

氏名	もり 森	りょう 良	へい 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学位記番号	工 博 第 2553 号		
学位授与の日付	平成 17 年 5 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻		
学位論文題目	Preparation and Photoelectrochemical / Photocatalytic Properties of Sol-Gel Derived TiO <sub>2</sub> Thin Film with Spinodal Phase Separation Structure (ゾルーゲル法によるスピノーダル相分離構造を有する TiO <sub>2</sub> 薄膜の作製と光電気化学及び光触媒特性に関する研究)		
論文調査委員	(主査) 教授 横尾俊信	教授 川崎昌博	教授 田中庸裕

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ゾルーゲル法を用いた新規なスピノーダル相分離構造（絡み合い構造）を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製、その形成メカニズムの解明、それらの光電気化学特性及び光触媒特性、さらには亜鉛ドーピングの効果を考察し、まとめたものである。また、この様な構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜を色素増感型太陽電池の電極として用いた研究も報告しており、4章から成っている。

第1章の第1節では、チタンアルコキシドのコーティング用ゾル中に界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを添加することにより、ディップコーティング後の基板上で重合中のチタンオリゴマーと界面活性剤の相溶性を低下させ、同時にスピノーダル相分離を誘起する。そして、焼結によりその相分離構造を凍結することにより、スピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製することが可能であることを報告した。

第1章の第2節では、第1節で用いたスピノーダル相分離構造を得ることができるコーティング用ゾルの最適組成から硝酸量、高分子量、ゾル調製直後からディップコーティングまでの時間、及びディップコーティングから焼結までの時間をパラメーターとして変化させ、それに伴う薄膜の形態、粘度特性への影響を調べることにより、スピノーダル相分離構造形成のメカニズムを議論した。

第1章の第3節では、第1節で用いたコーティング用ゾルの共通溶媒をエタノールから *n*-プロパノールに置き換えることにより初期段階のスピノーダル相分離構造、つまりドメインサイズのより小さいスピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜が作製できることを報告している。*n*-プロパノールを共通溶媒として用いた場合、チタニアオリゴマーの重合速度、そしてそれに伴う相分離速度が低下するので初期段階のスピノーダル相分離構造が得られることを明らかにした。

第2章では、これらのスピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜の光電気化学的特性及び光触媒活性を調べた。界面活性剤を添加しないコーティング用ゾルから作製した緻密な TiO<sub>2</sub> 薄膜と比較して高いキャパシタンスを示した。これは界面活性剤が焼結により酸化されると同時にチタンが還元されて Ti<sup>3+</sup> が生成することによりキャパシタンスが増加したものである。また、これらの薄膜では高い光電流値、光触媒活性性能が観察されたことから、光に対する比表面積の増大、TiO<sub>2</sub> のドナーである Ti<sup>3+</sup> の存在に起因するものと推測した。

第3章では、上で用いたコーティング用ゾルに亜鉛アセチルアセトナートを添加することにより、亜鉛ドーピングのスピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。特に、低濃度の亜鉛をドーピングした薄膜においては高い光電流値、高い光触媒活性性能が観察された。これは Ti<sup>3+</sup> に起因すると思われるドナー密度が増加したこと、また亜鉛が格子間固溶したことで薄膜抵抗値が低下したことによる特性の向上と推測した。

第4章では、上で作製したスピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜及び亜鉛ドーピングした同種の薄膜を電極として用いて色素増感型太陽電池を作製した。亜鉛ドーピングによる光電流値の増加は色素増感型太陽電池でも観察され、本研究で得られ

た光エネルギー変換効率の最大値は4.1%となった。

以上のように本研究では、新規なスピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製、その形成メカニズムの解明及びそれら薄膜の光電気化学及び光触媒特性評価についてまとめている。また、亜鉛をドーピングすることにより、さらなる光電流値、光触媒特性の向上が可能であることなど特性の向上に関して重要な知見を提供している。この薄膜は、 $\text{TiO}_2$  をベースとした光触媒機能材料としての応用が期待されるものである。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ゾルゲル法を用いた新規なスピノーダル相分離構造（絡み合い構造）を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製、その形成メカニズムの解明、それらの光電気化学及び光触媒特性、また亜鉛ドーピングの効果について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. チタンアルコキシドのコーティング用ゾルに界面活性剤であるポリオキシエチレンニルフェニルエーテルを添加することにより相分離を誘起させ、スピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製することができた。また、ゾル中の硝酸量などのパラメーターを変化させ、それらの影響を詳細に調べ、スピノーダル相分離構造形成のメカニズムを考察した。
2. コーティング用ゾルの共通溶媒をエタノールから *n*-プロパノールに置き換えることにより初期段階のスピノーダル相分離構造、すなわちドメインサイズのより小さなスピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製することができた。
3. これらのスピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜の光電気化学的特性及び光触媒活性を調べた。緻密な  $\text{TiO}_2$  薄膜と比較して大きなキャパシタンス、そして高い光電流値、及び高い光触媒活性を示した。
4. 亜鉛ドーピングのスピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製した。特に、低濃度の亜鉛をドーピングした薄膜においては高い光電流値、光触媒活性が観察された。
5. これらの薄膜を電極として用いて色素増感型太陽電池を作製した。亜鉛ドーピングによる光電流の増加は色素増感型太陽電池でも観察され、光エネルギー変換効率は4.1%となった。

以上要するに本論文は、スピノーダル相分離構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製、その形成メカニズムならびにそれら薄膜の光電気化学及び光触媒特性、また亜鉛ドーピングによる性能の向上に関して重要な知見を提供したもので学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成17年4月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。