiO_2 /シリコーンの透明な光触媒薄膜を形成したPETフィルムを窓ガラスに貼り付け、数ヶ月間暴露しておいたところ、薄膜表面に白色の付着物が観察された。この白いフィルムは透明なガラスの視認性及び外観が損なわれるため、実使用時にはこの付着物を抑制しなければならない。第4章では、白色物質の生成メカニズムを調べ、親水性を維持したままその発生を防ぐための条件を見出すことを目的とした。そこで、 TiO_2 粒径及

びTiO₂/シリコン比率と酸化分解特性及び親水性との関係を明らかにするために、白色物質のSEM観察及びEDS測定、屋外暴露時の付着イオンをイオンクロマトグラフ及びキャピラリー電気泳動により測定すると共に、薄膜の酸化分解特性をメチルメルカプタン（CH₃SH）ガス分解及びメチレンブルー分解により測定し、親水性をUV照射下における水の接触角変化を測定することにより行った。

4. 2 実験方法

第4章の研究における実験及び評価の全体的な流れを、図4-1に示す。

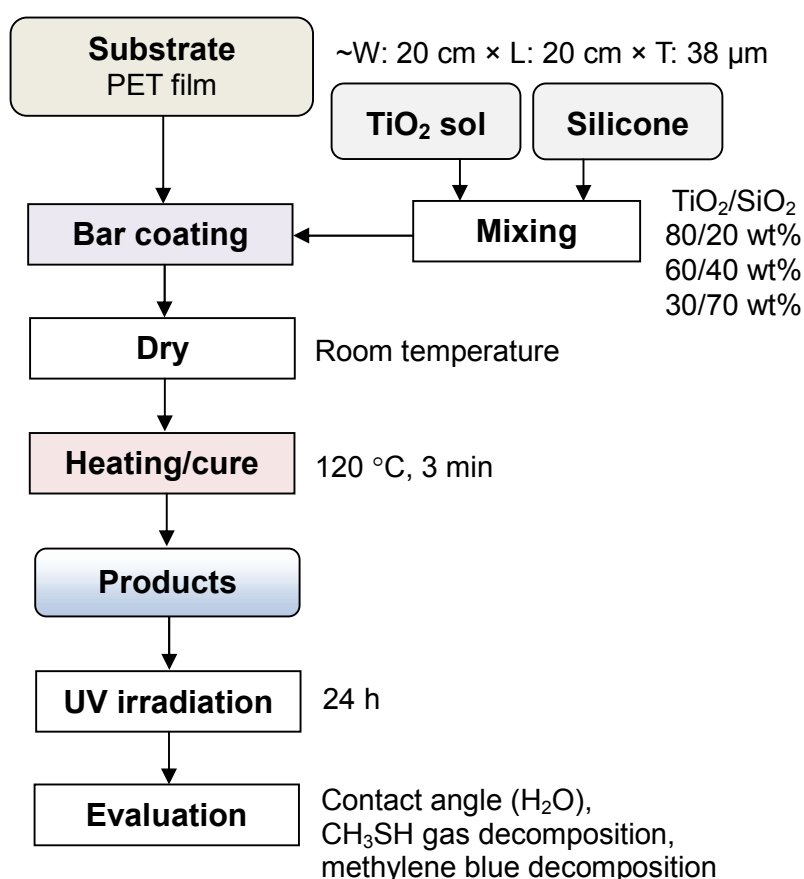


Fig. 4-1 Schematic flow of experimental and evaluation in chapter 4.

4. 2. 1 フィルムサンプル作製

メチルアルコール（CH₃OH）223.5mL、エチルシリケート40（コルコート製、エチルシリケート5量体相当品）30mLを500mLビーカーに入れ、30°Cに保持してマグネティックスターラーで均一に攪拌した。これに、蒸留水45mLと60%硝酸（HNO₃）1.5mLの混合液を一括添加し、30°Cに

保持したまま約6h加水分解した。このようにして調製したシリコンの加水分解液を溶液Aとする。なお、溶液Aの固形分濃度はSiO₂として4wt%であった。

次に、上記溶液Aを25mL、イソプロピルアルコール70mLを200mLビーカーに入れ、303Kに保持してマグネティックスターラーで均一に攪拌した。これに、図4-1(a)に示すアナターゼ型TiO₂ゾルSTS-01（石原産業製）を5mL加えて、30°Cに保持したまま約1h攪拌した。このようにして調製したTiO₂とシリコンの混合液を溶液Bとする。なお、溶液Bの固形分濃度は2.5wt%、TiO₂/SiO₂比は60/40wt%である。同様にして、溶液A、イソプロピルアルコール、図4-2に示したSTS-01、GHN-6、STS-100を所定量混合・攪拌し、固形分濃度2.5wt%、TiO₂/SiO₂比が80/20、60/40、30/70wt%の溶液を調製した。

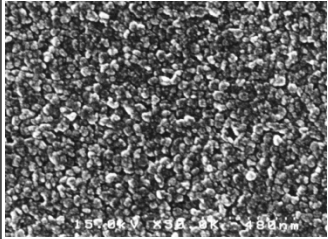
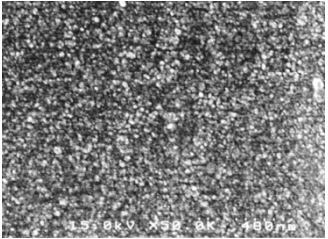
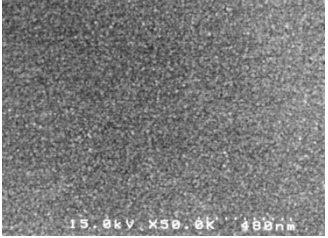
TiO ₂ sol	(a) STS-01	(b) GHN-6	(c) STS-100
SEM image			
Crystal type	Anatase	Anatase	Anatase
Mean particle size (DLS)	49 nm	40 nm	32 nm
Crystallite size (XRD)	7.71 nm	6.41 nm	4.97 nm
Solid content	30 wt%	20 wt%	20 wt%
pH	1.5	1.5	1.2

Fig. 4-2 Specification and SEM photographs of TiO₂ sol.

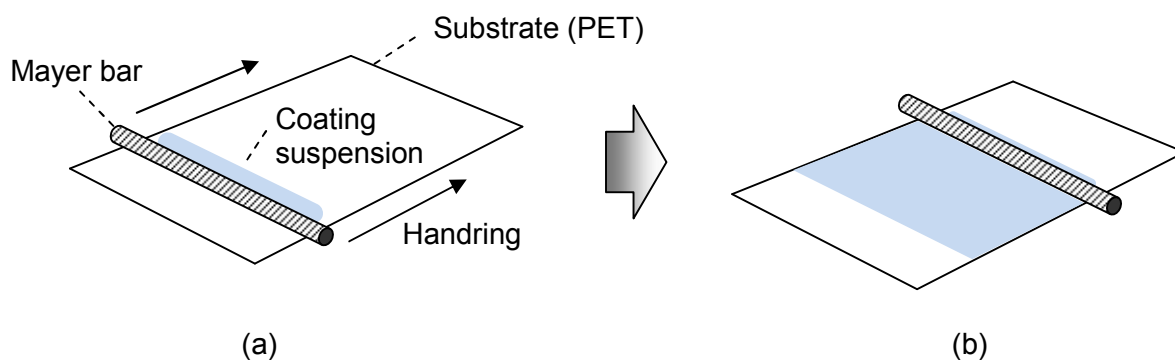


Fig.4-3 Schematic illustration of bar coating method; (a) before and (b) after coating.

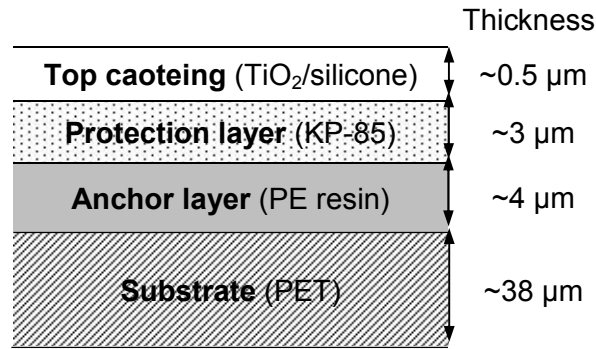


Fig. 4-4 Schematic illustration of photocatalytic PET film.

厚み38μm、大きさ20×20cmのPETフィルム（東洋紡製、A-4100、ポリエチレン系レジンを易接着層(4μm)付き）に、マイヤーバー#2を用いてシリコン樹脂塗料KP-85（信越化学製、固形分濃度20%）を塗布し、120°Cで3分間かけて加熱硬化させ、計算上の膜厚3μmの保護層を形成させた。続いて、この保護層上に前記溶液B等の酸化チタン／シリコン混合液を、マイヤーバー#1を用いて塗布し（図4-3）、120°Cで3分間かけて加熱硬化させ、計算上の膜厚0.5μmの光触媒TiO₂とシリコンとから成る表面層を形成させた（図4-4参照）。

4. 2. 2 窓ガラス外側での暴露試験

未処理のPETフィルム及び表面に光触媒薄膜を形成したPETフィルムサンプルを、建物の窓ガラス外側に貼着し、約2ヶ月間、下記の場所で屋外暴露した。

- (I) 東京都港区虎ノ門（大気汚染：大、周囲環境：非常に交通量が多い交差点の近く）
- (II) 神奈川県茅ヶ崎市（大気汚染：中、周囲環境：比較的交通量が多い道路沿い、海が近い）
- (III) 静岡県御殿場市（大気汚染：小、周囲環境：交通量の非常に少ない山麓）

屋外暴露後の評価は、フィルムサンプル表面の汚れ方と白色物質発生の有無を目視により観察すると共に、付着物のSEM-EDS測定及び水溶性イオンを測定することにより行った。評価の概要を図4-5に示す。上記（I）の場所において約2ヶ月間屋外暴露した後のフィルムサンプル表面への付着物を粘着テープに移して採取し、粘着テープごと白金蒸着して電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM；日立製作所製、S-4100）により形状観察及びエネルギー分散型X線分析装置（EDS；堀場製作所製、EMAX2700）で定性分析することにより行った。ガラス及びPETフィルムサンプル上の付着イオン量測定は、蒸留水を含ませた石英ウールを用いてフィルムサンプル表面に付着した物質を回収し、孔径0.2μmのフィルターで水に不溶性の物質を除去し、キャピラリー電気泳動装置（日本ヒューレット・パッカー製、HP^{3D}CE）及びイオンクロマトグラフ（横河アナリティカルシステムズ製、IC-7000）により各種イオンを定量することにより行った。

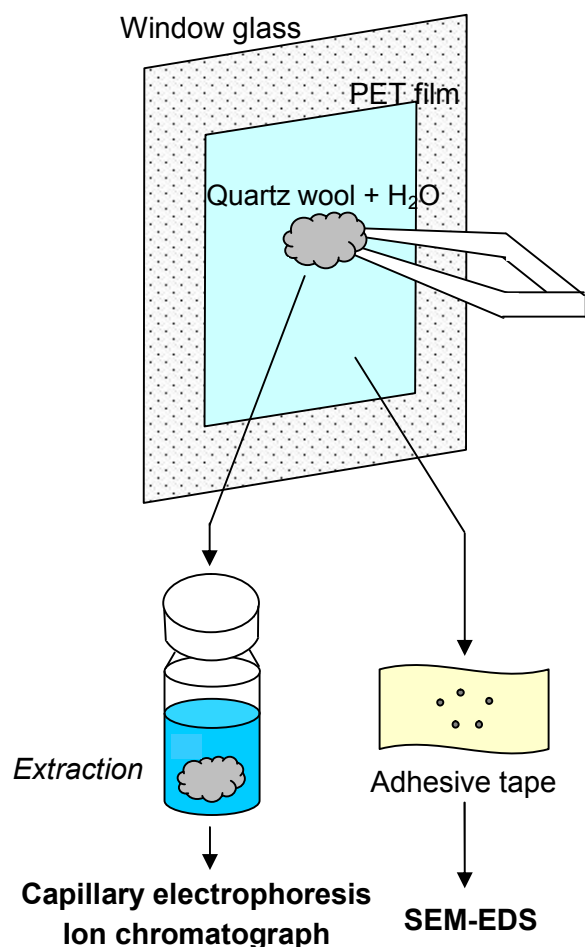


Fig. 4-5 Schematic diagram of analysis and evaluation of the PET film sample.

4. 2. 3 評価・分析

溶液B等のTiO₂/シリコン混合液を調製する前に、図4-2に示したアナターゼ型TiO₂ゾル単独で動的光散乱式粒度分布測定器（大塚電子製、DLS-600）により平均粒子径を測定した。また、図4-2に示したアナターゼ型TiO₂ゾルを60°C乾燥後メノウ乳鉢で粉砕して粉末にし、X線回折装置（マックサイエンス製、MXP-18）を用いてScherrer法により平均結晶子径を測定した。

得られたフィルムサンプルについては、UV照射下におけるCH₃SHガスの分解率（R₃₀）及びメチレンブルー分解率の測定、UV照射時の水との接触角変化の測定を行った。UV照射下におけるCH₃SHガスの分解率測定は、容積約6Lのガラス容器の中央付近に100cm²のフィルムサンプルを載置し、電動ファンにより容器内部の気体を攪拌しながら初期濃度が～5ppmになるようにCH₃SHガスを注入して暗下で30min保持した後、UV強度計（トプコン製、UVR-2 with UD-36）によりフィルム表面が0.4mW/cm²になるように4Wのブラックライトブルー蛍光灯（三共電気製、FL-4SBLB）を30min照射しながら、ガスクロマトグラフ装置（日本ヒューレット・パッカー製、

5890SERIES II) でUV照射前後のガス濃度を測定し、初期濃度 C_0 と30分後の濃度 C_t から、以下の(4-1)式により分解率 R_{30} を計算した。

$$R_{30} = 100 \times (C_t / C_0) \quad (4-1)$$

UV照射下におけるメチレンブルー分解率測定は、フィルムサンプルを0.1wt%メチレンブルー水溶液中に1h浸漬した後に室温で30min乾燥させ、UV照射前に波長580nmの吸光度： Abs_0 を紫外可視分光光度計（日本分光製、Ubest-55）により測定し、飽和水蒸気中でフィルム表面のUV強度が $1\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように20Wのブラックライトブルー蛍光灯（三共電気製、FL-20SBLB）を照射しながら、4h後の吸光度： Abs_t を測定し、以下の(4-2)式により分解率： ΔAbs を求めた。

$$\Delta Abs = Abs_t - Abs_0 \quad (4-2)$$

UV照射時のフィルムサンプル表面と水との接触角変化は、UV強度計（同上）により $1\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように20Wのブラックライトブルー蛍光灯（同上）を24h照射し、接触角測定器（協和界面科学製、CA-X150）を用い、マイクロシリンジから試料片表面に水を滴下し、30s後に測定した。

4. 3 結果及び考察

4. 3. 1 光触媒PETフィルム上に付着した白色物質の同定と反応過程

(I) 東京都港区虎ノ門及び(II) 神奈川県茅ヶ崎市での暴露においては、未処理PETフィルム及び窓ガラス表面には白色物質は付着していなかったが、 TiO_2 粒径が大きくバインダー比率が小さい光触媒PETフィルム表面に白色物質が発生していた（図4-6参照）。しかし、(III) 静岡県御殿場市では何れの膜にも白色物質は発生していなかった。白色物質の発生は、大気汚染の度合いと表面層の光触媒活性が共に関係しているであろうことが示唆された。

未処理PETフィルム、光触媒PETフィルム、窓ガラス表面の付着イオン量測定結果を図4-7に示す。図4-7から、未処理PETフィルムと窓ガラス表面の付着イオン量は、大きく変わらないことが分かる。これに対して、光触媒PETフィルム表面からは NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} イオンが多量に検出され、 Cl^- 、 HCO_3^- イオンは窓ガラス表面よりも少なかった。ガラス及びフィルム上の付着物のSEM写真及びEDSスペクトルを図4-8に示す。図4-8(c)のSEM写真が示すように、白色物質が集積した場所から採取した粘着テープ表面には、柱状の結晶が観察された。また、図4-8(c)のEDSスペクトルが示すように、この柱状の結晶からはカルシウム (Ca) 及び硫黄 (S) 元素の大きいピークが検出された。これらの結果から、白色物質は未処理PETフィルムないしガラス表面よりも光触媒PETフィルム表面に多く存在していた NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} イオンの組み合わせによる塩の何れかであると考えられ、結晶の形状が柱状であること及び水に不溶性であることから、硫酸カルシウム (CaSO_4) であると推定された。

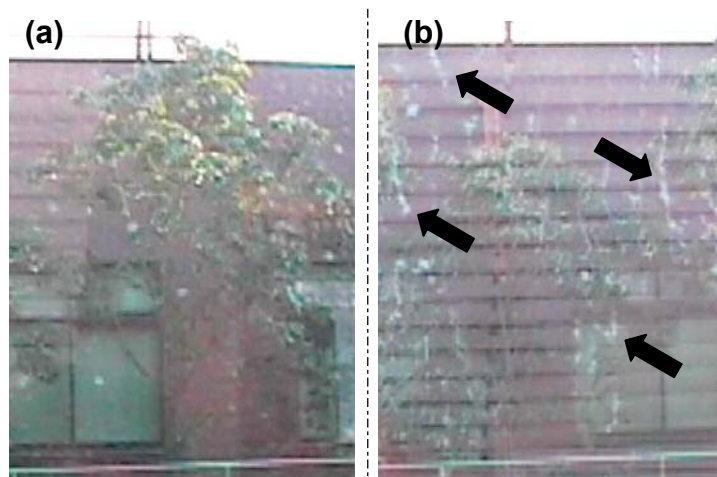


Fig. 4-6 Pictures of photocatalytic PET film; (a) before, and (b) after exposure for 2 months at Tokyo.

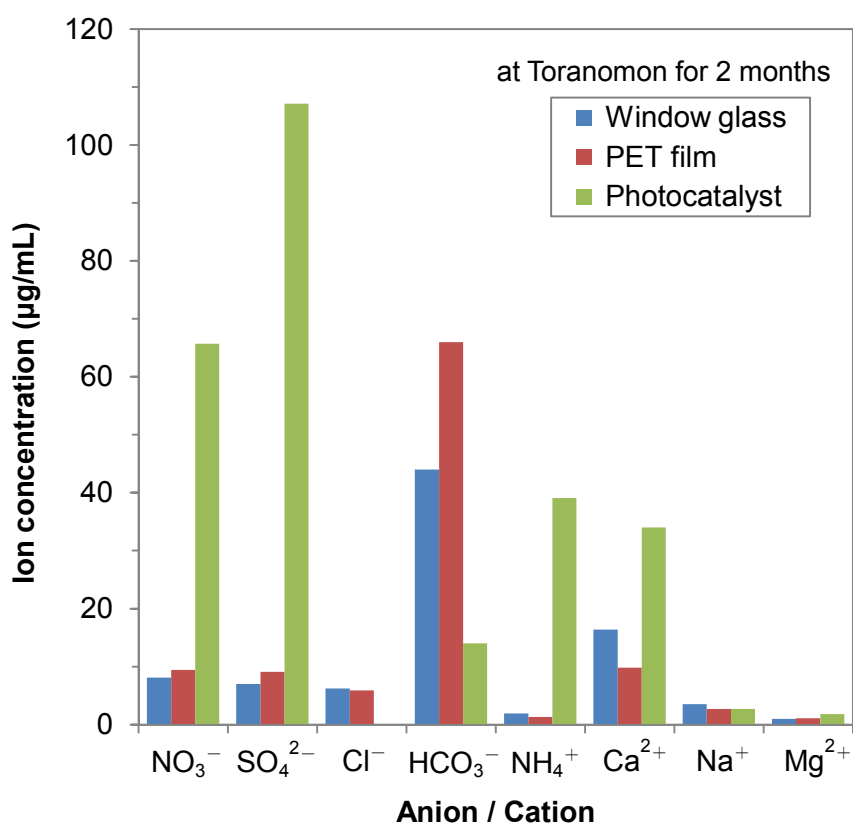


Fig. 4-7 Ion concentrations of surface of window glass, conventional PET film, and photocatalytic PET film after exposure for 2 months at Toranomon/Tokyo as analyzed by capillary electrophoresis and ion chromatograph.

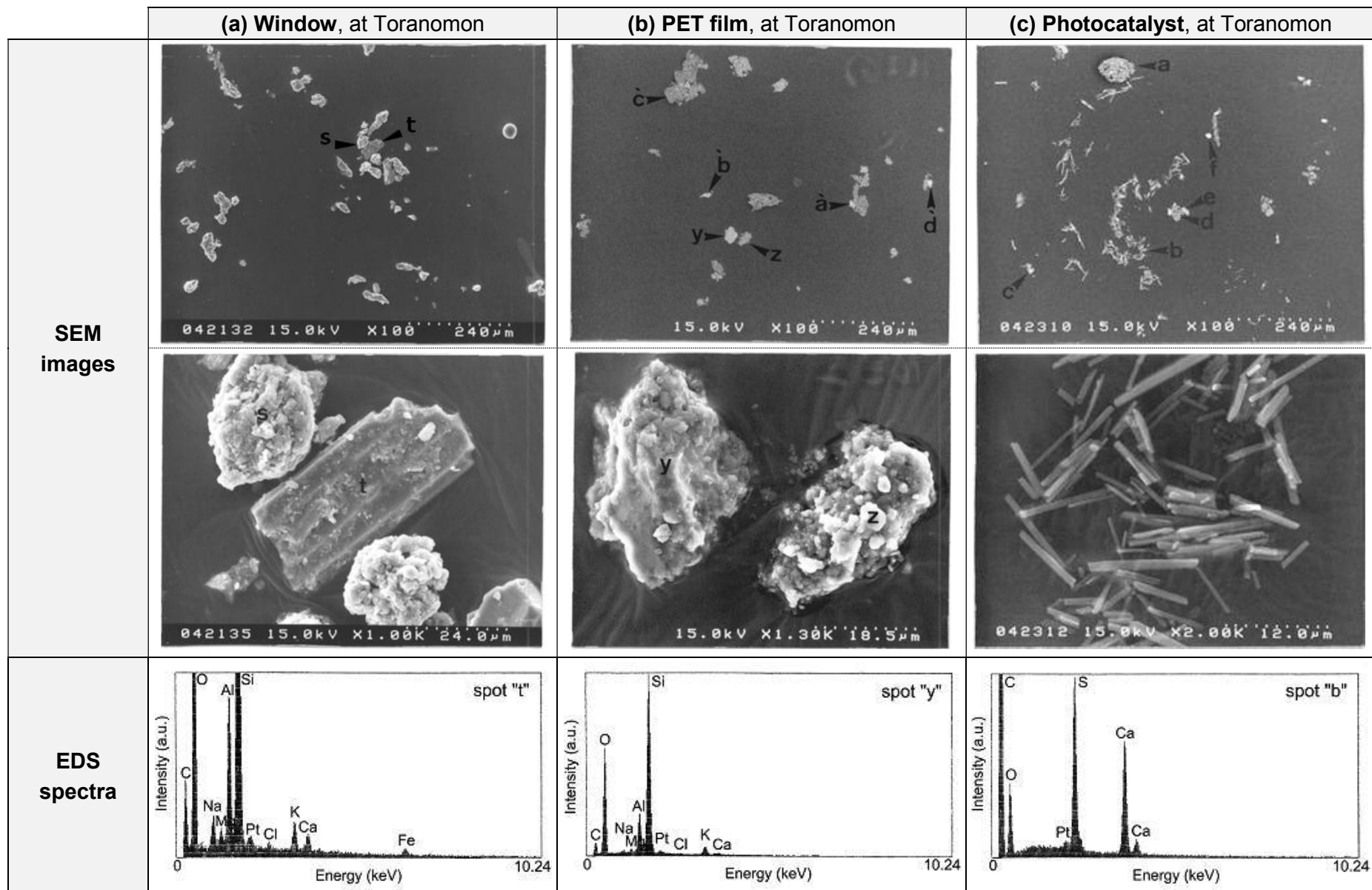
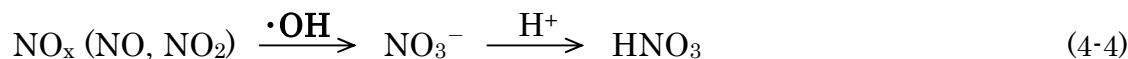
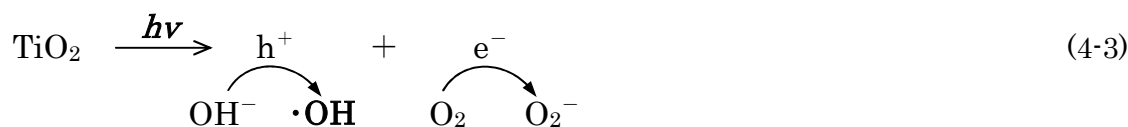


Fig. 4-8 SEM images of: (a) window glass, (b) conventional PET film, and (c) photocatalytic PET film and their corresponding EDS spectra.

1998年4月から1999年3月までの（Ⅰ）東京都港区、（Ⅱ）神奈川県茅ヶ崎市、（Ⅲ）静岡県御殿場市における窒素酸化物（NO_x）及び硫黄酸化物（SO_x）の年平均濃度を図4-9(a)に示す¹¹⁾。また、上記（Ⅰ）～（Ⅲ）の場所の隣接地における、1998年4月から1999年3月までの雨水に含有されるイオンの平均濃度を図4-9(b)に示す¹²⁾。

我々は、第4章の研究における屋外暴露試験を、1998年から1999年にかけて行ったので、図4-9においても同じ期間の公共データを選択して参照した。また、4.2.2項にて行った暴露試験と同一場所の公共データが存在しなかったため、近隣地として図4-9(a)及び4-9(b)において東京都千代田区を、図4-9(b)において神奈川県平塚市を選択して参照した。図4-9(a)から、東京都千代田区及び神奈川県茅ヶ崎市ではNO_x、SO_xの十分な供給量があることが分かる。更に、図4-9(b)からは、SO₄²⁻、NO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺等のイオンが雨水によって供給されることが分かる。東京都千代田区のように交通量の多い都市部では、SO₄²⁻およびNH₄⁺が多く含有されており、神奈川県平塚市のように海岸沿いの地域では、Cl⁻及びNa⁺が多量に含有されているという特徴がある。

SEM-EDSの結果、図4-9及びTiO₂光触媒による酸化反応から、我々は以下の反応式(4-3)～(4-6)のプロセスを提案する。



反応式(4-3)に示すように、TiO₂光触媒は、UVが照射されると正孔-電子対を生成すると共に、空気中のOH⁻、O₂と結びついてそれぞれ水酸化ラジカル（・OH）、スーパーオキサイドイオン（O₂⁻）といった活性酸素を生成する。この活性酸素は、非常に強い酸化力を持っていることが重要である。（Ⅰ）東京都港区虎ノ門及び（Ⅱ）神奈川県茅ヶ崎市の実験場所は共に自動車交通量の多い地域であり、大気中には自動車の排気ガスによってNO_x及びSO_xが多量に存在する。

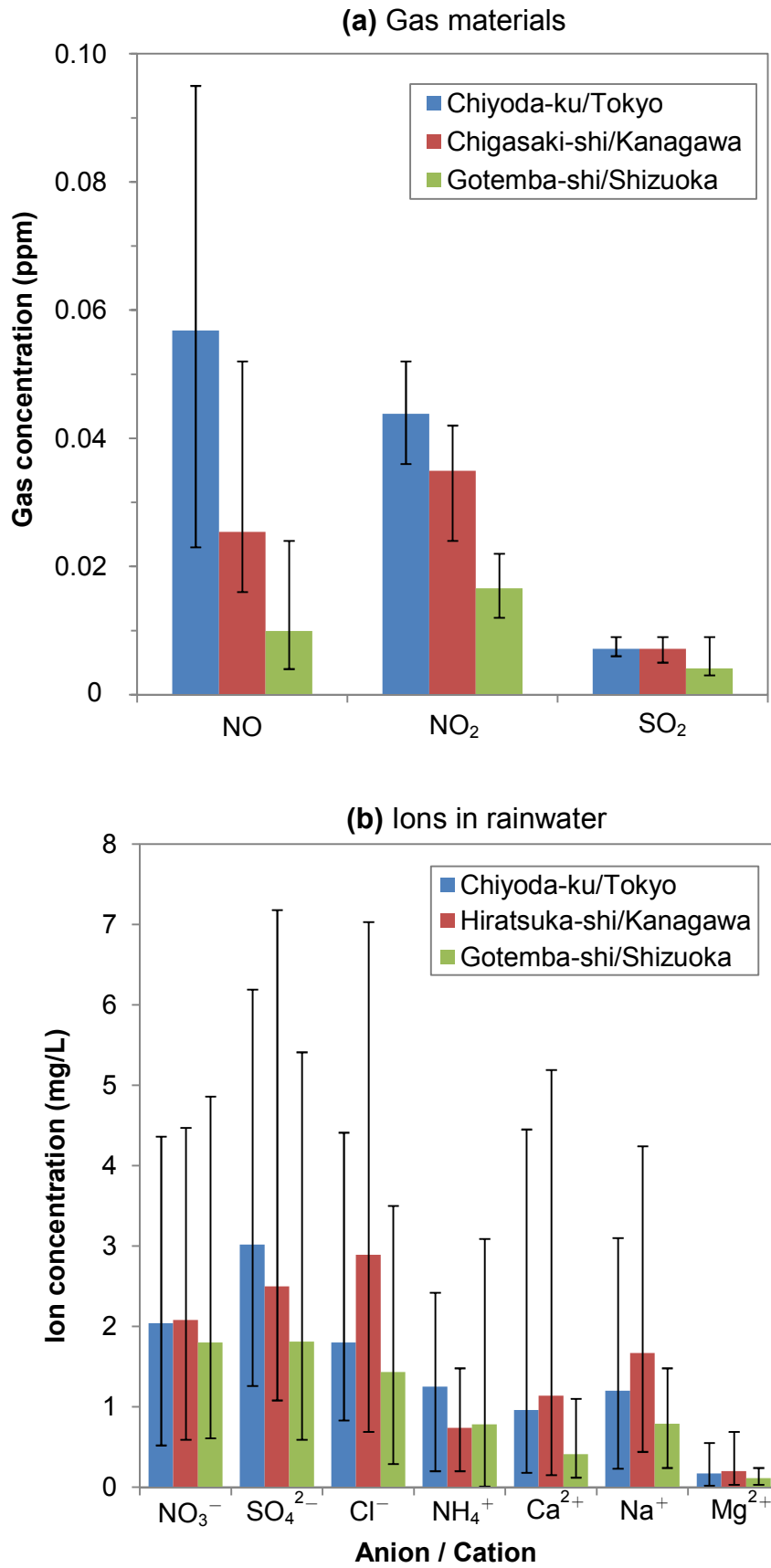


Fig. 4-8 Mean concentration of; (a) gas material, and (b) anions and cations in rainwater from Apr. 1998 to Mar. 1999.

反応式(4-4)に示すように、 NO_x は前記 $\cdot\text{OH}$ により酸化されて NO_3^- を経て HNO_3 となり、反応式(4-5)に示すように、 SO_x も $\cdot\text{OH}$ により酸化されて SO_4^{2-} を経て H_2SO_4 となる。雨水及び大気中の粒子状物質(エアロゾル)から Na^+ 及び Ca^{2+} が供給されて、 NO_3^- や SO_4^{2-} と結合して NaNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaHSO_4 、 CaSO_4 といった塩が生成すると考えられるが、 CaSO_4 以外の塩は水溶性であるために雨が降ると溶解して流れてしまう。従って、反応式(4-6)に示すように、 CaSO_4 が溶解せずに残存したものと推定した。

なお、光触媒PETフィルムに NH_4^+ が多い(図4-7参照)理由は、反応式(4-4)及び(4-5)によって表面の酸性度が非常に高くなったことにより、空気中の塩基性ガス(NH_3)を吸着するためと思われる。また、 Cl^- 及び HCO_3^- が少ない(図4-7参照)理由は、反応式(4-7)及び(4-8)に示すように、それぞれ HCl 及び CO_2 が生成して揮発してしまうためと思われる。

4.3.2 種々の酸化チタン粒径と酸化チタン/バインダー比における親水性と酸化分解特性

図4-10に、 TiO_2 粒径及び TiO_2 /バインダー比率を変化させた時のUV照射時間に対する水との接触角測定結果を示す。 TiO_2 /シリコーン比が80/20~60/40wt%においては、 TiO_2 粒径に依存せず、UV照射3h以内で水との接触角は 10° 未満に低下しており、その後接触角はほとんど変化しないことが分かる。詳細に見ると、粒径：大(DLS粒径~49nm)及び粒径：中(同~40nm)の TiO_2 粒子を用いた薄膜よりも、粒径：小(同~32nm)の TiO_2 粒子を使用した薄膜の方が、UV照射後の到達角度が2~3°高い傾向にある。一方で、 TiO_2 /シリコーン比が30/70wt%の薄膜は、作製直後から水との接触角が高く、UV照射を行ってもなかなか水との接触角が低下しなかった。 TiO_2 /シリコーン比が30/70wt%の薄膜は何れも、UVを120h(5日間)照射しても、水との接触角が 20° を下回ることはなく、超親水性の薄膜を作製することは不可能と思われる。

PETフィルム上に形成した光触媒層の表面のSEM写真を図4-11に示す。表面の微細構造は、光触媒層中のシリコーンバインダー量に大きく影響を受けていた。図4-11(a)(III)、(b)(III)、(c)(III)に示すように、 TiO_2 /シリコーン比が30/70wt%の薄膜においては、 TiO_2 粒子がPET基材側に配向しており、厚いシリコーン層のためにほとんど表面に露出していない。これらの結果から、 TiO_2 /シリコーン比が80/20~60/40wt%の範囲においては、何れの TiO_2 粒径を選択してもUV照射により水との接触角が 5° 前後の超親水性となる薄膜を作製可能であると考えられる。

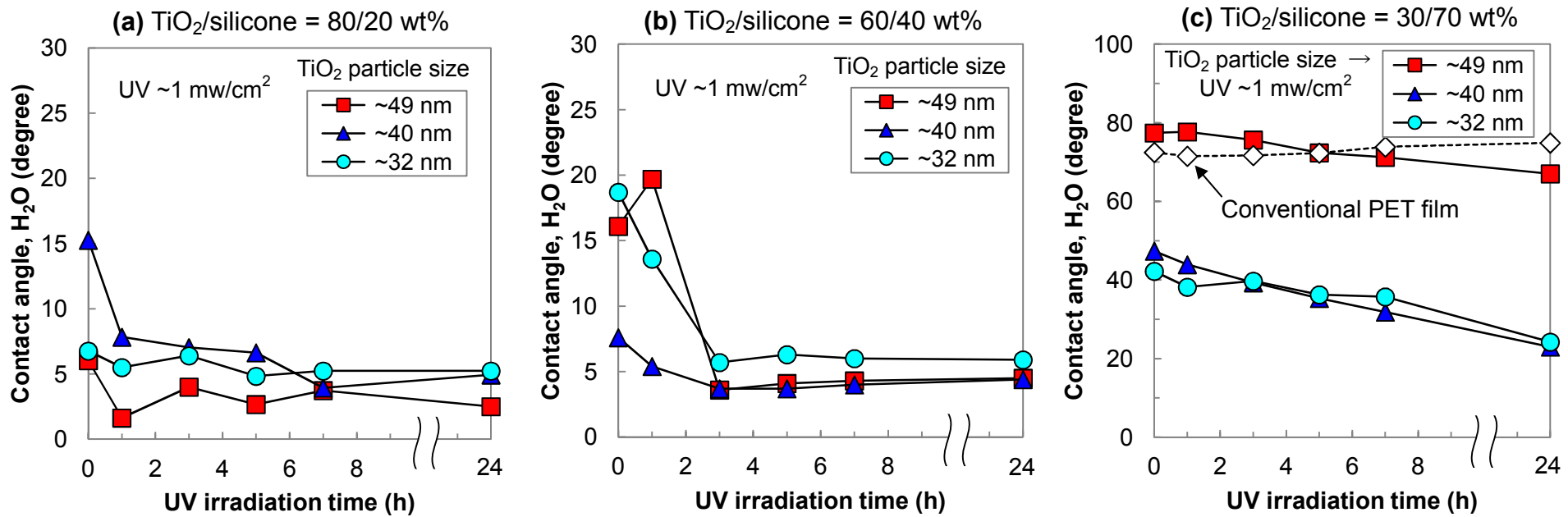


Fig. 4-10 Contact angle of water on photocatalytic PET films under UV irradiation. TiO₂/silicone ratio; (a) 80/20 wt%, (b) 60/40 wt%, and (c) 30/70 wt%.

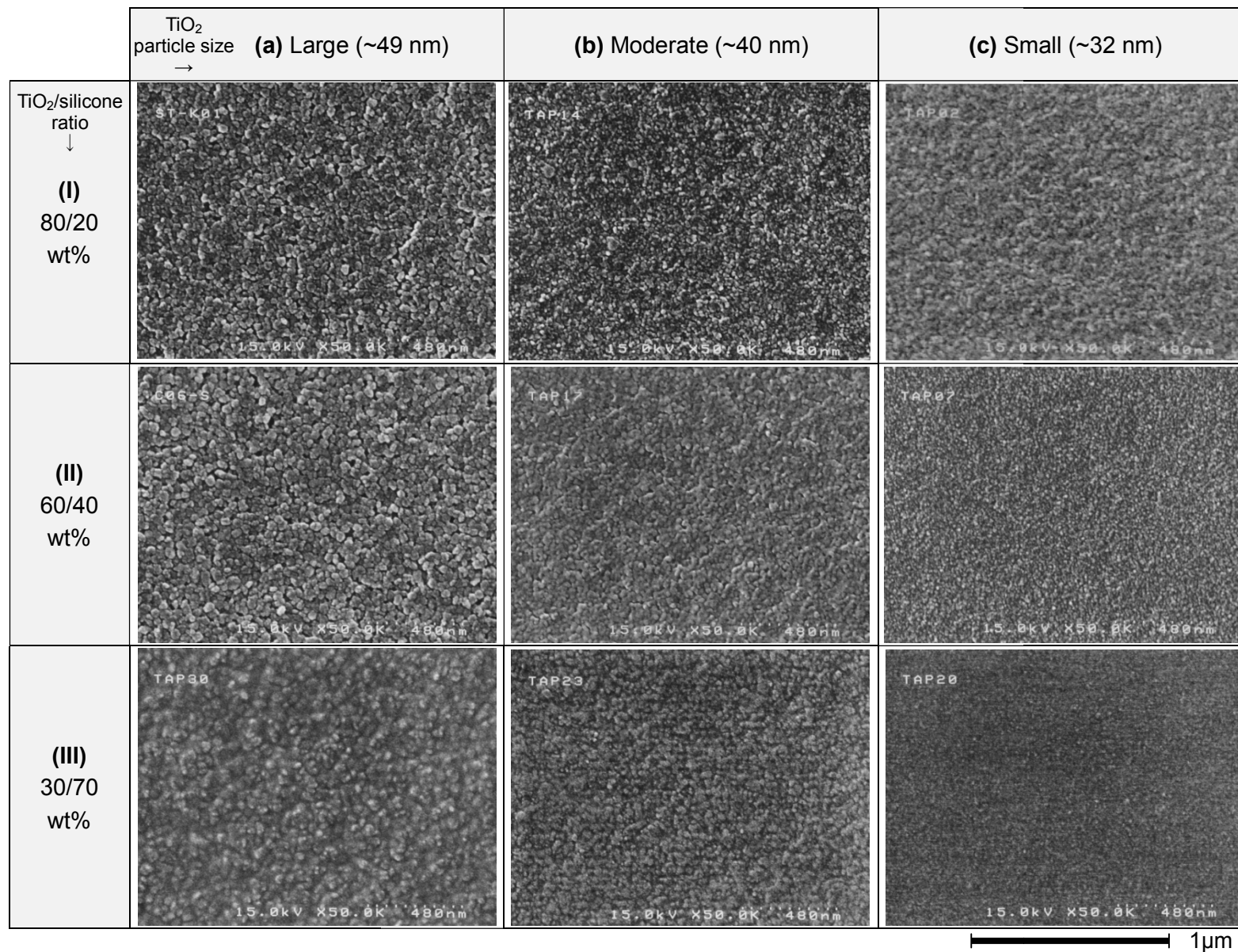


Fig. 4-11 SEM photographs of the surface of TiO₂/silicone layer on PET films. TiO₂ particle size; (a) large, (b) moderate and (c) small. TiO₂/silicone ratio; (I) 80/20 wt%, (II) 60/40 wt%, and (III) 30/70 wt%.

TiO₂粒径及びTiO₂/バインダー比率を変化させた光触媒薄膜について、UV照射下におけるCH₃SHガスの分解率測定結果を図4-12(a)に、メチレンブルー分解率測定結果を図4-12(b)に示す。

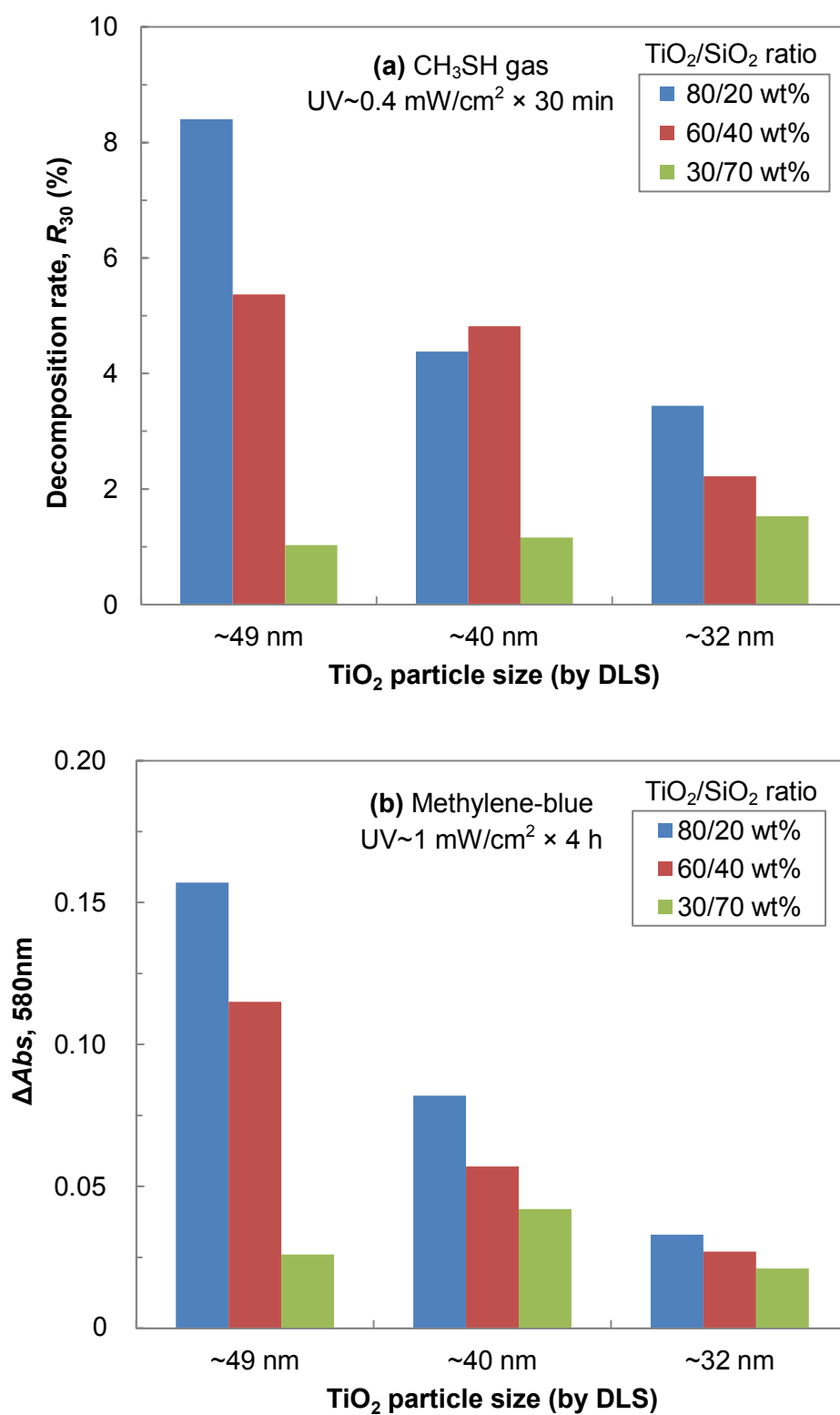


Fig. 4-12 Decomposition rate of: (a) CH₃SH gas, and (b) methylene-blue of photocatalytic PET film.

CH₃SHガス分解率は、光触媒PETフィルムが持つ大気中の物質に対する酸化分解力の指標になると考えることが出来る。同様に、メチレンブルー分解率は、光触媒PETフィルム表面に付着する雨によって運ばれてきた物質に対する酸化分解力の指標になると考えることができる。図4-12から、光触媒薄膜が持つ酸化分解力は、TiO₂粒径が大きく、TiO₂/バインダー比が大きい方が高い傾向が見られる。しかし、TiO₂/シリコーン比が30/70wt%の光触媒薄膜は、TiO₂粒径に依らず酸化分解力はどれも低かった。この理由は、図4-11(a)(Ⅲ), (b)(Ⅲ), (c)(Ⅲ)に示したように、膜表面に露出しているTiO₂量が非常に少なかったためと推察される。これらの結果から、TiO₂/シリコーン=80/20~60/40wt%の範囲においては、TiO₂粒径とTiO₂/バインダー比率の何れか一方、又は両方を変化させることにより、酸化分解力を制御することが可能であると考えられる。

4. 3. 3 酸化チタン粒径と酸化チタン/バインダー比の最適条件

4. 3. 1項の図4-6(b)に示したように、TiO₂粒径：大（DLS粒径～49nm）及びTiO₂/シリコーン=80/20wt%のバインダー比率が低い薄膜は、屋外暴露により白色物質が発生してしまうので、適した組成ではない。同様に、TiO₂/シリコーン=30/70wt%は、TiO₂粒径を変えても酸化分解力及び親水性をほとんどコントロールできないので、適した組成ではない。我々は、良い親水性と適切な酸化分解力をバランスさせることが出来るので、TiO₂/シリコーン=60/40wt%が光触媒層の最適組成であると判断した。

白色物質の生成無しに、親水性と酸化分解力の両方をコントロール可能な最適組成であることを検証するために、TiO₂/シリコーン=60/40wt%且つTiO₂粒径を変えた光触媒PETフィルムサンプルを再度作製した。4. 3. 1項での暴露試験と比較するために、TiO₂粒径：大（DLS粒径～49nm）の対照サンプルを追加し、これらのサンプルを東京都港区虎ノ門にて窓ガラスに貼り付け、暴露試験を行った。約2ヶ月の暴露試験後は、暴露した全てのサンプル表面が超親水性（接触角<～5°）となっており、TiO₂粒径：小（同～32nm）のフィルムサンプルに白色物質は発生していなかった。しかし、TiO₂粒径：大（同～49nm）及び粒径：中（同～40nm）のフィルムサンプル表面には、白色物質が発生していた。

図4-13に、約2ヶ月間屋外暴露した後に上記光触媒PETフィルム上に付着したイオン量を測定した結果を示す。TiO₂粒径：小（同～32nm）を用いたフィルムは酸化分解力が低く抑えられ、SO_xの酸化生成物であるSO₄²⁻量が非常に少なかった。回収されたCa²⁺量も少なくなっていることから、CaSO₄の生成も非常に少なくなっていると予想される。

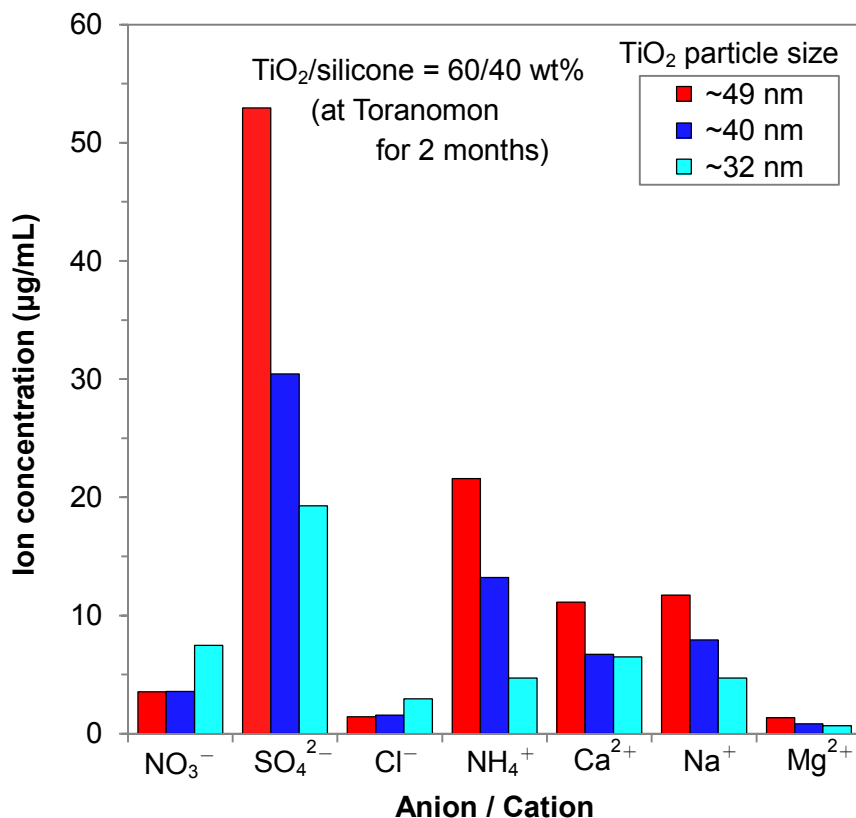


Fig. 4-13 Ion concentration on photocatalytic PET film (TiO₂/silicone ratio: 60/40 wt%) after exposure for 2 months at Toranomom/Tokyo.

4. 4 結論

第4章では、PETフィルム上にTiO₂/シリコン系の薄膜を形成し、屋外暴露時に析出した白色物質をSEM-EDS、キャピラリー電気泳動、イオンクロマトグラフ等を用いて同定を行った。また、薄膜中のTiO₂粒径及びTiO₂/シリコン比率を変化させた場合の親水性、酸化分解特性を検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 光触媒PETフィルム上に析出した白色物質は、水に不溶性のCaSO₄と同定された。CaSO₄は、大気中のSO_xが光触媒により酸化されて生成したSO₄²⁻イオンと、雨水又はエアロゾルによって運ばれて来たCaとの反応により生成する。
- (2) TiO₂/シリコン=80/20~60/40wt%の範囲においては、TiO₂粒径によらずUV照射によって薄膜表面は超親水性（水接触角<~5°）となった。
- (3) 薄膜の酸化分解力は、TiO₂/シリコン比が大きくなるほど、また、TiO₂粒径が大きくなるほど増加した。
- (4) 適切なTiO₂粒径及び/又はTiO₂/シリコン比率を選択することにより、光触媒薄膜の親

水性を保ったまま、酸化分解力を制御することが可能である。

4. 5 参考文献

- 1) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
- 2) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications", BKC Inc., Tokyo, pp. 6577 (1999).
- 3) M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto and A. Fujishima, "The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst", *J. Mater. Sci.*, **34**, 2569-2574 (1999).
- 4) S. Satoh, K. Suga and I. Matsuyama, "Sol-gel-derived binary silica glasses with high refractive index", *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 121-128 (1992).
- 5) I. M. Miranda Salvadoa and J. M. Fernandez Navarro, "TiO₂-SiO₂ glasses prepared by the alkoxide route", *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 256-261 (1992).
- 6) M. Ramírez-Del-Solara, N. de la Rosa-Foxa, L. Esquiviasa and J. Zarzycki, "Effect of the method of preparation on the texture of TiO₂-SiO₂ gels", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 84-89 (1990).
- 7) R. W. Matthews, "An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration", *J. Catal.*, **113**, 549-555 (1988).
- 8) C. Minero, F. Catozzo and E. Pelizzetti, "Role of Adsorption in Photocatalyzed Reactions of Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions", *Langmuir*, **8**, 481-486 (1992).
- 9) K. Iketani, R. D. Sun, M. Toki, K. Hirota and O. Yamaguchi, "Sol-gel-derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities", *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 507-513 (2003).
- 10) K. Takami, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Preparation and Reflectivity of Self-Organized Nanograded SiO₂/TiO₂/PMMA Thin Films", *J. Ceram. Soc. Jpn*, **112**, 138-142 (2004).
- 11) National Institute for Environmental Studies Numerical value data base for environment, Data file of atmospheric environment. http://www.nies.go.jp/igreen/td_disp.html [in Japanese].
- 12) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会編, "平成10年(1998年)度酸性雨調査報告書(II)", 東京都環境局, pp. 46-52 (2000).

第5章

Mg₂TiO₄から水熱変換法により合成したブルッカイト型酸化チタンの光誘起親水性

5.1 緒言

酸化チタン (TiO₂) には、「アナターゼ型」、「ルチル型」、「ブルッカイト型」の三種の多形が天然に存在する¹⁾³⁾。加えて、もう一つのマイナーな多形である「ブロンズ型 (TiO₂(B))」も天然に産出するが、その存在は希である⁴⁾。これらの多形の中で、ルチル型とアナターゼ型TiO₂は、合成が容易であり価格的に優位であるため、幅広く使用されている。熱的に安定なルチル型TiO₂は白色顔料として使われており、準安定相のアナターゼ型TiO₂は光触媒や種々のチタン化合物の原料として使われている。特に、アナターゼ型のTiO₂光触媒は、水素発生⁵⁾⁷⁾、有機物の酸化分解⁸⁾¹⁰⁾、抗菌¹¹⁾¹³⁾、光誘起親水性 (セルフクリーニング) ¹⁴⁾¹⁷⁾などの有用な機能を持っている。

第3章では、アナターゼ型TiO₂のセルフクリーニング機能に着目し、暗所においても優れた親水維持性を持つアナターゼTiO₂/SiO₂複合系薄膜に関する研究開発を行った¹⁸⁾。第4章では、アナターゼTiO₂/SiO₂複合系薄膜について、セルフクリーニング機能の長期暴露試験を行った¹⁹⁾。即ち、120°C前後で硬化するシリコーン樹脂をSiO₂の前駆体としてTiO₂と基材を接着し、基材であるポリエチレンテレフタレート (PET) が窓ガラス全体を覆うように設計した。アナターゼTiO₂/SiO₂複合系薄膜の優れた親水性とは裏腹に、アナターゼTiO₂の強い酸化分解力が空気中の硫黄酸化物 (SO_x) の酸化を促進し、空気中のカルシウム (Ca) との反応により硫酸カルシウム (CaSO₄) を生成するため、光触媒PETフィルムを貼り付けた窓ガラスには、白色物質の析出が見られた¹⁹⁾。

第4章の研究を通じて、我々は、親水性を維持したまま幾分マイルドな酸化分解特性を持つTiO₂光触媒が、樹脂フィルム上でのセルフクリーニング機能の応用にはより適していることに気が付いた。このため、我々は、TiO₂の第三の多形である「ブルッカイト型」に着目した。ブルッカイトTiO₂はアナターゼと同じ準安定相であるが、アナターゼと比べて合成が難しい²⁰⁾。ブルッカイトTiO₂合成に関する先行文献は、比較的限られている。大谷ら²¹⁾は、塩酸 (HCl) 中でTiCl₃を酸化することによるブルッカイト/ルチルTiO₂混合物の調製について報告している。Pottierら²²⁾は、濃HCl中でTiCl₄を熱分解することによって合成したブルッカイトTiO₂又はブルッカイト/ルチルTiO₂混合物について報告している。Zhengら²³⁾は、Ti(SO₄)₂及びTiCl₄を前駆体として水熱反応によるブルッカイトTiO₂の調製について報告している。Ti(SO₄)₂及びTiCl₄からのブルッカイト生成のための水熱温度は、それぞれ、250°C以上及び200°C以上である。富田ら²⁴⁾は、(NH₄)₆[Ti₄(C₂H₂O₃)₄(C₂H₃O₃)₂(O₂)₄O₂]・4H₂O錯体の水熱処理によって単相のブルッカイトTiO₂合成に成功している。この前駆体は、単相のブルッカイトTiO₂を得るという点では実に効果的であるが、前駆体を合成するためには度重なる反応が必要であり、簡単ではない。

最近、小澤ら²⁵⁾は、ブルッカイトTiO₂調製の代替方法、即ち、Mg₂TiO₄からの水熱変換法を開発した。Mg₂TiO₄からブルッカイトTiO₂への水熱変換反応は、100°Cという穏やかな温度と1mol/LのHClで進行する²⁵⁾。この方法は、1250°Cで固相反応により前駆体であるMg₂TiO₄を合成する必要があるが、非常にシンプルである。彼らは、合成したブルッカイトTiO₂の光触媒活性（即ち、ベンジルアルコールの酸化分解特性）を評価しているが、光誘起親水性（セルフクリーニング）についてはまだ報告されていない。

そこで、TiO₂光触媒の酸化分解特性と親水性をバランスさせることを第5章の研究の目的とした。ブルッカイト型TiO₂を用いて超親水性且つマイルドな酸化分解特性を持つ光触媒材料を実現することである。ブルッカイトTiO₂粉末をMg₂TiO₄の水熱変換により合成し、その光触媒活性、特に光誘起親水性を調べた。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 水熱変換法によるブルッカイト酸化チタンの合成

図5-1に示すように、ブルッカイトTiO₂粉末は、Mg₂TiO₄前駆体を用いた水熱変換（即ち、小澤法）により合成した。まず、塩基性MgCO₃（より正確にはMg₅(CO₃)₄(OH)₂・4H₂O）とアナターゼ型TiO₂（共に純度99.9%，高純度化学研究所製）から固相反応によりMg₂TiO₄粉末を合成した。秤量する前に、塩基性MgCO₃の1000°Cまでの加熱による重量減少をTG-DTA（島津製作所製、DTA-50）を用いて分析した。TG-DTAの結果を用いてガス化成分を定量補正した塩基性MgCO₃とTiO₂粉末をモル比がMg:Ti=2:1となるように、エタノールを分散媒とし、ZrO₂ボールと共に遊星ボールミル（Fritsch製、Pulversette 6）により加速度～4Gで2h混合、粉碎した。このスラリーを真空乾燥させ、得られた粉末を80°Cのオーブン中で1h乾燥させた。この粉末をアルミナるつぼに入れ、1250°C、2h空气中で焼成した。

合成したMg₂TiO₄粉末1gと1mol/LのHCl 30mLをテフロン製内側容器のオートクレーブ（容量50mL，三愛科学製、HU-50）に入れた。水熱変換処理は、110～150°C，24h，静的条件下で行った。得られた生成物（即ち、ブルッカイトTiO₂粉末）は、目開き～0.45μmのメンブレンフィルターでろ過することにより回収し、蒸留水で洗浄した後、80°Cで乾燥させた。

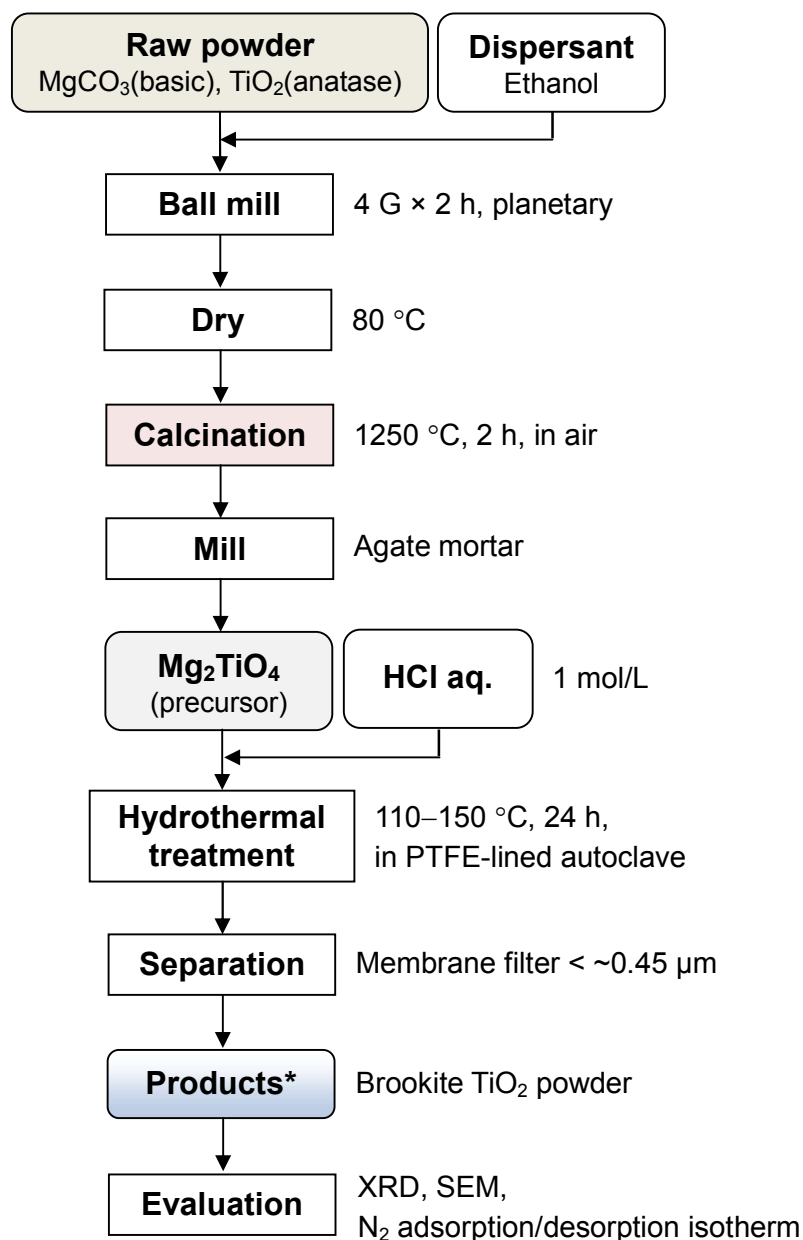


Fig. 5-1 Schematic flow of the synthetic procedure of brookite TiO₂.

5. 2. 2 評価・分析

得られた粉末サンプルの構成相は、X線回折装置（リガク製、Multiflex, Cu-K α , 40kV, 40mA）により、 $2\theta = 10\sim 70^\circ$ の範囲をスキャン速度 $4^\circ/\text{min}$ で分析した。Mg₂TiO₄粉末とブルッカイトTiO₂粉末は、走査型電子顕微鏡（SEM；日立ハイテクノロジーズ製、SU-70）により微細構造を観察した。ブルッカイトTiO₂粉末は、ガス吸着分析装置（Quantachrome製、Autosorb-3-AG）により、77Kにおける窒素吸脱着等温線を測定した。

5. 2. 3 薄膜作製

図5-2に示すように、ブルッカイトTiO₂粉末とシリコーンバインダー（コルコート製、N-103X）を重量比 TiO₂：シリコーン=1:1となるように混合し、コーティング用懸濁液を調製した。コーティング用懸濁液の固形分濃度が2.5wt%となるように、エタノール分散媒を添加して調節した。

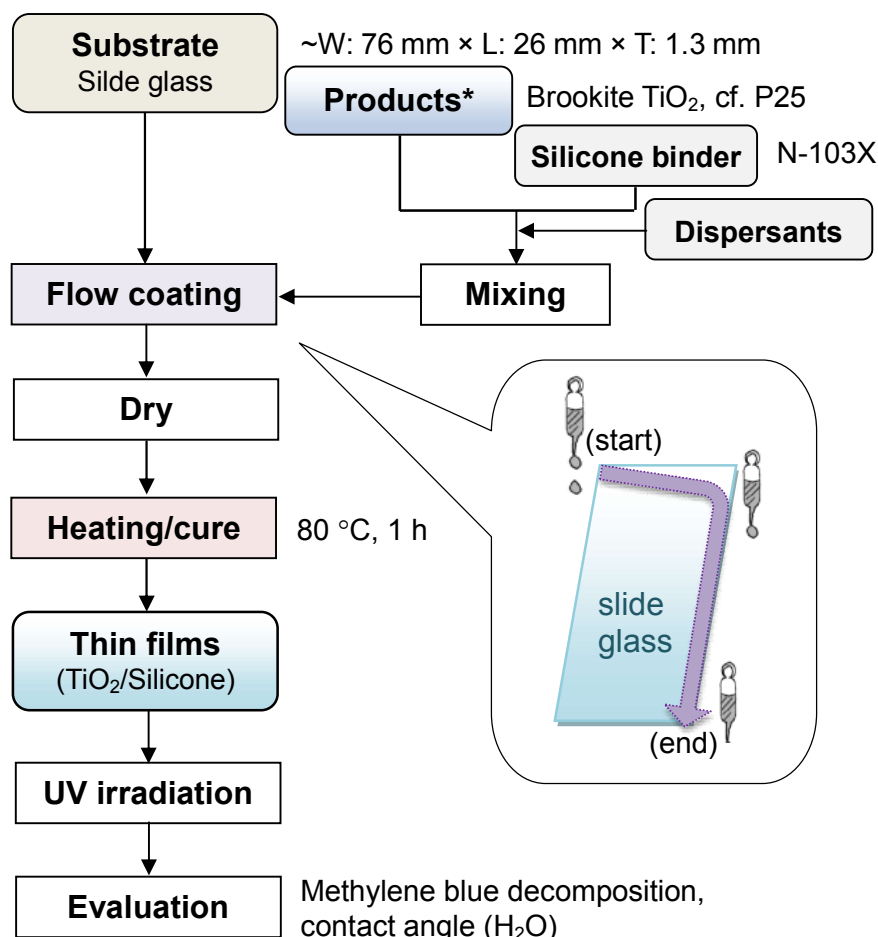


Fig. 5-2 Schematic flow of the thin film samples preparation.

このブルッカイト／シリコーンから成る懸濁液をスライドガラス（松浪硝子製、S1214）上にフローコーティング法により塗布し、コーティングしたスライドガラスを80°Cで硬化させることにより薄膜サンプルを得た。比較試料として、P25 TiO₂（日本アエロジル製）とシリコーンから成る薄膜サンプルと、シリコーンのみから成る薄膜サンプルも作製した。

5. 2. 4 光触媒活性の測定

紫外線（UV）照射下における光触媒によるメチレンブルー分解率を、酸化分解特性の指標として評価した。薄膜サンプルを濃度20μmol/Lのメチレンブルー水溶液に16h浸漬した後、水溶液から引き上げ、室温で1h乾燥させた。紫外-可視分光光度計（島津製作所製、UV-1280）を用いて、

UV照射前の664nm吸光度 (Abs_0) を初期値として測定した。薄膜表面に20Wブラックライトブルー蛍光灯 (NEC製、FL20SBL-B) を用いて、300~410nmのUV強度が 0.95mW/cm^2 (浜松ホトニクス製、C9536-01/H9958-01により測定) となるように24h UV照射した。中間と最終の吸光度 (Abs_t) を同様の方法で測定した。メチレンブルー分解率は、以下の式(5-1)により計算した。

$$\Delta Abs = Abs_t - Abs_0 \quad (5-1)$$

親水性については、薄膜表面に20Wブラックライトブルー蛍光灯により300~410nmのUV強度が 0.95mW/cm^2 となるように48h UV照射し、水との接触角を接触角計 (協和界面科学製、CA-X150) を用いて、マイクロシリンジから水滴を垂らして30s後に測定した。

5. 3 結果及び考察

5. 3. 1 結晶相の分析

水熱処理前後の粉末X線回折パターンを、図5-3に示す。水熱処理前の粉末は、図5-3(a)に示すように、単相の Mg_2TiO_4 であった。水熱処理後の生成物は、図5-3(b)~(d)に示すように、僅かにルチル型 TiO_2 を含むブルッカイト TiO_2 であり、文献²⁵⁾と良く一致した結果であった。X線回折のプロファイル形状から、水熱処理温度の上昇と共に得られたブルッカイト相の結晶性が上がっていることが示唆された。

ブルッカイト型とルチル型の重量比率は、ZhangとBanfield^{26), 27)}によって提唱された以下の経験式(5-2)から推定することができる。

$$W_B = \frac{2.721A_B}{A_R + 2.721A_B} \quad (5-2)$$

ここで、 W_B はブルッカイト型の重量比率、 A_B と A_R はそれぞれブルッカイト121及びルチル110ピークの積分強度である。X線回折の積分強度から推定したブルッカイトとルチル TiO_2 の重量比率をまとめて表5-1に示す。非晶質 TiO_2 及びアナターゼ TiO_2 が残存する可能性はあるが、このX線回折の結果によれば、 110°C の水熱変換法により約94%、 150°C の水熱変換法により約97%のブルッカイト TiO_2 が得られたことになる。合成プロセスの容易さから見れば、これらの収率は十分実用に値すると思われる。

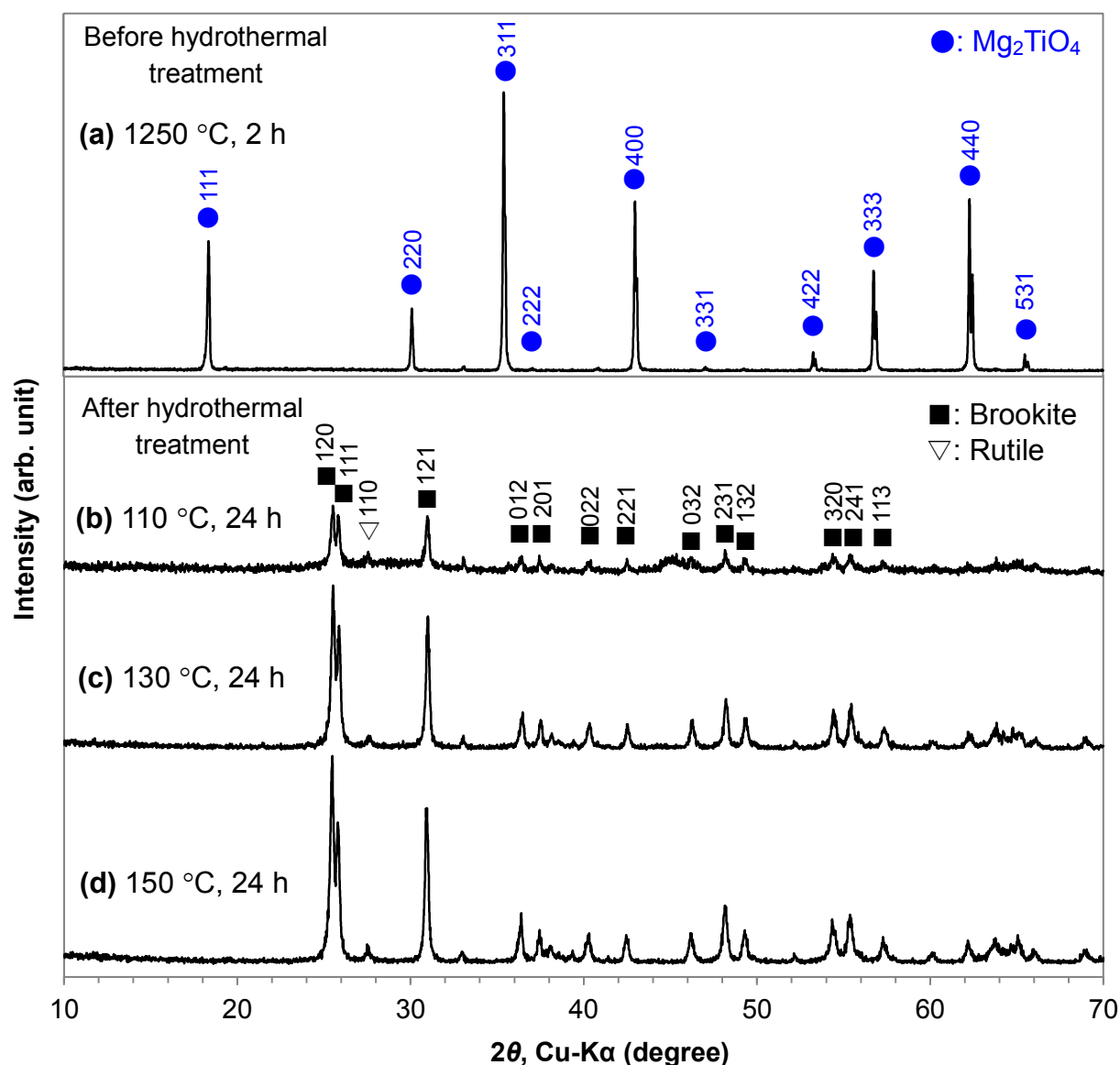


Fig. 5-3 XRD patterns of the samples before hydrothermal treatment (a) and after hydrothermal treatment (b)-(d): (b) at 110°C for 24 h, (c) at 130°C for 24 h, and (d) at 150°C for 24 h.

Table 5-1 The weight fraction of brookite and rutile TiO_2 estimated from XRD integrated intensities

Hydrothermal conditions	Brookite (wt%)	Rutile (wt%)
110 °C, 24 h	94.2	5.8
130 °C, 24 h	96.8	3.2
150 °C, 24 h	97.2	2.8

5. 3. 2 微細構造

水熱処理前後の粉末の微細構造を、図5-4に示す。

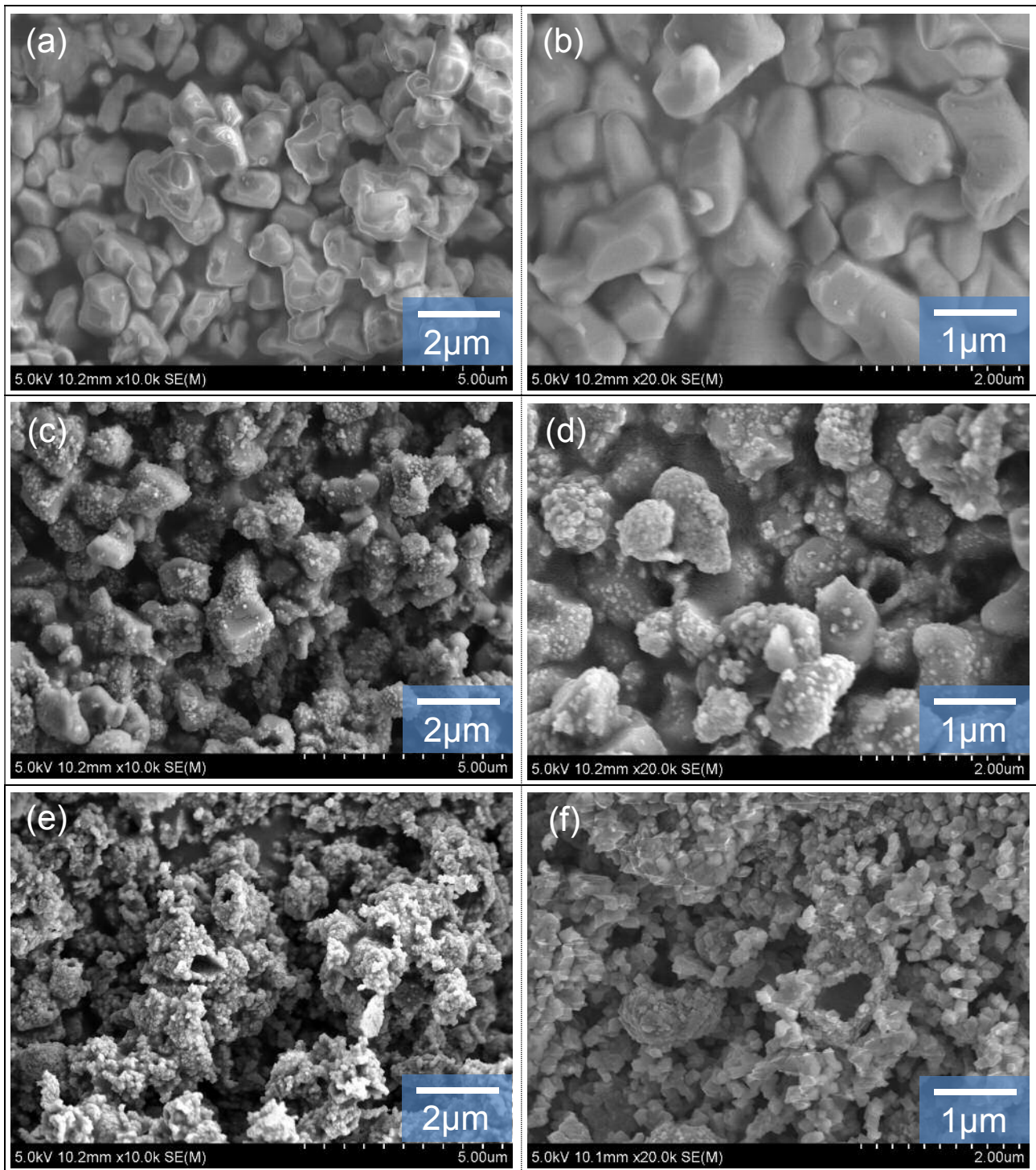


Fig. 5-4 SEM photographs of the samples before the hydrothermal treatment (a), (b), and after the hydrothermal treatment: (c), (d) at 110°C for 24 h, and (e), (f) at 150°C for 24 h.

固相反応のため、水熱処理前の Mg_2TiO_4 粉末は不規則な形状且つ表面は平滑であり、直径約 $1\sim 3\mu\text{m}$ の角張った粒子から成っており、既報²⁵⁾と同様であった。 110°C 、 24h 水熱処理後の生成物の形状 [Fig. 5-4(c)] は、マクロ的には初期の Mg_2TiO_4 の形状とほぼ同一であった。しかし、ブロードなX線回折パターンから分かるように、これらの μm サイズの粒子は、より細かいブルッカイト TiO_2 ナノ粒子の集合体から構成されていると考えられる。また、 μm サイズの粒子上には直径約 $50\sim 100\text{nm}$ の無数の微細な粒子が析出しており、その μm サイズ粒子の一部には空孔も観察される [Fig. 5-4(d)]。小澤ら²⁵⁾が説明したように、これらの空孔は水熱条件下において下記の反応により Mg_2TiO_4 (601\AA^3) からブルッカイト TiO_2 (257\AA^3) への急激な格子収縮 (57%) のために形成されたと考えられる。



150°C 、 24h 水熱処理後の生成物の形状は、マクロ的には初期の Mg_2TiO_4 形状が崩れる傾向にあり [Fig. 5-4(e)]、ブルッカイト TiO_2 粒子は概して直径 $50\sim 200\text{nm}$ と大きくなり [Fig. 5-4(f)]、それらは小面となり始めている (図5-5参照)。

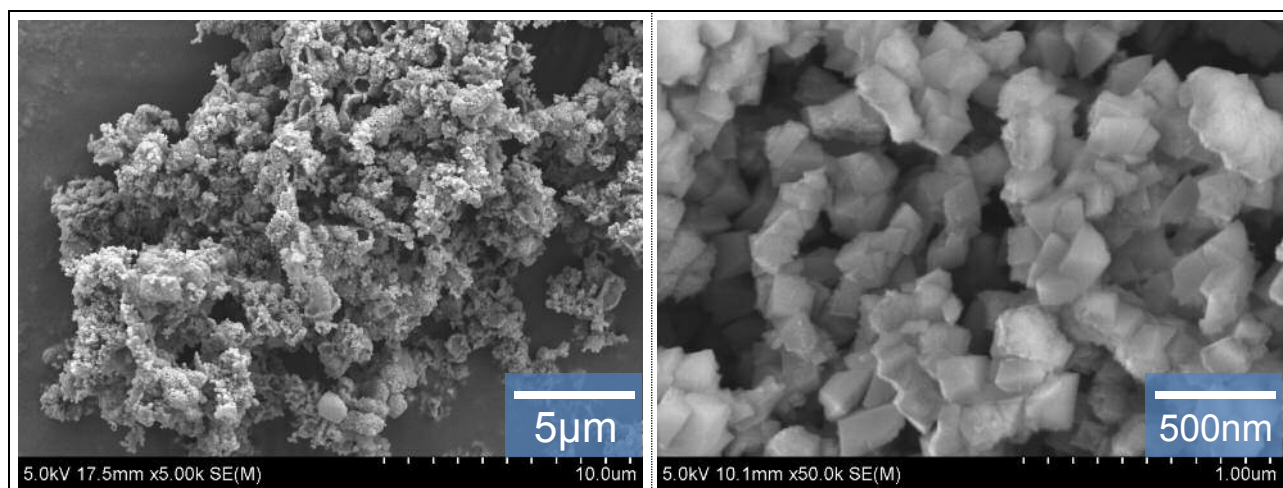


Fig. 5-5 Low- and high-magnification SEM photographs of the sample after the hydrothermal treatment at 150°C for 24 h. Facetted growth with dipyramidal idiomorphs of brookite TiO_2 was observed.

5. 3. 3 窒素吸脱着分析

ブルッカイト TiO_2 粉末の窒素吸脱着等温線の測定結果を、図5-6に示す。 110°C の水熱処理で得られた粉末には、IUPAC-IV型のヒステリシスループが見られることからメソポアの存在が示唆された。吸着等温線を用いたBET法により計算した比表面積は比較的大きく、 $207\text{m}^2/\text{g}$ であった。

脱着側曲線のBJH分析から、前記メソポアの直径は3.5nmと推定された。150°Cの水熱処理で得られた粉末には、ほとんどメソポアは存在せず、表面積は比較的小さく20.6m²/gであった。

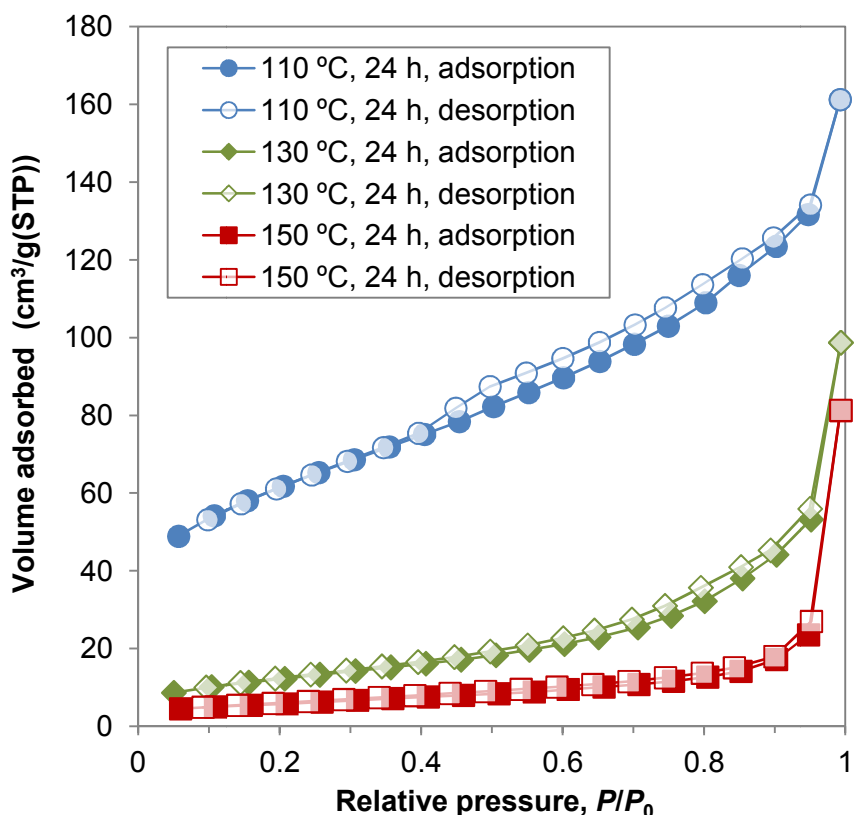


Fig. 5-6 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of brookite TiO₂ powders obtained by hydrothermal conversion method.

5. 3. 4 メチレンブルーの光触媒分解

TiO₂/シリコン系薄膜サンプルにおいて、UV照射時間に対するメチレンブルー分解率の測定結果を図5-7に示す。予想したように、P25 TiO₂ (アナターゼ：ルチル～4:1) /シリコン薄膜が最も高い酸化分解特性を示した。150°Cの水熱処理で得られたブルッカイトTiO₂/シリコン薄膜は、酸化分解力が2番目に高く、P25の約半分の分解量であった。110°Cの水熱処理で得られたブルッカイトTiO₂/シリコン薄膜は、150°Cサンプルの約半分の分解量であった。110°Cの水熱処理で得られたブルッカイトTiO₂粉末は、150°C処理の粉末よりも大きな比表面積を持っていたが、その低い結晶性及びメソポアの間を通過してアクセスできない内側の表面が存在するため、光触媒活性が低くなったと推察される。

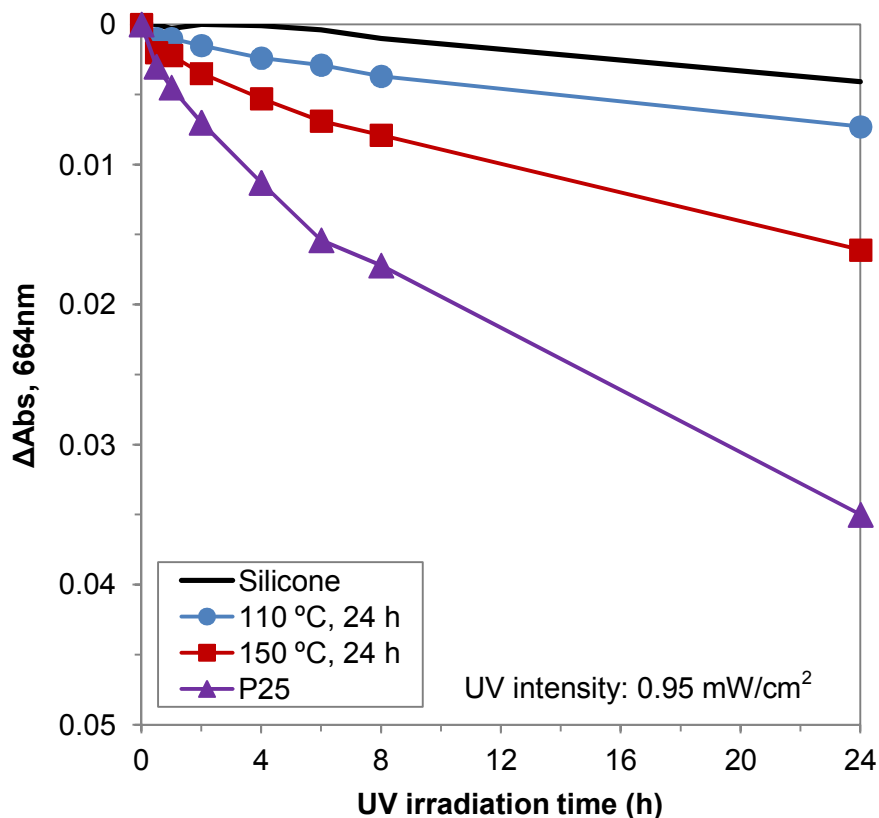


Fig. 5-7 Methylene blue (solid-state) decomposition under UV irradiation on the brookite TiO_2 thin films prepared from the synthesized brookite TiO_2 powders. P25 TiO_2 film and silicone-only film were also measured as references.

5. 3. 5 光誘起親水性

TiO_2 /シリコン系薄膜サンプルにおいて、UV照射時間に対する水接触角の測定結果を図5-8に示す。シリコンのみ（コントロールサンプル）から成る薄膜サンプルは、UV照射下において水接触角はほとんど変化しなかった。150°Cの水熱処理で得られたブルッカイト TiO_2 を含む薄膜は、UV照射約24hで超親水性（目安となる接触角 $<5^\circ$ ）となった。これに対して、110°Cの水熱処理で得られたブルッカイト TiO_2 を含む薄膜の水接触角は、UVを48h照射したにもかかわらず、約 10° までしか下がらなかった。

X線回折の結果から、150°Cの水熱処理で得られたブルッカイト TiO_2 の結晶性は、110°C処理の粉末よりも高かった。一般的に、 TiO_2 の結晶性が高くなるにつれて光触媒活性も高くなる。そのため、150°Cの水熱処理で得られたブルッカイト TiO_2 を含む薄膜は、110°C処理の粉末を含む薄膜よりも早く水接触角が低下し、限界接触角も低くなったと推察される。

アエロジルP25を含む薄膜の水接触角は、UV照射わずか2hで 5° 未満になった。この結果は、本

研究において調製したブルッカイトTiO₂よりも、アナターゼ/ルチルTiO₂の光触媒活性が著しく高いことを示している。5. 1節において提案したように、光触媒の光誘起親水性を維持しつつ酸化分解特性を抑制することが、セルフクリーニング用途における重要な要素であると我々は考えている。これらの結果から、ブルッカイトTiO₂を用いることによって、親水性を維持したまま酸化分解特性をコントロールできることが推察される。

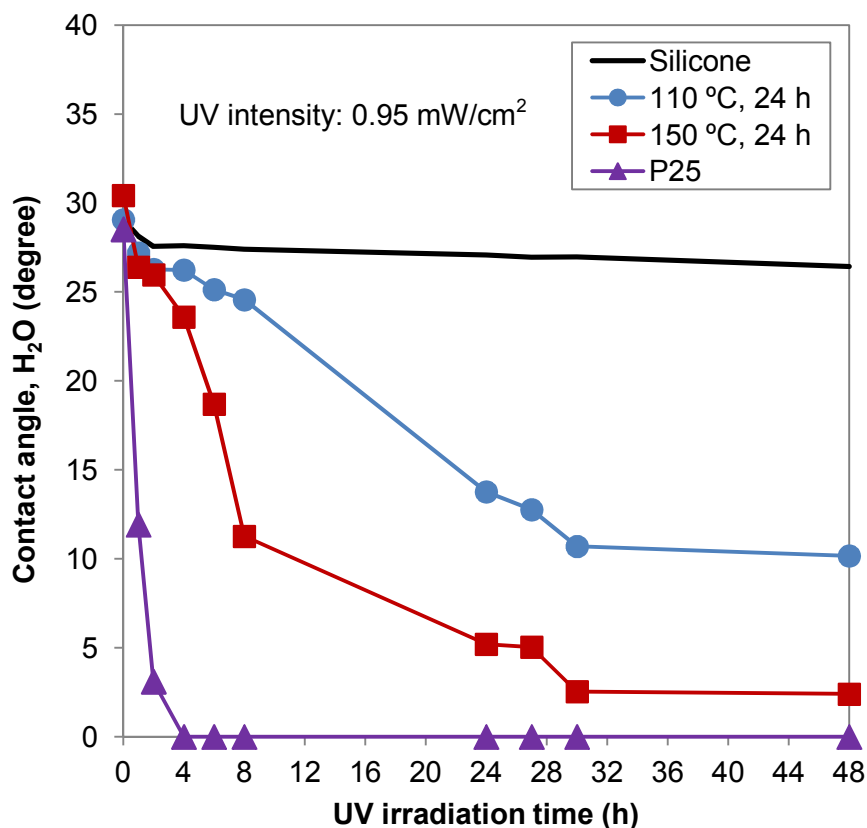


Fig. 5-8 Contact angles of water under UV irradiation on the brookite TiO₂ thin films prepared from the brookite TiO₂ powders obtained by hydrothermal treatment. P25 TiO₂ film and silicone-only film were also measured as references.

5. 4 結論

第5章では、Mg₂TiO₄から水熱変換法によりブルッカイトTiO₂粉末を合成した。UV照射下におけるその酸化分解特性と親水性を評価することにより、以下の結論を得た。

- (1) 110°C及び150°Cの水熱変換法によって、僅かにルチルTiO₂を含んだブルッカイトTiO₂粉末が得られ、そのブルッカイト含有率はそれぞれ約94%及び約97%であった。SEM観察から、低温側での水熱反応は、マクロ的には前駆体粒子の形状を維持したまま進行するが、高温側

では、マクロ的な形状は崩れる傾向にあった。110°Cの水熱処理により得られたブルッカイトTiO₂粉末は、メソポア（空孔直径：3.5nm）を持つナノ粒子の集合体から成り、207m²/gという比較的大きな表面積を有していた。150°C処理により得られた粉末は、メソポアの無いサブミクロンサイズの（結晶性の良い）粒子から成り、比表面積は20.6m²/gと小さかった。

- (2) 期待通りに、ブルッカイトTiO₂は親水性を維持したまま **マイルド**な酸化分解特性を示した。110°C及び150°Cの水熱処理により得られたブルッカイトTiO₂粉末を含む薄膜の酸化分解特性（UV照射下におけるメチレンブルー分解）は、それぞれP25の約2分の1及び約4分の1であった。光誘起親水性の測定では、150°C処理により得られたTiO₂粉末を含む薄膜の水接触角は、UV照射約24hで超親水性となった。超親水性のブルッカイトTiO₂を含む薄膜は、マイルドな酸化分解特性を示したことから、セルフクリーニング用途に向けた窓ガラス上の樹脂フィルムへの応用に好適であると予想される。

5. 5 参考文献

- 1) J. F. Banfield, B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials", *Chem. Geol.*, **110**, 211-231 (1993).
- 2) D. Dambournet, I. Belharouak and K. Amine, "Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties", *Chem. Mater.*, **22**, 1173-1179 (2010).
- 3) Z. G. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. H. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, "Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review", *J. Power Sources*, **192**, 588-598 (2009).
- 4) J. F. Banfield, D. R. Veblen and D. J. Smith, "The identification of naturally-occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron-microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement", *Am. Mineral.*, **76**, 343-353 (1991).
- 5) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148-1150 (1971).
- 6) B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, "Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746-3752 (1997).
- 7) T. Sreethawong, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, "Platinum-loaded mesoporous titania by single-step sol-gel process with surfactant template: photocatalytic activity for hydrogen evolution", *C. R. Chim.*, **9**, 307-314 (2006).

- 8) T. N. Obee and R. T. Brown, "TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene", *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1223-1231 (1995).
- 9) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida and M. Matsumura, "Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene", *Appl. Catal. A-Gen.*, **244**, 383-391 (2003).
- 10) M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström and A. Palmqvist, "Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10674-10679 (2002).
- 11) S.-Y. Kwak, S. H. Kim and S. S. Kim, "Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-Fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2388-2394 (2001).
- 12) M. Machida, K. Norimoto and T. Kimura, "Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitary Ware", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 95-100 (2005).
- 13) A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martínez-Arias and M. Fernández-García, "Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation", *Appl. Catal. B-Environ.*, **84**, 87-93 (2008).
- 14) S. Banerjee, D. D. Dionysiou and S. C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis", *Appl. Catal. B-Environ.*, **176**, 396-428 (2015).
- 15) S. Permpoon, M. Fallet, G. Berthome, B. Baroux, J. C. Joud and M. Langlet, "Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **35**, 127-136 (2005).
- 16) S. M. Kim, I. In and S. Y. Park, "Study of photo-induced hydrophilicity and self-cleaning property of glass surfaces immobilized with TiO₂ nanoparticles using catechol chemistry", *Surf. Coat. Tech.*, **294**, 75-82 (2016).
- 17) E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, A. Licciulli and P. Munafo, "Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces", *J. Cult. Herit.*, **14**, 1-7 (2013).
- 18) M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto and A. Fujishima, "The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst", *J. Mater. Sci.*, **34**, 2569-2574 (1999).
- 19) M. Machida, K. Norimoto and M. Yamamoto, "Control of the oxidizing and hydrophilicizing

- properties of photocatalytic TiO₂ Thin films coated on a polyethylene-terephthalate substrate”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 168-174 (2017).
- 20) A. D. Paola, M. Bellardita and L. Palmisano, “Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst”, *Catalysis*, **3**, 36-73 (2013).
- 21) B. Ohtani, J. Hanada, S. Nishimoto and T. Kagaya, “Highly active semiconductor photocatalyst: Extra-fine crystallite of brookite TiO₂ for redox reaction in aqueous propan-2-ol and/or silver sulfate solution”, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 292-294 (1985).
- 22) A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles and J. P. Jolivet, “Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media”, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1116-1121 (2001).
- 23) Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li and X. Hu, “Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1445-1448 (2000).
- 24) K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura and M. Kakihana, “Direct synthesis of brookite-type titanium oxide by hydrothermal method using water-soluble titanium complexes”, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **45**, 2378-2381 (2006).
- 25) T. Kozawa, H. Hattori, S. Ogo, Y. Ide and Y. Suzuki, “Hydrothermal conversion of Mg₂TiO₄ into brookite-type TiO₂ under mild conditions”, *J. Mater. Sci.*, **48**, 7969-7973 (2013).
- 26) H. Zhang and J. F. Banfield, “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3481-3487 (2000).
- 27) H. Xu and L. Zhang, “Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO₂ Nanocrystals with Tunable Brookite/Rutile Ratios”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1785-1790 (2009).

第6章 結言

6.1 総括

本研究の全体を通しての目的は、 TiO_2 光触媒が持つ抗菌性と親水性を、建材や住宅設備機器に付与する際に生じる様々な課題に関する知見を得ることによって、我々の生活文化の向上を図ることである。以下に、各章で検討した内容と結果をまとめて示す。

第1章「序論」では、本研究の背景、 TiO_2 の特性や光触媒反応のメカニズムを概説し、本論文の目的を述べた。

第2章「衛生陶器表面に形成した銀担持酸化チタン光触媒薄膜の抗菌性」では、 TiO_2 光触媒が持つ様々な機能／効果のうち、まず初めに抗菌性の応用としてAgを光還元担持した TiO_2 薄膜を有する衛生陶器の抗菌活性について検討した。その結果、 TiO_2/Ag 系薄膜の大腸菌に対する抗菌活性は、 TiO_2 膜厚の減少、焼成温度の上昇、Ag担持量の減少と共に小さくなることが分かり、目標としていた1hの接触で大腸菌生存率が1%以下になる抗菌活性を有する衛生陶器を得るための製造条件は、 TiO_2 膜厚：0.4～0.6 μm 、焼成温度：920～940 $^{\circ}\text{C}$ 、Ag光還元担持時のUV照射時間：10min以上とすることが必要であることが分かった。

次に、第3章「酸化チタン光触媒の超親水性に及ぼすシリカ添加の効果」では、親水性の応用として TiO_2 光触媒の光誘起親水性に及ぼす SiO_2 添加の効果について検討した。その結果、 TiO_2 に対する SiO_2 添加量には最適範囲が存在し、 SiO_2 添加量10～30mol%の範囲で水接触角を低下させる効果及び暗所での親水維持性の効果が最も高いことが分かった。

更に、第4章「PET基材上に形成した酸化チタン光触媒薄膜の酸化分解特性及び親水性の制御」では、親水性の応用としてPET基材上に形成した TiO_2 光触媒薄膜の酸化分解特性と親水性について検討した。その結果、アナターゼ型 TiO_2 /シリコン=80/20～60/40wt%の範囲であれば、 TiO_2 粒径と TiO_2 /シリコン比率の何れか一方、又は両方を変化させることにより、親水性を維持したまま酸化分解力を制御することが可能となった。

最後に、第5章「 Mg_2TiO_4 から水熱変換法により合成したブルッカイト型酸化チタンの光誘起親水性」では、 Mg_2TiO_4 から水熱変換法により合成したブルッカイト型 TiO_2 の光誘起親水性について検討した。その結果、この方法で合成したブルッカイト型 TiO_2 は、親水性を維持したままアナターゼ型 TiO_2 よりもマイルドな酸化分解特性を示し、セルフクリーニング用途での TiO_2 薄膜作製条件の自由度を大きくすることができた。

6. 2 本研究による成果物

第2章の研究により得られた結果に加えて、酸/アルカリ洗剤使用時における光触媒薄膜の耐久性向上の検討（＜補遺＞S 1 参照）、光触媒衛生陶器の抗菌活性の代替評価方法の検討（＜補遺＞S 2 参照）、Ag還元条件の最適化とAg着色時の脱色方法の検討（＜補遺＞S 3 参照）、実使用環境における抗菌活性の耐久性試験等を経て、「光触媒抗菌衛生陶器」として実用化され、1995年から製造販売が開始された。図6-1に、発売当初における光触媒抗菌衛生陶器の製品カタログ¹⁾の抜粋を示す。

TOTO抗菌商品シリーズ/ネオクリーン

新商品

清潔志向が大きく広がるなかで、より高度な衛生環境づくりが社会全般で求められています。そうした社会の流れに沿って、TOTOでは、清潔志向に合せた商品「大便器・小便器自動洗浄システム」「アクアオート（自動水栓）」などを発売してきましたが、さらに一歩進めて、医療機関などで問題になっている院内感染MRSA対策から、パブリック施設、一般住宅などの汚れ、雑菌の繁殖防止まで考えたネオクリーンを新登場させました。汚れ抑制効果はもとより、高度な抗菌性とトータルな抗菌空間を提供する「光触媒抗菌衛生陶器・タイル」と、汚れ抑制効果、抗菌性を持つ「抗菌衛生陶器・樹脂」の2シリーズ。それぞれの空間の目的に正確にマッチする抗菌商品を、必要に応じてお選びいただけます。

ネオクリーンカタログ、光触媒抗菌タイルの専用ブックサンプルおよび技術資料を用意しております。当社各支社・支店、営業所へご請求ください。

清潔志向が大きく広がるなかで、より高度な衛生環境づくりが社会全般で求められています。そうした社会の流れに沿って、TOTOでは、清潔志向に合せた商品「大便器・小便器自動洗浄システム」「アクアオート（自動水栓）」などを発売してきましたが、さらに一歩進めて、医療機関などで問題になっている院内感染MRSA対策から、パブリック施設、一般住宅などの汚れ、雑菌の繁殖防止まで考えたネオクリーンを新登場させました。汚れ抑制効果はもとより、高度な抗菌性とトータルな抗菌空間を提供する「光触媒抗菌衛生陶器・タイル」と、汚れ抑制効果、抗菌性を持つ「抗菌衛生陶器・樹脂」の2シリーズ。それぞれの空間の目的に正確にマッチする抗菌商品を、必要に応じてお選びいただけます。

光触媒抗菌衛生陶器・タイル

衛生陶器・タイルの表面に光触媒となる酸化チタン(TiO₂)をコーティングし、これを焼成。さらに、抗菌金属である銀・銅化合物を光触媒上に高密度に固定化しました。光が当たると光触媒の働きにより、陶器・タイル表面に付着した菌が死滅します。また暗い時でも、抗菌金属が菌の働きを抑え、高い抗菌効果、汚れ抑制効果を発揮します。

光触媒抗菌衛生陶器・タイルの構造図

光触媒作用による抗菌効果

	通常タイル (1000ルクス 光照射)	光触媒抗菌タイル (1000ルクス 光照射・1時間)
MRSA メチシリン耐性 黄色ブドウ球菌		
大腸菌		
緑膿菌		

光触媒抗菌衛生陶器

大便器 小便器

光触媒抗菌タイル

洗面器 壁タイル/AA15#KW01・床タイル/AB15#KF01

種類	名称	品名	サイズ	材質	品番	カラー	価格	ご注文単位	納期
衛生陶器 <small>【注文書専用】</small>	光触媒抗菌衛生陶器	総合カタログ掲載品 <small>(注1)</small>			品番＝一般品と同じ 色番＝「#」→「Z」に変更 ※Zの場合には「Z#」 (例) C742PV ZSC1	釉薬面全て (陶器部)	ホワイト・パステルアイボリー (表面がパール調になります。)	一般品×200%	約2ヵ月間
タイル <small>【注文書専用】</small>	光触媒抗菌タイル	内装壁タイル	150角 (147.8×147.8×5.0mm)	陶器質	※:AA15#KW0 片面取:AA15#KW0_W1 両面取:AA15#KW0_W5 AA15#KW0_W5 (抗菌タイル専用色)	2色 (抗菌タイル専用色) アイボリー (01) グレー (02)	平:¥8,500/m ² 片面取:¥1,790/m ² 両面取:¥510/枚	10m ² /色	約1.5ヵ月間
		内装床タイル	150角 (147.8×147.8×5.0mm)	セラミ質	平:AB15#KF0 内幅木:AB15#KF0_H 内幅木入隅:AB15#KF0_H	平:¥12,200/m ² 内幅木:¥6,490/m ² 内幅木入隅:¥1,840/枚			

※光触媒抗菌タイルをご使用の場合、目地部には抗菌・防カビ効果に優れた「TOTOカラーメジ」をご使用ください。

Fig. 6-1 Brochure on the products of photocatalytic antibacterial sanitary ware¹⁾.

その後、光触媒抗菌衛生陶器は約12年間製造販売されたが、2007年1月末をもって受注停止となり、

現在は製造されていない。この間の主な納入先は、病院をはじめとする医療機関が多かった。手術室近くの高度な抗菌性が必要とされる場所、院内感染等の問題への対応するために需要があったことが分かり、微力ながら人々に健康で文化的な生活環境を提供することに貢献することができたと考えている。

更に、第3章の研究から得られた結果に加えて、実使用環境における耐久性試験、量産時の製造条件検討等を経て、「光触媒セルフクリーニング外装タイル」として実用化され、1998年から製造販売が開始された。図6-2に、発売当初における光触媒セルフクリーニング外装タイル（スコルト®外装用）の製品カタログ²⁾の抜粋を示す。翌1999年からは、酸化分解力による抗菌性及び大気汚染（NO_x）除去機能の改良が行われ、ハイドロテクト®タイルとして現在も製造販売されている。この間、数多くの建築物の外装タイルとして採用されており、建物の外観がきれいに保たれることによる街の美観向上及び省メンテナンスであることによる高層建築物での清掃回数削減と清掃者の安全性向上に寄与できることから、人々に健康で文化的な生活環境を提供することに貢献してきたと考えている。

TOTO Tiling Report98-99

タイルの新たな可能性を求めて。



「多機能タイル スコルト」

(外装用・内装用)

SCC^{OH}T

スコルト

多機能タイル スコルトの基本メカニズム

快適な空間創造のためにさまざまな効果を発揮する多機能タイルスコルト。その機能の基本は、「光」という自然のエネルギーの利用。植物の葉の表面で行われる「光合成」によく似たメカニズムを持つ、「光触媒作用」です。

植物の光合成

光合成反応によってCO₂、H₂O・SO_xを生成

光触媒作用

「光触媒」である酸化チタンに光が当たると、酸化チタンが持っているe⁻に、空気中のO₂、H₂Oがそれぞれ反応し、OH・を生成します。OH・はNO_x、SO_x、CO₂、VOCsと反応して無害な物質に変換します。

さまざまな可能性を広げる光触媒作用の「効果」

- 超親水 セルフクリーニング効果
- 有毒ガス浄化 NO_x・SO_x浄化効果
- 有機物分解 防汚効果
- 細菌・雑菌の分解 抗菌効果
- 悪臭の分解 防臭効果

TOTOハイドロテクト技術

(TOTO独自の光触媒技術を活用した技術ブランド)

スコルトは、TOTOハイドロテクト技術により生まれた多機能タイルです。

セルフクリーニング効果で、いつまでも美しいビル外装を実現します。

多機能タイル スコルト (外装用)

「光触媒分解機能」が、タイル表面についた汚れを分解し、その付着力を弱めます。

排気ガスや煤煙など、ビル外壁のくすみの大きな原因となる油分を含んだ頑固な汚れを分解する機能です。

「光触媒超親水性機能」で、雨が、汚れとタイルの間に入り込み、汚れを洗い流します。

スコルトの表面は、光があたることにより、きわめて水となじみのよい「超親水性」という性質を持ちます。これによって、雨はタイルと汚れの間に均一な水膜を作り、汚れを一掃してしまうのです。

水は、通常タイル表面では水滴となりますが、スコルトは表面に均等に膜を作っています。



スコルト



通常タイル



通常タイル



スコルト

メンテナンスコストの大幅削減を実現!

「光触媒分解機能」と「光触媒超親水性機能」、2つの機能もたらすセルフクリーニング効果

建物自体の資産価値を高く維持!

白色、淡色タイルも汚れを気にせずに選択!

スコルト (外装用) についての詳細は28ページをご覧ください。

Fig.6-2 Brochure on the products of photocatalytic self-cleaning exterior tile²⁾.

6. 3 未解決の課題

第5章の研究においては、未解決の課題が2点あると考えている。1点目は、 Mg_2TiO_4 の水熱処理によって、更に高純度のブルッカイト型 TiO_2 を得る条件の確立である。水熱処理温度にも因るが、3~6%と若干のルチル型が含まれており、真に単相のブルッカイト型 TiO_2 粉末は得られていない。 $MgCO_3$ 粉末と TiO_2 粉末の混合条件、前記混合粉末の焼成条件及び水熱処理条件の影響を受けることは分かったが、更に詳細な作製条件の検討が必要と考えられる。

2点目は、水熱処理時に Mg_2TiO_4 結晶からブルッカイト型 TiO_2 結晶が生成（成長）するメカニズムの解明である（図6-3参照）。生成したブルッカイト型 TiO_2 粉末のSEM観察により、 Mg_2TiO_4 結晶の一部分を核としてブルッカイト型 TiO_2 結晶が成長していくことが推察されたが、その確認はできていない。このメカニズムの解明には、1点目の課題を検討することにより、単相のブルッカイト型 TiO_2 粉末を得る条件を確立した上で、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察等が必要になると思われる。

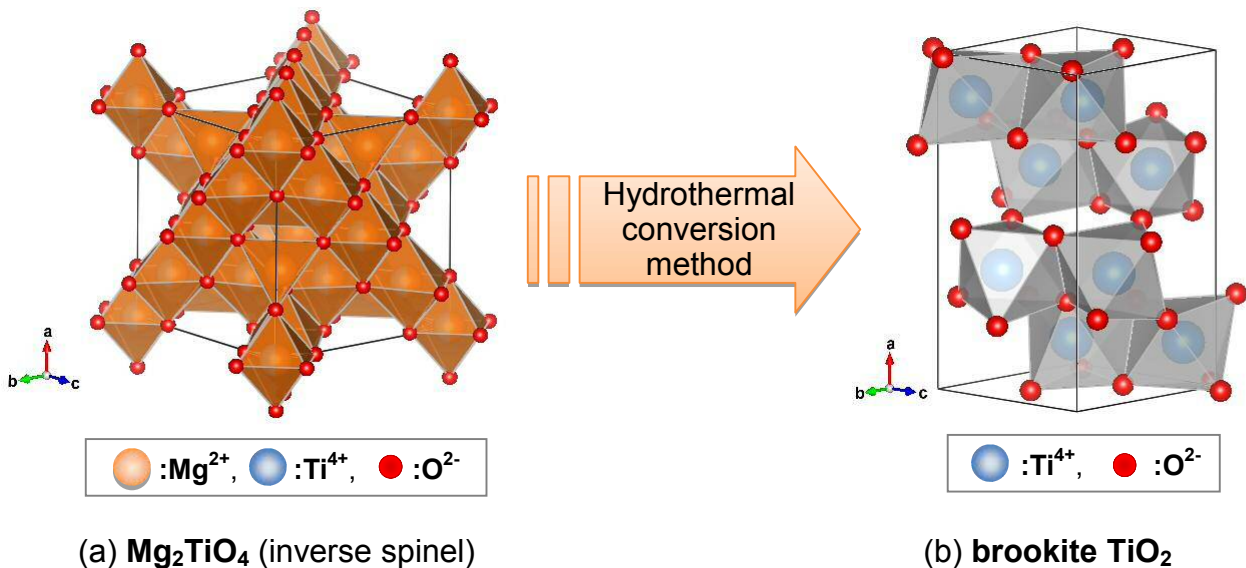


Fig.6-3 Hydrothermal conversion from (a) Mg_2TiO_4 to (b) brookite TiO_2 ³⁾.

6. 4 結び

第2章の研究の成果として「光触媒抗菌衛生陶器」を実用化した。これは、衛生陶器に光触媒を応用した最初の製品である。また、第3章の研究の成果として「光触媒セルフクリーニング外装タイル」を実用化した。これは、光触媒の光誘起親水性によるセルフクリーニング機能を利用した最初の製品である。なお、第4章及び第5章の研究の成果はまだ実用化されていないが、従来、光触媒の長所と言われてきた強い酸化分解力がセルフクリーニング（親水性）用途においては課題となり得ることを新規事項として提示し、その課題解決の方策を幾つか提供することができた。

以上より、本論文の研究において得られたこれらの知見及び技術が、我々の生活文化の向上に寄与しているものとする。

6. 5 参考文献

- 1) TOTO '95-'96 総合カタログ, pp.8 (1995).
- 2) TOTO '98-'99 タイル・建材総合カタログ, pp.6-7 (1998).
- 3) K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).

<補遺>

S 1 光触媒抗菌衛生陶器の耐久性向上

S 1. 1 緒言

光触媒抗菌衛生陶器は、釉薬層上に酸化チタン (TiO_2) 膜を焼成・固定化した構造から成るため、通常陶器の釉薬層 (ガラス質) と比較すると、特に耐久性の面で同等の表面品質を得ることは難しいと予想される。実際に、各種品質保証試験を行ったところ、酸・アルカリ浸漬や摩耗試験における抗菌活性低下が確認された。これらについては、免責により対処しているのが現状である。

現在生産されている光触媒抗菌陶器の断面は、図 S1-1 に示すように、 TiO_2 膜上に抗菌性金属 (Ag) が覆うような構造となっている。摩耗試験を例に挙げると、亀の子束子摺動により表面が削れて抗菌性金属が脱落し、 TiO_2 膜厚が減少するため、抗菌活性が低下すると考えられる。

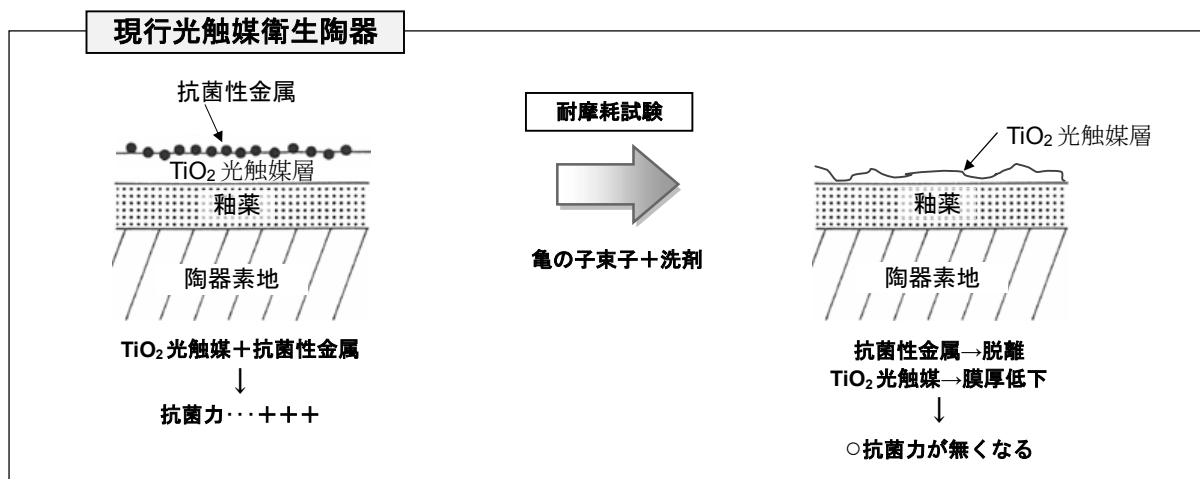


図 S1-1 現行の光触媒抗菌衛生陶器の構造

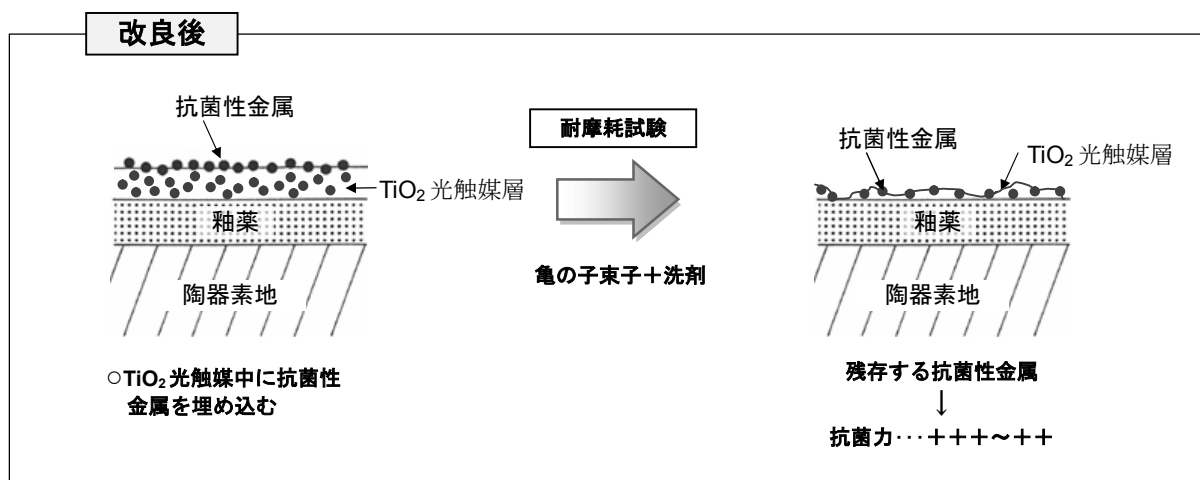


図 S1-2 改良後の光触媒抗菌衛生陶器の構造

そこで、図 S1-2 に示すように、銀 (Ag) 又は Ag 化合物をあらかじめ TiO₂ 膜内に埋め込んでおくことによって、光還元で固定化した TiO₂ 膜表面の Ag を補足して耐久性を向上させ、

- 酸 (10% HCl) 及びアルカリ (5% NaOH) 浸漬試験後の抗菌力を改善する
- 亀の子束子+洗剤での耐摩耗試験後の抗菌力を改善する

ことを目的とした。

S 1. 2 TiO₂+Ag [3回スプレー] 系

(1) 実験方法

TiO₂+Ag [3回スプレー] 系の実験は、焼成済の衛生陶器タイル上に TiO₂ ゼルをスプレーし、ゼル乾燥後に Ag を含む水溶液をスプレーする方法を採った。基材となる焼成済の衛生陶器タイルを作製する際にも一度施釉しているため、この方法によると完成までに全部で 3 回スプレーし、2 度焼成することになる。試験サンプル作製から評価までの実験の流れを、図 S1-3 に示す。

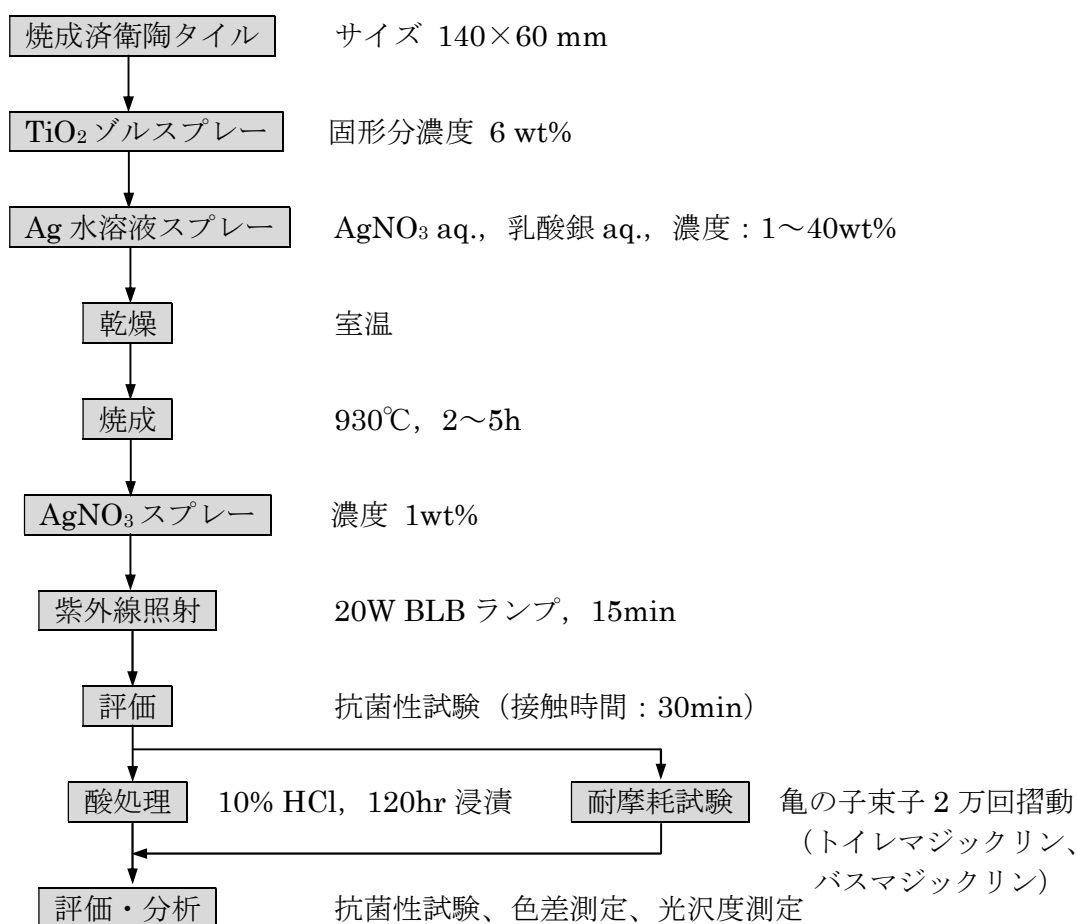


図 S1-3 実験方法 (TiO₂+Ag [3回スプレー] 系)

以下に、各実験の詳細について説明する。

(1) - 1 焼成済衛生陶器タイル

本実験で基材として使用した衛生陶器タイルの作製場所、仕様は以下の通りである。

衛生陶器タイル：小倉第一衛陶工場製
同工場トンネル窯焼成
サイズ（縦×横×厚み）＝140×60×7mm
釉薬色：#SC1（パステルアイボリー）

(1) - 2 TiO₂原料

TiO₂原料には、多木化学製酸化チタンゾル“A-6”を使用した。TiO₂固形分濃度は6wt%，平均粒径（結晶子径）150Å，分散剤としてモノエタノールアミン（MEA）が添加されており、pH～11のアルカリ性を示す。

(1) - 3 Ag原料

TiO₂膜に埋め込むAg原料には、スプレーで塗布する方法を使うため、水に溶け易い硝酸銀及び乳酸銀一水和物を使用した（表 S1-1）。硝酸銀は試薬特級の粉末をイオン交換水に溶解させ、1～40wt%の濃度で、乳酸銀は試薬級の粉末をイオン交換水に溶解させ、10wt%の濃度でスプレーした。両水溶液とも酸性であり、そのままではアルカリ性であるTiO₂ゾルとの相性が悪いので、アンモニア水を加えてアルカリ性にした溶液も一部で使用した。

表 S1-1 Ag原料

試薬名	組成式	組成量	性質	単価	危・劇指定
硝酸銀	AgNO ₃	169.87	水に易溶	¥3,600/25g 粉	劇物、危1類
乳酸銀一水和物	CH ₃ CH(OH)COOAg ·H ₂ O	214.95	比較的易溶	¥7,000/25g 粉	無し

(1) - 4 焼成

焼成には、電気炉を用いた。焼成に使用した電気炉を表 S1-2 に示す。

表 S1-2 焼成炉

名称	発熱体	最高温度	形状
マッフル炉	高温鉄クロム線	1100°C	箱形
電気炉 I	カンタル線	1150°C	箱形

マッフル炉は、温度及びソーキング時間のみ設定可能で、昇温速度は設定できない。焼成温度を930°C程度に設定した場合、約 1h で設定温度に到達する。電気炉 I は、昇温・降温速度やソーキ

ング時間等の設定が可能である。電気炉 I 使用時の焼成パターンを図 S1-4 に示す。

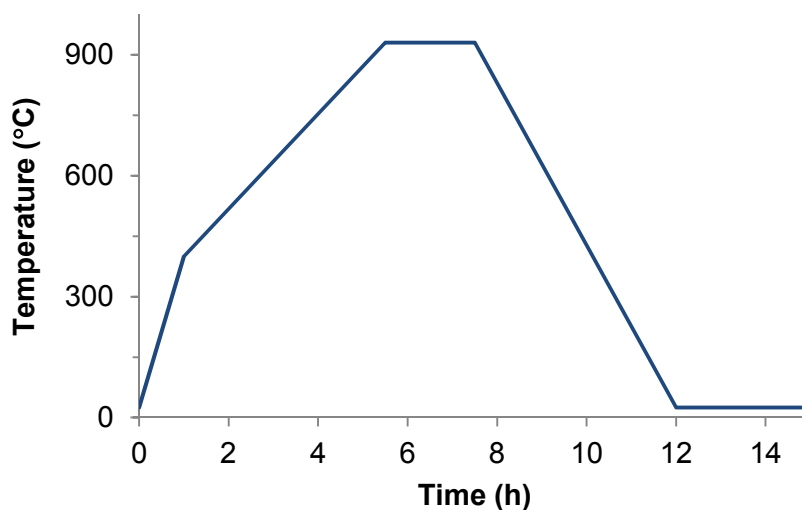


図 S1-4 焼成パターン (930°C, 2h 焼成)

(1) - 5 紫外線照射 (Ag 光還元)

蛍光灯型 20W のブラックライトブルー (BLB) ランプを 2 本使用し、試料とランプとの距離は 10cm とし、約 15min 紫外線照射した。これにより、光触媒材料の表面に Ag が光還元メッキされることになる。

(1) - 6 抗菌性試験

あらかじめ消毒用アルコール (80[v/v]%EtOH) で殺菌しておいた試料面と大腸菌 (*Escherichia coli*) の菌液を、40×40mm サイズの無アルカリガラスを用いて、暗条件下または 3500lux の蛍光灯照射下で 30min 接触させた後、回収菌液の生菌数を測定して抗菌力の有無を調べた。抗菌力の評価は、大腸菌の生存率によって、4 段階で評価した (表 S1-3)。

表 S1-3 抗菌性試験

大腸菌生存率	判定
10%以下	+++
10~30%	++
30~70%	+
70%以上	-

(1) - 7 酸処理

試薬特級の塩酸 (濃度 35~37%) をイオン交換水で 10%に希釈し、試験用サンプルを 120h 浸漬させた。

(1) - 8 耐摩耗試験

東洋精機製作所製ウォッシュビリティ試験機により、洗剤+水を含ませた亀の子束子を用いて、試験サンプル表面を2万回（往復1万回）摺動し、耐摩耗試験を行った。試験条件は、亀の子束子に約1kgの荷重を加え、300mmの区間を1minに約50往復の割合で運動させた。この間、摺動面には適時洗剤及び水を滴下した。使用した洗剤について成分等の性状を表S1-4に示す。

表 S1-4 耐摩耗試験用洗剤

洗剤	品名	成分	液性	研磨剤
トイレマジックリン	住宅・家具用合成洗剤（トイレ用）	界面活性剤（2%）	中性	有
バスマジックリン	住宅・家具用合成洗剤（浴室用）	界面活性剤（9%） アルキルベタイン	中性	無

(1) - 9 色差、光沢度測定

耐酸、耐摩耗試験によるTiO₂膜への影響を、試験前後の色差及び光沢度を測定することにより行った。使用した色差計は日本電色工業製“ND-300A”、光沢度計は同社製“VGS-1D”である。なお、光沢度の測定はJIS-Z8741に基づき、60度鏡面光沢法Gs(60°)により行った。

(1) - 10 試料作製条件

TiO₂+Ag [3回スプレー]系サンプルの作製条件を表S1-5に示す。

(2) 結果及び考察

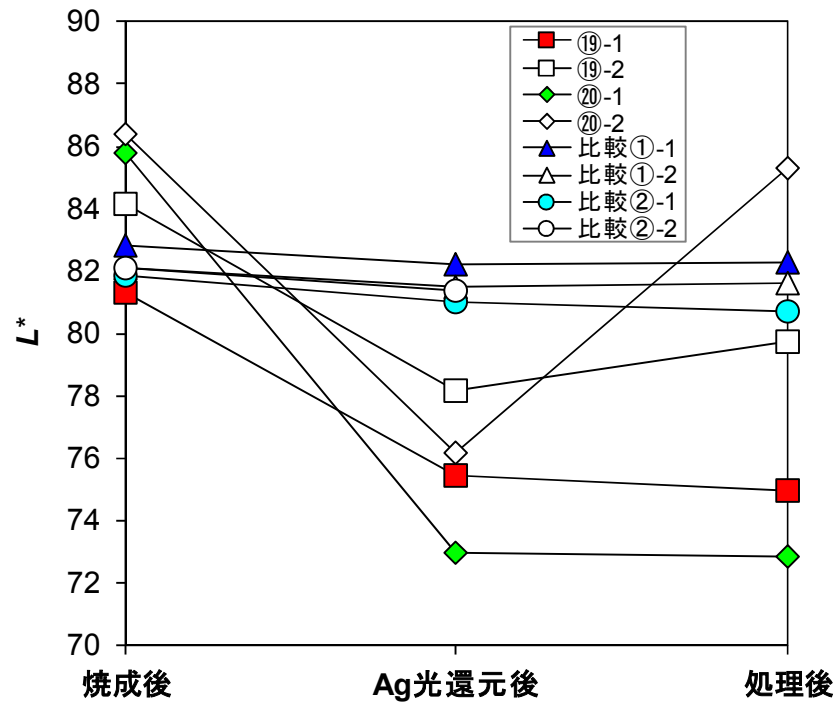
焼成後のTiO₂膜の状態と抗菌性試験の結果をまとめて表S1-5に示す。また、耐摩耗試験での色差及び光沢度変化の結果をそれぞれ図S1-5、図S1-6及び表S1-6に示す。

表S1-5 TiO₂+Ag [3回スプレー] 系二度焼成抗菌陶器

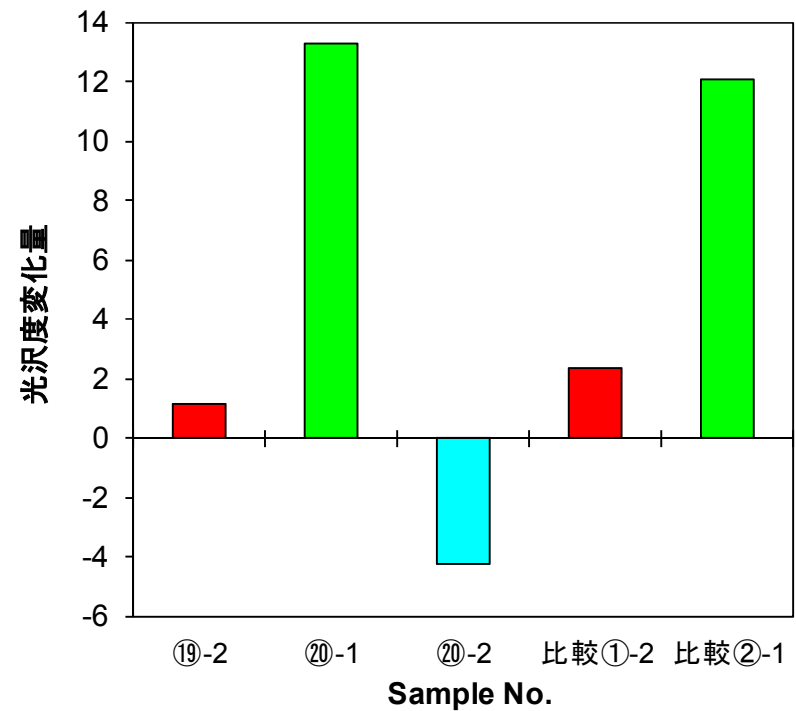
Sample No.	使用タイル	TiO ₂ ゾル	Ag原料	TiO ₂ /Ag比	焼成条件	焼成炉	膜着色	膜状態	耐汚染2	耐砂ケシ	耐金属	後処理条件	抗菌(明)	抗菌(暗)
3 S - ①	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃	1/2.0	930°C, 5h	マッフル炉	無	×	△	△	×	10%HCl, 120h	+ (62%)	- (94%)
3 S - ②	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃	1/5.0	930°C, 5h	マッフル炉	有	×	△	△	×	10%HCl, 120h	++ (22%)	- (71%)
3 S - ③	140×60mm薄板衛陶	ISK(6%)	AgNO ₃	1/2.7	930°C, 5h	マッフル炉	無	×	×	×	×	10%HCl, 120h		
3 S - ④	140×60mm薄板衛陶	ISK(6%)	AgNO ₃	1/2.9	930°C, 5h	マッフル炉	少有	×	×	×	×	10%HCl, 120h		
3 S - ⑤	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	乳酸銀+NH ₃ 水	1/2.1	930°C, 5h	マッフル炉	有	△	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	++ (20%) + (38%)	+++ (0.7%) +++ (0.7%)
3 S - ⑥	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	乳酸銀+NH ₃ 水	1/1.7	930°C, 5h	マッフル炉	少有	△	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ト ^ル) 10%HCl, 120h	++ (26%) - (82%) - (17%)	+++ (0.7%) ++ (26%) + (65%)
3 S - ⑦	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/2.4	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	+++ (1.5%) + (60%)	+++ (0.7%) +++ (1.3%)
3 S - ⑧	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/1.6	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ト ^ル) 10%HCl, 120h	+++ (3.6%) - (108%) + (59%)	+++ (0.7%) +++ (8.7%) + (55%)
3 S - ⑨	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/1.7	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	△	未処理	+++ (1.9%)	+++ (0.5%)
3 S - ⑩	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/2.0	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	×	未処理 10%HCl, 120h	++ (29%) - (79%)	+++ (0.5%) - (93%)
3 S - ⑪	140×60mm薄板衛陶	ISK(6%)	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/2.0	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	+++ (3.7%) - (82%)	+++ (0.5%) + (48%)
3 S - ⑫	140×60mm薄板衛陶	ISK(6%)	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/2.0	930°C, 5h	マッフル炉	無	○	○	○	○	未処理 10%HCl, 120h 亀の子束子2万回(ト ^ル)	+++ (4.4%) - (73%) - (120%)	+++ (0.5%) - (100%) - (76%)
3 S - ⑬	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/3.6	930°C, 5h	マッフル炉	少有	△	○	○	○	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	+++ (0.3%) + (43%)	+++ (0.4%) +++ (0.8%)
3 S - ⑭	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/4.0	930°C, 5h	マッフル炉	少有	△	○	○	○	10%HCl, 120h 亀の子束子2万回(ト ^ル)	- (79%) - (82%)	- (71%) + (48%)
3 S - ⑮	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/2.5	930°C, 2h	電気炉 I	無	△	△	△	×	未処理 10%HCl, 120h	+++ (0.3%) + (69%)	+++ (0.4%) + (58%)
3 S - ⑯	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/4.7	930°C, 2h	電気炉 I	無	×	○	○	○	亀の子束子2万回(ハ ^ス) 亀の子束子2万回(ト ^ル)	+++ (1.2%) +++ (0.4%)	+++ (0.4%) +++ (0.4%)
3 S - ⑰	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/4.0	930°C, 2h	マッフル炉	無	△	○	○	×	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	+++ (0.5%) +++ (0.4%)	+++ (0.6%) +++ (0.4%)
3 S - ⑱	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/4.1	930°C, 2h	マッフル炉	無	△	○	○	△	亀の子束子2万回(ト ^ル) 10%HCl, 120h	+++ (0.4%) +++ (2.0%)	+++ (0.4%) + (48%)
3 S - ⑲	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/4.0	930°C, 2h	マッフル炉	少有	△	○	△	×	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	+++ (0.4%) +++ (2.0%)	+++ (0.4%) +++ (0.5%)
3 S - ⑳	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	AgNO ₃ +NH ₃ 水	1/3.8	930°C, 2h	マッフル炉	少有	△	○	△	×	亀の子束子2万回(ト ^ル) 10%HCl, 120h	++ (27%) +++ (2.3%)	+++ (0.4%) + (36%)
比較 - ①	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	無し	10/0	930°C, 2h	電気炉 I	-	○	○	○	△	未処理 亀の子束子2万回(ハ ^ス)	- (74%) + (44%)	+++ (9.0%) + (48%)
比較 - ②	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	無し	10/0	930°C, 2h	電気炉 I	-	○	○	○	△	亀の子束子2万回(ト ^ル)	+ (52%)	++ (20%)

表S1-6 耐酸・耐摩耗試験

Sample No.	TiO ₂ sol	Ag 原料	TiO ₂ /Ag比	処理条件	焼成後		Ag光還元後		処理後	
					L*	Gs(60°)	L*	Gs(60°)	L*	Gs(60°)
⑱-1	多木化学A-6	AgNO ₃	1/4.0	未処理	81.29	—	75.42	8.3	74.94	8.7
⑱-2	↑	↑	↑	亀の子2万回(ハス)	84.18	—	78.20	15.0	79.76	16.2
⑳-1	↑	↑	1/3.8	亀の子2万回(トイ)	85.81	—	72.99	17.5	72.86	30.8
⑳-2	↑	↑	↑	10%HCl, 120h	86.37	—	76.17	27.3	85.30	23.1
比較①-1	多木化学A-6	無	—	未処理	82.80	—	82.20	78.5	82.29	77.1
比較①-2	↑	↑	—	亀の子2万回(ハス)	82.12	—	81.48	116.3	81.60	118.7
比較②-1	↑	↑	—	亀の子2万回(トイ)	81.84	—	80.99	67.0	80.74	79.1
比較②-2	↑	↑	—	10%HCl, 120h	82.08	—	81.39	107.6	—	—



図S1-5 L*変化 [耐酸・耐摩耗試験]



図S1-6 光沢度Gs(60°)変化 [耐酸・耐摩耗試験]

以上の結果から、

- AgNO₃水溶液（酸性）をそのままスプレーした場合、TiO₂ゾルとの相性が悪く、TiO₂膜がきれいにできなかった。
- AgNO₃及び乳酸銀水溶液にアンモニア水を加え、アルカリ性にしておくことにより TiO₂膜の状態は改善された。
- しかし、TiO₂/Ag 比=1/2 よりも Ag 添加量が多くなると、TiO₂膜の着色及び凹凸が生じ始めた。
- 10%HCl, 120h 浸漬後の抗菌活性は、焼成のソーキング時間を短縮しても改善することができなかった。
- 図 S1-5 より、HCl 浸漬後は *L**値が大きくなっており、表面の Ag が Cl⁻イオンと反応して AgCl に変化し、抗菌活性が低下したと考えられる。
- 図 S1-6 より、摩耗試験後は光沢度が上がっており、TiO₂膜が削れていることが分かる。また、研磨剤入り洗剤の方が光沢度は大きく上がっている。
- 930°C, 5h 焼成サンプルでは、摩耗試験後の抗菌活性が大きく低下した。
- ソーキング時間 2h, TiO₂/Ag 比=1/4 程度としたサンプルでは、摩耗試験後も高い抗菌活性を維持していた。(3S-⑰, 3S-⑱)

S 1. 3 TiO₂+Ag 化合物 [2回スプレー] 系

(3) 実験方法

試験サンプル作製から評価までの実験の流れを、図 S1-7 に示す。

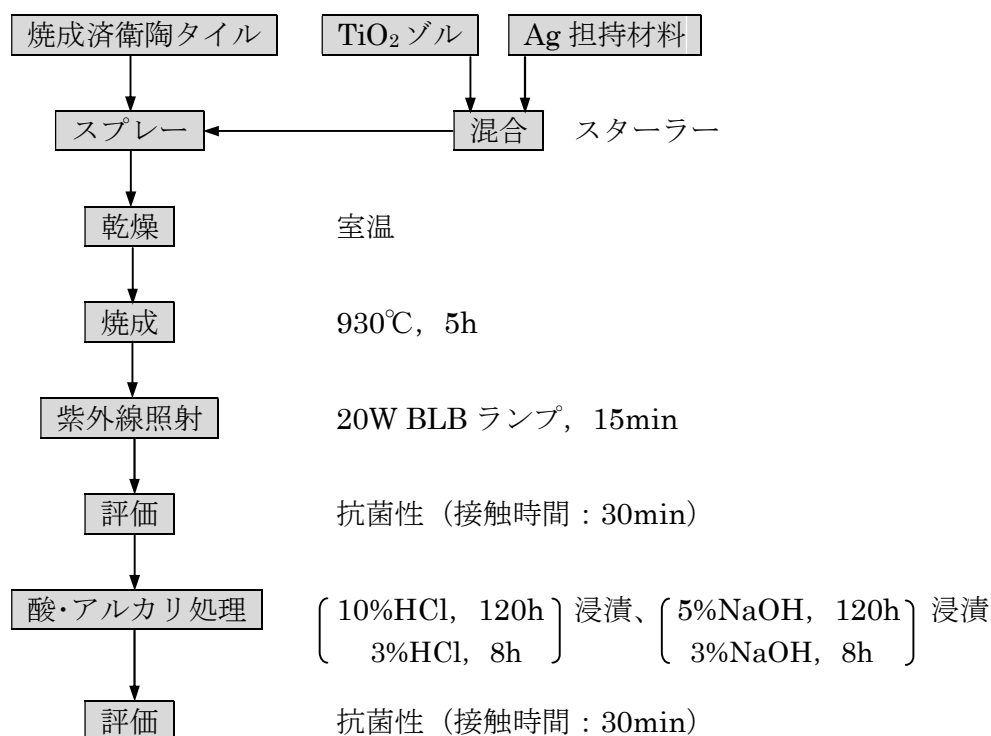


図 S1-7 実験方法 (TiO₂+Ag 化合物 [2回スプレー] 系)

TiO₂+Ag 化合物 [2 回スプレー] 系の実験は、TiO₂ゾルと Ag 担持材料をあらかじめ混合した後、焼成済の衛生陶器タイル上にスプレーし、焼成する方法により行った。基板となる焼成済の衛生陶器タイル作製時の施釉・焼成も含めると、完成までに全部で 2 回スプレーし、2 回焼成する必要がある。以下、各実験の詳細について説明する。

(3) - 1 焼成済衛生陶器タイル

(1) - 1 と同じなので省略する。

(3) - 2 TiO₂原料

(1) - 2 と同じなので省略する。

(3) - 3 Ag 担持材料

本実験に使用した Ag 担持材料を表 S1-7 に示す。TiO₂ゾルとの混合は、ビーカーに入れ、スターラー攪拌により行った。

表 S1-7 Ag 担持材料

材料名	グレード	製造元	形状	Ag 担持量	担体	単価
AgNO ₃	試薬特級	—	粉末	—	—	¥3,500/25 粉
アパサイダー	AW	サンギ	粉末	3wt%	リン酸 Ca	¥15,000/kg 粉
ナルククリーン	—	鳴海製陶	粉末	15wt%	リン酸 Ca + 灰長石	¥11,950/kg 粉
アトミィボール	D-20	触媒化成	液体	0.18wt%	TiO ₂ コロイド	¥8,000/kg 液
Ag ₂ O	試薬 1 級	—	粉末	—	—	¥4,000/25g 粉

(3) - 4 焼成

サンプルの焼成には電気炉を使用した。電気炉及び焼成パターンはそれぞれ表 S1-2, 図 S1-4 参照。

(3) - 5 紫外線照射 (Ag 光還元)

(1) - 5 と同じなので省略する。

(3) - 6 抗菌性試験

(1) - 6 と同じなので省略する。

(3) - 7 酸・アルカリ処理

酸処理に関しては、(1) - 7 と同じなので省略する。

アルカリ処理は、試薬特級の水酸化ナトリウムをイオン交換水に溶解させて 5%水溶液とし、試験用サンプルを 120h 浸漬させた。

(3) - 8 試料作製条件

TiO₂+Ag 化合物 [2 回スプレー] 系サンプルの作製条件を表 S1-8 に示す。

(4) 結果及び考察

- Ag 光還元の有無、後処理条件と抗菌性試験の結果をまとめて表 S1-8 に示す。以上の結果から、
- ・AgNO₃, アパサイダー、Ag₂O 添加サンプルでは、明時の抗菌活性が無添加サンプルよりも低い。
 - ・これらの Ag 担持材料の添加は、TiO₂膜の光触媒活性を下げる方向に働いているものと思われる。
 - ・いずれの Ag 担持材料を添加しても、10%HCl, 120h 浸漬及び 5%NaOH, 120h 浸漬後の抗菌活性は大きく低下した。
 - ・3%HCl, 120h 及び 3%NaOH, 8h 浸漬の弱い条件でも、抗菌活性は大きく低下した。
 - ・従って、この系では酸・アルカリ浸漬に対する耐久性向上は難しいと思われる。

S 1. 4 まとめ

2 回スプレー系では、焼成後に Ag を光還元しているにもかかわらず、抗菌力が低いサンプルが見られた。酸・アルカリ浸漬に対する耐久性（抗菌活性低下）は改善されなかった。

3 回スプレー系では、①焼成時のソーキング時間を 5h から 2h まで短縮

②TiO₂/Ag=1/4 程度まで Ag 添加

することにより、摩耗試験後の抗菌力は“+++”（30min 接触で減菌率 90%以上）が得られた。

但し、10%HCl, 120h 浸漬後の抗菌力は“+~-”程度であり、目標値まで改善できなかった。

その一方、Ag 添加量の増加に伴い、TiO₂膜の着色（茶～黒）及び表面状態の劣化が見られた。

S 1. 5 今後の課題

Ag 添加量増加に伴う、TiO₂膜の着色及び表面状態の改善が必要と思われる。

表S1-8 TiO₂+Ag系 [2回スプレー] 系二度焼成抗菌陶器

Sample No.	使用タイル	TiO ₂ ゾル	添加剤	添加量	焼成条件	焼成炉	Ag後担持	耐汚染2	耐砂ケシ	耐金属	後処理条件	抗菌(明)	抗菌(暗)
T S-①	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	AgNO ₃	10wt%	950°C,5h	マッフル炉	無	—	—	—	無	— (76%)	— (73%)
T S-②	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	950°C,5h	マッフル炉	無	—	—	—	無	— (86%)	— (86%)
T S-②Ag	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	950°C,5h	マッフル炉	有	—	—	—	無	— (95%)	+ (68%)
T S-③	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	950°C,5h	マッフル炉	無	—	—	—	無 10%HCl,120h	— (74%) — (106%)	++ (22%) — (90%)
T S-③Ag	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	950°C,5h	マッフル炉	有	—	—	—	無 10%HCl,120h	+++ (1.6%) — (106%)	+++ (0.5%) — (90%)
T S-④	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	900°C,2h	マッフル炉	無	—	—	—	無 10%HCl,120h	+ (49%) — (110%)	+++ (7.9%) — (90%)
T S-④Ag	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アパサイダー	10wt%	900°C,2h	マッフル炉	有	—	—	—	無 10%HCl,120hr	+++ (0.5%) — (110%)	+++ (0.5%) — (85%)
T S-⑤	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	ナルクリン	3wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	10%HCl,120hr	+ (47%)	— (81%)
T S-⑥	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	ナルクリン	3wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	5%NaOH,120h	+ (53%)	— (89%)
T S-⑦	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アトミボール	15wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	10%HCl,120h	+ (67%)	— (80%)
T S-⑧	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アトミボール	15wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	5%NaOH,120h	— (71%)	— (89%)
T S-⑨A	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	ナルクリン	3wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	3%HCl,8h	+ (58%)	— (81%)
T S-⑨B	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	ナルクリン	3wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	3%NaOH,8h	+ (41%)	+ (37%)
T S-⑩A	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アトミボール	15wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	3%HCl,8h	+ (62%)	— (86%)
T S-⑩B	1/2[150mm 衛陶]	多木化学A-6	アトミボール	15wt%	930°C,5h	マッフル炉	有	—	○	×	3%NaOH,8h	+ (37%)	++ (20%)
T S-⑪A	1/2[薄板衛陶]	多木化学A-6	Ag ₂ O	1wt%	930°C,5h	電気炉 I	有	—	○	×	10%HCl,120h	+ (63%)	— (98%)
T S-⑪B	1/2[薄板衛陶]	多木化学A-6	Ag ₂ O	1wt%	930°C,5h	電気炉 I	有	—	○	×	無	++ (20%)	++ (16%)

注) 1. 使用タイル { 150mm 衛陶 : 小倉第一衛陶工場製 (釉薬色 : #SC1) 厚み約10mm
薄板衛陶 : 小倉第一衛陶工場製 (釉薬色 : #SC1) 約140×60mm

2. 焼成炉 { マッフル炉 : 339実験室
電気炉 I : Max.1100°C, カンタル線マッフル炉

3. 添加剤 { アパサイダー : AW→粒径2μm, Ag担持量3wt%
ナルクリン : 粒径2μm, Ag担持量15wt%
アトミボール : D-20→固形分4.35%, Ag担持量4.46%

4. 抗菌 { 明 : Light下で30min接触 → 大腸菌生存率 { <10% ... +++
10~30% ... ++
30~70% ... +
>70% ... -
暗 : Dark下で30min接触 → //

S 2 光触媒抗菌衛生陶器の抗菌力評価方法

S 2. 1 緒言

酸化チタン (TiO₂) を用いた光触媒抗菌タイル、衛生陶器共に、生産は各事業部で行うが、その抗菌力はロット毎の抜き取り、あるいは現品と同時に作製したサンプル片を茅ヶ崎工場内の基礎研究所に輸送し、実際に大腸菌を接触させて評価しているのが現状である。

現状の抗菌力評価方法では、大腸菌を接触した後、肉眼で見えるように約 24h 培養する必要があるが、加えて、本社（北九州市）から茅ヶ崎工場間のサンプル輸送等の時間が必要となるため、最終的な結果がでるまでかなりの時間がかかってしまう。また、将来的にも基礎研究所で抗菌試験ができる体制にあるかは保証できない、といった問題がある。一方、現在基礎研究所で行っている抗菌試験方法を、そのまま事業部に移管することを考えた場合、衛生陶器の生産現場で大腸菌のような細菌を扱うことは、細菌の管理等の安全面からも非現実的であると思われる。

そこで、生産現場でも実施できるような安全かつ簡易な光触媒抗菌衛生陶器の抗菌力チェック方法を開発することを目的とした。

S 2. 2 実験

S 2. 2. 1 各種水溶液の pH 変化

各種水溶液の pH 変化に関する実験の流れを、図 S2-1 に示す。また、実験に使用した光触媒サンプルを表 S2-3 に、水溶液の組成及び濃度を表 S2-4 に示す。

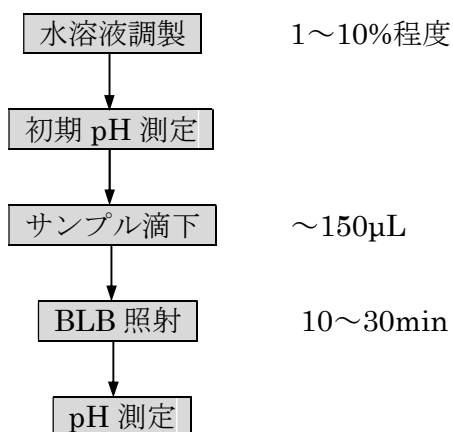


図 S2-1 実験方法フロー（各種水溶液の pH 変化）

まず、各種水溶液（表 S2-4）を調製し、堀場製作所製 Compact pH Meter “B-212”により初期の pH を測定した。次に、マイクロピペッターにより~150μL 採取し、光触媒活性の異なる抗菌衛生陶器サンプル（表 S2-3）に滴下し、40mm 角、厚さ 1mm の無アルカリガラスにより水溶液を接触

させ、20Wのブラックライトブルーランプ（三共電気製“FL20S-BLB”）1本により、サンプル間隔5cmで一定時間照射した。その後、堀場製作所製 Sampling Sheet “Y011”により溶液を回収し、前述のpHメータによりpHを測定した。

S 2. 2. 2 Ag 塩水溶液の pH 変化

上記S 2. 2. 1項の実験から、Ag 塩の水溶液が光触媒活性の小さなサンプルでも、比較的大きなpH変化を示したので、AgNO₃、乳酸銀の他にAg₂SO₄、AgClO₄も加えた4種類について、さらに詳しくBLB照射時間とpH変化の関係を測定することにした。

本実験に使用した4種類のAg塩の主な特性値を表S2-1に示す。Ag塩は全て試薬級のものを使用した。実験方法については、上記S 2. 2. 1項とほぼ同じなので省略する。

表 S2-1 Ag 塩の諸特性

物質名	組成式	組成量	溶解度	危・劇指定
硝酸銀	AgNO ₃	169.87	122 (0°C)	劇物
乳酸銀	CH ₃ CH(OH)COOAg·H ₂ O	214.95	5 (15°C)	—
硫酸銀	Ag ₂ SO ₄	311.79	0.57 (0°C)	劇物
過塩素酸銀	AgClO ₄	207.32	525 (25°C)	劇物、危1類

S 2. 2. 3 pH 指示薬による活性の判別

pHメータよりも簡易なpH測定方法を検討する目的で、pH指示薬による光触媒活性の大きいサンプルと小さいサンプルの判別を試みた。

上記S 2. 2. 2項の実験から、1.0wt%のAgNO₃水溶液を使用した場合、BLBランプ10min照射後のpHは3~4程度となることが分かったので、この範囲で変色するようなpH指示薬を幾つか選定した。本実験に用いた4種類のpH指示薬の変色範囲等を表S2-2に示す。これらの指示薬は、所定の濃度に調製された市販の試薬（溶液）を使用した。

表 S2-2 pH 指示薬

試薬名	濃度	変色範囲（色）
メチルオレンジ	0.1 w/v%	pH 3.1（赤）～pH4.4（橙黄）
ブロモフェノールブルー	0.04 w/v%	pH3.0（黄）～pH4.6（青紫）
コンゴレッド	0.1 w/v%	pH3.0（青紫）～pH5.0（赤橙）
メチルイエロー	0.05 w/v%	pH2.9（赤）～pH4.0（黄）

pH指示薬による活性の判別に関する実験の流れを図S2-2に示す。

まず、1wt%の AgNO₃水溶液と表 S2-2 の pH 指示薬を混合しておき、上記 S 2. 2. 1 項及び S 2. 2. 2 項の実験と同様に、サンプルに～150μL 滴下、40×40mm の無アルカリガラスをのせ、10min BLB 照射した後、pH 指示薬の色変化を目視で確認した。

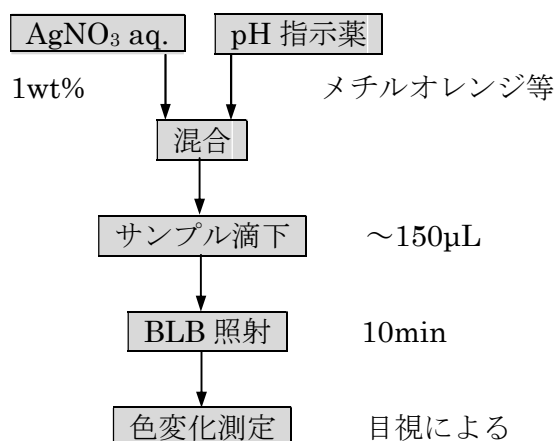


図 S2-2 実験方法 (pH 指示薬による活性の判別)

S 2. 2. 4 AgNO₃水溶液による ΔpH と抗菌試験結果の関係

上記 S 2. 2. 1 項及び S 2. 2. 2 項の実験から、Ag 塩の中でも AgNO₃水溶液が TiO₂膜の光触媒活性測定に適していると考え、通常陶器 (Control) と光触媒衛生陶器サンプルの BLB 照射後の pH の差 (=ΔpH) と抗菌試験結果を比較し、ΔpH と抗菌力関係を調べた。

光触媒衛生陶器サンプルは、本実験前にあらかじめ作製され、抗菌試験結果が分かっているものを主に使用した。実験方法については、上記 S 2. 2. 1 項ないし S 2. 2. 2 項とほとんど同じなので省略する。なお、AgNO₃水溶液の濃度は 1.0wt%、BLB 照射時間は 10min、BLB ランプとサンプル間の距離は 5cm とした。

S 2. 3 結果及び考察

S 2. 3. 1 各種水溶液の pH 変化

出発原料の TiO₂ゾルの結晶形は、ほぼ 100%アナターゼ型 (低温型) であるが、一般に TiO₂ (アナターゼ) は 700℃付近でルチル型に転位するため、900℃以上で焼成される光触媒衛生陶器上の TiO₂膜は、大部分がルチル型 (高温型) になっているものと思われる。

ルチル型の抗菌力はアナターゼ型のそれよりも弱いため、光触媒衛生陶器の持つ抗菌力は、焼成後の光還元によって TiO₂膜表面に固定された Ag によるところが大きいと推察される。また、光触媒衛生陶器の抗菌力は光還元時に固定化された Ag 量に比例し、光還元時に固定化できる Ag 量は TiO₂膜の光触媒活性に比例すると考えられる。

従って、焼成後の TiO₂膜の光触媒活性を測定することによって、抗菌力を予想することが可能

になるだろうと考えた。そこで、光触媒の酸化・還元力を使って種々の水溶液を分解し、その水溶液の pH が変化するかどうかを調べてみることにした。

表 S2-3 光触媒衛生陶器サンプル

Sample	色番	TiO ₂ ゾル	膜厚	焼成条件	抗菌 (明)	抗菌 (暗)
膜厚：大	#SC1	多木化学A-6	0.9μm	950℃, 1h	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
膜厚：小	#SC1	多木化学A-6	0.4μm	930℃, 2h	+ (39%)	+++ (0.8%)
Control	#SC1	—	—	—	— (100%)	— (100%)

表 S2-4 各種水溶液の pH 変化

No.	溶 液	濃 度	BLB 照射時間	初期 pH	BLB照射後 pH		
					膜厚：大	膜厚：小	Control
1	KI aq.	0.1mol/l	30min	4.4	5.0	4.2	4.1
2	EtOH/H ₂ O	50/50vol%	20min	5.6	5.7	—	—
3	H ₂ O ₂ aq.	1.0wt%	10min	6.0	5.0	4.9	4.9
4	中性リン酸塩標準液	—	30min	6.9	6.9	—	—
5	CH ₃ COOH aq.	0.25wt%	30min	3.3	3.3	—	—
6	(CH ₃ COO) ₂ Ni aq.	1.0wt%	10min	7.1	6.5	6.8	7.0
7	FeCl ₃ aq.	0.2wt%	10min	1.9	1.9	—	—
8	Sr(OH) ₂ aq.	1.0wt%	10min	12.1	12.4	12.4	12.5
9	NaCl aq.	0.9wt%	10min	4.6	4.1	4.0	3.9
10	NaNO ₃ aq.	1.0wt%	10min	4.3	4.2	4.2	4.2
11	NaNO ₂ aq.	1.0wt%	30min	4.3	4.1	4.3	4.3
			10min	5.7	5.5	5.4	5.7
12	Na ₂ S ₂ O ₃ aq.	1.0wt%	30min	5.7	6.0	5.6	5.6
			10min	4.5	5.2	4.2	4.0
13	(CH ₃ COO) ₂ Cu aq.	1.0wt%	30min	4.5	4.5	4.4	4.5
			10min	5.4	5.4	—	—
14	CuSO ₄ aq.	1.0wt%	10min	4.4	3.7	3.9	4.0
15	CuCl ₂ aq.	1.0wt%	10min	4.0	4.1	3.6	3.5
16	AgNO ₃ aq.	1.0wt%	10min	4.1	2.5	3.1	3.6
			30min	3.8	2.0	2.7	3.6
17	AgNO ₃ aq.	10wt%	10min	4.0	2.7	3.1	4.2
18	AgNO ₃ aq.+NH ₃ 氷	10wt%	10min	9.7	9.3	9.6	9.4
19	AgNO ₃ +NaOH aq	1/2(wt)	10min	12.4	12.3	12.3	12.1
20	乳酸銀 aq.	1.0wt%	10min	5.7	4.2	4.9	5.4
			30min	5.8	3.5	4.3	4.9

注) BLB ランプ : FL20S-BLB×1 本 (20W 型)

BLB ランプとサンプル間の距離は 5cm

各種水溶液の pH 変化を測定した結果を表 S2-4 に示す。以上の結果から、

- Cu, Ag 塩以外の水溶液は、KI 水溶液を除くと pH はほとんど変化しなかった。
- CuSO₄及び KI 水溶液は、光触媒活性の小さい「膜厚：小」サンプルの pH 変化が非常に小さい。
- ΔpH～0.2 程度では、pH メータの誤差範囲内であるため、TiO₂膜の光触媒活性チェックに使うことは難しいと思われる。
- Ag 塩の水溶液はいずれも、「膜厚：小」サンプルでも大きな pH 変化が得られた。
- AgNO₃ 1wt% と 10wt%水溶液では、BLB 照射時間 10min で比較すると、Control を除いて pH に大きな差がなかった。（文献 1)の結果と一致している）
- Ag 塩水溶液に NH₃水を加えてアルカリ性とした溶液では、pH 変化が小さかった。
- Ag 塩の水溶液を使用すると、測定後のサンプルが光還元により析出した Ag により茶～黒色に着色した。

S 2. 3. 2 Ag 塩水溶液の pH 変化

Ag 塩の水溶液を滴下した TiO₂膜表面に BLB 照射した場合、次式の反応が起こる^{2),3),4)}。



まず、(S2-1)式により TiO₂膜に紫外線が当たると一対の正孔 h⁺と電子 e⁻を生じる。次に、電子 e⁻は(S2-2)式により Ag⁺イオンを還元し、Ag を析出させる。また、正孔 h⁺は(S2-3)式により H₂O を酸化し、O₂と H⁺イオンを生成させる。

従って、この生成した H⁺イオンによって Ag 塩水溶液の pH が低下することになる。

文献 1)によると、メーカー及び結晶形の異なる TiO₂について、(S2-2)、(S2-3)式によって生じる Ag, O₂量を測定しているが、多くの試料でアナターゼ型よりもルチル型の方が多く Ag, O₂を生成している。このことは、大部分がルチル型になっている光触媒衛生陶器の TiO₂膜にとっては都合がよい。また、pH 2.0 以下では反応速度が急激に減少することが実験で確かめられている³⁾。

BLB 照射時間による pH の変化を測定した結果を、AgNO₃は表 S2-6 及び図 S2-3, 乳酸銀は表 S2-7 及び図 S2-4, Ag₂SO₄は表 S2-8 及び図 S2-5, AgClO₄は表 S2-9 及び図 S2-6 に示す。また、BLB ランプを白色蛍光灯に替えて照射時間と AgNO₃の pH 変化を測定した結果を表 S2-10, 11 及び図 S2-7, 8 に示す。さらに、4 種類の Ag 塩について、BLB 照射時間による ΔpH の比較を表 S2-12, 13 及び図 S2-9, 10 に示す。

表 S2-5 Ag 塩水溶液の比較

		AgNO ₃	乳酸銀	Ag ₂ SO ₄	AgClO ₄
結 果	BLB照射時間 vs. pH変化 (表)	表S2-6	表S2-7	表S2-8	表S2-9
	BLB照射時間 vs. pH変化 (グラフ)	図S2-3	図S2-4	図S2-5	図S2-6
比 較	危険物指定	—	—	—	危1類
	溶解し易さ	○	△	×	○
	Controlの安定性	○	×	△	○
	膜厚：大 ΔpH (10min) ①	1.1	1.2	1.3	1.0
	膜厚：小 ΔpH (10min) ②	0.5	0.5	0.8	0.3
	ΔpH差 (①-②)	0.6	0.7	0.5	0.7

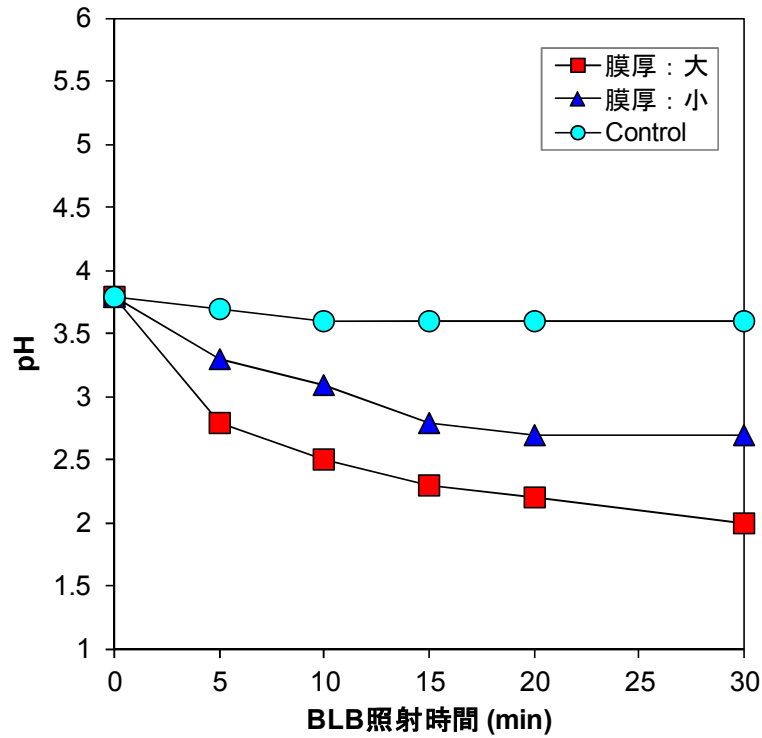
以上の結果から、

- ・ AgNO₃の場合、Control が安定しており、膜厚：大と膜厚：小サンプル間で pH 0.5～0.7 の差がある。
- ・ しかし、BLB ランプを白色蛍光灯に替えた場合、pH はほとんど変化しなかった。
- ・ 乳酸銀の場合、膜厚：大と膜厚：小サンプル間で pH 0.5～0.8 の差があるものの、Control の pH も変化しており、判別し難くなる可能性がある。
- ・ Ag₂SO₄は、初期 (10min くらいまで) の pH 低下が大きい、その後の pH 低下は他の Ag 塩よりも小さい。
- ・ AgClO₄は元の水溶液の pH が 3.6 と少し低いが、pH 低下は他の Ag 塩水溶液と同じように起きている。
- ・ 乳酸銀及び Ag₂SO₄は粉末が水に溶解し難く、1wt%程度の水溶液をつくる時でも、少し加熱する必要がある。また、AgClO₄は危険物第一類に属し、薬品の管理面で問題がある。
- ・ 上で挙げた問題点及び光還元時に AgNO₃水溶液を使用していること等を考慮すると、4 種類の Ag 塩の中では、AgNO₃が最適であると思われる。

表S2-6 pH変化 [BLB]

Time(min) ↓ Sample→	AgNO ₃ 1wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	3.8	3.8	3.8
5	2.8	3.3	3.7
10	2.5	3.1	3.6
15	2.3	2.8	3.6
20	2.2	2.7	3.6
25	—	—	—
30	2.0	2.7	3.6

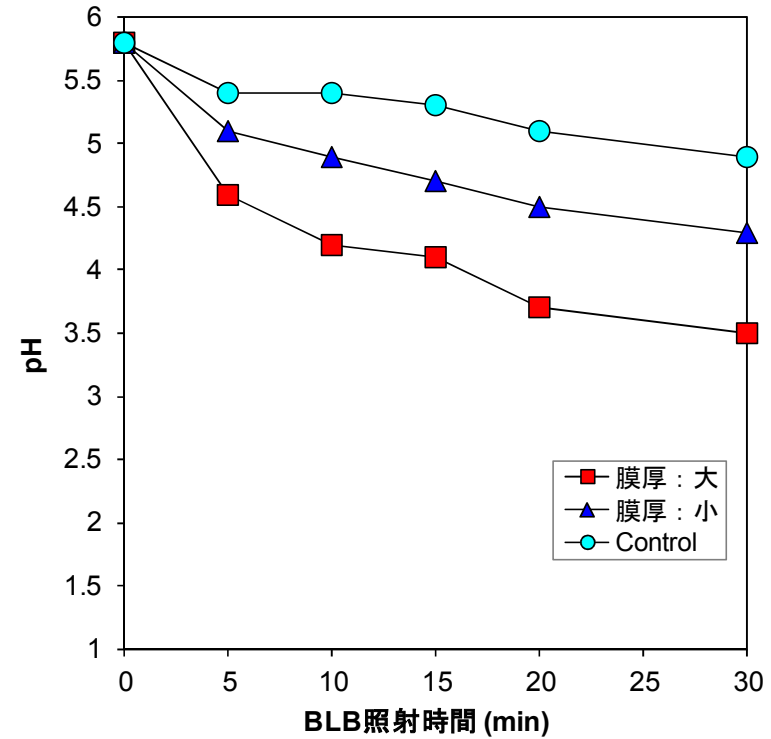
注) 膜厚：大 950℃, 1h焼成
膜厚：小 930℃, 2h焼成



図S2-3 pH変化 [AgNO₃ 1wt%]

表S2-7 pH変化 [BLB]

Time(min) ↓ Sample→	乳酸銀 1wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	5.8	5.8	5.8
5	4.6	5.1	5.4
10	4.2	4.9	5.4
15	4.1	4.7	5.3
20	3.7	4.5	5.1
25	—	—	—
30	3.5	4.3	4.9
抗菌(L)	+++ (0.4%)	+ (39%)	— (100%)
抗菌(D)	+++ (0.4%)	+++ (0.8%)	— (100%)

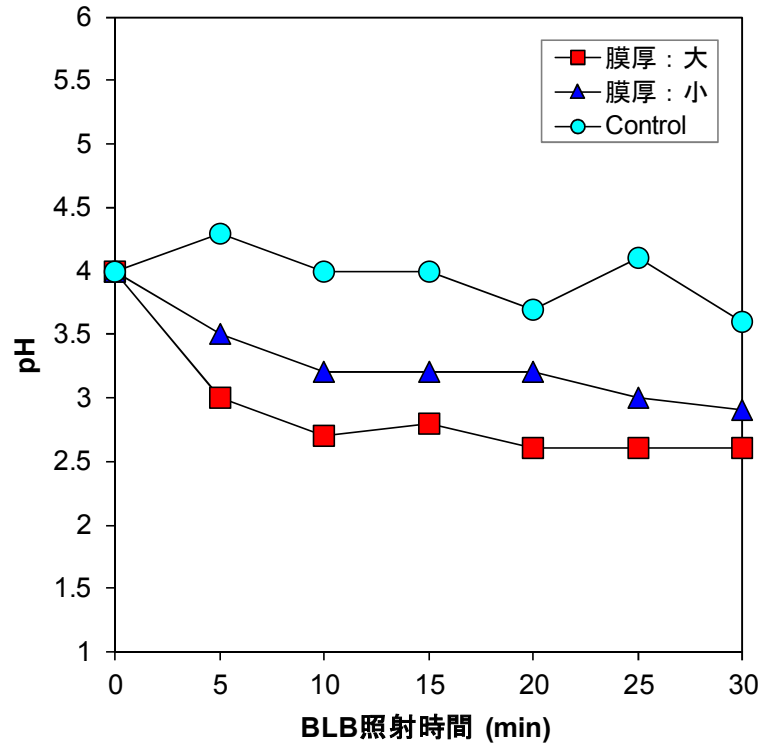


図S2-4 pH変化 [乳酸銀 1wt%]

表S2-8 pH変化 [BLB]

Time(min) ↓ Sample→	Ag ₂ SO ₄ 1wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	4.0	4.0	4.0
5	3.0	3.5	4.3
10	2.7	3.2	4.0
15	2.8	3.2	4.0
20	2.6	3.2	3.7
25	2.6	3.0	4.1
30	2.6	2.9	3.6

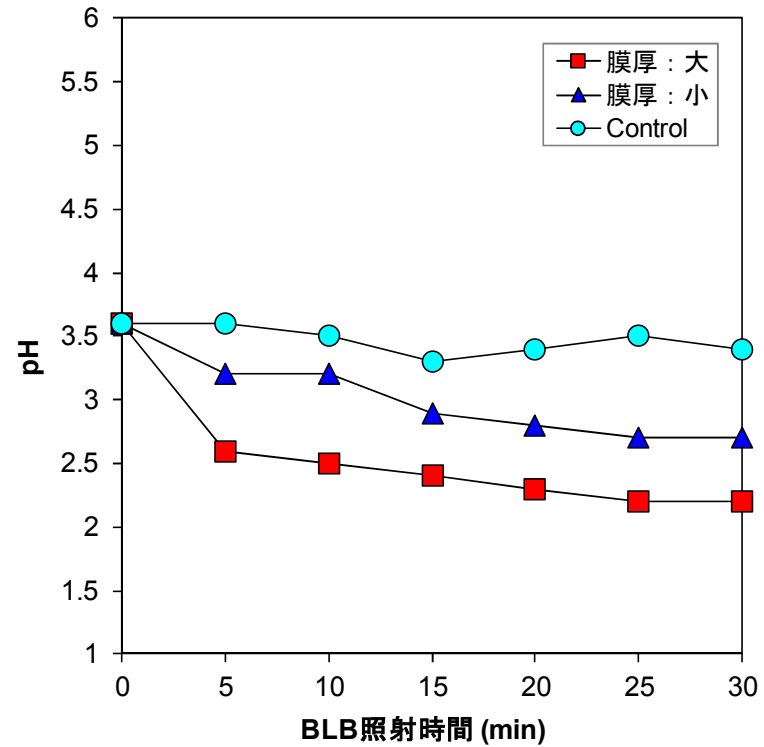
注) 膜厚：大 950°C, 1h焼成
膜厚：小 930°C, 2h焼成



図S2-5 pH変化 [Ag₂SO₄ 1wt%]

表S2-9 pH変化 [BLB]

Time(min) ↓ Sample→	AgClO ₄ 1wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	3.6	3.6	3.6
5	2.6	3.2	3.6
10	2.5	3.2	3.5
15	2.4	2.9	3.3
20	2.3	2.8	3.4
25	2.2	2.7	3.5
30	2.2	2.7	3.4
抗菌(L)	+++ (0.4%)	+ (39%)	-(100%)
抗菌(D)	+++ (0.4%)	+++ (0.8%)	-(100%)



図S2-6 pH変化 [AgClO₄ 1wt%]

表S2-10 pH変化 [蛍光灯]

Time(min) ↓ Sample→	AgNO ₃ 1.0wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	3.8	3.8	3.8
10	3.9	3.7	3.8
20	3.5	3.6	3.7
30	3.3	3.6	3.9
40	3.4	3.7	3.6

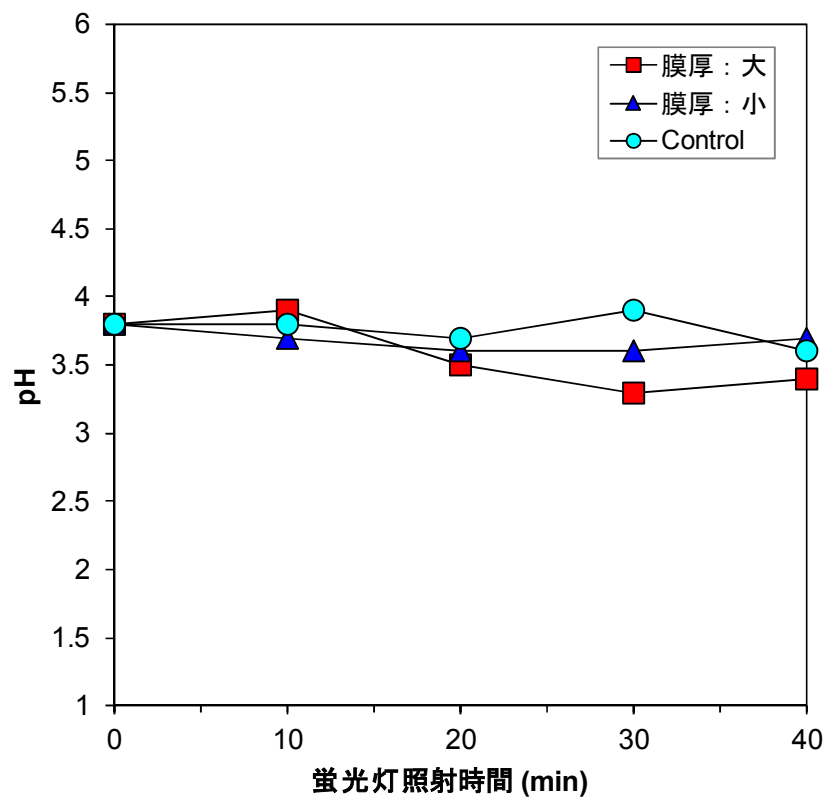
注) 膜厚：大 950°C, 1h焼成
膜厚：小 930°C, 2h焼成

(参考) pH変化 [Dark]

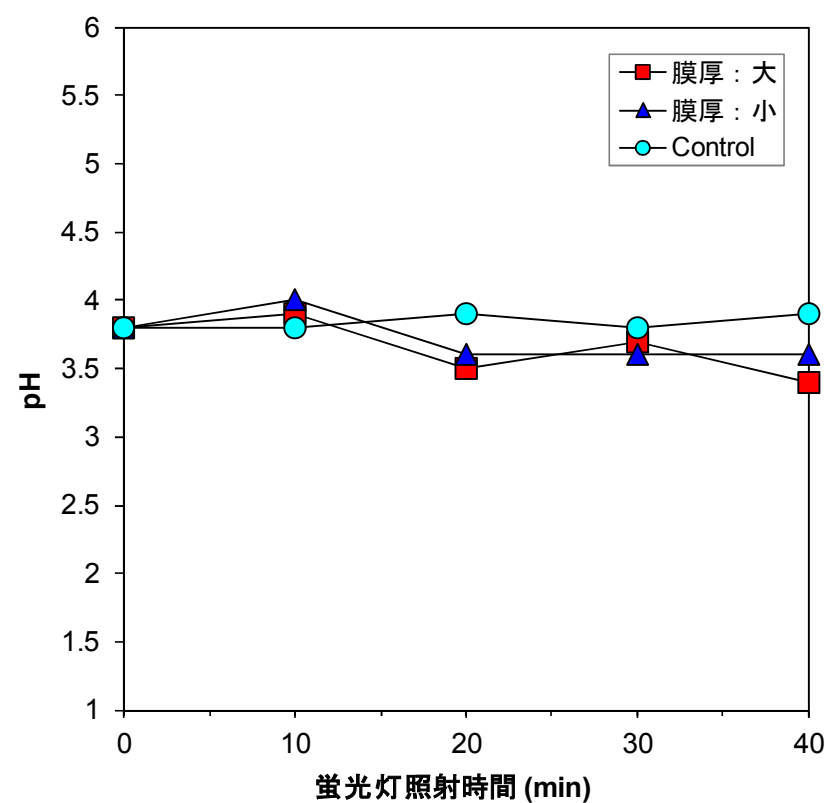
Time(min) ↓ Sample→	AgNO ₃ 1.0wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	3.8	3.8	3.8
10	3.6	3.8	3.9
20	—	—	—
30	3.7	3.8	3.8
40	—	—	—

表S2-11 pH変化 [蛍光灯]

Time(min) ↓ Sample→	AgNO ₃ 0.2wt% aq.		
	膜厚：大	膜厚：小	Control
0	3.8	3.8	3.8
10	3.9	4.0	3.8
20	3.5	3.6	3.9
30	3.7	3.6	3.8
40	3.4	3.6	3.9
抗菌(L)	+++ (0.4%)	+ (39%)	— (100%)
抗菌(D)	+++ (0.4%)	+++ (0.8%)	— (100%)



図S2-7 pH変化 [AgNO₃ 1.0wt%]



図S2-8 pH変化 [AgNO₃ 0.2wt%]

表S2-12 ΔpH [Sample 膜厚 : 大]

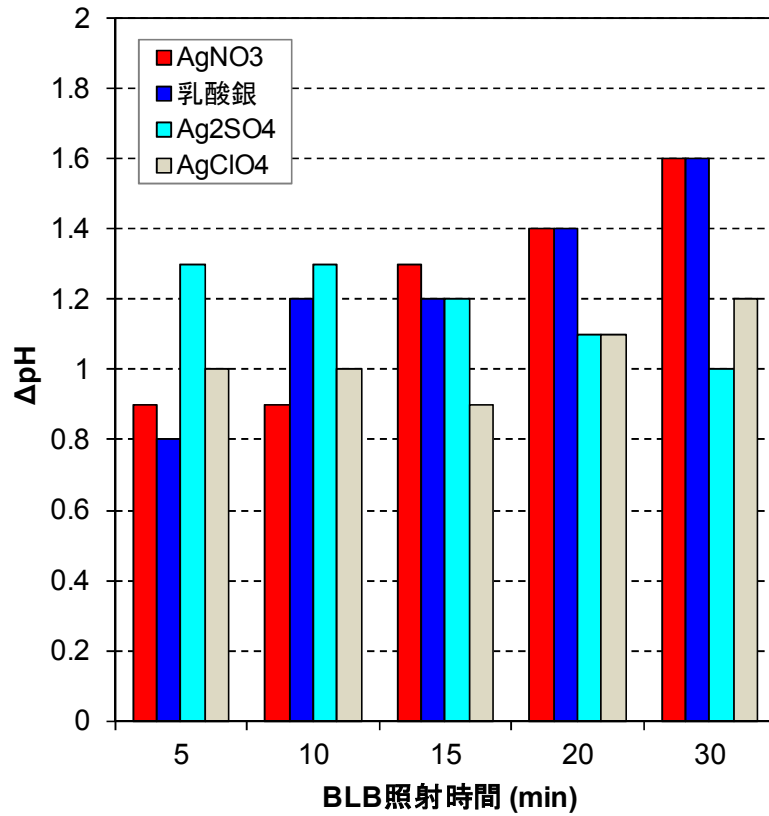
BLB(min)	AgNO ₃	乳酸銀	Ag ₂ SO ₄	AgClO ₄
0	0	0	0	0
5	0.9	0.8	1.3	1.0
10	0.9	1.2	1.3	1.0
15	1.3	1.2	1.2	0.9
20	1.4	1.4	1.1	1.1
30	1.6	1.6	1.0	1.2

注) 膜厚 : 大 950°C, 1h焼成

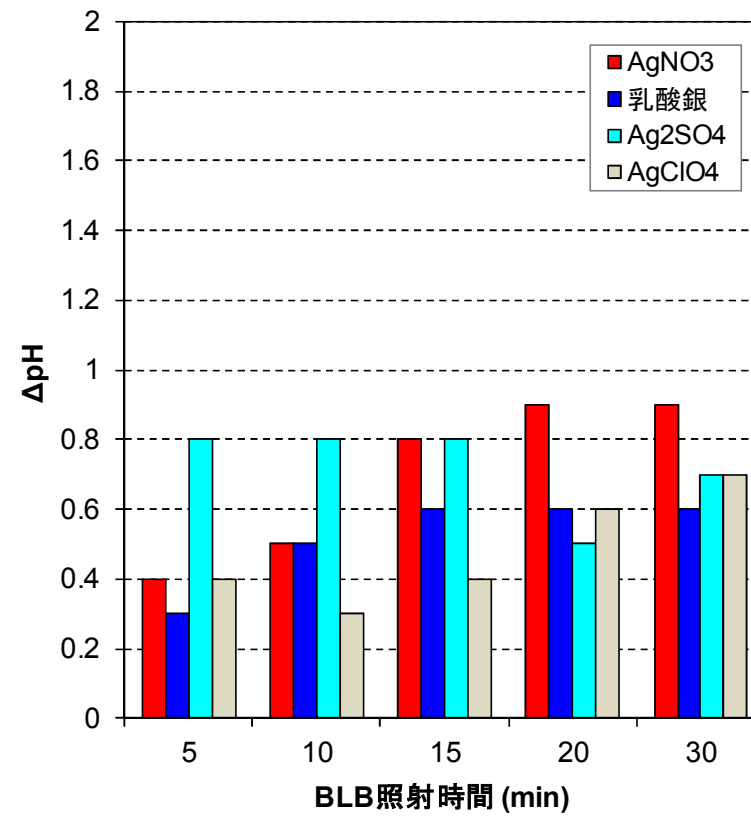
表S2-13 ΔpH [Sample 膜厚 : 小]

BLB(min)	AgNO ₃	乳酸銀	Ag ₂ SO ₄	AgClO ₄
0	0	0	0	0
5	0.4	0.3	0.8	0.4
10	0.5	0.5	0.8	0.3
15	0.8	0.6	0.8	0.4
20	0.9	0.6	0.5	0.6
30	0.9	0.6	0.7	0.7

注) 膜厚 : 小 930°C, 2h焼成



図S2-9 ΔpH [TiO₂膜厚 : 大]



図S2-10 ΔpH変化 [TiO₂膜厚 : 小]

S 2. 3. 3 pH 指示薬による活性の判別

AgNO₃水溶液と pH 指示薬を混合した溶液を用いて、光触媒活性の異なるサンプルにより BLB 照射後の色変化を測定した結果を表 S2-14 に示す。また、AgNO₃水溶液と pH 指示薬の混合条件や混合液の安定性も合わせて表 S2-14 に示す。

表 S2-14 pH 指示薬による活性の判別

No	溶 液	濃 度	pH指示薬	混合比 指示薬/Ag	混合時の 安定性	BLB 照射時間	初期 色	色変化		
								膜厚：大	膜厚：小	Control
①	AgNO ₃ aq.	1wt%	メチルオレンジ	15/100	△(濁)	10min	橙	赤	朱	橙
②	AgNO ₃ aq.	1wt%	ブロモフェノールブルー	12/100	○	10min	青紫	無色	無色	青紫
③	AgNO ₃ aq.	1wt%	コンゴールレッド	12/100	×	10min	赤	赤	赤	赤
④	AgNO ₃ aq.	1wt%	メチルイエロー	15/100	△(色)	10min	黄	無色	無色	黄

注) 混合時の安定性 → $\left\{ \begin{array}{l} \text{○} : \text{変化なし} \\ \text{△} : \text{24hr 後微量の沈殿物を生じる又は色が薄くなる} \\ \text{×} : \text{24hr 後多量の沈殿物を生じる} \end{array} \right.$

以上の結果から、

- ・4 種類の指示薬と AgNO₃を混合した溶液の中で、BLB 照射後に色の変化が確認できたのは、メチルオレンジとブロモフェノールブルーの 2 つであった。
- ・ブロモフェノールブルーは、 ΔpH 0.5 と 1.1 のサンプルで同じ色になってしまい、光触媒活性の高いサンプルの判別はできない。
- ・メチルオレンジは、AgNO₃と混合しておくとし沈殿物を生じてしまったが、混合直後に使えば ΔpH 0.5 と 1.1 のサンプルを色の違いで判別することは可能である。但し、同じ赤系の色なので色見本が必要と思われる。

S 2. 3. 4 AgNO₃水溶液による ΔpH と抗菌試験結果の関係

通常陶器 (Control) と光触媒衛生陶器サンプルの BLB 照射後の pH の差 (= ΔpH) を測定した結果を表 S2-15 に示す。また、抗菌試験の結果も合わせて表 S2-15 に示す。さらに、AgNO₃水溶液により測定した ΔpH に対する 30min 蛍光灯照射後 (Light 時) の大腸菌生存率との関係を図 S2-11 に示す。

以上の結果から、

- ・三菱病院及び滋賀病院サンプルは全て ΔpH 0.4 以下であり、抗菌力が Dark 時よりも Light 時に低下している (+++ \rightarrow ++ \sim +) ものがほとんどである。
- ・抗菌試験は Dark \rightarrow Light の順で行っているので、Light 時に抗菌力が低下するということは、Ag が十分に固定化できていないため、Dark 試験中に脱落してしまっているものと思われる。

- (TiO₂ゾル) スプレー回数を1~5回まで変更したサンプルでは、スプレー回数 (TiO₂膜厚) の増加に伴ってΔpHが大きくなり、抗菌力も高くなっている。
- この結果は、TiO₂膜厚が大きいほど光触媒活性が高く、抗菌力も高いというこれまでに得られている実験結果によく対応している。
- 図 S2-11 から、ΔpH 0.4 以下では抗菌力が+++から-まで大きくばらついているが、ΔpH 0.5 以上では一部を除きほとんどが+++で安定している。
- 従って、表 S2-15 及び図 S2-11 の結果から総合的に判断して、抗菌力の高い光触媒抗菌陶器とするためには、最低でもΔpH 0.5 以上、望ましくは0.7 以上が必要と思われる。

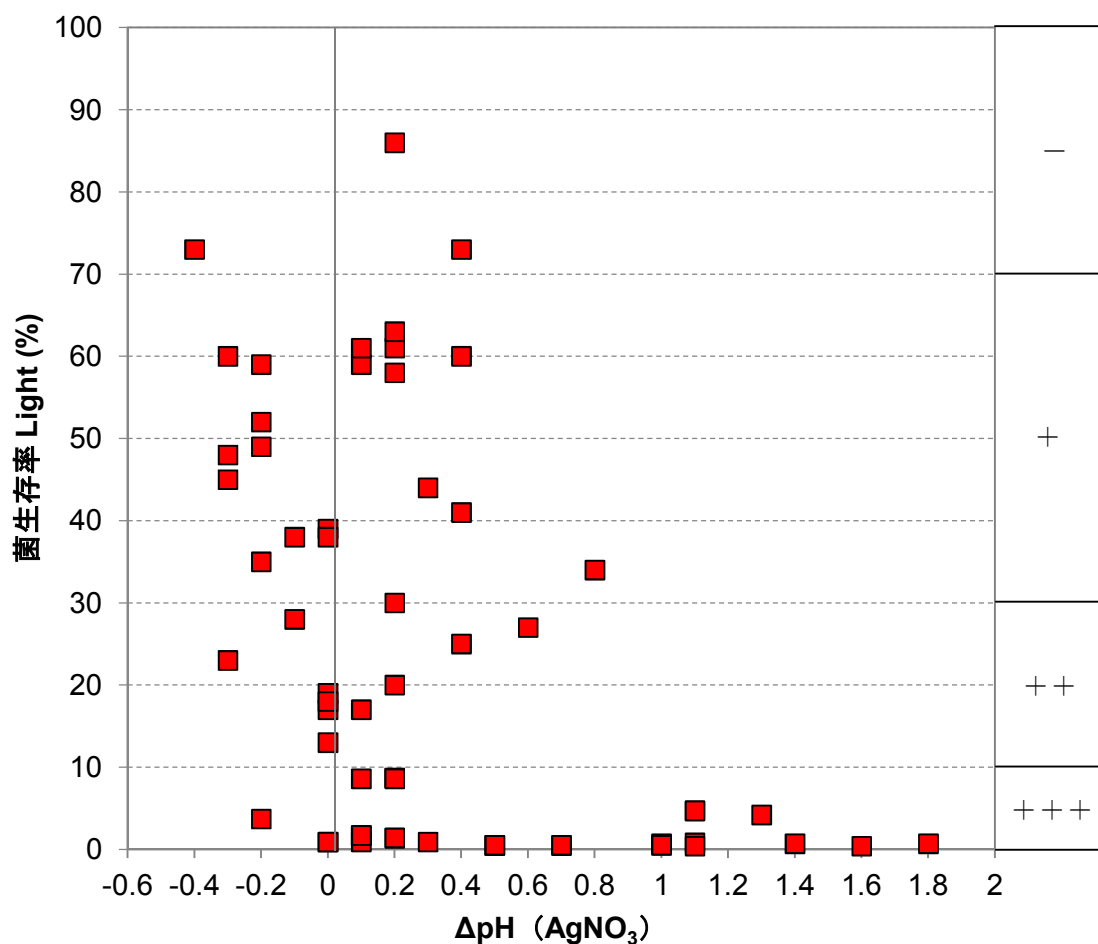


図 S2-11 ΔpH と抗菌力の関係

表S2-15 ΔpHと抗菌試験結果の関係

Sample name	初期 (AgNO ₃) pH	BLB10min照射後		ΔpH (AgNO ₃) [①-②]	抗菌試験 Light 30min	抗菌試験 Dark 30min	Sample name	初期 (AgNO ₃) pH	BLB10min照射後		ΔpH (AgNO ₃) [①-②]	抗菌試験 Light 30min	抗菌試験 Dark 30min
		Control pH ①	Sample pH ②						Control pH ①	Sample pH ②			
CZ435P(1回目)	4.0	3.9	3.8	0.1	+ (59%)	+++ (0.6%)	三菱病院 3/10 7上	3.8	3.9	3.8	0.1	+++ (1.7%)	+++ (0.6%)
CZ435P(2回目)	4.0	3.9	3.8	0.1	+++ (8.6%)	+++ (0.6%)	三菱病院 3/10 7中	3.8	3.9	3.9	0	+++ (0.9%)	+++ (0.6%)
CZ435P(3回目)	4.0	3.9	3.7	0.2	- (86%)	++ (22%)	三菱病院 3/10 7下	3.8	3.9	3.9	0	+++ (0.9%)	+++ (1.1%)
US401CS	4.0	3.9	3.7	0.2	+ (61%)	+++ (1.7%)	三菱病院 3/10 4上	3.8	3.9	3.8	0.1	+++ (0.9%)	+++ (3.4%)
Blue F-L 1回照射	4.1	3.6	3.4	0.2	+++ (8.7%)	+++ (4.0%)	三菱病院 3/10 4下	3.8	3.9	3.9	0.0	++ (17%)	+++ (0.6%)
Blue F-L 2回照射	4.1	3.6	3.1	0.5	+++ (0.5%)	+++ (0.4%)	三菱病院 3/10 2上	3.8	3.9	3.9	0.0	++ (19%)	+++ (0.6%)
Blue F-L 3回照射	4.1	3.6	3.4	0.2	+++ (1.4%)	+++ (0.6%)	三菱病院 3/10 2中	3.8	3.9	3.6	0.3	+++ (0.9%)	+++ (0.6%)
Blue F-L 4回照射	4.1	3.6	2.9	0.7	+++ (0.5%)	+++ (0.4%)	三菱病院 3/10 2下	3.8	3.9	3.8	0.1	+++ (1.7%)	+++ (0.6%)
Blue F-L 5回照射	4.1	3.6	2.5	1.1	+++ (4.7%)	+++ (0.6%)	三菱病院 3/10 1上	3.8	3.9	3.5	0.4	+ (41%)	+++ (1.1%)
Gray S-BL 1回照射	4.1	4.2	3.4	0.8	+ (34%)	+++ (1.1%)	三菱病院 3/10 1下	3.8	3.9	3.7	0.2	+++ (8.6%)	+++ (0.6%)
Gray S-BL 2回照射	4.1	4.2	3.1	1.1	+++ (0.8%)	+++ (0.4%)	三菱病院 4月 1上	3.7	3.5	3.4	0.1	++ (17%)	+++ (0.4%)
Gray S-BL 3回照射	4.1	4.2	2.8	1.4	+++ (0.7%)	+++ (0.6%)	三菱病院 4月 1下	3.7	3.5	3.6	-0.1	++ (28%)	+++ (0.4%)
Gray S-BL 4回照射	4.1	4.2	2.6	1.6	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)	三菱病院 4月 4上	3.7	3.5	3.8	-0.3	+ (45%)	+ (33%)
Gray S-BL 5回照射	4.1	4.2	2.4	1.8	+++ (0.7%)	+++ (0.6%)	三菱病院 4月 4下	3.7	3.5	3.9	-0.4	- (73%)	++ (14%)
Navy S-BL 1回照射	4.1	3.7	3.3	0.4	++ (25%)	+++ (0.6%)	三菱病院 4月 2上	3.7	3.5	3.7	-0.2	+ (59%)	+++ (0.4%)
Navy S-BL 2回照射	4.1	3.7	2.6	1.1	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)	三菱病院 4月 2中	3.7	3.5	3.5	0	+ (39%)	+++ (0.4%)
Navy S-BL 3回照射	4.1	3.7	2.7	1.0	+++ (0.7%)	+++ (0.6%)	三菱病院 4月 2下	3.7	3.5	3.7	-0.2	+ (52%)	+++ (0.8%)
Navy S-BL 4回照射	4.1	3.7	2.7	1.0	+++ (0.5%)	+++ (0.4%)	三菱病院 4月 7上	3.7	3.5	3.8	-0.3	+ (60%)	+++ (9.1%)
Navy S-BL 5回照射	4.1	3.7	2.4	1.3	+++ (4.2%)	+++ (0.6%)	三菱病院 4月 7中	3.7	3.5	3.8	-0.3	+ (48%)	+++ (0.4%)
Blue 1% 1回照射	4.1	3.6	3.4	0.2	+++ (8.7%)	+++ (4.0%)	三菱病院 4月 7下	3.7	3.5	3.7	-0.2	+ (49%)	+++ (3.5%)
Blue 1% 2回照射	4.1	3.6	3.1	0.5	+++ (0.5%)	+++ (0.4%)	滋賀病院 31	4.0	3.8	3.4	0.4	+ (60%)	+++ (0.6%)
Blue 1% 3回照射	4.1	3.6	3.4	0.2	+++ (1.4%)	+++ (0.6%)	滋賀病院 32	4.0	3.8	3.6	0.2	++ (20%)	+++ (0.5%)
Blue 1% 4回照射	4.1	3.6	2.9	0.7	+++ (0.5%)	+++ (0.4%)	滋賀病院 33	4.0	3.8	3.6	0.2	+ (30%)	+++ (0.7%)
Blue 1% 5回照射	4.1	3.6	2.5	1.1	+++ (4.7%)	+++ (0.6%)	滋賀病院 34	4.0	3.8	3.6	0.2	+ (58%)	+++ (0.6%)
F-L 1% 1回照射	4.0	3.7	3.6	0.1	+ (61%)	+++ (4.4%)	滋賀病院 35	4.0	3.8	3.8	0.0	+ (18%)	+++ (0.7%)
F-L 1% 2回照射	4.0	3.7	3.3	0.4	- (73%)	+++ (1.8%)	滋賀病院 51	4.0	3.7	3.5	0.2	+ (63%)	+++ (6.0%)
F-L 1% 3回照射	4.0	3.7	3.1	0.6	++ (27%)	+++ (0.6%)	滋賀病院 53	4.0	3.7	3.9	-0.2	+ (35%)	+++ (0.7%)
							滋賀病院 55	4.0	3.7	4.0	-0.3	++ (23%)	+++ (0.7%)
							滋賀病院 71	4.0	3.9	3.6	0.3	+ (44%)	+++ (0.6%)
							滋賀病院 72	4.0	3.9	4.1	-0.2	+++ (3.7%)	+++ (0.5%)
							滋賀病院 73	4.0	3.9	3.9	0.0	++ (13%)	+++ (0.7%)
							滋賀病院 74	4.0	3.9	4.0	-0.1	+ (38%)	+++ (0.6%)
							滋賀病院 75	4.0	3.9	3.9	0.0	+ (38%)	+++ (0.7%)

注) AgNO₃ 1wt% aq.使用
BLB照射条件 FL20S-BLB × 1本, 距離 : 5cm

S 2. 4 まとめ

- TiO₂膜の光触媒活性（～抗菌力）を調べる方法としては、AgNO₃水溶液の pH 低下の大きさから判別することにより可能である。
- AgNO₃水溶液の pH 低下の大きさは、pH メータ以外にメチルオレンジ（pH 指示薬）の色変化からも判別できる。（但し、色見本が必要）
- ΔpH（AgNO₃）と抗菌試験結果から、抗菌力の高い（30min で減菌率 90%以上）光触媒抗菌陶器とするためには、最低でも ΔpH 0.5 以上、望ましくは 0.7 以上が必要と思われる。

S 2. 5 今後の課題

- ΔpH（AgNO₃）測定部分の Ag 着色の後処理
- 光触媒抗菌タイルの抗菌力評価への応用
(光触媒抗菌タイルの場合、抗菌性金属に Cu を使用しているため)

S 2. 6 参考文献

- 1) 佐藤真理, 門脇通, “金属酸化物半導体による銀塩水溶液からの光酸素発生”, 電気化学, **57**, 1151-1154 (1989).
- 2) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino, H. Tanamura, “Photoreduction of Silver Ion on the Surface of Titanium Dioxide Single Crystals”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **78**, 2677-2684 (1982).
- 3) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kajiya, “Photoinduced Oxygen Formation and Silver-metal Deposition in Aqueous Solution of Various Silver Salts by Suspended Titanium Dioxide powder”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **79**, 2685-2694 (1983).
- 4) B. Ohtani, B. Okugawa, S. Nishimoto, T. Kajiya, “Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders Suspended in Aqueous Silver Nitrate Solution. Correlation with pH-Dependent Surface Structures”, *J. Phy. Chem.*, **91**, 3550-3555 (1987).

S 3. 3 光触媒抗菌衛生陶器の光還元条件、脱色方法検討

S 3. 1 緒言

光触媒抗菌タイル、衛生陶器共に、酸化チタン (TiO_2) と抗菌性金属 (銅 Cu, 銀 Ag 等) を組み合わせることで、明時 (紫外線を含む) には光触媒によって強い抗菌力を持ち、暗時でも抗菌性金属により抗菌力を持たせてある。

光触媒抗菌衛生陶器の場合、出発原料である TiO_2 ゼルを通常衛生陶器の釉薬層上にスプレーし、高温で焼成して TiO_2 膜を形成し、この TiO_2 膜の還元力を利用して Ag を表面に固定化している。ところが、Ag の担持が不十分な場合、高い抗菌力が得られず、通常の使用でもすぐに抗菌力が弱くなってしまふ。一方、 TiO_2 膜の活性が非常に高く、Ag が必要以上に担持された場合、Ag により着色して黒く汚れたような外観になってしまうという問題が起こっている。

光触媒抗菌衛生陶器の製造は、焼き直し用のシャトル窯を使用し、一度に数個～数十個を焼成する。そのため、歩留まりを上げるためにも、Ag を確実に固定化することができる光還元条件の確立、並びに、Ag 着色した光触媒衛生陶器については脱色が必要になるが、脱色効果及び安全性が高い脱色剤の選定が強く望まれている。

そこで、1. 高い抗菌力が得られるような Ag 光還元条件

2. Ag 着色時の脱色剤及び脱色方法

について検討することを目的とした。

S 3. 2 実験

S 3. 2. 1 Ag 光還元条件の最適化

Ag 光還元条件最適化に関する実験の流れを図 S3-1 に示す。まず、焼成済の衛生陶器タイル (サイズ: 約 $140 \times 60\text{mm}$) に TiO_2 ゼル (多木化学製 “A-6”) を wet 重量で $0.10 \sim 0.12\text{g/枚}$ (焼成後の TiO_2 膜厚は約 $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$) スプレーし、ヤマト科学製マッフル電気炉 “FP-31” (ヒータ: 高温鉄クロム線) により 930°C , 1h 保持の条件で焼成し、釉薬層上に TiO_2 膜を形成させた。

その後、表 S3-1 に示すように、 AgNO_3 濃度 2 水準、乾燥条件 4 水準、BLB 照射距離 3 水準、BLB 照射時間 4 水準により、 TiO_2 膜上に Ag を光還元し固定化する試験を行った。 AgNO_3 水溶液は試薬級の AgNO_3 粉末をイオン交換水に溶解させ所定の濃度にしたものを使用した。 AgNO_3 水溶液スプレー後の乾燥には、 50°C サンプルは強制循環式の恒温槽を、 100°C サンプルは自然対流式の恒温槽を使用した。ブラックライトブルー (BLB) ランプは、三共電気製 “FL20S-BLB” 1 本を使用した。

最後に、抗菌性試験を行い、Ag 光還元条件と抗菌力との間の関係を調べた。抗菌性試験は、あらかじめ消毒用アルコール ($80[\text{v/v}]\% \text{EtOH}$) で殺菌しておいた試料面と大腸菌 (*Escherichia coli*) の菌液を、 $40 \times 40\text{mm}$ サイズの無アルカリガラスを用いて、暗条件下または 3500lux の蛍光灯照射下で 30min 接触させた後、回収菌液の生菌数を測定して抗菌力の有無を調べた。抗菌力の評価

は、表 S3-2 に示すように、大腸菌の生存率によって 4 段階で評価した。

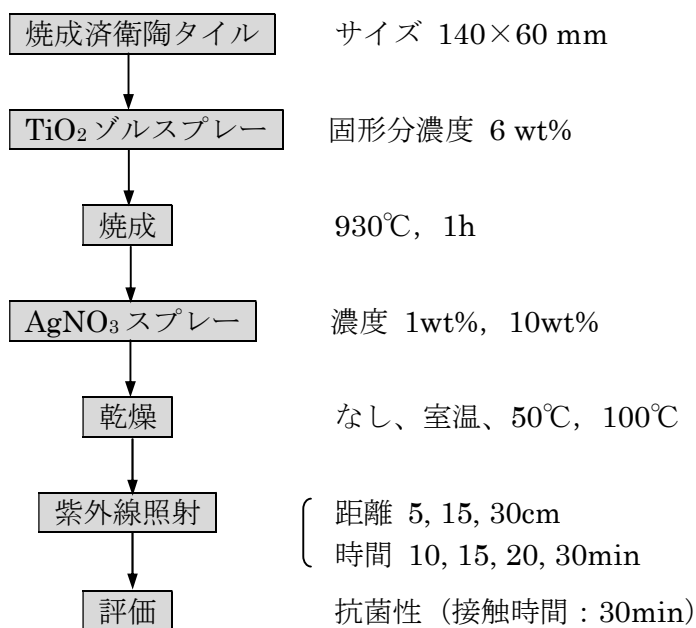


図 S3-1 実験方法 (Ag 光還元条件)

表 S3-1 Ag 光還元条件

水準	AgNO ₃ 濃度	乾燥条件	BLB 照射	
			距離	時間
I	1wt%	なし	5cm	10min
II	10wt%	室温	15cm	15min
III		50°C	30cm	20min
IV		100°C		30min

表 S3-2 抗菌性試験

大腸菌生存率	判定
10%以下	+++
10~30%	++
30~70%	+
70%以上	-

S 3. 2. 2 Ag 着色に対する脱色方法の検討

Ag 着色に対する脱色方法の検討に関する実験の流れを図 S3-2 に示す。TiO₂膜厚が大きい又は焼成温度が低く、光触媒活性が高いため、光還元で固定化された Ag により着色しているサンプルを用いて、表 S3-3 に示すような脱色剤を塗布し乾燥させ、水洗して脱色剤を洗い流した後、色差計（日本電色工業製“ND-300A”）により L^* , a^* , b^* , ΔE^* を測定した。その後、紫外線照射により再び Ag 着色が起こらないかどうか確認するために、20W の BLB ランプ（三共電気製“FL20S-BLB”）1 本をサンプル間距離 5cm で 10min 照射し、色差計で ΔE^* 等を測定した。

最後に、抗菌性試験を行い、脱色により抗菌力が低下していないかどうかを調べた。抗菌試験方法については、上記 S 3. 2. 1 項と同じなので省略する。

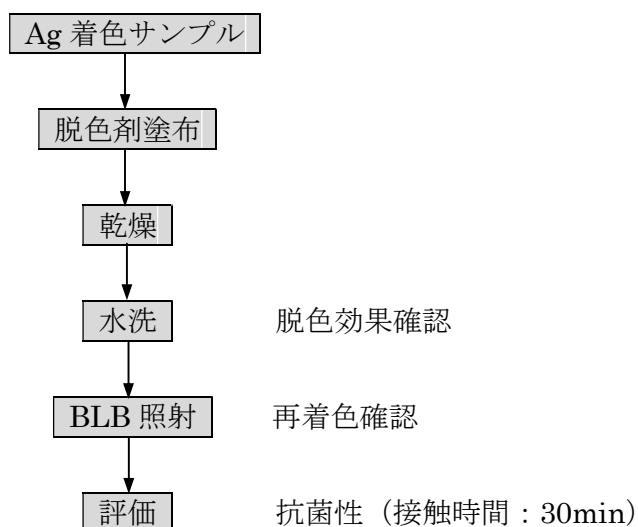


図 S3-2 実験方法 (脱色方法)

表 S3-3 脱色剤の成分及び性状

No.	試薬名	成分 (除. 界面活性剤)	濃度	液性
①	キッチンブライト	NaClO (次亜塩素酸Na)	20ml/100mLH ₂ O	アルカリ性
②	キッチンハイター	Na ₂ C ₂ O ₆ (過炭酸Na)	20g/1LH ₂ O	アルカリ性
③	FeCl ₃ aq.	←	0.2wt%	酸性
④	NH ₃ aq.(NH ₄ OH)	←	約6%	アルカリ性
⑤	さらし粉 aq.	Na ₂ C ₂ O ₆ (過炭酸Na)	0.3wt%	アルカリ性
⑥	NH ₄ Cl aq.	←	10wt%	アルカリ性
⑦	NaCl aq.	←	1wt%	中性

S 3. 3 結果及び考察

S 3. 3. 1 Ag 光還元条件の最適化

(1) AgNO₃水溶液濃度とスプレー後の乾燥効果

実験用のサンプル作製条件、Ag 光還元条件、抗菌試験結果等をまとめて表 S3-4 に示す。また、Ag 光還元前後の L^* , a^* , b^* 及び色差 ΔE を測定した結果を表 S3-5 及び図 S3-3, S3-4 に示す。

表S3-4 光触媒抗菌陶器のAg担持条件最適化

Sample No.	使用タイル	TiO ₂ ゾル	TiO ₂ 担持量	焼成条件	焼成炉	Ag原料	乾燥条件	BLB照射条件	膜着色	膜状態	耐砂ケシ	耐金属	抗菌(明)	抗菌(暗)
TK-①	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.098g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	乾燥なし	5cm, 30min	中	○	○	×	+ (66%)	+++ (0.4%)
TK-②	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.092g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 10wt%	乾燥なし	5cm, 30min	中	○	△	×	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-③	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.104g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	5cm, 30min	中	○	△	×	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-④	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.094g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 10wt%	室温	5cm, 30min	小	○	○	×	+ (31%)	+++ (0.4%)
TK-⑤	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.112g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	50°C	5cm, 30min	大	○	△	×	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑥	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.086g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 10wt%	50°C	5cm, 30min	小	○	○	×	+++ (4.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑦	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.088g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	100°C	5cm, 30min	大	○	○	×	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑧	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.094g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 10wt%	100°C	5cm, 30min	中	○	○	×	+++ (1.1%)	+++ (0.4%)
TK-⑨	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.098g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	5cm, 10min	小	○	○	×	++ (28%)	+++ (0.6%)
TK-⑩	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.094g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	5cm, 15min	小	○	○	×	++ (28%)	+++ (0.6%)
TK-⑪	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.096g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	5cm, 20min	中	○	○	×	++ (22%)	+++ (0.6%)
TK-⑫	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.092g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	15cm, 15min	小	○	○	×	+ (47%)	+++ (0.6%)
TK-⑬	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.106g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	5cm, 30min	中	○	○	×	+++ (0.8%)	+++ (0.6%)
TK-⑭	140×60mm薄板衛陶	多木化学A-6	0.110g	930°C,1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	室温	30cm, 15min	小	○	○	×	+++ (1.7%)	+++ (0.6%)

注) 1. 使用タイル 薄板衛陶 : 小倉第一衛陶工場製 (釉薬色 : #SC1) 約140×60mm

2. TiO₂担持量 Wet時重量 (衛陶タイル140×60mm 1枚当たり)

3. 焼成炉 { マッフル炉 : Max.1150°C, 高温鉄クロム線マッフル炉
電気炉 I : Max.1100°C, カンタル線マッフル炉

4. 乾燥条件 { 50°C : 強制ファン付き恒温槽
100°C : 自然対流式恒温槽

5. 膜着色 { ○ : Ag着色小
△ : " 中
× : " 大

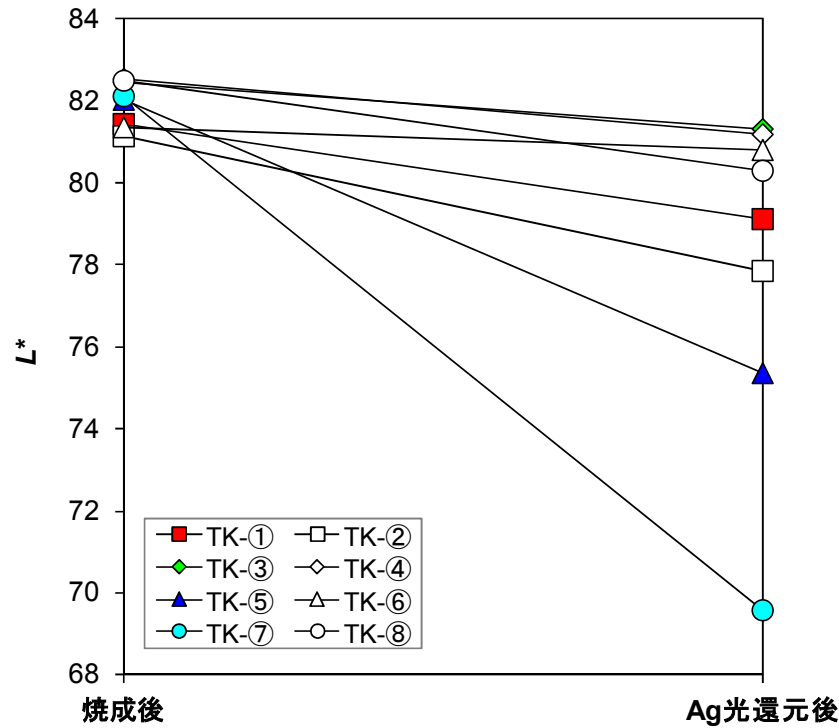
6. 耐砂ケシ LION HIGH CLASS TYPEWRITER ERASER No.5002 使用

{ ○ : 往復20回で傷がつかない
△ : " 傷がわずかに残る
× : " 傷が残る

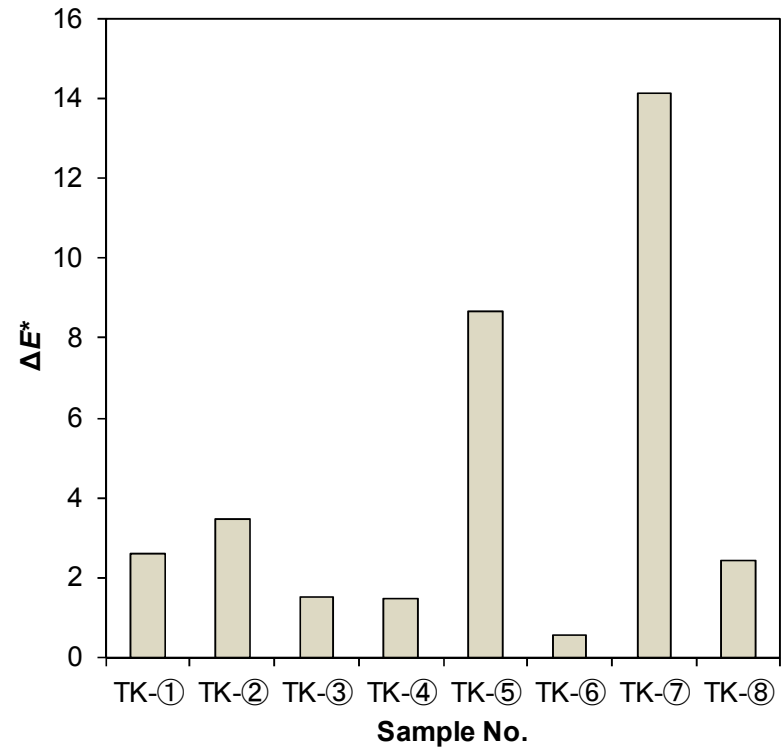
7. 抗菌 { 明 : Light下で30min接触 → 大腸菌生存率 { <10% ... +++
10~30% ... ++
30~70% ... +
>70% ... -
暗 : Dark下で30min接触 → " }

表S3-5 Ag光還元条件最適化 [AgNO₃濃度, 乾燥条件]

Sample No.	TiO ₂ ゾル	焼成条件	AgNO ₃ 濃度	乾燥条件	BLB 照射	焼成後			Ag光還元後			色差 ΔE*	抗菌(L) 30min	抗菌(D) 30min
						L*	a*	b*	L*	a*	b*			
TK-①	多木A-6	930°C, 1h	1wt%	無	30min	81.44	0.29	8.05	79.11	1.41	7.86	2.6	+ (66%)	+++ (0.4%)
TK-②	↑	↑	10wt%	↑	↑	81.13	0.93	7.14	77.85	1.67	8.00	3.5	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-③	↑	↑	1wt%	室温	↑	82.44	1.07	8.24	81.32	2.04	8.47	1.5	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-④	↑	↑	10wt%	↑	↑	82.52	1.46	8.43	81.19	2.05	8.16	1.5	+ (31%)	+++ (0.4%)
TK-⑤	↑	↑	1wt%	50°C	↑	82.03	0.94	7.19	75.36	3.72	11.98	8.7	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑥	↑	↑	10wt%	↑	↑	81.36	1.15	7.32	80.82	1.31	7.39	0.6	+++ (4.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑦	↑	↑	1wt%	100°C	↑	82.12	1.27	8.28	69.57	4.75	13.77	14.1	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
TK-⑧	↑	↑	10wt%	↑	↑	82.51	1.05	8.32	80.30	1.99	8.46	2.4	+++ (1.1%)	+++ (0.4%)



図S3-3 L*変化 [AgNO₃濃度, 乾燥条件]



図S3-4 色差 [AgNO₃濃度, 乾燥条件]

以上の結果より、

- AgNO₃ 1wt%水溶液を使用した場合、乾燥なしを除いて室温、50℃、100℃乾燥サンプルでは Light/Dark=+++ / +++の高い抗菌力が得られた。
- しかし、50℃、100℃乾燥サンプルでは Ag 着色により、色差 ΔE が大きかった。
- AgNO₃ 10wt%水溶液を使用した場合、乾燥なしは Light/Dark=+++ / +++が得られたが、室温、50℃、100℃乾燥サンプルでは Light 時の抗菌力が低下した。
- 本実験の条件の中では、AgNO₃原料粉末の消費量が少ない 1wt%水溶液と、室温乾燥の組み合わせが最適と思われる。

(2) BLB 照射時間、距離と抗菌力の関係

実験用のサンプル作製条件、Ag 光還元条件、抗菌試験結果等をまとめて表 S3-4 に示す。また、Ag 光還元前後の L^* , a^* , b^* 及び色差 ΔE^* を測定した結果を表 S3-7 及び図 S3-6, S3-7 に、BLB ランプの距離と紫外線強度の関係を表 S3-6 及び図 S3-5 に示す。

表 S3-6 BLB 距離と UV 強度

距離 (cm)	UV 強度 (mW/cm ²)
0	3.20
5	1.00
10	0.60
15	0.42
20	0.32
25	0.25
30	0.21

注) 紫外線照度計：

ウシオ電機製

本体：UIT-101

受光器：UVD-365PD

(感度波長域 330~390nm)

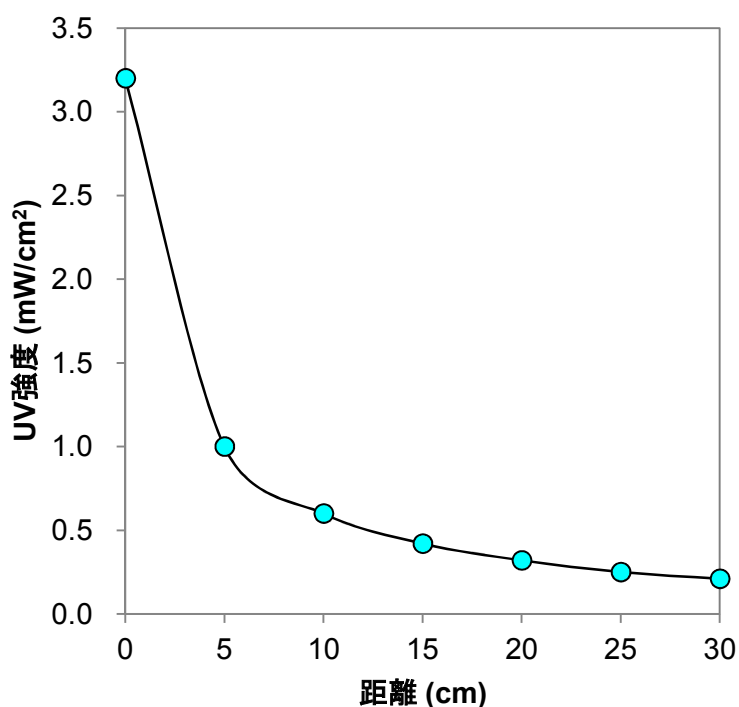
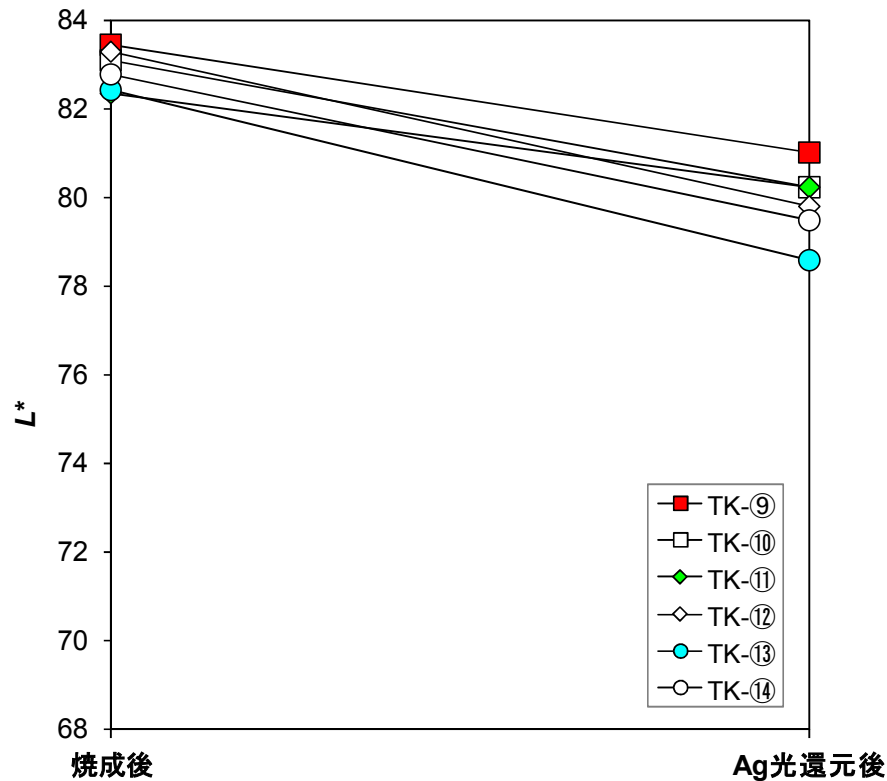


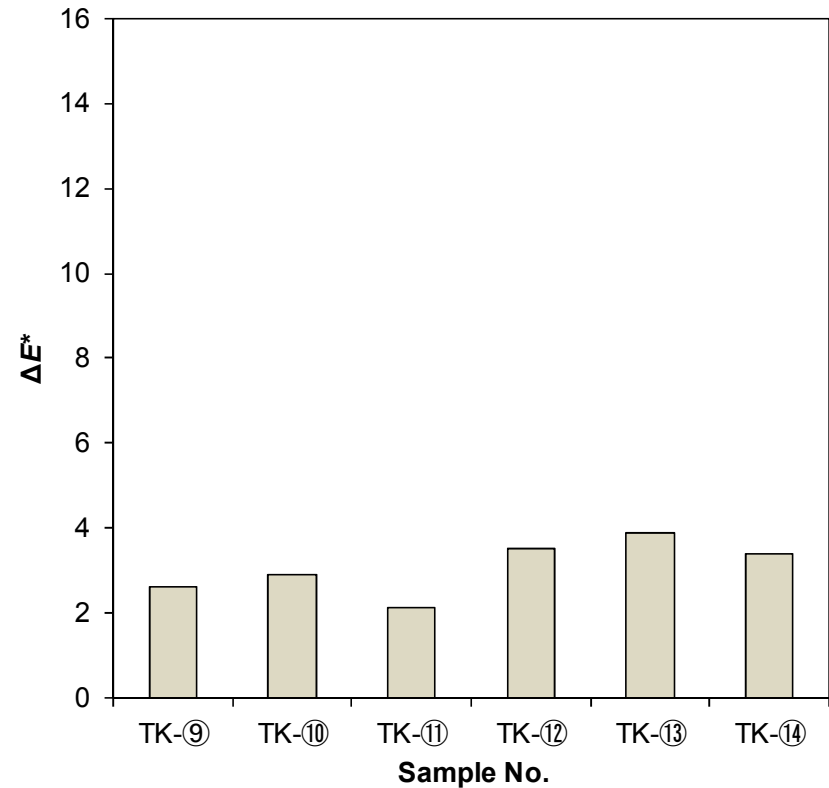
図 S3-5 BLB 距離 vs. UV 強度 (FL20S-BLB×1 本)

表S3-7 Ag光還元条件最適化 [BLB時間, 距離]

Sample No.	TiO ₂ ゾル	焼成条件	AgNO ₃ 濃度	乾燥条件	ΔpH (AgNO ₃)	BLB照射		焼成後			Ag光還元後			色差 ΔE*	抗菌(L) 30min	抗菌(D) 30min
						距離	時間	L*	a*	b*	L*	a*	b*			
TK-⑨	多木A-6	930°C, 1h	1wt%	室温	0.5	5cm	10min	83.47	0.69	7.81	81.04	0.02	8.51	2.62	++ (28%)	+++ (0.6%)
TK-⑩	↑	↑	↑	↑	0.2	5cm	15min	83.11	0.76	7.76	80.25	1.14	7.99	2.89	++ (28%)	+++ (0.6%)
TK-⑪	↑	↑	↑	↑	0.4	5cm	20min	82.35	1.54	7.84	80.23	1.79	8.02	2.14	++ (22%)	+++ (0.6%)
TK-⑫	↑	↑	↑	↑	0.5	15cm	15min	83.29	-1.59	8.49	79.82	-0.92	8.46	3.53	+ (47%)	+++ (0.6%)
TK-⑬	↑	↑	↑	↑	0.7	5cm	30min	82.45	1.09	7.66	78.59	1.51	7.99	3.90	+++ (0.8%)	+++ (0.6%)
TK-⑭	↑	↑	↑	↑	0.4	30cm	15min	82.78	0.85	7.65	79.50	1.59	8.21	3.41	+++ (1.7%)	+++ (0.6%)



図S3-6 L*変化 [BLB照射条件]



図S3-7 色差 [BLB照射条件]

以上の結果より、

- ・ BLB 距離を 5cm に固定した場合、BLB 照射時間 10min~15min<20min<30min の順で抗菌力は大きかった。
- ・ BLB 照射時間を 15min に固定した場合、BLB 距離 15cm<5cm<30cm の順で抗菌力は大きかった。
- ・ BLB ランプの紫外線強度は、距離 30cm で 15cm 時の半分、距離 15cm で 5cm 時の半分であった。
- ・ BLB 距離 30cm サンプルの抗菌力が高かったのは、TiO₂ゾル担持量が他のサンプルよりも 1 割程度多く、光触媒活性が大きかったためと思われる。
- ・ 従って、BLB 照射時間一定の場合、BLB 距離が小さいほど抗菌力が高くなると考えられる。
- ・ 衛生陶器現品に BLB 照射する場合、その形状により BLB ランプとの距離が一定とはならないため、高い抗菌力を得るためには遠い部分に合わせて試験時よりも長時間 BLB 照射する必要があると思われる。

S 3. 3. 2 Ag 着色に対する脱色方法の検討

(1) 脱色剤の選定と脱色効果

実験用のサンプル作製条件 (TiO₂担持量、焼成条件、Ag 光還元条件等)、脱色剤とその効果、紫外線照射による再着色、抗菌試験結果等をまとめて表 S3-8 に示す。また、脱色試験前後と BLB 照射後の L^* , a^* , b^* 及び色差 ΔE を測定した結果を表 S3-9 及び図 S3-8, S3-9 に示す。

以上の結果から、

- ・ NH₄Cl, NH₃水, NaCl では脱色することができなかった。
- ・ キッチンブライト (NaClO)、FeCl₃水溶液、キッチンブライト→NH₃水の 3 種類は、脱色後の L^* 値が光還元前の値近くまで回復し、 ΔE^* が小さくなっており、大きな脱色効果が得られた。
- ・ キッチンハイター、さらし粉は水に溶解難く、高濃度の水溶液ができなかった。(使用上の注意にも書いてあるが、キッチンハイターは水溶液を加熱すれば容易に溶けるが、危険である。)

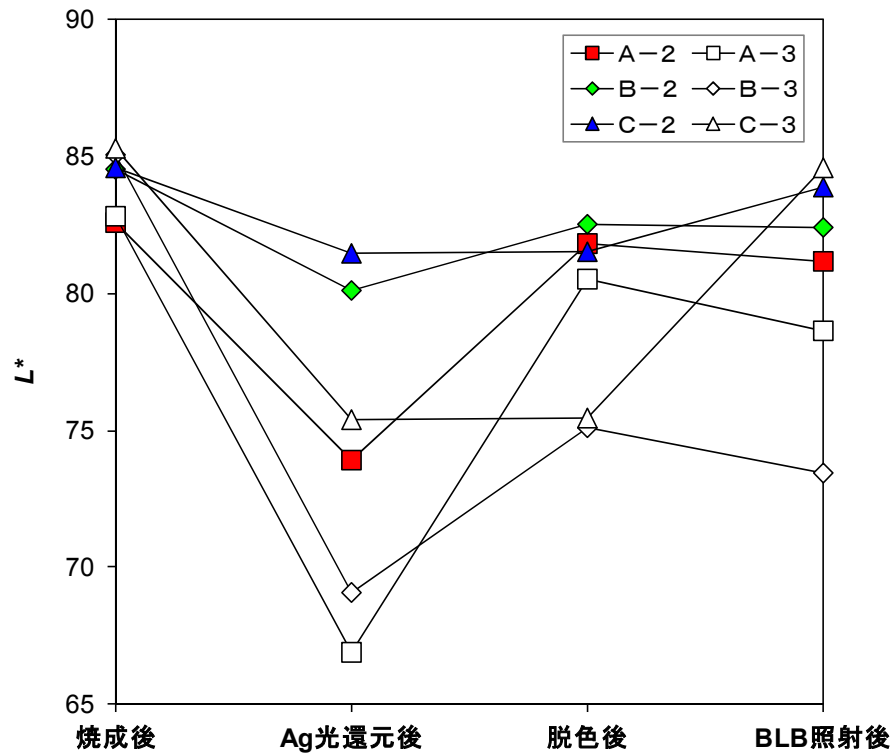
表S3-8 光触媒抗菌陶器の脱色試験

Sample No.	TiO ₂ ゾル	膜厚or担持量	焼成条件	焼成炉	Ag原料	BLB照射	Ag着色	脱色剤	濃度	脱色効果	再着色	抗菌(明)	抗菌(暗)
A-2	多木化学A-6	0.53μm	930°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	10min	中	NH ₄ Cl aq.	10wt%	×	←		
B-2	多木化学A-6	0.64μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	中	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	○	△		
B-3	多木化学A-6	0.95μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	△	×		
B-3	多木化学A-6	0.95μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	NH ₃ 水	約6%	×	←		
B-3	多木化学A-6	0.95μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	さらし粉	約0.3wt%	△	×		
C-2	多木化学A-6	0.42μm	950°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	中	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	○	△		
C-3	多木化学A-6	0.60μm	950°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	△	×		
C-3	多木化学A-6	0.60μm	950°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	ブ [®] ライト→NH ₃	原液→約6%	○	○		
A-2	多木化学A-6	0.53μm	930°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	10min	中	キッチンブ [®] ライト	5ml/100ml水	○	△	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
A-3	多木化学A-6	0.90μm	930°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	キッチンブ [®] ライト	5ml/100ml水	△	×	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
B-2	多木化学A-6	0.64μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	中	キッチンハイター	2.0g/100g水	△	△	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
B-3	多木化学A-6	0.95μm	940°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	キッチンハイター	2.0g/100g水	×	←	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
C-2	多木化学A-6	0.42μm	950°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	中	FeCl ₃ aq.	0.2wt%	○	△	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
C-3	多木化学A-6	0.60μm	950°C, 1h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	FeCl ₃ aq.	0.2wt%	○	×	+++ (0.7%)	+++ (0.8%)
Z-1	多木化学A-6	—	930°C, 3h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	小	—	—	—	—	+ (39%)	+++ (0.8%)
Z-2	多木化学A-6	—	930°C, 3h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	小	キッチンブ [®] ライト	5ml/100ml水	○	○	— (76%)	++ (19%)
Z-3	多木化学A-6	—	930°C, 3h	技ガス窯	AgNO ₃ , 1wt%	↑	小	NaCl aq.	0.9wt%	×	←	+++ (0.4%)	+++ (0.4%)
DC-1	多木化学A-6	0.114g	930°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	15min	中	FeCl ₃ aq.	0.2wt%	○	△	+++ (1.6%)	+++ (0.6%)
DC-2	多木化学A-6	0.100g	900°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	FeCl ₃ aq.	0.2wt%	△	×	+++ (0.5%)	+++ (0.6%)
DC-3	多木化学A-6	0.108g	930°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 2wt%	↑	中	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	○	○	+++ (0.5%)	+++ (0.6%)
DC-4	多木化学A-6	0.104g	900°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 3wt%	↑	大	キッチンブ [®] ライト	2ml/10ml水	△	×	+++ (0.5%)	+++ (0.6%)
DC-5	多木化学A-6	0.124g	930°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 4wt%	↑	中	ブ [®] ライト→NH ₃	原液→約6%	○	○	+ (40%)	+++ (0.6%)
DC-6	多木化学A-6	0.092g	900°C, 1h	マッフル炉	AgNO ₃ , 1wt%	↑	大	ブ [®] ライト→NH ₃	原液→約6%	○	○	+++ (1.1%)	+++ (0.6%)

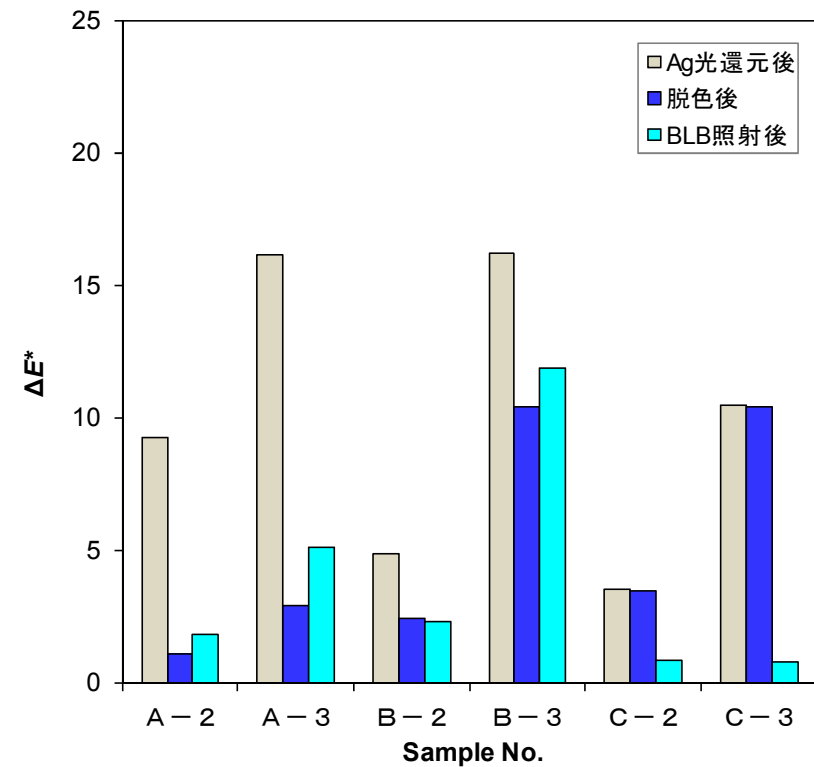
- 注) 1. 使用タイル 小倉第一衛陶工場製 (釉薬色: #SC1) 約140×60mm
 2. 担持量 TiO₂ゾル wet時の重量 (衛陶タイル140×60mm 1枚当たり)
 3. 焼成炉 { マッフル炉: Max.1150°C, 高温鉄クロム線マッフル炉
 技ガス窯: 本社 衛陶技術部所有 0.6m³ガス窯
 4. 脱色剤 { キッチンブ[®]ライト: 次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)+界面活性剤, 液状
 キッチンハイター: 過炭酸ナトリウム, 粉末
 さらし粉: Ca(ClO)₂とCaCl₂の混合物
 5. 抗菌 { 明: Light下で30min接触 → 大腸菌生存率 { <10% ... +++
 暗: Dark下で30min接触 → " { 10~30% ... ++
 30~70% ... +
 >70% ... -

表S3-9 脱色試験

Sample No.	TiO ₂ ゾル	膜厚	焼成条件	AgNO ₃ 濃度	BLB 照射	脱色剤	焼成後			Ag光還元後			脱色後			BLB照射後		
							L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A-2	多木A-6	0.53μm	930°C,1h	1wt%	15min	キッチンライト	82.60	1.28	10.26	73.93	3.04	13.07	81.83	1.68	9.62	81.15	1.82	9.29
A-3	↑	0.90μm	930°C,1h	↑	↑	(塩素系)	82.83	0.78	9.06	66.92	2.87	10.64	80.53	1.11	7.31	78.65	1.03	6.17
B-2	↑	0.64μm	940°C,1h	↑	↑	キッチンハイター	84.56	0.28	8.28	80.11	1.60	9.84	82.55	1.07	9.46	82.39	0.98	8.70
B-3	↑	0.95μm	940°C,1h	↑	↑	(酸素系)	85.06	0.52	9.30	69.06	3.10	8.87	75.09	2.75	11.22	73.45	3.08	8.85
C-2	↑	0.42μm	950°C,1h	↑	↑	FeCl ₃	84.59	0.67	8.62	81.49	1.60	9.97	81.52	1.60	9.94	83.90	0.79	9.12
C-3	↑	0.60μm	950°C,1h	↑	↑	↑	85.30	0.19	8.16	75.37	2.66	10.52	75.47	2.75	10.40	84.58	0.29	8.44

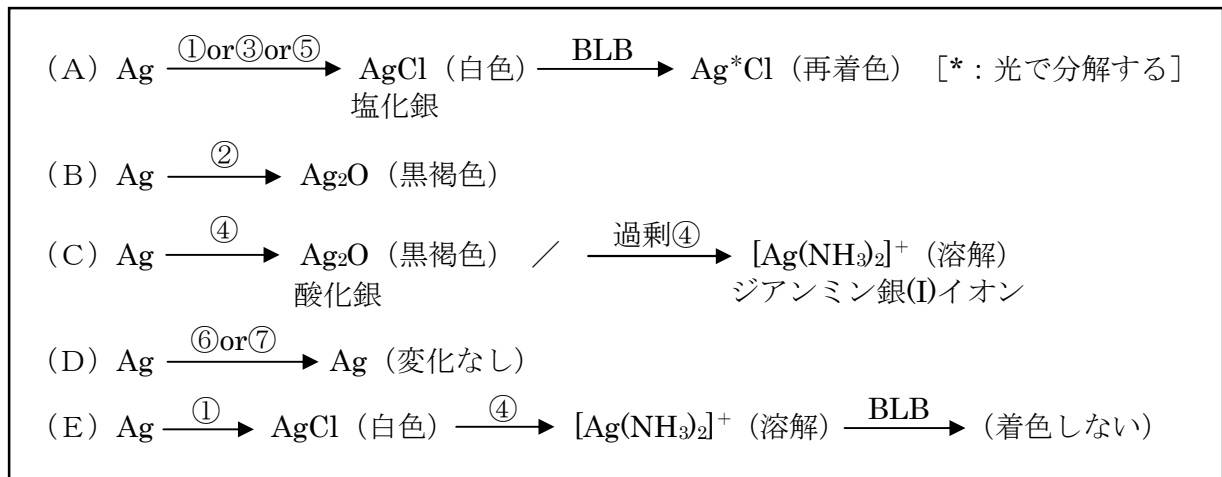


図S3-8 脱色試験



図S3-9 脱色試験

表 S3-3 に示した No.①～⑦の脱色剤と TiO₂膜上の Ag とは、それぞれ以下のような反応が起きているものと推察される。



- (A) …キッチンブライト、FeCl₃、さらし粉といった酸化性の有る塩化物とは AgCl を生じる。AgCl は白色のため、下地色が#SC1 (パステルアイボリー) の場合はほとんど無色に見える。しかし、AgCl に紫外線が当たると Ag が分解し始め、再び着色する。再着色は脱色前に Ag 着色が激しかったものほど大きい (Ag 量に比例する)。
- (B) …過炭酸ナトリウム (Na₂C₂O₆) が水に溶けてできる H₂O₂ (O₂) により酸化されて Ag₂O を生じる。Ag₂O は Ag よりも少し色が薄くなったように見えるが脱色力は弱く、BLB 照射により再着色する。
- (C) …NH₃ 量が少ない時には OH⁻ イオンにより AgOH を生じ、これが分解して Ag₂O を生じる。一般に、過剰の NH₃ に対しては錯塩 [Ag(NH₃)₂]⁺ を生じるが、衛陶サンプルでは Ag₂O で止まってしまった。
- (D) …非酸化性の塩化物に対して、Ag は安定である。
- (E) …AgCl は NH₃⁺ イオンと可溶性の錯塩 [Ag(NH₃)₂]⁺ + Cl⁻ を生成し、溶解する。Ag が無くなるので、BLB 照射しても Ag 着色しない。

(2) 脱色と抗菌力の関係

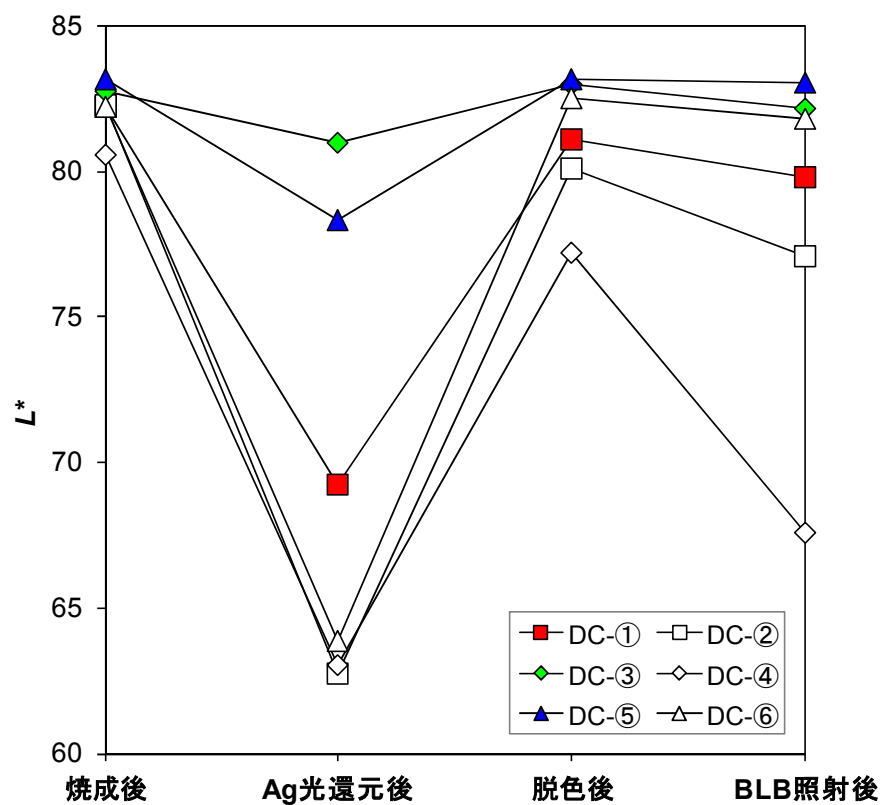
Ag 光還元時に Ag 着色してしまう原因としては、

- ①窯の温度分布等で狙った温度よりも低い温度で焼成された場合
 - ②狙い通りの温度で焼成されても TiO₂膜厚が大きかった場合
- の二つが考えられる。

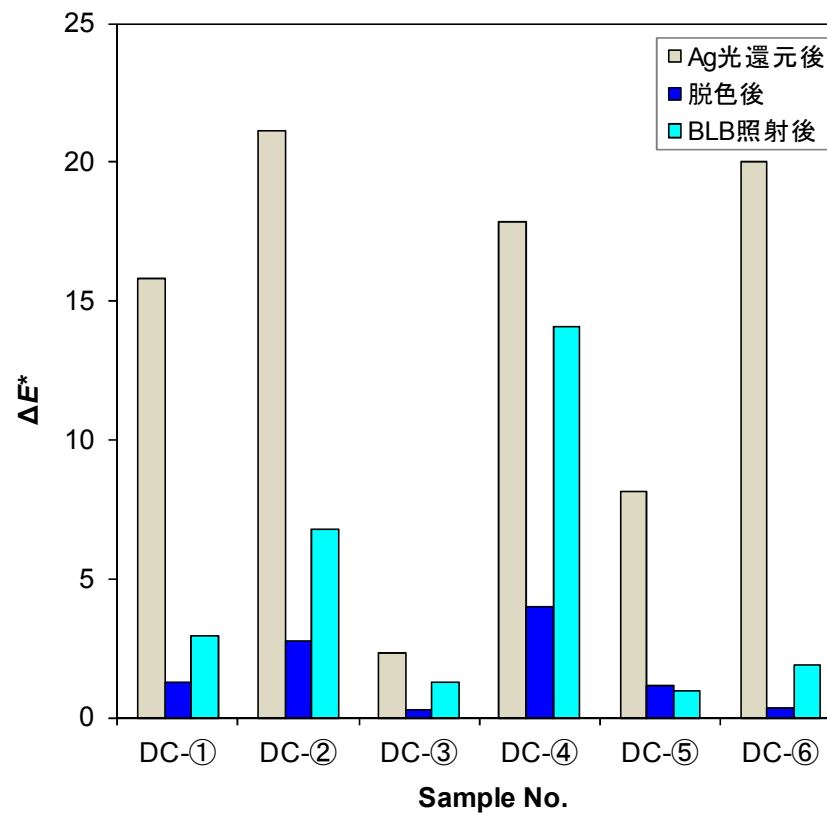
従って、①を想定した TiO₂担持量 (wet 時) 0.09～0.10g/枚で 900℃, 1h 焼成サンプルと、②を想定した TiO₂担持量 (同) 0.11～0.12g/枚で 930℃, 1h 焼成サンプルを作製し、FeCl₃, NaClO, NH₃水により脱色試験を行った。

表S3-10 脱色試験

Sample No.	TiO ₂ ゾル	焼成条件	AgNO ₃ 濃度	乾燥条件	BLB照射	脱色剤	焼成後			Ag光還元後			脱色後			BLB照射後		
							L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
DC-①	多木A-6	930°C, 1h	1wt%	50°C	30min	FeCl ₃	82.23	1.81	7.82	69.22	4.80	16.32	81.11	2.39	7.55	79.80	3.14	8.77
DC-②	↑	900°C, 1h	↑	↑	↑	↑	82.27	0.29	8.52	62.78	7.06	13.17	80.08	1.89	7.94	77.08	3.67	11.21
DC-③	↑	930°C, 1h	↑	↑	↑	NaClO	82.77	1.37	8.37	81.01	2.92	8.58	82.99	1.43	8.18	82.18	2.47	8.26
DC-④	↑	900°C, 1h	↑	↑	↑	↑	80.56	1.99	7.24	63.03	3.73	10.19	77.19	3.96	8.04	67.61	6.82	10.07
DC-⑤	↑	930°C, 1h	↑	↑	↑	NaClO+	83.18	2.98	7.99	78.34	6.50	13.49	83.19	1.83	8.01	83.07	2.06	8.15
DC-⑥	↑	900°C, 1h	↑	↑	↑	NH ₄ OH	82.20	1.53	8.23	63.90	6.99	14.23	82.55	1.64	8.22	81.82	2.17	10.00



図S3-10 脱色試験



図S3-11 脱色試験

脱色試験前後と BLB 照射後の L^* , a^* , b^* 及び色差 ΔE を測定した結果を表 S3-10 及び図 S3-10, S3-11 に示す。

以上の結果から、

- ・ FeCl_3 及び NaClO では、光触媒活性の高いサンプルで BLB 照射により再着色した。
- ・ $\text{NaClO} + \text{NH}_3$ 水の組み合わせによる脱色が最も効果が大きい。(脱色後の L^* 値が光還元前の値に最も近く、 ΔE も小さくなっている。)
- ・ しかし、 Ag が錯塩となり溶解して無くなってしまうので、抗菌力は大きく低下した。
- ・ NaClO で脱色し、紫外線照射により着色してしまうサンプル以外にこの脱色方法を使用することは望ましくない。

(3) 脱色剤の安全性

本実験で使用した脱色剤の中で、脱色効果の大きかった FeCl_3 , NaClO (キッチンブライト)、 NH_3 水について、その毒性、保護具の必要性等のデータを表 S3-11 に示す。

キッチンブライト等の塩素系漂白剤は、一般家庭でも広く使われており、排水に対する心配はほとんど無いが、使用上の注意にもあるように、直接皮膚に触れないように手袋が必要である。

表 S3-11 脱色剤の安全性

物質名	危険物・劇物	毒性・症状	保護具
FeCl_3	—	静脈内投与により毒性を示す。経口摂取、腹腔内投与により中程度の毒性を示す。腐食性有り。眼、皮膚、粘膜を刺激する。	保護手袋 保護眼鏡
NaClO	—	液が長時間皮膚に接触すると刺激作用があり、皮膚炎、湿疹を生じる。目に入ると角膜が侵される。経口摂取及び吸入により毒性を示す。	保護手袋 保護眼鏡
NH_3 水	10%以上劇物	激しく鼻や喉を刺激し、長時間吸入すると肺や気管支に炎症を起こす。皮膚に触れた場合、薬傷を起こす。 眼に入ると結膜や角膜に炎症を起こし、失明する危険性が高い。	保護手袋 保護眼鏡 アンモニア用 防毒マスク

S 3. 4 まとめ

1. Ag 光還元条件の最適化

- ・ AgNO_3 原料粉末の消費量が少ない 1wt% 水溶液と室温乾燥の場合に抗菌力が高かったことから、この組み合わせが最適と思われる。
- ・ 抗菌力は BLB 照射時間が長く、BLB 距離が短い方が大きくなった。

- ・衛生陶器現品に BLB 照射する場合、その形状によりランプとの距離が一定ではないため、高い抗菌力を得るためには、ランプから遠い部分に合わせて照射時間を調整する必要がある。

2. Ag 着色に対する脱色方法検討

- ・わずかに Ag 着色したサンプルでは、NaClO のみで脱色可能である。
- ・光触媒活性の高いサンプルでは、FeCl₃ 及び NaClO で脱色後、BLB 照射により再着色した。
- ・NaClO+NH₃水の組み合わせによる脱色が最も効果大きい。
- ・しかし、Ag が溶解して無くなり、抗菌力が大きく低下するので、NaClO で脱色し、紫外線照射により着色してしまうサンプル以外にこの脱色方法を使用することは望ましくない。

S 3. 5 今後の課題

- ・Ag 光還元工程の簡略化（特に、界面活性剤塗布及び拭き取り作業）

<付 属 資 料>

A. 1 発表論文リスト

- [A-1-1] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto and A. Fujishima, “The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst”, *J. Mater. Sci.*, **34** [11] 2569-2574 (1999).
- [A-1-2] M. Machida, K. Norimoto and T. Kimura, “Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitary Ware”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [1] 95-100 (2005).
- [A-1-3] M. Machida, K. Norimoto and M. Yamamoto, “Control of the oxidizing and hydrophilicizing properties of photocatalytic TiO₂ thin films coated on a polyethylene-telephthalate substrate.”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125** [3] 168-174 (2017).
- [A-1-4] M. Machida, M. Kobayashi and Y. Suzuki, “Photo-induced hydrophilicity of brookite TiO₂ prepared by hydrothermal conversion method from Mg₂TiO₄”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126** [1] 61-65 (2018).

A. 2 国内学会誌寄稿リスト

- [A-2-1] M. Machida, “Antibacterial tiles and sanitary ware coated with TiO₂ photocatalyst”, *FC Annual Report for Overseas Readers*, pp.10-12 (1995).

A. 3 国内学会発表リスト

- [A-3-1] 町田光義, 則本圭一郎, 小島栄一, 渡部俊也, “光触媒タイル・衛生陶器の構造と機能”, (社) 日本ファインセラミックス協会 三部会合同大会ポスターセッション, 1995年2月
- [A-3-2] 町田光義, 則本圭一郎, 渡部俊也, “光触媒超親水性技術”, (社) 触媒学会 表面材料研究会 ゼオライト触媒と光触媒の設計と環境問題への応用に関する京都ワークショップ, 1996年12月
- [A-3-3] 町田光義, 飯村直人, 山本政宏, 下吹越光秀, “光触媒薄膜の酸化分解特性と親水性に及ぼす酸化チタン粒径の効果”, (社) 日本セラミックス協会 第13回秋季シンポジウム, 2000年10月
- [A-3-4] 町田光義, 小林茉莉子, 鈴木義和, “酸化チタンの多形とその酸化分解特性及び親水性”, (公社) 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 2017年9月

A. 4 特許出願及び登録特許

(1) 特許出願（公開）：35件

No.	公開番号	発明の名称	発明者	公開日
[A-4-1]	特開 2009 -167097	光触媒性部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2009/7/30
[A-4-2]	特開 2006 -021994	光触媒機能を有する多機能材の製造方法	早川信、渡部俊也、則本圭一郎、小島栄一、 <u>町田光義</u> 、佐伯義光、久我辰彦、中島靖	2006/1/26
[A-4-3]	特開 2005 -325351	防曇性部材および清浄化表面を備えた部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2005/11/24
[A-4-4]	特開 2004 -124058	親水性表面を備えた部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2004/4/22
[A-4-5]	特開 2004 -089987	親水性表面を備えた部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2004/3/15
[A-4-6]	特開 2004 -086170	親水性表面を備えた複合材、その製造方法、および親水性表面を備えた複合材を製造するためのコーティング組成物	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2004/3/18
[A-4-7]	特開 2003 -291243	基材表面の清浄化方法、清浄化表面を備えた基材及び清浄性コーティング組成物	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2003/10/14
[A-4-8]	特開 2002 -355917	光触媒性親水性表面を備えた自己浄化性部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2002/12/10
[A-4-9]	特開 2002 -119865	光触媒機能を有する多機能材の製造方法	早川信、渡部俊也、則本圭一郎、小島栄一、 <u>町田光義</u> 、佐伯義光、久我辰彦、中島靖	2002/4/23
[A-4-10]	特開 2002 -030258	塗装物及び塗装方法	<u>町田光義</u> 、早川信	2002/1/31
[A-4-11]	特開 2001 -219496	窓ガラス貼着用フィルム	<u>町田光義</u> 、早川信	2001/8/14
[A-4-12]	特開 2001 -200627	光触媒機能を有するタイル及びそのタイルの製造方法	早川信、渡部俊也、則本圭一郎、小島栄一、 <u>町田光義</u> 、佐伯義光、久我辰彦、中島靖	2001/7/27
[A-4-13]	特開 2001 -152051	光触媒性親水性表面を備えた自己浄化性部材	橋本和仁、小島栄一、千國真、早川信、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、渡部俊也、藤嶋昭、北村厚	2001/6/5
[A-4-14]	特開 2001 -150586	光触媒性親水性表面を備えた防曇性部材	橋本和仁、小島栄一、千國真、早川信、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、渡部俊也、藤嶋昭、北村厚	2001/6/5
[A-4-15]	特開 2001 -088247	防汚性部材および防汚性コーティング組成物	渡部俊也、早川信、 <u>町田光義</u>	2001/4/3
[A-4-16]	特開 2000 -303663	セルフクリーニング性を有するタイル	早川信、 <u>町田光義</u>	2000/10/31
[A-4-17]	特開 2000 -302531	セルフクリーニング性を有するタイル	<u>町田光義</u> 、早川信	2000/10/31

No.	公開番号	発明の名称	発明者	公開日
[A-4-18]	特開 2000-075114	光触媒性親水性表面を備えた複合材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、町田光義、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2000/3/14
[A-4-19]	特開平 11-050006	光触媒性親水性被膜形成前の表面の前処理法並びにそれに用いられる洗浄剤およびアンダーコート組成物	菅野充誠、早川信、柴戸雅博、山本政宏、町田光義	1999/2/23
[A-4-20]	特開平 11-021511	光触媒性親水性部材、及び光触媒性親水性塗料組成物	町田光義、早川信、小島栄一	1999/1/26
[A-4-21]	特開平 10-028868	光触媒機能材	早川信、町田光義、渡部俊也	1998/2/3
[A-4-22]	特開平 09-295363	基材及び基材の表面清潔度維持方法	町田光義、早川信	1997/11/18
[A-4-23]	特開平 09-231849	碍子及びその汚れ防止方法	町田光義	1997/9/5
[A-4-24]	特開平 09-230105	防曇方法及びそれを施した設備	小島栄一、町田光義、早川信	1997/9/5
[A-4-25]	特開平 09-229493	太陽熱集熱器の透明カバーおよびその清浄化方法	町田光義、早川信	1997/9/5
[A-4-26]	特開平 09-228695	膜構造材及びその清浄化方法	町田光義、千國真、早川信、渡部俊也、北村厚	1997/9/2
[A-4-27]	特開平 09-226040	親水性を備えた複合材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、町田光義、渡部俊也、千國真、北村厚	1997/9/2
[A-4-28]	特開平 09-225396	塗装物及び塗装方法	町田光義、早川信	1997/9/2
[A-4-29]	特開平 09-225392	自動車及びその塗装方法	町田光義、千國真、早川信、渡部俊也、北村厚	1997/9/2
[A-4-30]	特開平 09-225385	鉄道車両及びその塗装方法	町田光義、千國真、早川信、渡部俊也、北村厚	1997/9/2
[A-4-31]	特開平 08-338808	光触媒活性の評価方法及び光触媒活性評価フィルム	小島栄一、町田光義、則本圭一郎、早川信、久我辰彦	1996/12/24
[A-4-32]	特開平 08-066635	光触媒薄膜及びその形成方法	早川信、渡部俊也、町田光義、則本圭一郎、小島栄一	1996/3/12
[A-4-33]	特開平 07-232080	光触媒機能を有する多機能材及びその製造方法	早川信、渡部俊也、則本圭一郎、小島栄一、町田光義、佐伯義光、久我辰彦、中島靖	1995/9/5
[A-4-34]	WO97/23572	表面を光触媒的に親水性にする方法、および、光触媒性親水性表面を備えた複合材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、町田光義、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	1997/7/3
[A-4-35]	WO96/29375	基材の表面を光触媒的に超親水性にする方法、超親水性の光触媒性表面を備えた基材、および、その製造方法	早川信、小島栄一、則本圭一郎、町田光義、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	1996/9/26

(2) 登録特許：16件 (※詳細は、下表を参照)

No.	特許番号	発明の名称	発明者	登録日
[A-4-36]	特許 3972081	鉄道車両及びその塗装方法	町田光義、千國真、早川信、渡部俊也、北村厚	2007/6/22
[A-4-37]	特許 3972080	自動車及びその塗装方法	町田光義、早川信、千國真、渡部俊也、北村厚	2007/6/22
[A-4-38]	特許 3786366	親水性表面を備えた複合材、その製造方法、および親水性表面を備えた複合材を製造するためのコーティング組成物	早川信、小島栄一、則本圭一郎、町田光義、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2006/3/31

No.	特許番号	発明の名称	発明者	登録日
[A-4-39]	特許 3786365	親水性表面を備えた部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2006/3/31
[A-4-40]	特許 3786364	親水性表面を備えた部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2006/3/31
[A-4-41]	特許 3758245	光触媒機能材	<u>町田光義</u> 、早川信、渡部俊也	2006/1/13
[A-4-42]	特許 3709931	光触媒性親水性表面を備えた自己洗浄性部材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	2005/8/19
[A-4-43]	特許 3661814	膜構造材及びその清浄化方法	<u>町田光義</u> 、千國真、早川信、渡部俊也、北村厚	2005/4/1
[A-4-44]	特許 3449046	光触媒活性の評価方法及び光触媒評価フィルム	小島栄一、 <u>町田光義</u> 、久我辰彦、則本圭一郎、早川信	2003/7/11
[A-4-45]	特許 3385850	親水性を備えた複合材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、渡部俊也、千國真、北村厚	2003/1/10
[A-4-46]	特許 3339304	塗装物及び塗装方法	<u>町田光義</u> 、早川信	2002/8/16
[A-4-47]	特許 3334710	光触媒性親水性表面を備えた防曇性部材	橋本和仁、小島栄一、千國真、早川信、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、渡部俊也、藤嶋昭、北村厚	2002/8/2
[A-4-48]	特許 3334709	光触媒性親水性表面を備えた自己浄化性部材	橋本和仁、小島栄一、千國真、早川信、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、渡部俊也、藤嶋昭、北村厚	2002/8/2
[A-4-49]	特許 3309591	光触媒機能を有する多機能材	早川信、渡部俊也、則本圭一郎、小島栄一、 <u>町田光義</u> 、佐伯義光、久我辰彦、中島靖	2002/5/24
[A-4-50]	特許 2917525	表面を光触媒的に親水化する方法、および、光触媒性親水性表面を備えた複合材	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	1999/4/23
[A-4-51]	特許 2756474	基材の表面を光触媒的に親水性にする方法、親水性の光触媒性表面を備えた基材、その製造方法、および、光触媒性親水性コーティング組成物	早川信、小島栄一、則本圭一郎、 <u>町田光義</u> 、北村厚、渡部俊也、千國真、藤嶋昭、橋本和仁	1998/3/13

A. 5 受賞履歴

[A-4-1] 1999年4月；1999年（第9回）日経BP技術賞 機械システム部門

「光触媒の基本技術」

[A-4-2] 2006年6月；[平成18年度全国発明表彰 恩賜発明賞](#)（（社）発明協会）

「光触媒性超親水性技術の発明」

<謝 辞>

本研究は、筆者が筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 博士後期課程に在籍中の研究成果と東陶機器株式会社（現TOTO株式会社）に在職中の研究成果をまとめたものである。

本論文をまとめるにあたり、筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 鈴木義和准教授におかれましては、終始的確且つ熱心な御指導、激励のお言葉を頂きました。ここに心より感謝申し上げます。

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 金熙榮教授、物性・分子工学専攻 黒田眞司教授、並びに、物質・材料工学専攻 森孝雄准教授におかれましては、副査として御指導頂きました。本論文をまとめるにあたり、貴重な御指導・御意見を頂いたことに心より感謝申し上げます。

本専攻 鈴木義和研究室の各位には、研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、現職場である、TOTO株式会社 お客様本部 お客様企画部の皆様におかれましては、様々な場面でご協力及びご配慮を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究の第3章、第4章、並びに第5章における TiO_2 光触媒の光誘起親水性に関連した研究は、東陶機器株式会社 総合研究所の故千國真氏による光誘起親水性の発見がなければ成し得なかったものであり、在職中には有益なご助言を戴きました。ここに同氏に対して感謝の意を表します。

学位取得に際し、陰ながらサポートして下さった家族に心より感謝致します。有難うございました。

最後に、本研究を支えて下さった全ての方々に対し、ここに心より感謝の意を表し、本論文を閉じることとします。

2018年2月

町田 光義