

審査の結果の要旨

氏名 宮内 雅浩

本論文は、近年、防曇、防汚等の光触媒の新たな機能として注目を浴びている光誘起親水化現象に着目し、室内照明の様な微弱な光照射の環境でも作用する薄膜材料の創出を目的としている。光誘起親水化現象の反応機構の考察から、室内照明でも親水化反応が進行する薄膜として、酸化チタン(TiO_2)と酸化タングステン(WO_3)の複合構造を提案し、構造最適化をおこなうとともに両酸化物間の電荷移動について考察し、更に、室内の防曇鏡としての実用性の検証をおこなった結果についてまとめたもので、全7章からなる。

第1章は序論であり、光触媒に関するこれまでの研究について述べ、光誘起親水化現象の反応機構、応用展開の実例についても述べた。また、現状での光誘起親水化現象を利用した応用への問題点、すなわち、室内照明の様な微弱な紫外線照射では親水化反応が進まないことを念頭に置き、本研究の目的と意義を明確に記している。

第2章では、目的達成のための材料設計の指針について明確に述べられている。これまでに知られていなかった TiO_2 以外の酸化物の親水化特性を評価した結果、各種酸化物の中で酸化チタンが最も優れた親水化特性を有していたことを報告している。これらの実験結果をふまえ、親水化反応の高感度化のための材料設計の指針を述べている。具体的には、異種の光半導体の複合、つまり、 TiO_2 の親水性をアシストするような材料の複合化を考えている。親水化反応は本質的には光励起した正孔が作用するため、 TiO_2 に複合させるべく光半導体として、光励起した正孔が TiO_2 に移動することが期待でき、且つ可視光の吸収が可能である WO_3 に着目している。

第3章では、 TiO_2 薄膜の上に WO_3 粒子が島状に担持された構造の薄膜の光誘起親水化特性を評価している。 WO_3 粒子の担持量や結晶性の最適化をおこなっており、担持量が X 線光電子分光法で評価した被服率に換算して約 20% の場合、最も親水化特性が優れることを見出している。また、 WO_3 の結晶性は非晶質の方が親水化特性が優れているといった興味深い結果を見出しており、蛍光灯(紫外線照度 $1 \mu \text{W}/\text{cm}^2$) の照射によって水との接触角に換算して 0 度まで高度に親水化するといった、従来には無い優れた親水化特性を有する薄膜を創出している。一方、この薄膜は親水化特性に優れているが、酸化分解活性は逆に低下するといった結果も報告している。

第4章では、基材の上に WO_3 薄膜が形成され更にその上に TiO_2 薄膜が形成された構造について光誘起親水化特性を評価している。 TiO_2/WO_3 複合構造において、 WO_3 自体は光触媒活性が弱く、 TiO_2 の親水化をアシストするといった役割を考えた場合、 WO_3 を表面に露出させる必要性は無いと考え、新規な積層構造を提案している。両半導体間の電荷移動を考察す

るため、 TiO_2 と WO_3 の間に絶縁体の SiO_2 層を介在させた場合の特性評価をおこなっており、この結果、光励起した正孔は TiO_2 側へ、電子は WO_3 側へ移動し、下層の WO_3 が TiO_2 表面の親水化反応、酸化分解反応を促進することを明確に示している。また、基材に電気伝導性を持たせて接地した場合、更に電荷分離効率が向上し、親水化特性が向上するといった興味深い結果を見出している。更に、 TiO_2/WO_3 積層薄膜の親水化特性に対する照射光の波長依存性を評価した結果、可視光照射によって WO_3 に生成した正孔が TiO_2 表面の親水化反応に利用できることを見出している。

第5章では、前章で得られた薄膜について、室内の防曇鏡としての実用性を検証している。前章までの結果から、蛍光灯の様な室内照明の照射でも高度に親水化する薄膜を見出したのだが、実用上では親水性の暗所維持特性も必要になる。第5章では、暗所維持特性を持たせるため、更に SiO_2 の複合を試みている。鏡の上に第4章で得られた TiO_2/WO_3 積層構造を形成し、更にその上に SiO_2 (コロイダルシリカ)を島状に担持して、室内環境(洗面所)で暴露試験をおこなったところ、高度に親水化した状態が3ヶ月以上も維持され、室内環境で高度な親水化状態を発揮できる光触媒材料を創出している。こうした技術は、トイレ、キッチン、風呂、洗面所等の室内の水周り部材の防汚や防曇技術に広く応用できることが期待される。

第6章は、光誘起親水化現象を利用した異なる応用展開として、 TiO_2 表面における親水性-疎水性の制御技術について報告されている。MOCVD法で成膜した TiO_2 薄膜に対し、光励起を伴う紫外線を照射した場合と、熱処理効果のある可視光照射をした場合の親水-疎水変換特性を評価している。この結果、紫外線照射で親水化、可視光照射で疎水化するという現象が短時間に、かつ、可逆的に変換するといった大変興味深い現象を見出している。また、親水-疎水変換の過程における表面の状態変化を分析するとともに、親水-疎水変換特性に対する表面組織の影響も調べている。本技術は、接着、印刷、パターンニング等の技術へ応用できることが期待される。

第7章は総括であり、本研究を要約し、得られた研究成果をまとめた上で、今後の展望について述べている。

以上に述べたように、本論文はこれまでに不可能であった室内照明によって親水化する薄膜材料を創出することに成功し、更に、表面の濡れ性制御といった新たな技術も提案している。また、実用面はもとより、光半導体間の電荷移動の過程を解明するための有力な知見を与えており、材料科学・工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。