

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 坂井伸行

本論文は、光触媒として広く研究されている酸化チタン表面が紫外光照射によって非常に高い親水性—超親水性—となる現象について、その発現機構の解明に関する検討結果を主内容とするもので、全八章より構成される。第一章では本研究の背景と目的について述べ、つづく四つの章で光誘起超親水化現象を実験的に検討し、第六章でその発現機構を述べている。第七章では光励起過程を含まない超親水性の発現について述べられ、最後の章では全体の総括と本研究に関する将来展望が述べられている。

第一章は序論であり、酸化チタン電極を用いた水の光分解（本多—藤嶋効果）に端を発する酸化チタン光触媒の研究歴史とその原理、濡れ性に関する基本的な概念、超親水性の発見とその応用について概観し、研究の目的について述べている。超親水性材料はすでに実用化されているがその発現機構は明らかではなく、また、紫外線強度の低い屋内用途への展開のためには高感度化が必要であることから発現機構の解明の必要性について述べている。

第二章では、酸化チタン表面の親水性変化を接触角を用いて評価し、表面状態変化を XPS により検討している。酸化チタン表面に光照射を行うと親水性は向上し、光照射をやめてもしばらく高い親水性が維持されるが、徐々に親水性は低下する。これは光触媒反応による吸着有機物の分解除去モデルによって一見、容易に理解されるが、アルカリ処理などによる吸着有機物の除去では高い親水性が得られず、別の発現機構が存在することを指摘している。紫外光照射により接触角が減少すると表面水酸基が増加する一方、暗所保存や超音波照射により接触角が増大すると表面水酸基が減少することを示している。

第三章では、酸化チタン表面の水酸基について詳しく検討している。光照射による親水化によって全水酸基量が増加することを X 線光電子分光により明らかにする一方で、酸素欠陥に配位した表面水酸基は減少することを昇温脱離分析により明らかにしている。また、酸化チタン電極のフラットバンド電位が光照射による親水化に伴って正にシフトすることを電気化学的な検討により明らかにしている。これらの実験結果は、酸化チタン表面の水酸基が光照射により再配列することを強く支持することを述べている。一方、表面水酸基の増加量と接触角の逆数、酸素欠陥に配位した表面水酸基の減少量と接触角の逆数、フラットバンド電位のシフト幅と接触角の逆数にはそれぞれ強い相関があることを明らかにし、表面水酸基の再配列のサイト数が接触角の逆数により表すことができることを述べている。

第四章では、接触角を用いて親水性変化の速度論的解析を行っている。光照射による親水化の過程では、接触角の逆数が光照射時間に対して線形的に増加することを見出し、この変化量を親水化速度と捉えることを提案している。これにより親水化における光強度依存性や照射光波長依存性についての定量的な議論を可能にし、励起電子—正孔対が親水化に関与していることを明確に示している。一方、疎水化速度は親水化に伴って増大することを示し、親水化速度とのつり合いにより限界接触角を与えることを明らかにしている。

第五章では、酸化チタン電極を用いて光誘起親水化における電極電位依存性について検討している。カソード分極下では光誘起親水化が見られないのに対し、アノード分極下では分極の増大に伴って親水化速度が増大することが示されている。また、正孔捕捉剤を用いた実験では親水化反応と正孔捕捉剤の酸化反応が競争的に進行することが示されている。これらの実験結果を基に光誘起親水化には光生成した正孔が直接関与していると結論づけている。

第六章では、以上の実験結果を基に光誘起超親水性の発現機構について述べ、さらにこの発現機構を基にした高感度化の設計指針モデルについて述べている。酸化チタン表面は水酸化により熱力学的に安定化しているが、光照射により表面水酸基が再配列し、酸化チタン表面が熱力学的に準安定な状態になるために親水性が向上し、超親水性が発現すると結論づけている。また、高感度化の設計指針として(1)光電荷分離効率の向上による正孔の効率的利用、(2)再配列の起きやすい表面の選択的露出を挙げている。

第七章では、光誘起過程を含まない超親水性の発現とその機構について論じている。酸化チタン電極を電気化学的にカソード分極させると、電極表面の親水性が向上し、分極により伝導帯およびその近傍のトラップサイトに電子が蓄積され、同時にプロトンがインターカレーションすることにより表面水酸基密度を増大させるためと結論づけている。また、電子が蓄積されやすいアモルファス酸化チタン電極を用いることにより超親水性が得られることを示している。

第八章は全体の総括と本研究に関する将来展望が述べられている。

以上述べたように、本論文では、大気中での酸化チタン表面の水酸基に関する新たな知見を得ると共に、光誘起超親水性の発現が従来の酸化分解型の光触媒反応とは本質的に異なることを明らかにしている。これらの結果は酸化チタン光触媒に関する研究分野のみならず、表面科学に関する研究分野においても非常に重要な知見であり、基礎・応用いずれの見地からもこれらの分野の今後の発展に寄与するものと認められ、高く評価できる。

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。