

氏名	梶原浩一
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第12号
学位授与の日付	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Studies on Macroscopic Morphology Formation and Electrical Property of Sol-Gel Derived Titania Films (ゾルーゲル法により作製されたチタニア薄膜における巨視的構造形成ならびに電気的物性に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 八尾 健 教授 伊藤 靖彦 教授 尾形 幸生

論文内容の要旨

本論文は、ゾルーゲル法によって作製されたチタニア薄膜の巨視的構造形成について、その機構の解明と制御の指針ならびに電子材料としての応用に関し、研究した成果をまとめたもので、本論7章と緒言及び総括からなっている。

緒言では、本研究の背景と目的を要約した。酸化物の電子伝導性材料としての重要性を指摘し、セラミックス材料の作製手法としてのゾルーゲル法の特徴を述べた。特に、チタニア薄膜の形態制御の重要性と、これを電子材料として応用する場合の未解決の問題点を指摘した。

第1章では、ポリエチレングリコール (PEG) 共存系において、成膜湿度、引上速度、および溶液組成が巨視的構造に及ぼす影響を調べた。開放系プロセスであるディップコーティング法では、溶媒蒸発によるゾル薄膜の流動性減少と水分吸収による加水分解と重縮合の促進が巨視的構造形成に大きな影響を及ぼすことを見出し、巨視的構造を決定する主な要因が、(a) 溶媒蒸発による流動性減少、(b) チタニアオリゴマーの重縮合、(c) PEG-チタニアゲル複合相と溶媒相との巨視的相分離、であることを明らかにした。また、低引上速度で顕著な流動性減少と高引上速度で顕著な重縮合が共に抑制される中間的な引上速度で相分離が支配的となり、巨視的構造が形成されることを示した。

第2章では、PEG 共存系において、PEG 分子量と成膜温度が巨視的構造に及ぼす影響を調べた。PEG の溶解度は分子量に極めて敏感であるため、巨視的構造形成は限られた分子量領域でしか観察されなかった。分子量が小さい場合は巨視的な相分離は観察されず、分子量が大きい場合は PEG によって重縮合が顕著に抑制されるため、薄膜上に巨視的亀裂が形成された。成膜温度を上昇させた場合、構造形成の起こる引上速度が増大したことから、流動性の減少と相分離が重縮合に対して相対的に促進されることを明らかにした。

第3章では、PEG 共存系において、化学添加物が巨視的構造に及ぼす影響を調べた。巨視的構造形成は、チタニア-PEG 複合体と添加溶媒間の相溶性が小さい場合に促進された。添加溶媒が溶液成分間の相溶性を増大させた場合でも、添加溶媒が揮発しやすい場合は構造形成が進行した。また重縮合速度が適度な場合に構造形成が起こりやすいことを示した。PEG の溶解度とアルコキシドの反応性を共に低下させれば相分離の促進と高湿度域での構造形成が期待できるとの予測に基き、長鎖アルコール添加系において構造形成の機構を調べた。1-プロパノール、1-ブタノール系では、PEG の分子量が1540と小さくとも構造形成が進行しうることが示された。一方、2-プロパノール系では、重縮合が大きく加速されたため構造形成が完全に抑制されたと結論した。

第4章では、PEG 共存系において、広範囲な溶液組成で薄膜の作製を行ない、構造形成機構を普遍的に説明することを試みた。巨視的構造の変化は、溶媒相の体積分率と水-アルコキシド比を考慮することで説明できた。溶媒相の体積分率は主に相分離の様式と速度とに影響を及ぼし、水-アルコキシド比は主に相分離が進行しうる期間と相分離速度とに影響を及ぼすことを示した。また、巨視的構造の熱処理条件依存性より、PEG の熱分解は、薄膜の収縮に大きく寄与する一方、チタニ

ア薄膜の結晶化にはあまり影響を及ぼさないことを明らかにした。

第5章では、多孔質薄膜の厚膜化を目指してPEGと共にポリビニルピロリドン (PVP) を添加し、この系における巨視的構造形成について検討した。膜厚はPVPの添加量の増大に伴って増大したが、過度のPVP添加は巨視的構造の形成を抑制した。細孔の体積と孔径は共にPEG濃度のみに依存した。また成膜温度を上昇させることで、膜厚と成膜速度を共に増大させることが出来た。PEGとPVPは、共に水溶性高分子でありながらチタンアルコキシド溶液に対して全く異なる溶解挙動を示したが、この溶解挙動の差がPEG系のみで巨視的相分離が発現する原因であると結論した。

第6章では、PEG-PVP共存系から作製された多孔質チタニア薄膜を光電気化学セルの電極材料として適用し、その光電気化学的物性を調べた。薄膜の透過率は巨視的構造による光散乱のために大きく減少したにもかかわらず、光電流は多孔質構造の形成によって増大した。可視光によって光電流を得ることを目指して有機色素によるチタニア薄膜の光増感を試み、7-ジメチルアミノクマリン-3-カルボキシ酸 (クマリン) が顕著な光増感効果を示すことを見出した。電解液からチタニアへの電子移動に関係する準位間のエネルギー差が大きいこと、およびクマリンのチタニア表面に対する吸着力が大きいことが、クマリンの光増感効果が大きい原因であると結論した。

第7章では、タンタルをドーピングしたチタニア薄膜において電気的物性の雰囲気依存性を調べた。タンタル濃度の大きいチタニア薄膜において、酸素ガス遮断時に導電率が顕著に増大することを見出した。また、タンタル濃度が大きい薄膜においてタンタルの偏析がX線回折測定により示され、チタニア表面に析出したタンタルが導電率の変化に関与していると結論できた。薄膜の導電率の交流インピーダンス解析を行い、抵抗成分の値がアナターゼのバルク抵抗値に比べて極めて大きいこと、容量成分の値が酸素ガスの有無にあまり影響されないことを見出し、チタニア薄膜の導電率は主に粒界抵抗値の変化に支配されていることを示した。

総括では、本研究において得られた成果を総括し、今後の展望を示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ゾルーゲル法によって作製されたチタニア薄膜の巨視的構造形成について、その機構の解明と制御の指針ならびに電子材料としての応用に関し、研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリエチレングリコール (PEG) 共存チタンアルコキシド溶液からゾルーゲルディップコーティング法によって作製されたチタニア薄膜上に形成される巨視的多孔質構造が、高分子共存ゾルーゲル系に特徴的な、溶液成分間の相溶性低下に起因する巨視的な相分離現象によるものであることを見出した。また、従来重視されることの少なかった成膜時の温度、湿度をはじめとする成膜条件を厳密に制御することで、チタニア薄膜上に巨視的細孔構造を再現性良く形成する手法を確立した。

2. 上記成膜手法を用いて、引上速度、成膜温度、成膜湿度、PEG分子量、溶液組成、有機溶媒の種類と添加量、熱処理条件等の成膜条件が、薄膜の巨視的構造に及ぼす影響を詳細に調べ、多孔質構造を決定する基本的要因を明らかにした。

3. 構造形成の機構を、溶液構成成分間の相互作用の観点から詳細に考察したうえで巨視的構造形成の機構を統一的に解釈し、チタニア多孔質薄膜の構造制御に関する指針を示した。

4. 多孔質薄膜の膜厚の増大を目指してPEGと共にポリビニルピロリドン (PVP) を添加し、この系が、応用上興味のある立体的に相互連結した細孔構造を有するチタニア薄膜の作製に有効であることを示した。また、共に水溶性高分子であるPEGとPVPが、チタンアルコキシド溶液に対して全く異なる溶解挙動を示すことを明らかにし、この溶解挙動の差が相分離の発現に及ぼす影響を明らかにした。

5. チタニア多孔質薄膜を光電気化学セルの電極材料として適用し、多孔質化が光電流の増大に有効であることを示すとともに、光増感色素の電子構造、化学構造が増感効率に及ぼす効果を明らかにした。

6. タンタルをドーピングしたチタニア薄膜の物性を、電気的特性とタンタルイオンの分布状態の両面から調べ、導電率が酸素ガスの有無によって変化する機構を明らかにした。

以上の研究は、ゾルーゲル成膜時の物理的・化学的反応を明らかにし、その成果に基づいてチタニア多孔質薄膜の新規な作製・構造制御手法を確立したもので、学術上ならびに実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年1月14日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。