

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 三 邊 敏 博

本論文は、「酸化チタン表面光励起現象の特性評価」と題し、酸化チタンの表面光励起現象である (1) 光触媒反応による吸着種の分解過程、および (2) 光誘起超親水性反応の機構について研究したものであり、序論および4章からなる本論、結論より成る。序論では、酸化チタン光触媒の一般論および本論文の位置付け、第1章では、酸化チタン光触媒による液体および固体有機化合物の分解、第2章では、酸化チタン表面の光誘起親水化現象に対する熱処理および排気処理効果、第3章では、酸化チタン薄膜による長鎖有機化合物の光分解、第4章では、酸化チタンコートガラスの光触媒活性および光誘起親水性、結論では、本論文により新しく明らかになったことについて述べている。

序論では、前半に酸化チタン光触媒全般の知られていることに関して、後半に本論文を書くきっかけとその近い周辺について細部に渡り詳しく書かれている。さらに、前半部では、本多・藤嶋効果および橋本や A. Heller 等による光触媒、渡部等の光誘起親水化現象の発見および発明からはじまり、酸化チタンが光触媒分解反応および光誘起超親水化反応で知られ、それらの特性を利用した殺菌、防汚、浄化、防曇を目指した実用化に至った経緯や反応について述べている。後半部では、前半部に対して、本論文の位置付けに関して光触媒分解作用では特に防汚効果、光誘起親水化作用ではセルフクリーニング・防曇機能に着目したことについて書き、低分子の有機化合物全体の光触媒分解および酸化チタン光誘起親水化現象についてまとめてある。

第1章では、常温で液体または固体の高分子量の有機化合物を試料として、反応諸条件を変えた場合の反応速度および系全体の反応収支について述べている。オクタデカンのアナターズ型酸化チタン薄膜による光触媒分解において、紫外線照射直後から一定の速度で分解し、反応収支としては、気相に二酸化炭素のみ発生してその他の有害物質は検出されず、環境にたいして安全であることが明らかになった。ステアリン酸およびトリオレインについても同様の傾向

が見られた。

第2章では、表面吸着水の状態を変えた場合の親水性の変化および光誘起親水化速度の相違比較により、酸化チタン表面の吸着水と親水性の関係を考察している。アナタース型酸化チタン薄膜に対する熱処理および排気処理により吸着水の状態が変化した。加熱処理により6配位の吸着水が脱離し、また、排気処理では6配位の吸着水のみならず欠陥サイトの解離吸着水も脱離していると考えている。酸性ブリッジ OH 基および塩基性ターミナル OH 基のそれぞれの量が増加するに従い、親水性が向上することがわかった。このことから、表面の OH 基の量に応じて、親水性が変化することが明らかになった。

第3章では、オクタデカンの固相反応では、初期重量を変えても反応速度が変化しないことや表面に反応物が接触していることから、これらの反応では、表面反応であることを強調している。

第4章では、ルチル型単結晶の面方位を変えた場合の光誘起親水化曲線の変化から、酸化チタン表面の構造と親水性の関係を考察している。酸化チタン表面のブリッジ酸素のみならず、3配位の酸素も紫外線照射により電荷分離により生成したホールと反応して酸素欠陥を生じることが明らかになった。

結論では、本論文による新たな知見として、光触媒分解では、気相には二酸化炭素のみが発生して、その他の有害な物質は発生していないことを実験的に明らかにしている。さらに種々の分析手法を用いることにより、これらの有機物の反応は (1) 酸化チタンに紫外光励起したときに発生する・OH ラジカルなどの活性種による水素引き抜き反応、(2) 生成した不安定種に空気中の酸素が付加することによる過酸化物の生成、(3) これらが連鎖的に進行していることが明らかになった。これらの結果は実用が進んでいる酸化チタン光触媒応用の安全性を保証するものとして大変重要な知見である。一方、酸化チタン表面の親水性および光誘起親水化速度では吸着水の状態に関係があり、初期の親水性に関与するものと、親水化速度に関与する表面 OH 基が存在することを明らかにしている。

酸化チタンの表面光励起現象を利用した殺菌、防汚、浄化、防曇を目指した実用化が発展している中、これらの反応機構の解明は不十分な状態にあったが、本論文ではこれらの反応の基礎過程を明らかにしている。これらの結果は酸化チタン光触媒分野のさらなる発展に大きく寄与するものと考えられる。

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。