

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 石橋 賢一

本論文は、近年、脱臭・防汚・抗菌など、様々な分野に応用が進んでいる酸化チタン光触媒に関するものであり、酸化チタン上に生成する不安定で高活性な活性種を直接観測することにより、光触媒反応のメカニズムを明らかにしたものである。また、光触媒反応のメカニズムを解明するための新しい手法も提案している。

第1章は、序論であり、酸化チタンの基本的な性質やその応用に関して述べるとともに、硫化カドミウムなど、他の半導体との性質の違いや、酸化チタンの光触媒としての特長に関して説明しており、その歴史的な背景にも言及している。また、酸化チタンを紫外光で励起したときの反応過程について詳細に説明し、酸化チタンの表面に生成する活性種に関するこれまでの知見をまとめ、水や酸素といった外部の雰囲気に対する依存性などに関して概説している。

第2章では、化学発光法、蛍光プローブ法、紫外可視吸光法等を用いて酸化チタン上に生成する活性種を検出し、その挙動を明らかにしている。化学発光法では、励起紫外光照射後に残存する活性種の検出に成功している。化学発光プローブとしては、ルミノールあるいは、スーパーオキシド (O_2^-) と特異的に反応して発光するウミホタルルシフェリン誘導体を用いている。その結果、空气中で光照射した場合、照射励起光強度が強い (15mW cm^{-2}) とときには、励起紫外光遮断後に、寿命の短い (約 3 秒) 活性種 (表面にトラップされた正孔と考えられる) と寿命の長い (約 50 秒) O_2^- が残存しているという結果を得ている。一方、励起光強度が弱い $1\mu\text{W cm}^{-2}$ の時には寿命 50 秒の O_2^- だけが観測されている。水中で光照射した場合には、寿命の短い活性種の寿命は、約 30 秒となり、 O_2^- の寿命は約 350 秒となって、気相中よりも安定化することが示されている。生成した O_2^- の減衰過程は、光遮断後からの時間に対して単一の指数関数的な減衰で近似できることなどから、不均化反応や他の分子との反応ではなく、 O_2^- が酸化チタン表面の酸素空孔等にトラップされて、電子を酸化チタンに受け渡すことによって失活していくものと結論づけられている。また、化学発光光子数やテトラニトロメタンの還元法を用いて、酸化チタン上に生成した O_2^- の絶対量の決定にも成功している。その結果、どちらの方法を用いても、 $1\mu\text{W cm}^{-2}$ の光を 10 分間照射したときには、酸化チタン上の O_2^- の絶対量が 10^{14} (個 cm^{-2}) のオーダーにあることを初めて明らかにしている。また、蛍光プローブを用いた方法では、これまで、放射

線科学や超音波科学の分野で、OH ラジカル ($\cdot\text{OH}$) の選択的な検出に用いられてきた方法を、光触媒の分野に初めて適用した。用いたプローブ分子は、クマリンとテレフタル酸であり、これらの分子を用いることにより、光触媒反応で生成する $\cdot\text{OH}$ の選択的な検出に初めて成功している。また、その生成の量子効率が、これまで一般に考えられてきた値よりもかなり低い (10^{-4}) ことを明らかにし、光触媒の主要な活性種が $\cdot\text{OH}$ ではないことを示した。そして、ヨウ素イオンの酸化反応を、紫外可視吸光法 (ヨウ素デンプン反応) によりモニターすることにより、正孔の生成量子効率が高いこと (10^{-2}) を示し、 $\cdot\text{OH}$ ではなく正孔自体が光触媒反応の主要な活性種となっていると報告している。

第3章では、非線形光学効果のうち光第2高調波発生 (SHG) 法が、表面選択的で高感度分析が in-situ で行えることに注目し、この手法を酸化チタン光触媒反応に適用するための基礎的な検討を行っている。酸化チタン光触媒反応への応用には、単分子レベルでの解析が可能であるかを検討する必要があるため、モデル化合物として分子内にオクタデシル基を一本有するローダミンB誘導体LB膜を選び、その配向状態を推定している。その結果、ローダミンB誘導体分子は、親水基を外側に向けた配向が不安定で、基板に対する分子軸の向きを、累積中あるいは累積後に反転する (overturning) という結果を得ている。この結果は、単分子レベルでの表面解析が行える可能性を示すものである。また、従来の長鎖アルキル基ではなく π 共役分子 (芳香族系分子) を疎水基に持つLB膜の作成に、テトラセン-2,3-ジアルデヒドを用いることによって成功している。このLB膜を用いれば、酸化チタン光触媒反応により、基板上に規則正しく配列した芳香族系分子がどのような過程で分解されていくのかを詳細に明らかにすることができると考えられる。

第4章は総括であり、本研究を要約し、得られた結果をまとめた上で今後の展望について述べている。

以上に述べたように、本論文は種々の新規な手法を用いることにより、これまでに、あまり解明されてこなかった、光触媒反応進行時の活性種の挙動を解明することに成功し、さらに、光触媒反応を明らかにするための新たな手法の可能性も示した。これらのことは、実用システムへの応用に際しての安全性の検証のみならず、固体表面での光励起プロセスの解明という基礎的なレベルにおいても意義があると考えられる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。