

審査の結果の要旨

氏名 河原哲郎

半導体光触媒、特に酸化チタンを利用した環境浄化機能材料の応用が様々な分野で進められている。ソーダ石灰ガラスを基板とする空気清浄窓ガラスは、太陽光や室内照明光を利用してシックハウスや悪臭の原因となる有機揮発性物質を分解できることから実用化への期待が大きい。通常ガラス並みの硬度が要求されることから、酸化チタン膜の厚みや気孔率を上げずに光触媒活性を向上させることが必要となる。

本研究は異種酸化物の接合によって高活性な環境浄化光触媒となる材料を開発すること、およびその工業的な製造プロセスを開発することを目的としたものであり、6章と1つの附章よりなる。

第1章は、序論であり、半導体光触媒による環境浄化に関するこれまでの研究を、主に有機物分解活性の観点から概観し、本研究の目的と論文の構成について述べている。

第2章は、パターニング・積層型薄膜光触媒における励起電子の挙動に関する結果である。化学蒸着 (CVD) 法による F ドープ SnO₂ 膜をコートしたガラス基板上に、化学修飾ゾルゲル法により TiO₂ (アナターゼ型) 層をストライプ状にパターニング成膜して、pat-TiO₂/SnO₂ 薄膜光触媒 (TiO₂ 膜厚 70 nm) を作製し、励起電子による H⁺還元反応を含むメタノール水溶液からの脱 H₂ 反応実験を行い、通常の TiO₂ 薄膜光触媒よりも H₂ 発生速度が大きいことを明らかにした。

これらの結果から、パターニングによる電荷分離が励起電子の関与する還元作用について有効であり、電荷分離効率を上げる接合界面構造の条件を見いだした。さらに、化学修飾ゾルゲル法を用いて従来とは異なるメカニズムによるパターニングが可能であることを見だし透明電極などへの応用の可能性を見いだした。

第3章は、パターニング・積層構造における下地膜の種類とパターンサイズの影響に関する結果である。スパッタ法で成膜したルチル型 TiO₂ 膜上に、化学修飾ゾルゲル法により TiO₂ (アナターゼ型) 層をストライプ状に成膜した pat-TiO₂(A)/TiO₂(R) 薄膜光触媒により、アセトアルデヒドの気相分解反応速度が約2倍に向上することを明らかにした。銀の光析出反応を利用してアナターゼ-ルチル接合によって光励起された電荷の分離が

起こることを実証し、これがアセトアルデヒド分解活性向上の原因であると説明している。また、pat-TiO₂/SnO₂と pat-TiO₂(A)/TiO₂(R)構造の両方でパターンサイズの大きさを変えて測定を行った結果、数百 μm のオーダーではサイズの影響は小さいことを明らかにしている。

第4章は、微粒子形態のTiO₂光触媒におけるアナターゼ-ルチル接合の効果に関する結果である。溶解・再析出法によってアナターゼ-ルチル接合微粒子光触媒を作製して、アセトアルデヒドの気相分解反応速度を測定し、微粒子形態においても両結晶相の接合によってアセトアルデヒド分解活性が向上することを報告している。またアナターゼ相とルチル相の混在比率と焼成温度を600~800 $^{\circ}\text{C}$ で変えた系統的な実験によって、アナターゼ比率が約0.5%で光触媒活性の極大値が観測されること、焼成温度が高いほど接合の効果が大きいことを明らかにした。さらに、これらの結果からアナターゼ-ルチルの接合効果を高めるためには両相が表面に露出していること、接合が高分散であること、界面に粒界等の再結合中心になる欠陥のないことが重要であることを見いだした。

第5章は、窓ガラスを利用した環境浄化機能材料を工業的に生産するための製造プロセスの開発に関する報告である。安価に大面積の製品を製造可能とするため、建築用に市販されているCVD法によるSnO₂膜付ソーダライムガラス上に、自動車用ガラスのコーティングに利用されているグラビア印刷法でTiO₂膜をストライプ状に印刷、500 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して300 mm \times 300 mmの大きさのpat-TiO₂/SnO₂薄膜光触媒を作製し、アセトアルデヒドの気相分解反応速度を測定した結果、この工業的なプロセスによって高活性な光触媒材料が製造できることを確認している。

第6章は、本研究の総括である。

附章は、空気清浄窓ガラスの実用上重要な、窓ガラスに照射する太陽光中紫外線強度の計算法についてまとめたものである。

以上を要するに、本研究はパターンニング・積層型薄膜光触媒および半導体接合微粒子光触媒を作製し、有機物分解活性の向上を図り、併せてグラビア印刷法による工業的な製造プロセスの開発を図ったものである。その結果、パターンニングの効果を理論的に解明し、異種酸化物の接合による光励起電荷の分離効果によって光触媒活性が向上することを明らかにした。さらにこれを延長し、粒子上に二相を分散させた新しいタイプの活性材料を開発した。また高活性なパターンニング・積層型薄膜光触媒機能材料が工業的プロセスで製造可能であることを示したものであり、材料工学の発展に寄与している。

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。