

平成16年3月 17日

氏名 柴田 竜雄



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科応用化学専攻  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	しばた たつお 柴田 竜雄	生年月日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学 先端科学技術研究センター 56号館 402	
申請時点での 学年	博士3年	
研究題目	環境負荷低減のための光触媒材料の創製	
指導教官の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 橋本 和仁	

## I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

酸化チタンの光誘起親水化反応は学術的のみならず工業的にも大きな興味をもたれている。この光誘起親水化反応では一定光子数以下の光強度では超親水性を発現できない。そこでより微弱な紫外光照射下でも超親水性を発現できるように、親水化反応の高感度化が望まれている。この反応は過去の研究から、光による酸化チタン表面の構造変化により引き起こされることが示されている。従って親水化反応は光誘起分解反応にくらべて構造的な要因の影響を受けやすい。本研究では結晶の内部圧力の影響に着目した。結晶中には、しばしば GPa 以上にもおよぶ残留応力と呼ばれる圧力が存在する。このような内部圧力や圧力による結晶歪みが酸化チタンの光誘起反応に、特に光誘起親水化反応に大きな影響を与えることを既に昨年度報告した。本研究では高感度材料の設計指針を得ることを目的として、昨年度に引き続いてこの内部圧力の影響について検討した。

最初に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研究を行った。ルチル単結晶をモデルに、表面における構造変化の影響を材料硬度測定から検討することを試みた結果、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 (Fig. 1) 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発見した。過去に報告されている PPE の挙動との比較から、酸化チタンの光硬化現象が従来の発現機構とは異なり、酸化チタン最表面の体積膨張を伴う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た。更に試料表面の濡れ性の変化と、この硬度変化に相関があること (Fig. 2) 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が示唆された。

更にルチル単結晶を用いて、二つの光誘起反応(分解反応・親水化反応)に対する内部圧力の影響について検討した。その結果、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 (Fig. 3) を明らかにした。先に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 (Fig. 4) を提唱した。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た。更にこのモデルをもとに昨年度報告したアナターゼ薄膜における親水化活性の圧力依存性を解析することで、実験的に親水化反応の活性化体積が示され、これが正の値であること (Fig. 5) が示された。この圧力効果モデルから、酸化チタン表面に引張方向の圧力(引張応力)を加えた場合には反応の活性化エネルギーが変化して、親水化反応が促進されることが示され、高感度化の設計指針を得ることに成功した。

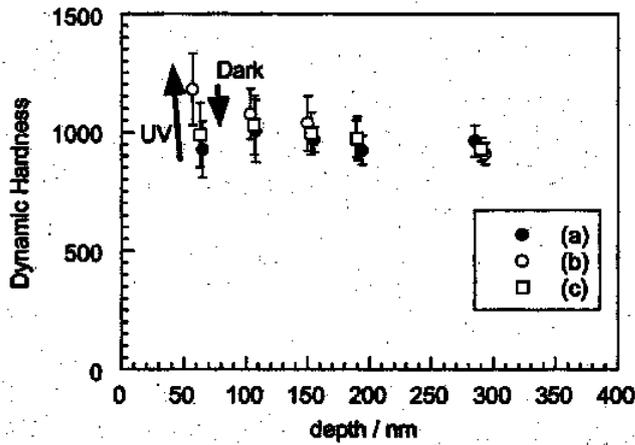


Fig. 1  
Rutile(100)面における  
光照射による表面硬度変化  
(a) before UV light irradiation  
(b) after Irradiation  
(c) after dark storage

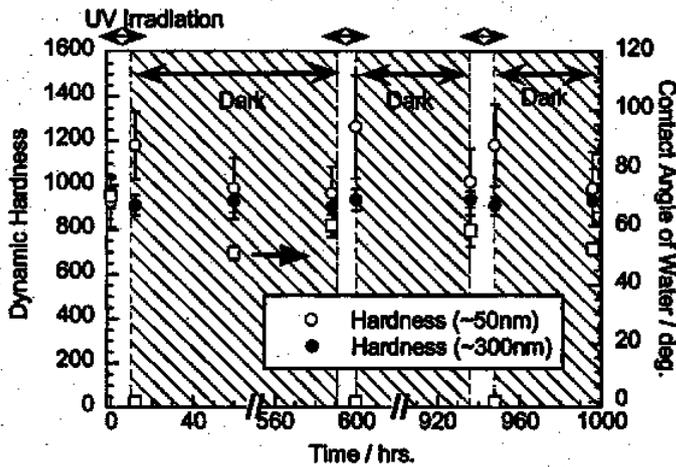


Fig. 2  
Rutile(100)面における  
表面硬度変化の繰り返し特性  
と接触角変化  
○ hardness at ~50nm  
● hardness at ~300nm  
□ water contact angle

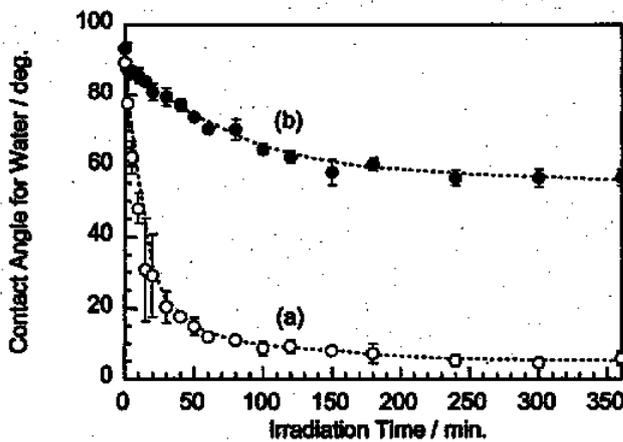


Fig. 3  
Rutile(100)面における  
残留応力による親水化活性  
の変化(紫外光強度  $2\text{mW}/\text{cm}^2$ )  
(a) 応力なし  
(b) 圧縮応力

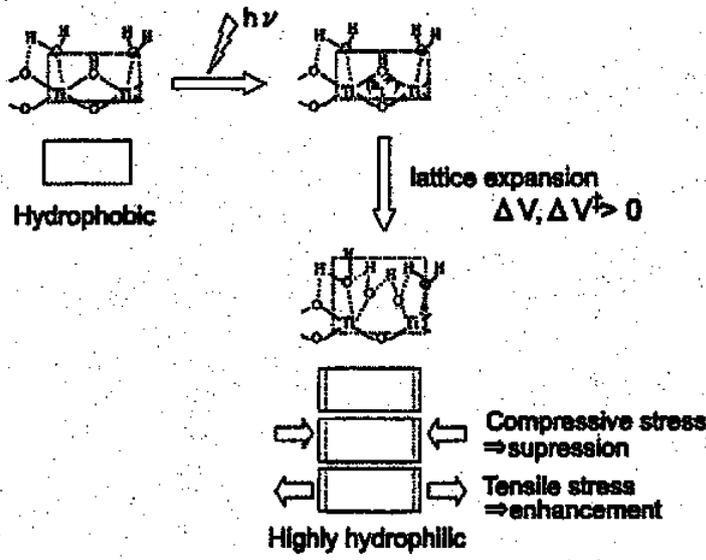


Fig. 4  
親水化反応に対する  
圧力効果の概念図  
 $\Delta V$  : 反応体積  
 $\Delta V^\ddagger$  : 活性化体積

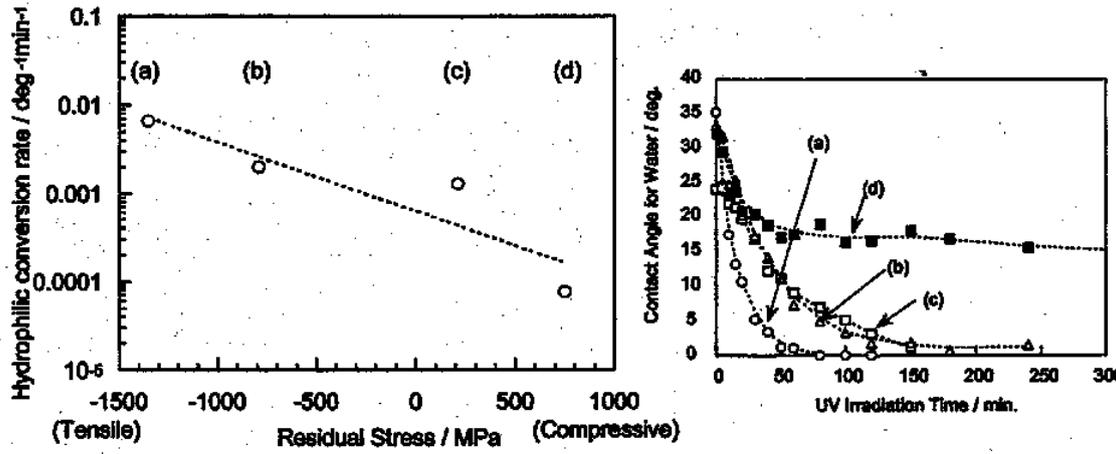


Fig.5  
アナターゼ薄膜における親水化速度( $k_p$ )の内部圧力依存性(紫外光強度 0.1mW/cm<sup>2</sup>)

$$k_p = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} p\right)$$

$k_0 = k[h^+]$  (=  $6.3 \times 10^{-4}$  : 光量 0.1mW/cm<sup>2</sup> の場合)

$k_0$  : 残留応力なしでの親水化速度

$\Delta V^\ddagger = 4.4 \times 10^{-6} [m^3 / mol]$

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

(1)

T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto

“Enhancement of photoinduced highly hydrophilic conversion on  $\text{TiO}_2$  thin films by introducing tensile stress”

J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 10696

実験者および著者

(2)

T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto

“Comparison of photochemical properties of Brookite and Anatase  $\text{TiO}_2$  Films”

Phys. Chem. Chem. Phys, 2004, 6, 1359

実験者および著者

氏 名 柴田 竜雄

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

(1)柴田 竜雄、入江 寛、橋本 和仁、酸化チタン表面の残留応力の光触媒特性に及ぼす影響、2003年(春)電気化学会第70回大会、東京工業大学大岡山キャンパス、2003年3月

(2)Tatsuo Shibata, Hiroshi Irie, Kazuhito Hashimoto, Effects of Surface Residual Stress on Photochemical Activities of Rutile Single Crystal, The XXIst International Conference on Photochemistry (ICP21), Nara, Japan, July, 2003

(3)Tatsuo Shibata, Hiroshi Irie, Kazuhito Hashimoto, Preparation of sensitive surface for photoinduced hydrophilic conversion on  $\text{TiO}_2$ , 21世紀 COE 「化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成」国際シンポジウム、東京大学本郷キャンパス、August, 2003

(4)柴田 竜雄、入江 寛、橋本 和仁、 $\text{TiO}_2$  表面における超親水化反応による構造変化と残留応力の影響、東京大学本郷キャンパス、2003年12月

(5)柴田 竜雄、入江 寛、橋本 和仁、酸化チタン表面の光誘起超親水性と硬度の相関、2004年(春)電気化学会第71回大会、慶應義塾大学理工学部、2004年3月

(6)柴田 竜雄、入江 寛、橋本 和仁、酸化チタン表面の残留応力の光触媒特性に及ぼす影響(2)、日本化学会第84春季年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2004年3月