

## 審査の結果の要旨

氏名 柴田 竜雄

本論文は、最近光触媒としてその実用化に大きな関心が寄せられている酸化チタンについて、その表面で進行する光誘起反応の一つである光誘起超親水性に注目し、この超親水化反応の高感度化の手法の確立を目指して行われた研究である。本論文は親水化の反応活性にたいする内部圧力の影響を明らかにすることで、新たな高感度親水化材料の設計指針を示し、更に材料作製を行って実際にその効果を実証したことを主内容とするもので、全五章より構成される。

第一章は序論である。酸化チタン光触媒における過去の研究が述べられており、その光誘起超親水化現象について、提唱されている発現機構から、この反応が酸化チタン表面の構造変化を伴った反応であることを示している。また光誘起分解反応・光誘起超親水化反応についての課題と、その課題の克服に向けて過去におこなわれてきた高活性化・高感度化の方法論について述べ、これまでの検討が主に電荷分離過程に対して行われたものであったことを示している。このような背景を示した後に、本研究の目的が発現機構に注目した新たな高感度親水化材料の設計指針を得ることにあることを述べている。

第二章では、最初に高感度化の検討対象である酸化チタン表面での光誘起超親水化現象について、知見の限られていた親水化時における構造変化についての検討を行っている。酸化チタンのルチル単結晶をモデル表面として用い、表面における構造変化の影響を材料硬度という物性値の変化から検討することを試みている。その結果、ルチル単結晶表面近傍において、紫外光照射によって材料硬度が増加するという Positive Photoplastic Effect (PPE) が発現していることを初めて見出し、更にこの硬度変化が時間単位で持続することを報告している。過去に観測されている PPE が光生成キャリアの静電的な作用によって発現しているとの報告をもとに、今回の光硬化現象の効果の維持時間について、酸化チタン中でのキャリアのダイナミクス、また最近になって報告された紫外光によるルチル最表面の構造変化の報告等を参考にして考察を行い、今回の現象が従来の発現機構とは異なり酸化チタン最表面の構造変化によって発生した圧縮応力の存在によって発現していることを明らかにしている。さらに試料表面の濡れ性の変化と硬度変化に相関があることから、この現象が親水化に伴って、表面数 nm の領域において体積膨張を伴う構造変化が進行していることを示唆するものであると考察している。

第三章では構造変化を伴う親水化反応において、その構造変化に影響をおよぼす因子として内部圧力について注目している。結晶中に存在する内部圧力として残留応力を取り上げ、二つの光誘起反応(光誘起分解反応・光誘起超親水化反応)に対する残留応力の影響について検討がなされている。残留応力を変化させたルチル単結晶を用いた二つの光誘起反応活性の測定結果から、圧縮方向の残留応力の存在が特に光誘起超親水化反応活性に大きな抑制効果を示すことを明らかにしている。さらに第二章で示された親水化時の構造変化に伴う体積変化の可能性から、正の活性化体積を導入した光誘起親水化反応に対する圧力効果モデルを提唱し、このモデルによって観測された残留応力の影響の定性的な説明に成功している。更にこの圧力効果モデルから、圧縮応力とは反対方向の圧力である引張応力を系に加えた場合、親水化反応の促進が期待できる可能性があることを述べている。

第四章では実際に光触媒として広く利用されているアナターゼ相の薄膜を用いて内部圧力の効果を検討している。章の前半においては薄膜の残留応力の制御を試み、熱応力を利用した残留応力の制御法を確立させている。章の後半では、この手法によって応力の制御されたアナターゼ薄膜を用い、圧縮応力から引張応力までの残留応力の光誘起反応におよぼす影響について、横断的に検討を行っている。また特に第三章において高感度化の可能性の示

された、引張応力導入による親水化活性の変化に注目して検討を行っている。これによって光誘起分解反応活性には内部圧力の依存性がほとんど存在しないことを、また親水化活性においては逆に明確な圧力依存性が存在することを明らかにしている。さらに実際に引張応力を導入したアナターゼ薄膜を用いて親水化活性の向上を実証し、新たな高感度親水化材料の設計指針の提示に成功している。加えてこの一連の検討から得られた親水化速度の内部圧力依存性から、その活性化体積を実験的に見積もることに成功し、これが実際に正の値を持つことを示している。この知見は光誘起超親水化反応が光誘起分解反応とは異なる発現機構を有し、さらにこの超親水性の発現に構造変化が関与していることを示すものとしても重要な意味を持つものである。

第五章は本論文の総括であり、上記の研究成果を要約し、今後の展望について述べている。

以上に述べたように、本論文では光誘起親水化反応の発現機構に注目し、構造変化という新しい観点からの高感度化の設計指針を示すことに成功し、実際に内部圧力効果の検討からこの手法の有効性を実証することに成功している。また本研究では、酸化チタン表面における初のPPEの観測や、酸化物表面における光反応に対する圧力効果の提言、さらには正の活性化体積をもつ反応における圧力効果による反応の促進など多くの興味深い知見を得ており、材料化学をはじめ、それに関連する様々な学際領域の発展に寄与するものと認められる。また高感度化の設計指針を示したことは、今後の光触媒の適用範囲の拡大を期待できるものであり、工学的意義も大きい。

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。