

論文の内容の要旨

論文題目 **Photoinduced Highly Hydrophilic Thin Film under Indoor Light Illumination**

(和訳 室内照明で高度に親水化する薄膜の研究)

氏名 宮内 雅浩

1. 緒言

酸化チタン(TiO_2)は光触媒材料として良く知られており、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収すると、価電子帯に正孔、伝導帯に電子が生じる。 TiO_2 の価電子帯は深いエネルギー位置(+3.0 V vs. NHE, pH 0)にあるため、生じた正孔は強い酸化力をもつ。このような強い酸化力をもつ TiO_2 粉末は、水処理や空気浄化のための環境浄化材料として盛んに研究されてきた。光触媒による有機物の分解は表面で起こる反応であるため、分解すべき物質を光触媒の表面まで到達させることが必要である。このため、大量の有機物を処理するよりも微量汚染物質を対象とする方が現実的であり、 TiO_2 を薄膜化して部材にコーティングすることで防汚機能や抗菌機能を付与する技術が1990年代から研究され、実用化にも成功している。このような状況において、1995年に TiO_2 の表面が紫外線照射によって非常に高い親水性(超親水性)を示すことが発見された。この TiO_2 の光誘起親水化現象は、曇らない(防曇)機能や、雨水によるセルフクリーニング等の新たな応用展開をもたらした。^{1,2}

光誘起親水化現象は学術的にも大きな興味もたれており、その発現機構も次第に明らかになっている。 TiO_2 の光誘起親水化現象は、光励起することによって電子・正孔対ができるところまでは従来から知られている光触媒反応と同一であるが、この先、吸着物質と反応するのではなく、 TiO_2 の結晶格子と反応するスキームが考えられている。すなわち、光励起で生成した正孔がチタン-酸素間の結合に直接作用する結果、水酸基が再配列し、水酸基密度が増加することで親水化に至ると考えられている。

一方、 TiO_2 の表面を高度に親水化させ、且つその状態を維持させるためには、少なくとも $10 \mu \text{W/cm}^2$ 以上の紫外線照度が必要である。室内空間において、蛍光灯などの照明装置から照射される紫外線照度は $1 \mu \text{W/cm}^2$ 以下の領域であるため、室内空間において TiO_2 の表面を高度に親水化させるのは困難である。したがって、光誘起親水化現象を利用した防曇、セルフクリーニング材料への応用は、太陽光からの紫外線が豊富に存在する屋外に限定されているのが現状である。そこで、本研究では室内照明で親水化反応を発現する薄膜材料の研究開発をおこなった。

2. 高感度化のための設計指針

これまで、有機物の酸化分解反応の分野において、酸化チタンが最も安定で優れた光触媒材料と考えられている。著者らは、酸化チタン以外の各種光半導体(SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 等)の光誘起親水化反応を評価した結果、 TiO_2 が最も優れた特性を示した。^{3,4} そこ

で、親水化反応の高感度化の試みとして、 TiO_2 をベースにして TiO_2 の親水化反応をアシストするような材料の複合化を考えた。前述したように、光誘起親水化反応は本質的には光励起した正孔が関与している。このため、光励起した正孔を効率的に TiO_2 の表面に集めることが高感度化のための有効な手段と考えられ、 TiO_2 と複合する材料として酸化タングステン (WO_3) に注目した。Fig.1 に示すように、 WO_3 の価電子帯、伝導帯とも TiO_2 よりも正側に位置しており、 TiO_2 部で励起した電子は WO_3 側へ、 WO_3 部で生成した正孔は TiO_2 側へ移動することが可能である。また、 WO_3 のバンドギャップは 2.8eV と $\text{TiO}_2(3.2\text{eV})$ よりも狭く、 TiO_2 では吸収できない可視光を親水化反応に利用することが期待できる。本論文では、 TiO_2 と WO_3 の間の電荷移動や可視光の利用を実験的に検証するとともに、構造の最適化、更には屋内用防曇材料としての実用性の検証をおこなった。

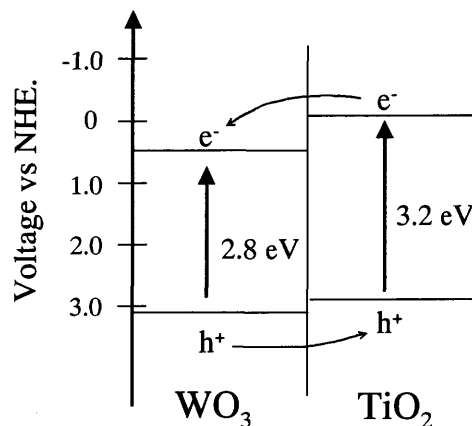


Fig.1 TiO_2/WO_3 複合構造のエネルギーダイアグラム

3. TiO_2/WO_3 の複合化による高感度化

TiO_2 と WO_3 を複合する際、 WO_3 自身は酸化分解活性、親水化活性とも弱いいため、 WO_3 を表面に存在させる必要性は無い。⁵ そこで、Fig.2 に示すような積層型 TiO_2/WO_3 薄膜を考案した。⁶ この薄膜は、基材の上に WO_3 、更にその上に TiO_2 が積層されている。最表面は親水化反応が起こり易い TiO_2 で構成され、下層の WO_3 において TiO_2 では吸収できなかった可視光を吸収するシステムである。 TiO_2/WO_3 積層薄膜の光誘起親水化特性を Fig.3 に示す。膜厚は TiO_2 、 WO_3 いずれも 70nm である。この結果、 TiO_2 と WO_3 が直接接合されているサンプルのみが高度に親水化した。一方、 TiO_2 と WO_3 の間に絶縁体の SiO_2 が介在している場合は全く親水化しなかった。また、メチレンブルーの酸化分解、水溶液中における銀イオンの還元試験をおこなったところ、メチレンブルーの酸化分解は親水化反応と同様に下地の WO_3 によって反応が促進したが、銀イオンの還元力は WO_3 によ

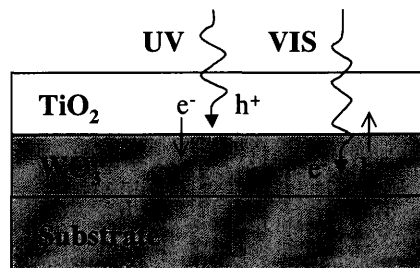


Fig.2 積層型 TiO_2/WO_3 薄膜の構造

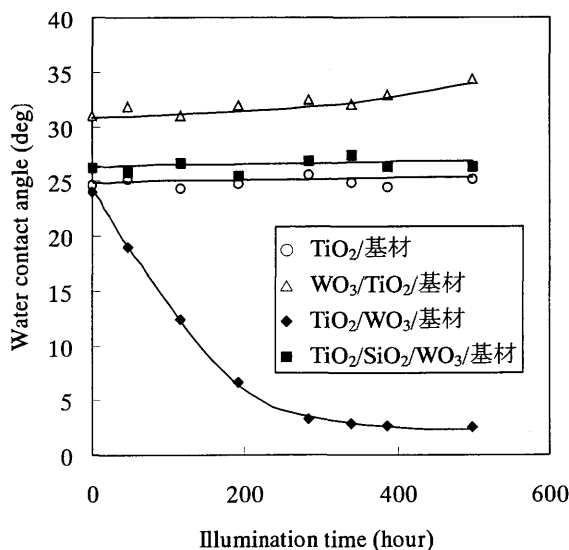


Fig.3 蛍光灯を照射した場合の水接触角変化

って逆に抑制された。これらの結果からも、 TiO_2 と WO_3 の間で電荷移動が起こっていることが示唆された。

前述したように、 WO_3 のバンドギャップは 2.8eV と TiO_2 よりも狭いため、可視光を利用できることが期待される。この効果を検証するために、親水化特性に対する照射光の波長依存性を評価した。光源として、紫外光のみを照射した場合と、紫外線と可視光を同時に照射した場合の親水化特性を評価した。結果をFig.4に示したが、 TiO_2 単体の薄膜に関しては可視光を吸収することができないため、紫外線を照射した場合と紫外線と可視光を同時に照射した場合で同様な親水化特性を示す一方、積層型

TiO_2/WO_3 においては、紫外線と可視光を同時に照射した方が高度に親水化した。以上の結果から、 WO_3 部において可視光励起で生成した正孔が TiO_2 側へ移動し、 TiO_2 表面の親水化反応に使用されていることが明らかになった。一方、積層型 TiO_2/WO_3 薄膜に可視光のみを照射しても全く親水化せず、親水化には TiO_2 と WO_3 を同時に励起することが必要であった。この理由として TiO_2 と WO_3 の界面でのショットキー障壁の形成が関与していると考えている。

次に、 TiO_2/WO_3 薄膜の実用的な価値を検証するため、白色蛍光灯の下での水との接触角変化を TiO_2 単体の薄膜と同一膜厚の条件で比較した。この結果、 TiO_2/WO_3 積層薄膜の方が高度に親水化した。この親水化速度の相違は吸収光子数に依存している。つまり、 WO_3 が蛍光灯に含まれる可視光を吸収できるため、 TiO_2/WO_3 複合系では TiO_2 単体よりも多くの光子を親水化反応に利用することができ、実用的な室内照明の下で従来の材料に比較して高度に親水化することが可能であった。

4. 屋内用の防曇コーティング技術としての応用

TiO_2/WO_3 複合構造は、室内光程度の微弱な光でも親水化するが、光の照射を停止すると再び元の疎水的な状態に戻ってしまう。実用的な使用を想定した場合、暗所における親水性の維持性も必要になる。そこで、 TiO_2/WO_3 複合構造に対し更に水との親和性の高い SiO_2 の複合を試みた。前述の積層型 TiO_2/WO_3 複合薄膜の上に SiO_2 を担持し、室内環境での暴露試験をおこなった。比較例としては、自動車のサイドミラー用の防曇フィルムとして市販されている TiO_2 と SiO_2 の混合薄膜を使用した(TOTO、ハイドロテクトフィルム)。これらの薄膜を実際の洗面化粧台の鏡として暴露した場合の水との接触角変化を測定した。水接触角の変化をFig.5に示したが、従来の $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 混合薄膜は徐々に疎水化してしまうのに対し、積層型 TiO_2/WO_3 薄膜の上に更に SiO_2

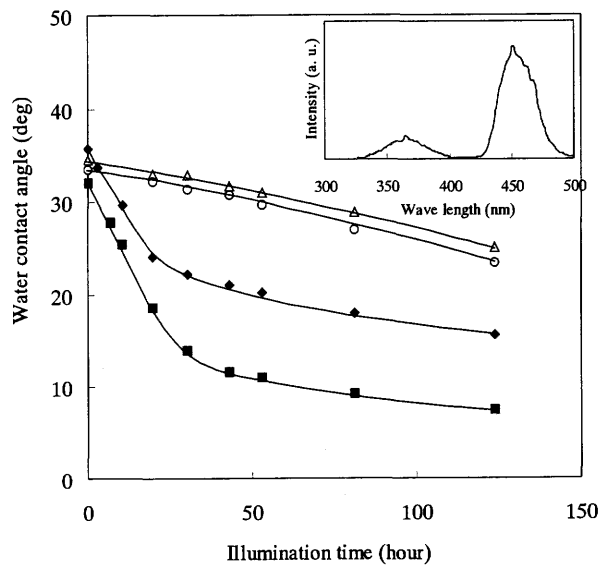


Fig.4 照射光の波長依存性

○: TiO_2 with UV illu., △: TiO_2 with UV and VIS illu.

◆: TiO_2/WO_3 with UV illu., ■: TiO_2/WO_3 with UV and VIS illu.

を担持したものは高度に親水化した状態が約3ヶ月間も維持された。高度に親水化したサンプル表面を蒸気に晒しても曇ることはない。つまり、室内環境において光触媒作用によって実質的な防曇効果を長期間発揮できる材料を提供することが可能になった。

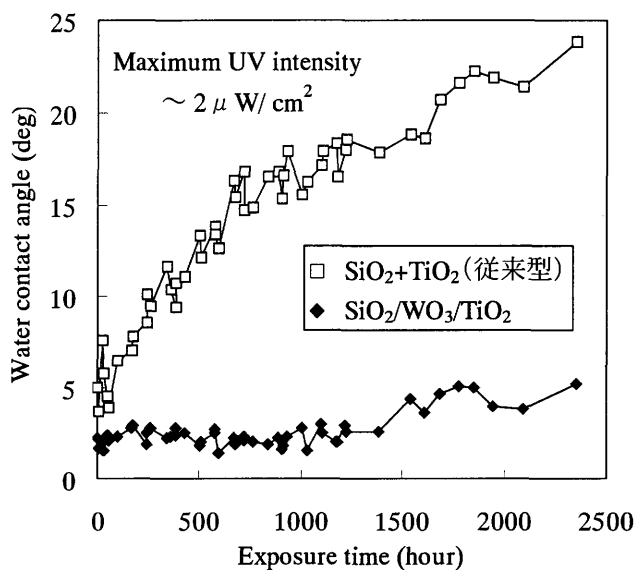


Fig.5 室内鏡として暴露した場合の水接触角変化

5. 結論

室内照明で機能する光触媒薄膜の創出を目的として材料開発をおこない、TiO₂とWO₃の複合化によって、光誘起親水化反応の高感度化を実現した。TiO₂/WO₃複合化による高感度化の発現は以下の2つの効果と考えられる。

1. WO₃における可視光の吸収による吸収光子数の増大。
2. TiO₂とWO₃の間の電荷移動によってTiO₂側に正孔が集まる。

更に、実用的にも室内照明下で高度な防曇性を維持するサンプルを実現することができた。

6. 発表論文

- (1) M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsuhashi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Surf. Sci.*, **511**, 401 (2002).
- (2) T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 71 (2000).
- (3) M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chem. Mater.*, **12**, 3 (2000).
- (4) M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* (2002), in press.
- (5) M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.*, **12**, 1923, (2000).
- (6) M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, in preparation