

氏 名	こ 小 西 順 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2935 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON FUNCTIONAL TiO_2 AND ZrO_2 MONOLITHS WITH CONTROLLED POROUS STRUCTURES (制御された多孔構造を有する機能性 TiO_2 と ZrO_2 モノリスに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、相分離を伴うゾル-ゲル法を用いた多孔構造を有する TiO_2 と ZrO_2 の作製方法を確立するとともに、そのマクロ孔構造およびメソ構造を詳細に調べたものである。また、分離媒体や光散乱体への応用研究も行い、多孔構造との関係を詳細に検討した結果をまとめたもので、序章、本論5章、および結論から構成されている。

序章では、さまざまな方法で作製される多孔質材料の例を示し、相分離を利用して作製される多孔質 TiO_2 と ZrO_2 の作製方法を確立する必要性について述べている。また、この方法で作製される多孔質 TiO_2 と ZrO_2 の分離媒体や光散乱体としての応用の可能性について述べている。

第1章ではコロイド、第2章では金属アルコキシドを出発成分とし、階層的多孔構造を有する TiO_2 の作製を行った。これまでに、相分離を伴うゾル-ゲル法を用いてマクロ多孔構造を有する SiO_2 の作製が報告されているが、 TiO_2 や ZrO_2 などを構成する遷移金属元素ではケイ素と比較して電気陰性度が低いため、中心金属の部分電荷が大きくなる。そのため、加水分解・重縮合における求核攻撃を受けやすくなり、反応速度が著しく高くなるため、作製が困難とされてきた。そこで、コロイド、または金属アルコキシドを出発成分とし、溶液のpHを適切に制御することにより、コロイド粒子の凝集または重縮合反応を緩やかに誘起することを可能にした。ゾル-ゲル系では、ゲル化に至るまでに重合度の増加が相互溶解度の低下をもたらし、相分離の駆動力となる。反応系の出発成分に極性溶媒や界面活性剤を添加し相分離傾向を調節すると、反応初期に单相であった溶液において、重合度の増加に伴いスピノーダル分解による相分離が誘起される。スピノーダル分解による相分離が起これば、ゲルを形成する相と溶媒を主成分とする流動相の絡み合った構造（共連続構造）が発達するため、その過渡的構造をゾル-ゲル転移により凍結することで、共連続構造を有する TiO_2 と ZrO_2 を得ることに成功している。相分離の開始とゾル-ゲル転移の発現を調節することによって、細孔のサイズが再現性よく制御された。

第3章ではジルコニウムアルコキシドを出発成分とするゾル-ゲル系を用いて階層的多孔構造を有する ZrO_2 の作製を行った。相分離傾向に基づいてマクロ孔径を制御し、ソルボサーマル処理によってメソ孔径および結晶性を制御した。本研究で確立した多孔構造の作製方法は TiO_2 だけでなく ZrO_2 にも応用可能なことから、他の非シリカ系金属酸化物に適応可能な手法であることが示唆された。

第4章では、作製した TiO_2 カラムをアデノシン、アデノシンリン酸（AMP, ADP, ATP）の分離に用い、リン酸化合物の分離、精製の可能性を評価した。 TiO_2 カラムを用いた場合、リン酸基の TiO_2 表面への特異吸着が起これば、リン酸基の数が增加するに従って保持時間が長くなり分離が可能となった。一方、 SiO_2 カラムの場合、非リン酸化合物とリン酸化合物が同等の保持時間を示し分離が不可能であった。すなわち、 TiO_2 カラムのリン酸化合物の分離・精製能力を証明することができた。

第5章ではコヒーレント後方散乱測定と時間分解光子輸送測定を組み合わせることで光の平均自由行程と光の拡散定数を測定し、その構造依存性を評価した。媒質に吸収がある場合、光が局在した場合と類似した散乱光分布を示すため、光の散

乱現象を観測するためには、正確な測定と注意深いデータ解析が必要となる。そのため、コヒーレント後方散乱においては広い角度範囲が測定可能な光学系を作製して、より正確に散乱光分布を測定することを目指した。時間分解透過光測定においては、媒質内での光の拡散定数を求めた。入射パルスに応答関数として得られたスペクトルをデコンボリューションすることで、拡散定数の時間変化を調べることが可能となった。後方散乱測定において最も光の平均自由行程が短い試料において、拡散定数を定数とした場合よりも時間依存を導入することによって測定スペクトルを正確に再現することができたため、光の局在近傍の状態であることが示唆された。また、 TiO_2 多孔体の細孔内に蛍光色素溶液を浸透させることでランダムレーザを作製し、散乱強度の高い多孔体においてレーザ発振を確認した。散乱強度が高い材料中では、多重散乱光は時間反転成分との干渉により強め合うため、ループが形成される。そのため、利得媒質内での滞在時間が長くなり、光増幅が起こったものと考えられる。

結論では、本研究の結果の概要を述べ、相分離を伴うゾル-ゲル法を用いた多孔構造を有する TiO_2 と ZrO_2 の作製方法の特徴と酸化物全般を対象とできる汎用性を示している。また、分離媒体や光散乱体への応用研究において、最適な多孔構造との関係を示している。

以上、本研究は相分離を伴うゾル-ゲル法を用いて作製された多孔構造を有する TiO_2 と ZrO_2 に関して、その作製方法、微細構造に関して新たな知見を提供するとともに、分離媒体、散乱体としての応用可能性の検討を行ったもので学術上、実際上寄与するところが少なくない。

論文審査の結果の要旨

本論文は、相分離を伴うゾル-ゲル法を用いて作製された多孔構造を有する TiO_2 と ZrO_2 に関して、その作製方法を確立するとともに、そのマクロ孔構造およびメソ構造を詳細に調べたものである。また、分離媒体や光散乱体への応用研究も行い、両者とも高い機能が発現することを示している。本研究で得られた成果は次のとおりである。

(1) これまでに、相分離を伴うゾル-ゲル法を用いてマクロ多孔構造を有する SiO_2 の作製が報告されている。しかし、 TiO_2 や ZrO_2 などの遷移金属酸化物では金属アルコキシドの反応性が非常に高いため、これまで作製が困難とされてきた。本研究ではコロイド、または金属アルコキシドを出発成分とし、反応中の溶液の pH を制御することにより、階層的な多孔構造を有する TiO_2 および ZrO_2 が作製可能となった。すなわち、コロイド粒子の凝集または重縮合反応を緩やかに誘起し、同時に、重合度の増加によって誘起されたスピノーダル分解による相分離を共存させる方法を確立することに成功した。相分離の開始とゾル-ゲル転移の発現を調節することによって、細孔のサイズも再現性よく制御されることを明らかにした。

(2) リン酸化合物の分離媒体としての構造最適化、及び、メソ構造の形成過程を窒素吸着測定、小角 X 線散乱などを組み合わせて調べた。ゲル骨格を形成しているナノ粒子のサイズと相関距離より、エージング中のメソ孔の増大は、ナノ粒子の成長によるものだけでなく、界面エネルギーを減少させるためのナノ粒子間の協奏的な動きによることが示唆された。作製した TiO_2 モノリスカラムをアデノシン、アデノシンリン酸の分離に応用した結果、 SiO_2 カラムとは異なり、リン化合物の分離を行うことが可能であることを明らかにした。

(3) コヒーレント後方散乱測定と時間分解光子輸送測定を組み合わせることで多孔質内での光の平均自由行程と光の拡散定数を測定し、散乱強度の構造依存性を評価した。 TiO_2 多孔体に蛍光色素を浸透させることでランダムレーザ作製を試み、散乱強度の高い多孔体においてはレーザ発振を確認し、散乱強度と光の局在状態の関係を明らかにした。

以上要するに、本論文は相分離を伴うゾル-ゲル法を用いて作製された多孔構造を有する TiO_2 と ZrO_2 に関して、その作製方法、微細構造に関して新たな知見を提供するとともに、分離媒体、光散乱体としての応用の可能性を検討したもので学術上、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（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。