

氏 名 ( 本 籍 )    大 矢   智   一   ( 愛 知 県 )

学 位 の 種 類    博 士 ( 工 学 )

学 位 記 号 番 号    甲 第 2 0 1 号

学 位 授 与 年 月 日    平 成 1 5 年   3 月 2 5 日

専                    攻    物 質 工 学 専 攻

学 位 論 文 題 目    **Studies on Preparation and Application of  
Halogen-free Aqueous Titanate Solutions**

(ハロゲンフリーチタン酸水溶液の合成と応用に関する研究)

学 位 論 文 審 査 委 員    ( 主 査 )   教 授   高   橋   康   隆

( 副 査 )   教 授   杉                    義   弘    教 授   橋   場                    稔

                          助 教 授   大   矢                    豊

## 論 文 内 容 の 要 旨

光触媒や UV カット膜として用いられる二酸化チタン薄膜の原料として有用で、ハロゲンやアルカリカチオン、有機配位子を含まない高濃度チタン酸水溶液の作製法を見出した。またその生成反応と溶液種の同定、この溶液を用いたゾルゲル法によるチタニアあるいはチタンを含む複酸化物薄膜の合成、ゲル膜への光照射の効果について検討した。

チタン酸水溶液は、チタンテトライソプロポキシド (TIP) と種々のキレート配位子やアルキルアミンを水中で攪拌することによって得た。チタン酸水溶液が得られる条件は、用いたアミンの塩基性と幾何構造 (かさ高さ) に大きく依存し、アルキルアミンあるいは強塩基性である水酸化アルキルアンモニウムを用いればよいことがわかった。つまり、この反応はチタン酸 ( $\text{pK}_a \sim 9$ ) とアミン類 ( $\text{pK}_a > 9$ ) との酸-塩基反応によって進行するものと考えられる。これらの考え方に基づき、V、Sn、Nb、Ta、Si、Al のアルコキシドを用いて、種々の透明金属酸水溶液を作製することができた。これらの溶液はチンダル現象を示し、チタン酸溶液は動的光散乱 (DLS) により粒径 15 nm のコロイドを含む溶液であることが分かった。このコロイド溶液は、膜化して熱処理することにより 350℃ でアナターゼに結晶化し、600℃ では屈折率 2.4 を持つ膜が得られる。ゾルゲル法による薄膜作製では、一般にポーラスな膜となる傾向があるので、このような緻密な膜が得られたことは非常に興味深い。

また金属塩のような水溶性化合物と混合して様々な機能性セラミックスの前駆体を調製することができ、例えば、熱処理によって、リン酸チタニルカリウム  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) や六チタン酸カリウム  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  が作製できることがわかった。

チタン酸ゾルをガラス上にスピンあるいはディップコーティングして得られた膜のラマンスペクトルや XRD より、このゾルの成分は層状化合物  $\text{H}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\text{O}_4$  の水酸化

アルキルアンモニウム塩であることが分かった。この膜に紫外線照射を行うと層間に位置するアンモニウムイオンが分解し、層間隔が 0.94 nm となり、 $H^+$ または  $H_3O^+$ が層間に位置していることがわかった。同様に作製したシリカ膜ではアンモニウムイオンが分解しなかったことから、層状チタン酸膜は光触媒作用を持つことが分かった。この分解に伴って膜は鉛筆硬度が 2H まで硬化し、屈折率が約 2.0 まで上昇するが、同時に、水やアルコールに不溶化する。この現象を利用することによりチタニア膜のパターン化が可能となる。

チタンアルコキシドを原料とし、比較的単純な構造を持つ  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸を有機配位子として用いたチタン酸水溶液の合成と薄膜作製も試みた。溶液の生成は、用いたカルボン酸の酸性度ではなく、その構造に大きく依存していることが分かった。乳酸を用いた場合には、チタンに対して当モル量で溶液が得られ、これまでに報告されている組成（乳酸/Ti = 2、モル比）よりも少ない乳酸の量で調製できることがわかった。この溶液にアンモニアをチタンに対して当モル添加したゾルから薄膜を作製すると、均一透明なアナターゼ膜が得られるが、これは(004)面に優先配向し、700℃の熱処理で 2.54 という極めて高い屈折率を持つ膜が得られた。この屈折率は、膜に気孔がなく、非常に緻密なアナターゼ膜であることを示しており、ゾルゲル法によって作製したアナターゼ膜の中では最も高い値であると思われる。

本研究で得られた透明な層状チタン酸コロイド溶液は、ハロゲン化物やアルカリ金属を用いないので、優れた二酸化チタン原料であると同時に、従来の高温を要する固相反応とイオン交換を経て得る方法よりもはるかに単純で、室温での水溶液反応によって容易に作製することができるので、本手法は層状チタン酸塩の新規低温合成法として有用である。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、光触媒や UV カット膜として有効な二酸化チタン薄膜合成の原料として非常に有用で、ハロゲンやアルカリカチオン、有機配位子を含まない高濃度チタン酸水溶液の作製、またその生成反応と溶液種の同定、この溶液を用いたゾルゲル法によるチタニアあるいはチタンを含む複酸化物薄膜の合成、ゲル膜への光照射の効果について検討した結果をまとめたものである。また、キレートによって安定化した新規な溶液の合成についても検討し、前者のチタン酸溶液との比較をしており、次に示す有益な知見を得ている。

- ① チタンテトライソプロポキシド (TIP) とアルキルアミンあるいは水酸化テトラアルキルアンモニウムとを室温で攪拌するという非常に簡単な手法により、短時間で高濃度の安定なチタン酸水溶液が得られる。
- ② その反応過程は TIP の加水分解で生じるチタン酸とアミン類などの塩基 ( $pK_a > 9$ ) との酸-塩基反応によって進行する。この考え方に基づき、Al、Si、Sn、V、Nb、Ta のアルコキシドを用いて、対応する透明金属酸水溶液を作製できる。

- ③ このチタン酸の溶液は、15 nm のコロイドを含む溶液である。
- ④ このコロイド溶液から得られるゲル膜は、熱処理することにより 350℃でアナターゼに結晶化し、600℃では非常に高い屈折率 2.4 を持つ膜となる。
- ⑤ 他の金属塩の水溶液を混合することにより、様々な機能性セラミックスの前駆体を調製することができ、例えば、熱処理によって、リン酸チタニルカリウム  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) や六チタン酸カリウム  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  を作製できる。
- ⑥ チタン酸ゾルの成分は、層状化合物  $\text{H}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$  の水酸化アルキルアンモニウム塩である。
- ⑦ この膜に紫外線照射を行うと層間に位置するアンモニウムイオンが分解し、層間隔が 0.94 nm となり、 $\text{H}^+$  または  $\text{H}_3\text{O}^+$  が層間に位置したものに变化するが、これは層状チタン酸の光触媒作用による。この分解に伴って膜の鉛筆硬度は 2H まで、屈折率が約 2.0 まで上昇するが、同時に、水やアルコールに不溶化する。この現象を利用することによりチタニア膜の微細パターン化が可能となる。
- ⑧ TIP を原料とし、比較的単純な構造を持つ  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸を有機配位子として用いたチタン酸水溶液の合成と薄膜作製も試み、乳酸を用いた場合には、チタンに対して当モル量で溶液が得られ、これまでに報告されている組成 (乳酸/Ti = 2、モル比) よりも少ない乳酸の量で透明・安定な溶液を調製できることが分かった。
- ⑨ この溶液にアンモニアをチタンに対して当モル添加したゾルから薄膜を作製すると、均一透明なアナターゼ膜が得られるが、これは(004)面に優先配向し、700℃の熱処理で 2.54 という極めて高い屈折率を持つ膜が得られる。この屈折率は、膜に気孔がなく、非常に緻密なアナターゼ膜であることを示しており、ゾルゲル法によって作製したアナターゼ膜の中では最も高い値であると思われる。

以上の結果は、非常に興味深く、有意で新規な知見を含み、研究の手法も極めて緻密であり、博士論文として十分価値あるものと判定できる。

## 最終試験結果の要旨

予備審査、本審査などでの質疑応答において質問に対して的確に対応しており、非常に積極的且つ緻密に研究する態度をもち、論文内容を十分に理解していることなどから、今後研究者として十分に活動できる能力があると判断されたので最終試験は合格と判定した。