研究報告 2019(KISTEC Annual Research Report, 2019)

【研究開発部】

実用化実証事業

| 「光触媒」グループ(材料グループ) | |
|--|-----|
| ◆総括····· | 123 |
| グループリーダー 藤嶋 昭 | |
| ◆伝統的な和紙の漂白技術を参考にした促進酸化法による綿布の漂白・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 130 |
| ◆材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその光触媒による分解性能試験法の確立(2) | |
| | 133 |
| 落合 剛 | |
| ◆電撃連打法(ME 法)で作製した Pt/Ti 電極による電解オゾン生成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 136 |
| 林。美緒 | |
| ◆TiO2コート金属多孔体フィルタとアセトアルデヒドガス分解性能評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 140 |
| 田子祥子 | |
| ◆ 業績····· | 143 |

「光触媒」材料グループ

グループリーダー 藤嶋 昭

【基本構想】

本グループは、光触媒およびホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極に関する基礎研究を行うとともに、企業との共同研究で実用化をめざした応用研究を実施している。また、光触媒ミュージアムの運営や出前教室などを通じて、光触媒をはじめとした科学技術の普及および地域社会への貢献なども行っている。さらに、藤嶋グループリーダーの本務地である東京理科大学の光触媒国際研究センターおよび LiSE Lab.とも連携し、産学公の各分野の特色を活かした材料および製品の研究開発を幅広く展開している。

平成 30 年度末で材料グループが終了することに伴い、材料グループが発足した平成 25 年度からの主な 研究成果を本稿にまとめるとともに、今後の展望について述べる。



図1. 光触媒材料グループの沿革。青くハイライトした期間が、本稿に記載している部分。

1. 研究目的

図1に、光触媒材料グループの沿革を示した。材料グル ープは、平成25年度に、それまでの「光触媒グループ」 が、「材料グループ」と「抗菌・抗ウイルスグループ」と に分かれる形で発足した。以来6年間、主として光触媒お よびBDD 電極に関する基礎・応用研究を、企業との共同研 究などによる研究課題として研究開発を進めてきた。重点 研究項目は下記の3つである。

(1) 光触媒およびその担持体の基礎・応用研究

酸化チタン光触媒は、外装材や浄化機器、色素増感太陽 電池など、多岐にわたる応用先があるが、当グループでは、 主に環境・医療分野への応用展開を出口として研究してい る。図2に光触媒製品の分野別の事業規模推移を示す。こ こ十年ほどで、急激に浄化機器分野の規模が増加している ことがわかる。この理由として、図中に示した通り、新型 インフルエンザの流行など環境リスクの多様化・深刻化が 考えられる。こうした市場動向や社会ニーズの変化をふま え、環境・医療分野への応用展開を基本戦略として設定し てきた。これまでに、光触媒とプラズマ処理を組み合わせ た空気清浄機の実用化や、酸化チタン担持多孔質シリカガ ラス管などの環境浄化等への応用について、企業との共同 研究として実施した。また、東京理科大学や鶴見大学と共 同で、硫化水素分解や歯科材料への抗菌性能の付与などを 検討した。とくに、東京理科大学からは、多数の学生が研 究協力員として研究に従事し、国際学会での発表や論文投 稿など多数の実績につながった。なお、最近は浄化機器の 市場動向が縮小してきており、新たなニーズとシーズのマ ッチングの必要性が示唆されている。



図2. 光触媒製品の事業規模推移(光触媒工業会資料より)



(2) BDD 電極等を用いた電気化学的手法の基礎・応用研究本来絶縁体であるダイヤモンドにホウ素をドープしたBDD は、電気化学センサや電解用電極等としての応用が期待されている機能材料である。広い電位窓を有し、電解によって、オゾン、過酸化水素、OH ラジカルなどの強力な酸化剤が生成し、光触媒反応同様に有機物分解や殺菌などに有効であることが知られている。こうした背景をふまえ、BDD の環境・医療応用に関する研究を進めている。これまで、BDD 電極と光触媒とを組み合わせた汚水処理、フレキシブル BDD 電極を用いた電解歯科治療ユニットや植物生体電位測定について、科研費等をうけて研究した。また、BDD 電極よりも安価で効率の良い電解オゾン生成用電極の作製法についても基礎研究を実施した。

(3) 光触媒ミュージアムをはじめとした普及活動

団体見学者などへのミュージアム館内の案内をはじめ、 毎年恒例となっている「夏休み光触媒おもしろ実験教室」 も、かわさきサイエンスチャレンジの一環として実施した。 また、出前授業などで光触媒技術の普及に積極的に取り組 んだ。来館者の見学対応や技術相談も、随時行ってきた。

平成 25~30 年度の研究成果

(1) 光触媒およびその担持体を用いた基礎・応用研究

1-1. 光触媒担持チタンメッシュフィルタ TMiP の応用

本研究は、平成 23 年度に開発・製品化した光触媒担持 チタンメッシュフィルタ TMiP の環境浄化機器への応用展 開が主な目的であり、平成 25 年度以降はとくに、光触媒 とそれ以外の処理法とを組み合わせた環境浄化機器について、複数の企業と研究開発を実施した。研究開発の全体 像を図3にまとめた。特筆すべきは、TMiPとプラズマ技 術とを組み合わせた空気清浄機の実用化である。

平成26年度に実施した、TMiPとプラズマ処理とを組み 合わせた空気清浄機のフィールド試験結果(図4)などを ふまえ、平成28年4月より業務用空気清浄機(図5上) が、平成28年6月より家庭用小型空気清浄機(図5下) が、それぞれ販売された。



図 4. TMiP とプラズマ処理とを組み合わせた空気清浄機の模式図 (上)およびフィールド試験(下)



図 5. 平成 28 年度より販売を開始した業務用空気清浄機(上)と 家庭用小型空気清浄機(下、 http://www.maxell.jp/consumer/deodorization/mxap-pca100/)

1-2. 光触媒担持多孔質シリカガラス管の創製とその応用 本研究は、住友電工株式会社との共同研究の過程で平成 25 年度より開始されたテーマである。一端を封じた光触 媒担持多孔質シリカガラス管を、小型紫外光源と組み合わ せて、災害時などに飲料水を得られるストロー型簡易水浄 化器等としての応用をめざしている。平成27年度は、多 孔質シリカガラス管に酸化チタン前駆体 (チタンテトライ ソプロポキシド:TTIP)を含浸させ、焼成させて酸化チタ ンを担持した(図 6)。こうして得られた光触媒担持多孔 質シリカガラス管は、表面近傍に酸化チタンナノ粒子が担 持され、さらに細孔が3次元的に連続であることが確認さ れた(図7)。このサンプルについて、空気浄化性能を検証 したところ、高濃度のアセトアルデヒドガスをワンパスで 処理する条件でも、高い分解効率を示した。また、メチレ ンブルー水溶液の脱色試験から水浄化性能も兼ね備えて いることがわかった。以上のことから、インライン式小型 環境浄化装置等として有用であることが示唆された。詳細 は後述の林研究員の報告を参照されたい。



TiO₂-impregnated porous a-silica tube

図 6. 光触媒担持多孔質シリカガラス管の製法



図 7. 光触媒担持多孔質シリカガラス管の 3D-SEM イメージング (緑: SiO₂,赤: TiO₂)

1-3. 材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその 光触媒による分解性能試験法の確立

光触媒を用いた空気清浄器によって、空気中の臭気成分 等が光触媒で分解できることはよく知られている。しかし、 壁紙や衣服などに吸着した臭気成分等が光触媒でどれだ け分解できるかについては、光触媒 JIS 試験でも評価法が 定められておらず、あまり報告もない。そこで、平成 28 年度以降、材料への臭気成分等(とくに、たばこ煙中の臭 気成分やタール分)の吸着挙動と、その材料に光触媒を担 持した場合の臭気成分等の分解性能の評価法を新たに確 立した。酸化チタン光触媒微粒子を担持した材料と担持し ていない材料に、それぞれたばこ煙を接触させ、臭気成分 等の吸着挙動と、その後の紫外線照射による分解挙動を、 色差測定および GCMS 分析によって評価した(図 8)。その 結果、光触媒担持不織布表面に吸着したタール成分も臭気 成分も、光触媒反応によって分解可能であることが示唆さ れた。詳細は、後述の落合研究員の報告を参照されたい。



図 8. 材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその光触媒 による分解性能試験の概念図

1-4. 東京理科大学との各種研究テーマ

図1に示した通り、東京理科大学との連携を進めてきた。 近年では、新たなニーズとシーズのマッチングを視野に入 れ、主に人工光合成分野への応用展開をめざした多数の研 究テーマを実施している(図9)。なかでも、水分解水素 生成や色素増感太陽電池については、論文や国際学会での 発表などの成果を多くあげている。とくに水分解水素生成 では、可視光応答光触媒を用い、電子とホールの効率的な 移動による光触媒能の向上を達成すべく設計した CdS/SiC/TiO2 複合光触媒を報告している。また、太陽電 池のテーマにおいても、有機超伝導体材料である TCNQ を ニオブドープ酸化チタン基板上に吸着させ、界面電荷移動 錯体を形成した有機系太陽電池の構築に成功している。



図 9. 東京理科大学との各種研究テーマ

1-5. 歯科材料への光触媒コーティング

本研究は、鶴見大学中村研究室との共同研究のひとつで ある。矯正器具や義歯床などの歯科材料は、細菌の繁殖に よる疾患の誘発が問題になっている。そこで本研究では、 光触媒による歯科材料への抗菌性能の付与を検討してい る。、矯正器具への可視光応答光触媒担持と、その抗菌性 能の評価では、円形の矯正器具用ステンレス基材を用いて 抗菌性能試験を実施したところ、図 10 上に示すように、 光触媒を担持させた基材は、可視光照射によって、虫歯菌 や歯周病菌を培養した寒天培地上にクリアゾーンを形成 した。これは、細菌が光触媒反応によって殺滅されている ことを示している。また、義歯床などに用いられる歯科用 レジンへの光触媒コートと、その抗菌性能の評価でも、試 験片上に菌液を滴下し、2.0 mW/cm²で UV 照射を行い、90 分後に菌液を回収して培養法で抗菌性能を評価したとこ ろ、早期定着菌及びう蝕関連細菌に対してコート+UV 群 はUV単独群に比較して有意に抗菌活性を示した(図10)。 こちらについても、細菌が光触媒反応によって殺滅されて いることを示している。



(2) BDD 電極等を用いた電気化学的手法の基礎・応用研究2-1. BDD 電極と光触媒を組み合わせた生物学的水浄化

本研究は、東京理科大学との共同研究である。一般の汚 水処理では、生物学的処理だけでは分解しきれない有機物 が多々存在する。現状は塩素処理を実施しているが、トリ ハロメタンなどの有毒・発がん物質が産生するおそれがあ る。そこで本研究では、生物学的処理に、BDD 電極と光触 媒による化学的処理を組み合わせることで、より低コスト で環境への負荷が少ない汚水浄化をめざした。汚水中の有 機物は併用システムによって 24 時間で 70%以上分解され た(図 11 左下)。また、併用処理前後の網羅的な細菌叢解 析を生細胞特異的 PCR-DGGE により行ったところ、併用処 理後に細菌の生存は確認されなかった(図 11 右下)。



図 11. 生物学的処理と BDD-TMiP ハイブリッド処理ユニットを 併用した汚水処理試験の概念図(上)、諸種の条件における 有機物分解効果(左下)、生細胞特異的 PCR-DGGE 法の結果 (右下)

2-2. 光化学反応や BDD を用いた綿布の漂白に関する研究 本研究は、長岡技科大ならびに日清紡との共同研究であ り、従来塩素系薬剤を用いて漂白している綿布を、より環 境にやさしい光触媒や BDD 電極を用いた方法で漂白する ことを目的とする。現在、電解により生成させたオゾン水 処理と紫外線照射とを組み合わせた促進酸化法(AOT)を 検討している。これは、新潟の伝統工芸品である小国和紙 の製造工程で用いられている「雪さらし」と呼ばれる漂白 法を参考にしている。反射スペクトル測定を駆使し、和紙 と綿布の漂白過程を比較すると、着色成分の差異による漂 白メカニズムの違いが見いだされた(図 12)。和紙および 綿布の着色成分が何であるかは、いまなお明らかにされて いないが、いずれにしても本研究で提案した促進酸化処理 が有用であることが確認できた。



図 12. 綿布及び和紙の漂白工程(上)と、その際の反射スペクト ル変化(下)

2-3. BDD を用いた植物生体電位測定の研究

本研究は、BDD 電極を用いて生体電位変化を鋭敏に測 定するものである。これまでに、植物に諸種の電極を接続 した基礎実験において、BDD 電極が高感度で安定に植物 生体電位をモニタリングできることを見出し、特許を出願 した。28 年度は鉢植えアロエに BDD 電極を設置し、刺激 応答の再現性と測定系の信頼性を確認した(図13)。29 年 度は「フレキシブル BDD センサ素子の開発と植物生体電 位測定への応用」という研究課題で科研費(基盤 C)の対 象となり、BDD 粉と樹脂材料を用いて作製したフレキシ ブル BDD 電極の研究を進め、前年度に引き続き鉢植えの アロエに設置された BDD/Vylon 系と BDD/Nafion 系の電極 の長期的評価を行い(図14)、3 カ月以上にわたり人の指 が接触したときに起こる植物の生体電位の変化を安定的 に検出できることを確認した。詳細は田子研究員の報告を 参照されたい。



図 13. 電極が設置されたアロエの葉に触れる様子(左)と測定系 全体図(中央)ならびに接触刺激による電極間電位差変動モ



図 14. 平板 BDD、BDD/Nafion 針状ならびに Film 型電極、 BDD/Vylon 針状ならびに Film 型電極の刺激応答検出ばらつ きの経時変化評価

2-4. 歯科治療用小型電解ユニットの研究開発

平成25年度より、科研費若手Bの補助をうけ、歯科治 療用小型電解ユニットとしての応用展開を目指している。 歯科医療における根管治療は、根管切削器具等で物理的に 感染組織を除去する方法がとられており、細菌叢の残存に よる炎症や齲蝕の発生が問題となっている。本研究は、こ うした現状をふまえ、より効果的な歯科治療方法を提示す る。平成27年度は、BDD 微粒子を高分子とコンポジット 化し、既存の歯科治療器具に塗布して電解機能を賦与する ことに成功した(図15)。加えて、牛歯や人歯(抜去歯) の根管のバイオフィルムの不活化試験を実施し、従来の次 亜塩素酸処理と同等の効果を確認した。この方法は低コス トでフレキシブルな BDD 電極を作製できるため、歯科治療 器具以外にも応用展開が期待される。



図 15 BDD 粉末含有塗料を用いた歯科治療用超小型電解ユニッ トの SEM 像、電解原理、および使用イメージ

2-5. BDD 電極と同等あるいはそれ以上の特性をもつ電解 用電極の創出と、その歯科治療器具への応用

上記の、平成27年度まで、科研費若手B補助金で展開 されていたBDD電極の歯科治療器具への応用を検討中、 偶然、チタン電極表面に白金を微量担持することで、BDD 電極と同等あるいはそれ以上のオゾン生成能をもつ電解 用電極が作製できることを発見した。この電極作製法を電 撃連打(multiple electrostrike, ME)法と命名した。図16に概 要を示した。平成29年度以降は、ME法で作製した平板 状電極の表面観察および組成分析から、最適なPt担持量 が1wt%前後であること、担持されているPt微粒子の大 きさがサブミクロン〜数nmオーダーであること、電解後 にPt微粒子が崩壊している様子を確認した(図17左)。 依然として詳細なメカニズムは不明だが、前述の歯科治療 ユニットへの応用を検討するため、図17右に示す小型電 解ユニットを試作し、歯科治療への応用可能性を試験予定 である。



図 16. 電撃連打(multiple electrostrike, ME)法による電解用電極作 製



図 17 ME 法による電解用電極表面の電解前後の様子(左)と、 小型電解ユニットの写真(右)

(3) 光触媒ミュージアムをはじめとした普及活動

平成 25 年度から、展示企業との連絡調整などの運営は 事務局にて、技術相談や出前授業などの光触媒技術の普及 活動は材料グループおよび人材育成部にて、それぞれ協力 して随時取り組んでいる。これまで、毎年夏休みに「かわ さきサイエンスチャレンジ」の一環として、光触媒を中心 とした実験教室を開催したほか(図 18)、近隣の学校や海外 の来訪者の見学対応、人材育成部と共同で実験教室の企画 運営(図 19)などに取り組んだ。平成 29 年には、光触媒ミ ュージアム来館者数の累計が 10 万人に到達した(図 20)。



図 18. 「かわさきサイエンスチャレンジ」での実験教室



図 19.「かながわ発 中高生のためのサイエンスフェア」(新都市 ホール)での実験教室の様子



図 20. 来館者数累計 10万人達成セレモニー(平成 29年)

また、普及活動や技術支援をより効果的に実施するため の試みも進めてきた。図1に示した通り、平成27年度ま では、旧 KAST 高度計測センター、光触媒グループ材料グ ループ、そして抗菌・抗ウイルスグループと、それぞれが 別々に依頼試験や共同研究に対応していたが、平成28年 度より、これを一本化し、「光触媒グループ横断プロジェ クト」を立ち上げ、材料の基礎評価から製品の性能評価ま でを総合的にサポートできるよう調整を進めている。あわ せて、医療機器設備展 HOSPEX への出展(図21)や、評価 技術活用セミナーの開催(図22)などを行った。今後、 光触媒ミュージアムを展示場や研修プログラムの一環と して活用していただく仕組みや、理科大光触媒センターな どとも連携し、光触媒技術の発展にいっそう貢献できる体 制づくりを進めていく。



図 21. 医療機器設備展 HOSPEX への出展



図 22. 光触媒の評価を中心とした活用セミナーの様子

3. **今後の展望**

近年の光触媒関連技術は、セルフクリーニングと環境浄 化の二分野におけるいくつかの課題が克服されると同時 に、人工光合成をはじめとした新たな分野への挑戦が積極 的に行われるであろう。我々は、それぞれの応用分野にお いて、光触媒の特性を最大限に発揮できるソリューション を求め、ひきつづき KISTEC 川崎技術支援部を舞台に、産 学公連携を活かした研究開発を続けていく。そうした努力 が、環境問題、エネルギー問題などにおいて大きなブレイ クスルーを生み出し、我が国の科学技術の価値をよりいっ そう高めるとともに、図 23 に示すような持続可能な未来 社会の実現につながると信じている。



図 23. 光触媒が活躍する未来社会像(東京理科大学 光触媒国際研究センターHPより)

伝統的な和紙の漂白技術を参考にした

促進酸化法による綿布の漂白

落合 剛

1. はじめに

新潟県長岡市の伝統工芸品である小国和紙の製造工程 では、800年以上も前から「雪さらし」と呼ばれる漂白法 が用いられている(図1)。和紙の原料となるコウゾの樹 皮を雪面に並べ、1週間ほど日光にさらすことで、雪面か ら供給される水分と、日光の紫外線とそれによって生成す るオゾンとが、樹皮を漂白すると考えられている。これは 化学薬品をまったく使用しない、きわめて環境にやさしい 促進酸化法(AOT)と言える[1]。

一方、従来の天然繊維製品の製造工程では、アルカリ薬 剤や界面活性剤を用いて夾雑物(ペクチン、タンパク質等) を除去する精練プロセス、酸素系又は塩素系漂白剤を用い た高温処理による漂白プロセス等がある。これらは典型的 なエネルギー多消費型プロセスであると共に、排水処理や ダイオキシン類の発生等の環境負荷が生じる問題がある。 アパレル業界においても世界的にハロゲン等の排出ゼロ を目指す動きが広がりつつあり、対応が求められている。

こうした背景をふまえ、本研究では「省エネルギー」「循 環型」「ハロゲンフリー」実現のため、電解オゾン水[2] 及び紫外線照射を用いた AOT による綿布の精練・漂白プロ セスの確立をめざした。オゾン水は高い酸化力を持つため、 塩素系漂白剤と同等の漂白効果が期待できる。しかも、オ ゾン水中のオゾンは直ちに酸化反応で消費されて水や酸 素に戻るため、塩素系漂白剤で問題となる残留等の環境負 荷が少なく、大気中にオゾンが放出されないため安全性も 高い。また室温で行われるため、重油等の燃焼による熱エ ネルギーを必要とせず、電気分解等に係る電気エネルギー 消費のみとなり、大幅な省エネルギーが期待できる。



図1. 和紙の漂白工程"雪さらし"の様子

2. 実験と結果

2.1 実験

和紙については、図2に示す通り、雪さらし中のコウゾ の樹皮の反射スペクトルを、雪面に並べられた状態で、ス ペクトロメーターシステム (BAS 製 SEC2000-UV/VIS) に 光ファイバープローブ (BAS 製 R400-7-UV/VIS) を接続し て、所定時間経過ごとにその場測定した。綿布については、 図3に示す通り、未漂白の綿布 (5 cm×5 cm) に、電解オ ゾン水生成装置 (アイ電子工業製 Quick Ozone Pico) で水 道水から連続的に調製したオゾン水をかけ流しながら、ス ポット UV 照射器 (林時計工業製 LA-310UV-1) で紫外線 を照射した。このとき、流量は 1.5 L/min、溶存オゾン濃 度は 1.0 mg/L、紫外線強度は 175 mW/cm² (@310-380 nm) とした。所定時間ごとに処理を止めて乾燥させたのち、反 射スペクトル測定と、カラーリーダー (コニカミノルタ製 CR-10) を用いた色差測定とを行い、未漂白および従来の 漂白法で漂白した綿布と比較した。



図 2. 雪面で漂白中の和紙の in-situ 反射スペクトル測定



図 3. オゾン水処理と紫外光を用いた AOT による綿布の漂白 左:オゾン水処理のみ(top view),右: AOT(oblique view)

2.2 結果

図4に、1週間の雪さらしによるコウゾ樹皮の漂白過程 における反射スペクトルおよび外観の変化を示した。外観 は、うす茶色から白色に変化していた。反射スペクトルか ら、可視光領域に吸収を持つ化合物の分解が示唆された。 1週間の試験期間のうち、よく晴れた日中において、紫外 線強度は1.4 mW/cm²、オゾン濃度は0.05 ppm、PM_{2.5}濃度 は1µg/m³であった。和紙の原料となるコウゾの樹皮に対 し、雪面から供給される水分と、日光の紫外線とそれによ って生成するオゾンとが、樹皮に含まれる物質を分解する と考えられた。また、PM_{2.5}濃度が低い地域であることも、 雪さらしによる効果を最大化していると考えられた。都市 部でも積雪や日光によるオゾン生成は起きるが、1週間も 屋外にさらしていると、PM_{2.5}をはじめとする汚染物質が 堆積し、このような漂白効果は期待できないと思われる。



図5に、AOTによる綿布の漂白過程における反射スペクトルおよび外観の変化を示した。1時間のオゾン水処理 とスポットUV照射によって、従来の漂白法とほぼ同じ反 射スペクトルが得られた。目視でも、UV照射領域は従来 の漂白法とほぼ同じ白さになっていた。この反射スペクト ルの形状および変化は、図4に示した、1週間の雪さらし によって漂白されたコウゾの樹皮のそれとは異なった。こ れは、それぞれの色の原因となる物質および脱色メカニズ ムの差異を示唆していると考えられた。



次に、色差測定によって色の変化を数値化し、オゾン水 処理のみ、紫外線照射のみの場合と、AOT による漂白の 場合とを比較した。まず、図6に、オゾン水処理のみの場 合の色の変化を、ただの水道水をかけ流した場合のそれと 比較して示した。ここで算出している ΔE*ab 値は、基準 となる色(今回の実験では、従来の方法で漂白した綿布の 色)に対し、測定対象としている色が、どれだけ異なって いるかを数値化したものである。ΔE*ab値が0に近いほど、 従来の方法で漂白した綿布の色に近いといえる。漂白前の 綿布は薄茶色(いわゆる生成色)をしており、ΔE*ab 値は 10 であった。水道水を 90 分かけ流したあとは、外観にも ΔE*ab 値にもほとんど変化がみられなかった。一方、オゾ ン水をかけ流した場合、急速に ΔE*ab 値が減少し、90 分 後には ΔE*ab=2.3 となり、外観も目に見えて白くなった。 しかしながら、2時間処理したあたりで、ΔE*ab 値の減少 が緩やかになり、それ以上漂白されにくくなった。綿布の 着色成分の中に、オゾンによって分解できる成分とできな い成分があることが示唆された。





図 7. 各方法での綿布の漂白過程における色差変化

図 7 に、オゾン水処理のみ、紫外線照射のみの場合と、 AOT による漂白の場合とを比較した結果を片対数グラフ で示した(図中青色で示したオゾン水処理のみのグラフは、 図 6 に示したデータを再度用いている)。いずれも指数関 数に近似し、一次反応として反応速度定数を算出すると、 オゾン水処理のみ:0.015、紫外線照射のみ:0.009、AOT: 0.029 となる。AOT の場合の値が、オゾン水処理と紫外線 照射の値の単純な和よりも大きくなっているため、二つの 処理の相乗効果による効率的な AOT が実現できていると 考えられた。

さらに、漂白プロセスのみならず、漂白の前に行われる 精練プロセスにおいても、この AOT の有効性を検討した。 従来法における精練工程は、夾雑物(ペクチン、タンパク 質等)を除去するために界面活性剤などの薬剤を使用して おり、廃液の排出やエネルギーコストの増大といった課題 がある。この工程も、AOT に置き換えられれば、さらなる 省エネルギー・低環境負荷プロセスとなる。精練前の綿布 に対して、前述の方法と同じ AOT 処理を行い、精練前後 でのスペクトル変化を比較した結果を図8に示した。AOT による漂白効果は、精練前後でほとんど変わらなかった。 特筆すべきことに、精練前の綿布は、ろう分などの夾雑物 によって高撥水性であるにもかかわらず、AOT 後の綿布 は親水性を示し(図8中の写真右)、かつ漂白されていた。 すなわち、従来の方法では、薬剤やエネルギーを投入し2 段階に分けていた工程を、より環境負荷の少ない1段階の 工程に短縮できる可能性が示唆された。



図 8. 精練前後での AOT による綿布の漂白過程における 反射スペクトルおよび外観の変化

3. 考察及び今後の展望

和紙の漂白に用いられている伝統的な雪さらしの技法 を参考に、紫外光照射とオゾン水処理による促進酸化法を 用いた綿布の漂白方法について検討した。反射スペクトル 測定および色差測定を用い、和紙と綿布の漂白メカニズム および漂白の度合いを分析・定量した。このような AOT に よる綿布の漂白プロセスについては、これまでもいくつか 報告があるが、オゾンの生成や水への溶解に、高エネルギ ーを要する放電装置や溶解装置を使用している[3]など、 エネルギーコストがかえって増大してしまうおそれがあ った。一方、当グループでは、光触媒とホウ素ドープダイ ヤモンド(BDD)電極という二つの機能材料を組み合わせ、 実用的な環境浄化方法を検討してきた実績がある[4]。今 回検討した方法は、電解により水をオゾンに変化させるこ とで、比較的低いエネルギーコストで、オゾンを高濃度に 溶解させたオゾン水を連続的に生成できるという利点が ある。したがって本研究は、将来的に、図9に示すような AOTを応用した環境にやさしい循環型漂白プロセスとして の実用化が期待できる。



図 9. AOT を応用した循環型漂白プロセスの概念図

4. 謝辞

本研究は、日清紡テキスタイル株式会社ならびに長岡技 術科学大学との共同研究として行われたものです。実験の 遂行にあたり、日清紡テキスタイル株式会社の名倉俊成様、 石川洋輔様、長岡技術科学大学の木村悟隆先生、土田康之 氏、三浦綱介氏、小国和紙生産組合の今井宏明氏に多大な るご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- Ochiai, T.; Fujishima, A., Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 247-262.
- Arihara, K.; Terashima, C.; Fujishima, A., Application of freestanding perforated diamond electrodes for efficient ozone-water production. *Electrochemical and Solid State Letters* 2006, 9, D17-D20.
- 3. 榎本一郎,武田浩司,長尾梨沙,添田心,星 幸則, 高橋芳郎,渋谷良一,増子富美,美谷千鶴:「オゾン・ マイクロバブルによる綿布の漂白効果」,東京都立産業 技術研究センター研究報告,第8号,pp.84-87 (2013).
- Ochiai, T.; Tago, S.; Hayashi, M.; Fujishima, A., Combined Wastewater Treatment with Photocatalysis and Other Technologies (in Japanese). *Bulletin of the Ceramic Society* of Japan 2018, 53, 86-89.

材料に吸着した臭気成分等の分析試験法および

その光触媒による分解性能試験法の確立(2)

落合 剛

1. はじめに

光触媒を用いた空気清浄器の普及によって、空気中の臭 気成分等が光触媒で分解できることはよく知られている。 しかし、壁紙や衣服などに吸着した臭気成分等が光触媒で どれだけ分解できるかについては、光触媒 JIS 試験でも評 価法が定められておらず、あまり報告もない。そこで、材 料への臭気成分等(とくに、たばこ煙中の臭気成分やター ル分)の吸着挙動と、その材料に光触媒を担持した場合の 臭気成分等の分解性能の評価法を新たに確立した。光触媒 微粒子を担持した材料と担持していない材料に、それぞれ たばこ煙を接触させ、臭気成分等の吸着挙動と、その後の 紫外線照射による分解挙動を、色差測定および GCMS 分析 によって評価した。

2. 実験と結果

2.1 実験

衣服のモデルとして不織布を選定した。不織布に酸化チ タン光触媒または銅化合物担持酸化タングステン可視光 応答光触媒を担持させ、光触媒担持不織布を得た(図1)[1]。 それぞれの不織布および壁紙を所定のサイズに切り、図2 のように JEM1467 試験用1 m³ボックス[2]の内側に貼り 付け、たばこ5 本を燃焼させて、その煙に一晩(16h)接 触させた。それぞれの不織布および壁紙を取り出し、吸着 した臭気成分を固相抽出-GCMS分析[3] で、タール成分等 による着色の度合いを色差計で、それぞれ評価した。



図 1. 光触媒を担持していない不織布(左)および
 光触媒担持不織布(右)の SEM 像



それぞれの不織布および壁紙を、図3のように5L テド ラーバッグに封入し、空気3L(相対湿度50%)を導入し たのち、紫外線(1.0 mWcm⁻²@310-380 nm)または可視光 線(10,000 lx)を照射した。所定時間ごとに取り出し、固 相抽出-GCMS分析および色差計で、吸着した臭気成分等 の分解挙動をそれぞれ評価した。



図 3. 材料に吸着した臭気成分等の光触媒反応による分解試験 (可視光応答光触媒を用いた場合)

2.2 結果

たばこ煙に一晩接触させた酸化チタン光触媒担持不 織布は、目視でも明らかに黄色く着色していたが、ブラン ク不織布は、ほとんど着色していなかった。色差測定結果 から算出した吸着直後のΔE*ab 値も、それぞれ 5.4、0.7 と、大きな差があった(図4、紫外線照射時間0h時点の値)。 ブランク不織布は24h の紫外線照射でもほとんどΔE*ab 値が低下しなかったが、光触媒担持不織布は2hの紫外 線照射でΔE*ab 値が半減し、24h 経過後にはブランクと 同等の数値まで減少した。目視でも黄色から白色に脱色し た様子が確認できた(図4)。一方、可視光応答光触媒担持 不織布については、もともと黄色に着色しているためか、 色差測定での着色成分の分解性能評価は困難であった(図 5)。現在、反射スペクトル測定による評価を検討中である。



図 4. 臭気成分等を吸着させた各不織布の紫外線照射による 変化を色差測定と目視より評価した結果



図 5. 臭気成分等を吸着させた各不織布の可視光照射による 変化を色差測定と目視より評価した結果

GCMS 分析では、吸着直後のそれぞれの不織布から抽出 された臭気成分のクロマトグラムに若干の差は見られた ものの、ピークの総面積にはあまり差がなく(図 6)、吸着 臭の強さもほぼ同じであった。ブランク不織布は 24 hの 紫外線照射でもピークの総面積にはあまり差が見られな かったが、光触媒担持不織布は 24 h 経過後にはピークの 総面積が大幅に減少した。このクロマトグラムから、JIS A 1965 に基づき、ヘキサン~ヘキサンデカンの範囲の各成 分のピークの総面積を合計し、トルエン相当量に換算して TVOC 濃度を算出した値を図 6 中に記した。一方、可視光 応答光触媒担持不織布については、可視光照射によって比 較的高分子量の VOC 成分が分解されたと考えられる挙動 が観察された(図 7 中の赤い部分)。



図 6. 臭気成分等を吸着させた各材料の紫外線照射による 変化を GCMS 分析により評価した結果



図 7. 臭気成分等を吸着させた各材料の可視光照射による 変化を GCMS 分析により評価した結果

3. 考察及び今後の展望

図4および図5において、光触媒担持不織布の方が色差 が大きかったのは、酸化チタン微粒子を担持させたことに よって、比表面積が大幅に増大したことと、吸着特性が変 化したことが原因と考えられた。結果として光触媒担持材 料の方がタール成分等を吸着させやすくなっていたが、そ れらの成分は、酸化チタン担持不織布の場合は、光触媒反 応によって分解できたと考えられた。これは、以前当グル ープにて光触媒担持チタンメッシュフィルタを用いて得 られた知見と同様である[4]。一方、可視光応答光触媒担持 不織布については、もともと黄色に着色しているため、色 差測定での着色成分の分解性能評価は困難であったが、可 視光照射による何らかの変化は起きていることが示唆さ れた。現在、反射スペクトル測定による評価を検討中であ る。

図7の吸着臭気成分の分析結果は、光触媒担持不織布で もブランク不織布でも、ほとんど差がなかった。タール成 分と臭気成分とでは、吸着特性が異なることが示唆された。 この理由として、温湿度等の実験条件の吸着特性への影響 が考えられた[5]。光触媒担持不織布表面に吸着した臭気成 分については、紫外線応答型でも可視光応答型でも、光触 媒反応によって分解可能であることが示唆された。

以上のことから、色差測定と GCMS 分析を用い、光触 媒担持不織布へのたばこ煙成分の吸着とその分解挙動を 評価した。本法は、多種多様な光触媒材料や吸着成分の評 価に適用でき、新しい評価法として有効であるといえる。

非喫煙者は、喫煙時の副流煙のみならず、喫煙者の衣服 や建材などに吸着した臭気成分等も不快に思っている。そ うした状況に対して、光触媒が有効であることを示した。 今後は、こうして生まれたシーズをしっかりと形にし、社 会に普及させていくことが重要である。そのために、産学 公医の各分野が連携して、スムーズな実用化をめざしてい く。あわせて、今後も社会のニーズをふまえ、とくに環境 浄化・医療分野への応用研究を重点的に継続していく必要 があると考えている。

4. 謝辞

実験の遂行にあたり、東京理科大学工学部工業化学科の 眞田太郎氏のご協力をいただきました。また、研究全般を 通じ、KISTEC川崎技術支援部の阿久津康久部長ならびに 東京理科大学工学部工業化学科の永田衞男准教授のご指 導とご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- Ochiai, T.; Fukuda, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Tryk, D.; Koide, Y.; Fujishima, A., Photocatalytic inactivation and removal of algae with TiO₂-coated materials. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 1737-1742.
- Ochiai, T.; Hayashi, Y.; Ito, M.; Nakata, K.; Murakami, T.; Morito, Y.; Fujishima, A., An effective method for a separation of smoking area by using novel

photocatalysis-plasma synergistic air-cleaner. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 313-317.

- Ochiai, T.; Ichihashi, E.; Nishida, N.; Machida, T.; Uchida, Y.; Hayashi, Y.; Morito, Y.; Fujishima, A., Field Performance Test of an Air-Cleaner with Photocatalysis-Plasma Synergistic Reactors for Practical and Long-Term Use. *Molecules* 2014, 19, 17424-17434.
- Slimen, H.; Ochiai, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Houas, A.; Morito, Y.; Fujishima, A., Photocatalytic Decomposition of Cigarette Smoke Using a TiO₂-Impregnated Titanium Mesh Filter. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, *51*, 587-590.
- Geng, Q.; Guo, Q.; Yue, X., Adsorption and Photocatalytic Degradation Kinetics of Gaseous Cyclohexane in an Annular Fluidized Bed Photocatalytic Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49, 4644-4652.

電撃連打法(ME法)で作製した Pt/Ti 電極による

電解オゾン生成

林 美緒

1. はじめに

オゾンは非常に強い酸化力を持ち、脱臭、殺菌、漂白、 洗浄等、幅広い分野で活用されている。また、オゾンが溶 解したオゾン水も同様に強い酸化力を持つことから、一般 細菌からウイルスまで広範囲な微生物に対して殺菌作用 があり、細菌の細胞壁を破壊し繁殖を防ぐので耐性菌を作 らないといった特徴が挙げられる[1]。さらに、オゾンの不 安定な性質により残留性のない殺菌剤として使用できる ほか、塩素系殺菌剤やエタノール系殺菌剤が使えない場合 にも使用できるといった利点がある。

オゾンを生成する方法の一つに、電気分解により水中でオ ゾンを生成させる方法が知られている。 電解オゾン生成電 極として、BDD 電極や、白金触媒層を形成させたチタン 電極を使う方法が報告され[2,3] すでに実用化されている。 特に BDD 電極は電気化学的に安定で[4,5]、電気化学分 野から注目を浴びている[2,6-9]が、高価であり、製造が煩 雑で、大面積化が困難であるという難点があるため、その 応用は限られている。我々は、電気分解中、偶然 Ti 電極 と Pt 電極を接触(ショート)させたところ、そこからオ ゾンが生成されることを発見した。さらにその現象を利用 して、Ti 電極と Pt 電極を一定電圧下でショートさせなが らこすり付けることで、簡便にオゾン生成用電極(Pt/Ti 電極)を形成する電撃連打法 (multiple electrostrike, ME法) を確立した。本研究では、ME 法で作製した Pt/Ti 電極の 電解オゾン生成能を評価するとともに、その電解メカニズ ムを考察した。

2. 実験方法

2.1 Pt/Ti 電極の作製

Pt/Ti 電極は、我々オリジナルの ME 法によって作製し た。アセトンで超音波洗浄した Ti 板 (1cm×5cm、厚さ 0.15mm)の先端を 0.5 Mの H₂SO₄溶液を使って DC 7.5V でおよそ 1 時間陽極酸化を行った後、振動させた Pt ワイ ヤ(陰極)を Ti 板(陽極)に DC7.5 V下で一定面積ショ ートさせることで Pt/Ti 電極を得た(Fig. 1(a), (b))。Pt/Ti 電極の表面を SEM 観察した結果、数 μ m~数 10 μ m の溶 融した Pt 粒子が不定形に Ti 板表面に広がっていることが 確認された(Fig. 1(c))。

2.2 電解オゾン生成能試験

Fig.2に実験装置の概略を示す。アクリル製の36L容器 内でPt/Ti電極を陽極、Pt電極を陰極として定電位電解(陽 極と陰極の間の距離はおよそ 0.5-1cm)を行った。発生し たオゾン濃度は、36L容器からオゾン濃度分析モニタ



Figure 1. Images of carrying platinum on Ti plate using the ME method (a), photograph of Pt/Ti electrode (b) and SEM image of Pt/Ti electrode surface (c).



Figure 2. Schematic diagram of the electrolysis experiment for ozone generation.

(OZM-7000、OKITROTEC CO.) ヘガスを引くことで測定 し、測定したガスを再び 36 L 容器に戻し循環させた。電流 値も同時に測定した。オゾン生成効率を評価するために数 種類の電解質(0.5 M H₂SO₄、0.5 M Na₂SO₄、0.5 M NaHCO₃、 0.5 M りん酸緩衝液)を用いた。また、比較のために Pt 電極と BDD 電極でも同様の試験を行った。

結果及び考察

3.1 Pt/Ti 電極のオゾン生成能

ME 法で作製した Pt/Ti 電極のオゾン生成能を評価した 結果、BDD 電極や Pt 電極と比較してオゾン生成能が非常 に高いことが確認された (Fig. 3)。BDD 電極ではオゾン 濃度は穏やかに上昇しピークに達した後も比較的安定し た濃度が維持された。同様に Pt 電極でも低いオゾン濃度 が安定して発生することが確認された。一方、Pt/Ti 電極 の場合、オゾン濃度は急激に上昇して、ピークの後で徐々 に減少した。さらに Pt/Ti 電極では、およそ 170 分で電流 値がゼロになり、この電極はオゾン生成の即効性において は優れているが耐久性に欠けていることが確認された。



Figure 3. Electrogenerated ozone concentration for various electrodes. electrolyte = $100 \text{ mL of } 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, applied voltage = 5 V.

Pt 担持量がオゾン生成に与える影響を検証するために、 ME 法でショートする時間を変化させて Pt/Ti 電極を作製 しオゾン生成能を評価した結果を Fig.4 に示す。これより ショート時間によってオゾン生成能が大きく異なること が確認された。3 min ショートした電極では急激にオゾン 濃度が上昇し1 min ショートした電極の3倍以上のオゾン が発生し、その後大幅に濃度が減少した。また6minショ ートした電極では緩やかにオゾン濃度が上昇した。この傾 向より Pt 粒子の分散状態と Ti 上の Pt 量が電解オゾンの発 生に大きく寄与していることが示唆された。Pt 担持量はシ ョート時間に比例していることが考えられるため、Fig. 4 より、Ptの担持量が過剰になるとオゾンの生成効率が減少 することが確認された。Fig. 5 に Pt/Ti 電極の SEM 画像と EDS 分析結果を示す。数 µmのPt クラスターがTi 上に分 散し、EDS スペクトルの Pt ピークはショート時間を増や すことで徐々に増加する。6 min ショートした電極が 98.22 w%の Ti と 1.75 w%の Pt の組成を持つことから、Pt 担持 量が 1.75 w%未満の電極がオゾン生成に適していること が示唆された。

3.2 電解液の違いがオゾン生成に与える影響

電解液の違いが電解オゾン生成効率に影響を与えていることが報告されている[10-12]。ここでは、電解液を変え



Figure 4. Effect of a short-circuit time by the ME method on ozone electrogeneration. electrolyte = 3 mL of 0.5 M H₂SO₄, applied voltage = 5 V.



Figure 5. SEM images and EDS spectra of Pt/Ti electrode prepared using short-circuit times of (a) 15 s, (b) 1 min, (c) 3 min, and (d) 6 min (electrolyte = $3 \text{ mL } 0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$, applied voltage = 5 V).

て(0.5 M H2SO4, 0.5 M Na2SO4, 0.5 M NaHCO3, 0.5 M りん 酸緩衝液)Pt/Ti 電極のオゾン生成に関する効果を検証した。 Na₂SO₄、NaHCO₃とリン酸緩衝液の場合、DC 5V ではオゾ ンは発生せず DC 7.5V にすると発生した。Fig. 6 に DC 7.5V で100 mLの各電解液を電気分解することによって得られ るオゾン濃度を示す。H2SO4溶液で最も高いオゾン濃度が 得られ、そして Na2SO4、NaHCO3 とリン酸緩衝液と続いた。 また H₂SO₄ と Na₂SO₄ の場合、電流はそれぞれおよそ 150 と 280 分でゼロになった。一方、リン酸塩緩衝液の場合、 非常に低いオゾン濃度(>0.5 ppm)の発生が継続した。 一般的に電解質の pH が低い方がオゾンが生成しやすいと 考えられており[10-12]、H2SO4、Na2SO4、NaHCO3 とリン 酸塩緩衝液の pH 値はそれぞれ 1、7、8.5、7 である。よっ て低 pH である硫酸溶液の高いオゾン生成能はこの研究に おいても示された。Wang et al.は Sb-Ni 担持 SnO2 電極を用 いて電解オゾン生成を観察した結果、H2SO4, HClO4, H3PO4 電解液のうち、H2SO4で最もオゾンが発生し、その理由と して SO4²は電極への吸着力が高いことから中間反応を促 進しているためであると考察している[12]。ここでも同じ 現象が起きていることが考えられる。図 6(a)では電流が急 激に下がりおよそ150分間でゼロに到達した。電流値が電 解開始から減少する傾向は4種の電解液で同様だった。



Figure 6. Effect of electrolyte on ozone electrogeneration. (a) H_2SO_4 , (b) Na_2SO_4 , (c) $NaHCO_3$, and (d) phosphate buffer (electrolyte concentration = 0.5 M, electrolyte volume = 100 mL, applied voltage = 7.5 V).



Figure 7. SEM images of Pt/Ti electrode (a) before electrolysis and (b) around the ozone concentration peak. (c) EDS analysis of the electrode in (b) (electrolyte = 100 mL 0.5 M H2SO4, applied voltage = 5 V).

3.3 Pt/Ti 電極表面の変化

Pt/Ti 電極の表面形態の変化を SEM 及び EDS によって分析した (Fig. 7)。同じ電極の電解前と電解を行いオゾン生成がピーク付近で同一の Pt クラスターの変化を観察した。これより DC 5 V で 0.5 M H₂SO₄を電気分解することにより Pt クラスターがより小さくなり、さらに、硫黄を含有する化合物が Pt クラスターの端に環状に沈着していることが確認された。電極の選択的な吸着のために、酸性陰イオンの種類がオゾン生成に重要な影響を及ぼすという報告がいくつかあることから、H₂SO₄の電解の場合、電気分解が Pt クラスターの端で主に起こることが示唆された。

4. 結論

電撃連打法(ME法)で作製した Pt/Ti 電極を用いて電 解オゾン生成能を評価したところ、BDD 電極や Pt 電極と 比較して Pt/Ti 電極は非常に高いオゾン生成能を有するこ とが確認された。電解発生したオゾン濃度は、ショート時 間の長さに依存し、Ti 上の Pt 量はオゾン生成に対し大き な影響があることが示唆された。オゾン発生のために適し た Pt 量は 1.75 w%未満であった。

いくつかの電解液(H₂SO₄、Na₂SO₄、NaHCO₃とりん酸緩 衝液)を用いた電気分解によってオゾンが発生し、特に、 H₂SO₄ 溶液の電気分解によって高いオゾン濃度が確認さ れた。この結果より、低コストで簡便に作製できる Pt/Ti 電極は高いオゾン生成効率を持つことが示された。今後、 オゾン発生電極として幅広い活躍が期待できる。 【参考文献】

- B. Thanomsub, V. Anupunpisit, S. Chanphetch, T. Watcharachaipong, R. Poonkhum, C. Srisukonth, J. Gen. Appl. Microbiol. 2002, 48, 193.
- 2 S. G. Park, G. S. Kim, J. E. Park, Y. Einaga, A. Fujishima, J. New Mater. Electrochem. Syst. 2005, 8, 65.
- 3 M. I. Awad, S. Sata, K. Kaneda, M. Ikematsu, T. Okajima, T. Ohsaka, Electrochem. Commun. 2006, 8, 1263.
- 4 G. M. Swain, R. Ramesham, Anal. Chem. 1993, 65, 345.
- 5 J. W. Strojek, M. C. Granger, G. M. Swain, T. Dallas, M. W. Holtz, Anal. Chem. 1996, 68, 2031.
- 6 K. Arihara, C. Terashima, A. Fujishima, Electrochem. Solid-State Lett. 2006, 9, D17.
- 7 O. Chailapakul, W. Siangproh, D. A. Tryk, Sens. Lett. 2006, 4, 99.
- 8 Diamond Electrochemistry, ed. by A. Fujushima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, Elsevier-BKC, Amsterdam-Tokyo, 2005.
- 9 T. Ochiai, S. Tago, M. Hayashi, K. Hirota, T. Kondo, K. Satomura, A. Fujishima, Electrochem. Commun. 2016, 68, 49.
- P. Christensen, T. Yonar, K. Zakaria, Ozone: Sci. Eng. 2013, 35, 149.
- 11 Y.-H. Cui, J.-Y. Feng, C.-J. Fan, Z.-Q. Liu, Int. J. Electrochem. Sci. 2016, 11, 8875.
- 12 Y.-H. Wang, S. Cheng, K.-Y. Chan, X. Y. Li, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, D197.

TiO₂コート金属多孔体フィルタと アセトアルデヒドガス分解性能評価

田子 祥子

1. はじめに

光触媒が見出されてから今日まで、水の分解や汚染物質 の分解、超親水性などの特性を持つことが認知され、様々 な用途への可能性を盛んに検討されてきた [1]。光触媒の 脱臭性能を評価する方法としては、反応容器中の臭気成分 を光触媒に分解させ、その挙動を測定する方法が一般的で あり、JIS 試験にも採用されている(JIS R 1701-2)。ここに、 安定的な性能をもった試験片が存在すれば測定系の配管 の漏れや光の当たり方などの試験結果に影響する要素が 正しく設定され作動しているかを都度確認できるため、大 変有意義であると考えられる。そこで本研究では、多孔質 金属フィルタに TiO2 をコートして多孔質光触媒フィルタ を作製し、光の照射による分解反応の速さと回復を評価し た、標準試験片としての可能性を検討した。、

1. 1 これまでの研究

平成 23 年研究概要の P52 に落合報告の通り、現在実用 化されている光触媒式空気清浄機に使用されている酸化 チタンをコーティングした光触媒フィルタは多孔質セラ ミックスフィルタに酸化チタン微粒子を焼き付けたもの が一般的である。多孔質セラミックスフィルタは、有害物 質や微生物などを酸化分解する際にもその前後で変化せ ず、耐久性が高いという利点がある。一方で、比較的重く、 加工しにくいという課題が指摘されている。当時、落合は チタンメッシュを基材として耐久性を損なわず、加工が容 易で表面に焼き付けた酸化チタンが剥離しにくい新規光 触媒フィルタ TMiP をユーヴィックス社と共同開発した。 これは基材がチタンであるため、セラミックスフィルタと 比較して軽いという点も特徴的であり、またその光触媒性 能も高いと報告されている。しかし、チタンであるため価 格が高くなり、基材のエッチングにフッ素を使うなどの危 険度が高い工程を含んでいた。

1. 2 発泡金属

触媒を用いた反応においては、触媒と対象物質の接触面 積の大きさが実際の触媒性能に寄与するパラメーターと なる。反応性が同等であるならば接触面積が大きい方がよ り多くの物質を分解できるためである。このため、接触面 積を大きくする形状として多孔質体、フィルタ、表面凹凸 加工などの複雑な表面形状や加工技術が反応系ではよく 検討されている。

三次元構造の発泡ニッケル基材は現在、正極活物質の電

気伝導性の問題を改善して電池性能を向上させる目的で 広く実用化されている。発泡ニッケル基材は通連孔を有す る発泡ウレタンシートに無電解ニッケルめっきで導電性 を付与し、その上に電解によるニッケルめっきを行ったの ち、酸化雰囲気下で加熱してウレタンを焼き払い、その後、 還元雰囲気下で引き続き加熱して発泡形状を維持したニ ッケル基材を得る。^[2]

本研究では、チタンよりも低価格な金属で光触媒である 酸化チタンの支持体として、既に電極材料として流通して おり、表面積の大きさも期待できるこのニッケル基材(富 山住友電工株式会社製)を検討することとした。

2. 実験と結果

2.1 多孔質金属基材

使用した基材はニッケル基材の CELMET®の#7 であり、 孔径 0.5 mm、比表面積は 7500 m²/m³ (カタログ値、富山 住友電工株式会社) である。JIS R 1701-2 アセトアルデヒ ド除去試験用反応容器にあわせた形状にするため、基材は セラミックはさみを用いて 99.5 mm ± 0.5 mm × 49.5 mm±0.5 mmの大きさに切り出した。これを 550℃で 3hrs、 Air 雰囲気下のデンケンマッフル炉(KDF-S100G, 株式会社 デンケン)内で熱処理を行い、表面を酸化させた。基材の 熱処理工程は、酸化により基材の表面状態が変化すること で、基材の光触媒コート液に対する親和性を向上させるこ と、ならびに、基材表面に付着している可能性のあるあら ゆる有機物質による汚れを酸化分解して基材コーティン グの阻害要因を除去することを目的として行われた。



図1 CELMET[®]#7の表面(実体顕微鏡画像)。



図 2 550°C3 時間にわたり熱処理(空気雰囲気)を行った Ni フォ ーム CELMET[®]#7 の表面(実体顕微鏡写真)

本研究では、#7 に表面積を増やすために凹めっき処理を されている基材を使用しており、当該熱処理により表層に 青味がかかる。

2.2 光触媒コート液

エタノール(濃度 99.0%以上)を用いて1Mに調整され たチタン酸テトライソプロポキシドを光触媒コート液と して用いた。これはチタン酸テトライソプロポキシドが加 水分解しやすいため、水の含有量が低い高濃度エタノール を用いたものであり、基材含侵後に大気中で乾燥させてか ら 550℃3 時間熱処理を行うことでナノサイズの微細な TiO2 が基材表面に得られる。微細な TiO2 の粒子により表 面積の大きな TiO2 層を得ることを期待したものである。 [3,4]

また、光触媒コート液としては、40 mlの TKD-701 (テ イカ(株))を100 ml ビーカーに入れ、40℃で150 rpm にセ ットしたホットスターラー上で3.5 時間撹拌したのち、ア セトンを50 ml になるまで加えて調製した TiO2分散液を検 討した。

2.3 光触媒コート

所定のサイズに切り出され 500℃3 時間前処理後の基材 は、それぞれ上述の 1M チタン酸テトライソプロポキシド ならびに TiO₂分散液に 1 分間浸漬されたのちに引き上げ られ、液による目詰まりを Air gun により除去してから、 自然乾燥後、前処理と同じ条件 550℃3 時間の熱処理によ り光触媒層を基材表面に形成した。光触媒コート多孔質金 属フィルタ試料は、デンケンマッフル炉から取り出したの ち、余分な TiO₂粒子を除去するため、超純水 Milli-Q で満 たしたビーカー内に入れられて、ビーカーごと超音波洗浄 機で 5 分間超音波処理され、引き上げられて大気中で自然 乾燥された。

2.4 試験片

ブランク試験片として、図2に示した光触媒コートを施 していない、前処理後のCELMET®を使用した。1Mのチ タン酸テトライソプロポキシドを用いて光触媒コートを 施した試験片はTTIPフィルタ試験片とした。また、前述 のTKD-701とアセトンを使用して調整したTiO2分散液を 使用して光触媒コートを施した試験片をTKDフィルタ試 験片とした。



図 3 TTIP フィルタ試験片表面実体顕微鏡写真(左)と TKD フィ ルタ試験片(右)

図3(左)のTTIPフィルタ試験片表面写真より、表層に細かなTiO2粒子が存在するのがわかる。また、図3(右)ではTKDフィルタ試験片に用いられたCELMET[®]表面がTiO2により金属骨格に沿って被覆されているのがわかる。

2.5 アセトアルデヒド除去試験

作製した試験片は JIS R 1701-2 の規格に合致した反応容 器内に設置され、紫外線照射前後でのアセトアルデヒド濃 度変化の挙動は光音響ガスモニタ(LumaSense Technologies, Inc. 1412 Photoacoustic field gas monitor)を使 用した。試験片への前処理は規格通り 15 W/m²以上で 16 時間以上行った。

図 4 JIS R 1701-2 規定条件と反応容器



は 試験片(幅49.5±0.5 mm,長さ99.5±0.5 mm) 内央総11さ反応谷碕(ロ央総と高歌) 片の間の空気層の厚さ5.0±0.5 mm)

図4に示す通り、5.0±0.25 ppm に調整されたアセトア ルデヒドガスはガス入口より反応容器内に流入し、光触媒 フィルタ試験片を通過してガス出口より出てきた後、ガス モニタで測定される。



図 5 (a) 光照射を開始した時、ならびに (b) 光照射を停止した 時のアセトアルデヒドガス濃度変化。

図 5a に光照射を開始した時、ならびに図 5b に光照射を 停止した時のアセトアルデヒドガスの濃度変化を示す。ア セトアルデヒドガス濃度は TTIP フィルタ試験片では紫外 線照射開始から 15 分かけて緩やかに 3 ppm 以下に低下し た。一方、TKD フィルタ試験片では光照射開始後にアセ トアルデヒドが大幅に低下し、2 分後には 1 ppm 程度の安 定したガス濃度になった。ブランクフィルタ試験片を用い た場合は光照射 On/Off によるアセトアルデヒド濃度に変 化がないことから、TTIP フィルタ試験片ならびに TKD フ ィルタ試験片を用いた時のアセトアルデヒド濃度低下は TiO₂の光触媒作用によるものだとわかる。反応容器は内容 積が約 300 ml であり、ガスの流量は 1 L/min である。また、



図 6 TKD フィルタ試験片によるアセトアルデヒドガス分解挙動 の再現性の評価。

ガスのサンプリング間隔が1分であることから、反応容器 内のガスは入れ替わることを考慮すると、測定値と反応容 器内ガス濃度とのタイムラグは1~2分であると考えられ る。これらのことから、TTIP フィルタ試験片を用いた時 の緩やかなガス濃度の変化はTTIP フィルタ試験片の微細 な TiO₂ に吸着したガスの脱離と分解挙動によるものだと 推察される。これと比較して TKD フィルタ試験片は光へ の応答が速いことから、ガスの吸着が小さいと考えられる。 また、TKD フィルタ試験片のアセトアルデヒド除去率は 81.6%であり、TTIP フィルタ試験片によるアセトアルデヒ ド除去率 51.1%よりも大きいことがわかった。

次に、アセトアルデヒドガスの除去率が高かった TKD フィルタ試験片を用いて、10分おきに光照射 On/Off を切 り替えたときのガス分解挙動を図 6 に示す。光照射の On に応答してアセトアルデヒドガス濃度が 1~2 分で大幅に 減少し、また Off から 1~2 分で初期濃度に回復する挙動が 再現性良くあらわれていることがわかる。

3. 考察及び今後の展望

TKD-701(テイカ(株))とアセトンを用いて調製した TiO₂ 分散液に 550℃3 時間熱処理をした多孔質 Ni フィルタ CELMET[®] (富山住友電工(株))を浸漬した後、再度 550℃ 3 時間熱処理をして作製した光触媒フィルタ(TKD フィル タ試験片)を用いて JIS R 1701-2 試験規格の測定環境にて アセトアルデヒドガスの光触媒による分解除去を評価し たところ、市が移行の On/Off に対して速やかな応答と回 復、ならびに良好なアセトアルデヒドガス分解特性が認め られた。この分解性能はチタンメッシュを基材とした TMiP に匹敵する水準であり、高い光触媒能を有する安価 な光触媒フィルタとして実用化が期待される。

また、アセトアルデヒドガス分解挙動の再現性の高さか ら、測定系を構成する要素が想定通りに設定され、正しく 機能しているかを都度確認するための、標準試験片候補と しても有望である。

【参考文献】

- 1 Paz, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental* **99**, 448-460 (2010).
- 2 稲澤信二、細江晃久、真嶋正利、新田耕司.発泡
 金属と新たなめっき技術. SEI テクニカルレビュ
 177, 14-21 (2010).
- 3 Ochiai, T. *et al.* TiO₂-Impregnated Porous Silica Tube and Its Application for Compact Air- and Water-Purification Units. *Catalysts* 5, 1498-1506 (2015).
 - Hayashi, M., Ochiai, T., Tago, S. & Fujishima, A.
 Fabrication of a TiO₂-impregnaeted Porous Silica
 Glass Tube and Its Possibility to an Environmental
 Application. Accounts of Materials of Surface
 Research 2, 81-88 (2017).

4

業績

【原著論文】

- Hayashi, M.; Ochiai, T.; Tago, S.; Saito, H.; Yahagi, T.; Fujishima, A., Electrolytic Ozone Generation at Pt/Ti Electrode Prepared by Multiple Electrostrike Method. *Chemistry Letters* 2019, *48* (6), 574-577.
- Shoko Tago, Tsuyoshi Ochiai, Mio Hayashi, Shinichi Magaino, Kunio Suzuki and Akira Fujishima, Frequency Response of Boron-doped Diamond Electrode on Plants for Monitoring Biopotential in Plants, *Chemistry Letters* 2019, *submitted*.
- Hirose, C.; Fukuda, N.; Sassa, T.; Ishibashi, K.; Ochiai, T.; Furukawa, R., Fabrication of a Fluorophore-Doped Cylindrical Waveguide Structure Using Elastomers for Visual Detection of Stress. *Fibers* 2019, 7 (5), 37.
- 林美緒、落合剛、田子祥子、俵山博匡、細谷俊史、 矢矧束穂、石黒斉、藤嶋昭, Fabrication of TiO₂-coated Porous Silica Glass Tube and Evaluation as Environmental Purification Unit, *Electrochemistry* 2019, 87, 1-7.
- Hayato Takada, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Color-changeable gold luster film based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Thin Solid Films* 2019, 677, 33-38.
- Haruki Nagakawa, Ayano Takeuchi, Yuya Takekuma, Tomoyasu Noji, Keisuke Kawakami, Nobuo Kamiya, Mamoru Nango, Rei Furukawa, and Morio Nagata, Efficient hydrogen production using photosystem I enhanced by artificial light harvesting dye, *Photochemical & Photobiological Sciences* 2019, 18, 309-313.
- Rui Li, Sanjay Latthe, Shengnan Li, Ruimin Xing, Yong Liu, Kazuya Nakata, Tsuyoshi Ochiai, Shanhu Liu, Polyelectrolyte-assisted soft reduced process for Pt-Cu nanoclusters with enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 361-366.
- Akira Kuroiwa, Yoshiaki Nomura, Tuyoshi Ochiai, Rie Nomoto, Tohru Hayakawa, Hiroyuki Kanzaki, Yoshiki

Nakamura, Nobuhiro Hanada, Antibacterial / hydrophilic effect (and mechanical properties) of orthodontic resin coated with UV-responsive photocatalyst. *Materials* **2018**, *11*, 889.

- Ruimin Xing, Xiaojing Liu, Yinxia Xu, Baoshun Liu, Tsuyoshi Ochiai, Caixia Feng, Ruifeng Chong, Liqun Mao, Shanhu Liu, CdS/ZnS Heterostructured Porous Composite with Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18, 6913-6918.
- Reo Eguchi, Yuya Takekuma, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Improving Interfacial Charge-Transfer Transitions in Nb-Doped TiO₂ Electrodes with 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane. *Catalysts* 2018, *8*, 367.
- Nagakawa, Haruki, Ochiai, Tsuyoshi, Takekuma, Yuya, Konuma, Seiji, Nagata, Morio, Effective photocatalytic hydrogen evolution by cascadal carrier transfer in the reverse direction. ACS Omega 2018, 3, 12770-12777.
- Sachiko Haga, Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia to Nitrite and Nitrate Ions on Zeolite-TiO₂, *Chemistry Letters* 2018, 47, 1542-1544.
- Nagakawa, Haruki, Ochiai, Tsuyoshi, Konuma, Seiji, Nagata, Morio, Visible-light Overall Water Splitting by CdS/WO₃/CdWO₄ Tri-composite Photocatalyst Suppressing Photocorrosion. ACS Applied Energy Materials 2018, 1, 6730-6735.
- Ryosuke Yatsu, Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Selective CO₂ Photoreduction using BiOI/TiO₂ composites, *Chemistry Letters* 2018, *submitted*.
- 15. (抗菌Gとの共同成果)阿久津 康久、落合 剛、石 黒 斉、眞田 太郎、山本 詩乃、永田 衞男、多様な 材料開発を支える試験・計測・解析評価技術-神奈 川県立産業技術総合研究所 No.11 光触媒の性能 評価、工業材料 2018, 66, 79-83.
- 16. (抗菌 G との共同成果)砂田香矢乃、石黒 斉、落

合 剛、永井 武、田子 祥子、林 美緒、青木大輔、 阿久津 康久、臭いの測定法と消臭・脱臭技術 事 例集-消臭素材、光触媒、オゾン、ストリーマ放電、 マスキング、微生物、燃焼・洗浄法-、2018, 技術情 報協会

【口頭発表】 (**招待講演**)

- T. Ochiai, S. Tago, M. Hayashi, A. Fujishima, Effective Design for Environmental and Medical Application of Photocatalysts and Boron-doped Diamond (BDD) Electrodes, 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EEPM3), Jagiellonian University, Poland.
- Tsuyoshi Ochiai, Applications of TiO₂ Photocatalysts and Boron-doped Diamond (BDD) Electrodes -from environmental purification to...???, 2nd Workshop on Semiconductor Photochemistry 2018, 2018.7.19, Northeast Normal University, Changchun, P.R.China.
- "光触媒の現状と未来への展望~快適で持続可能な 社会のために~"落合剛、科学技術者フォーラム、 2018.04.21、品川区立総合区民会館
- 落合剛、【近未来の電気化学を考える】人にやさしく、 地球にやさしく、電気化学会関東支部主催第 36 回夏 の学校、2018.8.31、八王子セミナーハウス
- "光触媒の基礎と応用、未来への展望~快適で持続可 能な社会に向けて~" 落合剛、第16回 UUO サロン(光 学技術者の集い)、2018.10.05、板橋区立グリーンホー ル
- "産学公連携でつながる人と人、うまれるアイデア ~ 酸化チタン光触媒と導電性ダイヤモンド電極の環 境・医療への応用を例にして~"落合剛、第 89 回武 蔵野地区高分子懇話会、2018.11.15、電気通信大学
- Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Mio Hayashi, Akira Fujishima, Design for Environmental and Medical Application of Photocatalysts and Boron-doped Diamond (BDD) Electrodes, International conference on Water 2018 (ICW2018): From pollution to purification, 2018.12.08, School of environmental science, Mahatma Gandhi University Kottayam, India
- "産学公連携でつながる人と人、うまれるアイデア ~酸化チタン光触媒と導電性ダイヤモンド電極の応 用を例にして~"落合剛、高分子学会北陸支部主催"新

潟地区・石川地区合同交流会・講演会「生物・環境と 高分子」"、2019.03.04、アオーレ長岡、新潟県長岡市

(一般講演)

- 9. 落合剛,石川洋輔,名倉俊成,木村悟隆、促進酸化法 による綿布および和紙の漂白、2018 年電気化学秋季大 会、2018.9.25、金沢大学角間キャンパス
- 10. Yuya Takekuma, Tsuyoshi Ochiai, and Morio Nagata, Expand Spectral Response for Dye-Sensitized Solar Cells by Immobilized Rhodamine B derivative as Artificial Light-Harvesting Solar Cells, 2nd Workshop on Semiconductor Photochemistry 2018, 2018.7.19, Northeast Normal University, Changchun, P.R.China.
- Hayato Takada, Tsuyoshi Ochiai, and Morio Nagata, Color changeable gold like luster film based on two types of general organic Materials, 2nd Workshop on Semiconductor Photochemistry 2018, 2018.7.19, Northeast Normal University, Changchun, P.R.China.
- Miyako Ishida, Tsuyoshi Ochiai, and Morio Nagata, Consideration of Sn₃O₄/TiO₂ Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Aqueous Solution under UV-visible Light Irradiation, 2nd Workshop on Semiconductor Photochemistry 2018, 2018.7.19, Northeast Normal University, Changchun, P.R.China.
- Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, Seiji Konuma, and Morio Nagata, Visible Light Water Splitting Using Anti-Photocorrosive CdS Tri-Composite Photocatalyst, 2nd Workshop on Semiconductor Photochemistry 2018, 2018.7.19, Northeast Normal University, Changchun, P.R.China.
- 14. 黒岩哲良、野村義明、落合剛、中村芳樹、紫外光応答型光触媒コーティング歯科矯正用レジンの抗菌/親水 性効果および機械的性質の検討,第77回東京矯正歯 科学会学術大会,2018.7.12,有楽町朝日ホール,東京.
- 15. Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, Seiji Konuma, and Morio Nagata, Water splitting with anti photocorrosive CdS composite photocatalyst, Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, 2018.8.4, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
- 16. Yuya Takekuma, Haruki Nagakawa, and Morio Nagata, Enhancement of Photocurrent by Perylene Derivative as Artificial Light-Harvesting Antenna for Photosystem I-based Photovoltaic Device, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.6,

Bologna, Italy

- S. Tago, M. Hayashi, T. Ochiai, T. Kondo, A. Fujishima, Flexible Boron-Doped Diamond Films for Bio-Potential Sensing in Plants, First International Conference on 4D Materials and Systems, 2018.08.28, Yamagata University, Yonezawa, Japan
- 18. 落合剛,石川洋輔,名倉俊成,木村悟隆、電解オゾン 水処理と紫外線照射による低環境負荷な綿布の漂白 法、電気化学会第 86 回大会、2019.3.27、京都大学吉 田キャンパス
- Tsuyoshi Ochiai, Mio Hayashi, Shoko Tago, Akira Fujishima, Design and Optimization for Environmental Application of TiO₂ Photocatalysts, 3rd Edition of International Congress on Catalysis and Chemical Science, 2019.03.12, Village Hotel Changi, Singapore

【ポスター発表】

- Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Efficient H₂ production and solving the fundamental problems of CdS photocatalyst by cascadal carrier transfer in the reverse direction, 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EEPM3), Jagiellonian University, Poland.
- 2. Sachiko Haga, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Comparison of Several Zeolites for TiO₂-zeolite Photocatalyst To Oxidize Aqueous Ammonia on, Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, 2018.8.4, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
- Ryosuke Yatsu, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, CO₂ photoreduction using BiOI/TiO₂ photocatalysts in pure water, Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, 2018.8.4, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
- Ayano Takeuchi, Haruki Nagakawa, Morio Nagata, Photo hydrogen production with Photosystem I (PSI)/Pt nanoparticle and LumogenRed, Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, 2018.8.4, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
- 5. Mio Hayashi, Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Tsukaho Yahagi, Akira Fujishima, Improvement of the Electrolytic

Ozone Generation Efficiency by Platinum-modified Titanium Electrode Prepared by the Multiple Electrostrike Method, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.5, Bologna, Italy

- Tsuyoshi Ochiai, Yosuke Ishikawa, Toshinari Nagura, Noritaka Kimura, Application of Advanced Oxidation Technologies (AOTs) for Bleaching of Japanese Papers (*Washi*) and Cotton Fabrics, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.5, Bologna, Italy
- Sachiko Haga, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Photocatalytic Reduction of Aqueous Ammonia to Nitrite and Nitrate Ions on Zeolite/TiO₂, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.5, Bologna, Italy
- Ryosuke Yatsu, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, CO₂ photoreduction using BiOI/TiO₂ photocatalysts in pure water, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.4, Bologna, Italy
- Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ociai, Morio Nagata, Pure water splitting under visible light with triple composite photocatalyst suppressing photocorrosion of CdS, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018.9.4, Bologna, Italy
- 須田孝史郎、永田衞男、落合剛、ZnS/ZnO Core-shell Heterojunction Photocatalyst via ZnS@ZIF-8 for Hydrogen Generation、電気化学会関東支部主催第 36 回 夏の学校、2018.08.31、八王子セミナーハウス
- 眞田太郎、落合剛、永田衞男、Catalysis of Adsorption and Decomposition of Tobacco Smoke on Non-woven Coated with Photocatalysts Working under Visible Light、電気化 学会関東支部主催第 36 回夏の学校、2018.08.30、八王 子セミナーハウス
- 12. 浅沼 宏治,落合 剛,大野 弘幸,中村 暢文、テ トラブチルホスホニウムヒドロキシド水溶液中にお けるホウ素ドープダイヤモンド電極を用いたリグニ ン低分子化、高分子討論会、2018.09.12、北海道大学
- 石田 都、落合 剛、永田 衞男、TiO₂/Sn₃O₄ 複合体の光安定性および光触媒活性の検討、第8回CSJ化学フェスタ 2018、2018.10.25、タワーホール船堀
- 14. 柴田友梨佳、眞田太郎、落合剛、永田衞男、可視光応 答性光触媒を担持した不織布へのたばこ煙成分の吸

着およびその分解挙動の評価、第24回シンポジウム 「光触媒反応の最近の展開」、2018.11.30、東京理科大 学・神楽坂キャンパス

- 15. 落合 剛、石川洋輔、名倉俊成、木村悟隆、伝統的な 和紙の漂白技術を参考にした促進酸化法による綿布 の漂白、第 24 回シンポジウム「光触媒反応の最近の 展開」、2018.11.30、東京理科大学・神楽坂キャンパス
- 16. 林美緒、落合剛、田子祥子、矢矧束穂、藤嶋昭、電撃 連打法で作製した Pt/Ti 電極が電解オゾン生成に与え る影響、第 24 回シンポジウム「光触媒反応の最近の 展開」、2018.11.30、東京理科大学・神楽坂キャンパス
- 17. 田子祥子、林美緒、落合剛、藤嶋昭、土田斉、俵山博 匡、奥野一樹、真嶋正利、酸化チタン担持多孔質金属 フィルタの作製と JIS R 1701-2 標準試験片への可能性 の検討、第 24 回シンポジウム「光触媒反応の最近の 展開」、2018.11.30、東京理科大学・神楽坂キャンパス
- 18. 高尾綾乃,大嶋佑治,岡本歩未,落合剛,藤嶋昭,鈴木智順、細菌の細胞壁であるペプチドグリカンに対するTiO2光触媒反応の影響、第24回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2018.11.30、東京理科大学・神楽坂キャンパス
- 19. 小笠原麻衣、三浦菜摘、鈴木孝宗、寺島千晶、藤嶋昭、 落合剛、鈴木智順、日光文化財に発生する真菌の特定 および防除に向けた事前試験、第 24 回シンポジウム 「光触媒反応の最近の展開」、2018.11.30、東京理科大 学・神楽坂キャンパス
- 20. 竹内彩乃、長川遥輝、永田衞男、人工光捕集系を用いた光合成タンパク質複合体による光水素発生、第24回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2018.11.30、東京理科大学・神楽坂キャンパス
- Hayato Takada, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, Water purification material having self-cleaning function by exposure to sunlight using visible-light photo-catalysts and adsorbent material, International conference on Water 2018 (ICW2018): From pollution to purification, 2018.12.08, School of environmental science, Mahatma Gandhi University Kottayam, India
- 22. Mio Hayashi, Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Tsukaho Yahagi, Akira Fujishima, Investigation of Mechanism on Electrolytic Ozone Generation using Pt/Ti Electrode Prepared by the Multiple Electrostrike Method, 3rd Edition of International Congress on Catalysis and Chemical Science, 2019.03.12, Village Hotel Changi, Singapore