

## 審査の結果の要旨

氏名 久保 若奈

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)薄膜は紫外光を吸収し活性酸素種を生成することが知られており、これまでに一部の化学種、おそらくは活性酸素種が気相を拡散し、酸化チタンから離れた芳香族、脂肪族炭化水素を CO<sub>2</sub> まで分解すること(非接触酸化)、そして直接反応する活性種はヒドロキシルラジカル(.OH)のような強い化学種である可能性が高いことがわかっている。しかし、その反応機構はまだ解明されていない。これを解明することは、応用を検討する上でも、また従来の接触型光触媒反応の機構を考察する上でも重要である。そこで、本研究は気相における非接触酸化機構の解明を目的とし検討を行った。さらに、非接触酸化反応の際に光照射領域の制御を行うことにより、固体表面のパターニング(光触媒リソグラフィ法)に応用することも目的とし、これらの結果を全 8 章にまとめた。

まず、第 1 章では光触媒が発見され、発展してきた背景、及び光触媒の原理や光触媒反応に関与している活性種の紹介を行い、さらに本研究の目的について述べた。

第 2 章では非接触酸化反応が光触媒リソグラフィ法として応用可能であることを見出した。また、光触媒リソグラフィ法によって 10 μm より優れた解像度が得られたこと、有機物のみならず、金属やシリコンなどにも適用出来ることを見出した。さらに、解像度が TiO<sub>2</sub> 膜と反応基板との間の距離に依存しないことを示した。

第 3 章では、濡れ性のコントラストを大きくするとともに、パターンの処理時間の短縮を図るため、基板表面に微細構造を導入して超撥水膜を作製し、光触媒リソグラフィ法を行った。その結果、接触角の減少が加速し、超撥水・親水パターンを作製することに成功した。また、水の流路を正確に制御できることを示した。

第 4 章では、第 2 章で得られた、光触媒リソグラフィ法の解像度が TiO<sub>2</sub> 膜と基板との距離に依存しないという知見を元に、TiO<sub>2</sub> のみならず拡散化学種、または基板の光励起が必要であるという二重励起機構が関与している可能性を指摘し、その証明を行った。それらの結果から、非接触酸化機構において、気相を拡散する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が基板表面付近で光励起され、より反応性の高い・OH を生成して(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応)それが基板を酸化しているという仮説を提案した。

第 5 章では、TiO<sub>2</sub> 上で生成し、実際に気相に拡散する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の捕捉に成功した。さらに、捕捉された H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が光触媒反応によって生成したことを確認した。また、求められた量子効率の値より、室内における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量を求め、それと米国産業衛生専門家会議が報告した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の許容濃度を比較し、TiO<sub>2</sub> から飛散する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は人体に影響を与えるほどの濃度にならないことを確認した。

第 6 章では、これまで使用してきたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 以外の光触媒による非接触酸化を試みた。その結果、酸素欠損型 TiO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub> や金属担持 TiO<sub>2</sub>、金属担持 ZnO など

も非接触酸化が進行することを確認した。特に、Pt を担持した TiO<sub>2</sub> 膜では通常の TiO<sub>2</sub> 膜を用いた場合と比較して 10 倍程度の活性向上が確認された。また、 $\cdot\text{OH}$  を生成するとして知られる Fenton 反応や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応との比較も行った。その結果、全ての反応において、酸化される物質の傾向が一致することが判明し、反応化学種が $\cdot\text{OH}$  であるとの仮説が強く支持された。

第 7 章では各種光触媒の非接触酸化活性と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応の活性を比較することにより、TiO<sub>2</sub> による非接触酸化反応は、TiO<sub>2</sub> から生成する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応として説明できることが示された。しかしそれ以外の光触媒による非接触酸化反応については、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応が主要な役割を果たすものの、光触媒から生成する他の物質が、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 反応を加速しているであろうことが明らかにされた。

第 8 章では全体の総括を述べた。

このように本研究によって非接触酸化機構の解明が行われた。非接触酸化反応や光触媒リソグラフィー法の現象や機構、応用などは国内外において注目され、多くの追従実験が報告されている。この非接触酸化反応は従来の光触媒反応の一部として含まれる可能性も高い。本研究で明らかにされた知見は、接触型光触媒反応の機構解明や新規応用法の開発にも貢献することが十分に期待される。このように本研究は、光電気化学、材料化学などの進展に寄与するところが大きい。

よって本論分は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。