

氏 名（本 籍）	澤 谷 清 一（岡山県）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学 位 授 与 番 号	甲第 299 号
学 位 授 与 日 付	平成 18 年 3 月 25 日
専 攻	環境エネルギーシステム専攻
学 位 論 文 題 目	Novel Electrochemical Methods for Preparation of Metal Oxide Thin Films (金属酸化物薄膜の新規電気化学的作製法の開発)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 箕 浦 秀 樹 (副査) 教 授 守 富 寛 教 授 大 矢 豊 助教授 吉 田 司

論 文 内 容 の 要 旨

低環境負荷型の手法による機能性無機化合物薄膜に対するニーズはますます高まってきた。本研究は、それを主目的として、電気化学的手法を利用する酸化物セラミックスの新規製膜法にチャレンジしたものである。

電気化学的製膜法は、カソード反応を利用する方法とアノード反応を利用する方法とに大別される。本研究ではその両者に対して新しい手法を提案している。

前者は硝酸イオンや溶存酸素の電気化学的還元による塩基生成を利用するものである。水溶液の浴中では酸化亜鉛の場合を除いてもっぱら金属の水酸化物の形成が起こり、所望の酸化物薄膜とするためには熱処理が欠かせないことを実験的に明らかにしている。本研究ではこれに加えて非水溶液中での同様な検討も行い、溶存酸素の電気化学還元により生成される酸素のアニオンラジカルが関与して直接、金属酸化物が得られることを、 PbO 、 CdO 、 In_2O_3 などについて新たに見出し、析出機構に関する考察を行っている。

本研究で最も興味ある結果は、チタンアルコキシドとアルキルアンモニウム塩から調製されるチタン酸水溶液中において、ヒドロキノンなどジヒドロキシベンゼンのアノード酸化を利用して極めて平滑なチタン酸とベンゾキノンの複合体を得るという手法であり、これの熱処理により容易に TiO_2 薄膜を得ることができることを見出した点である。本法は、高い製膜速度、膜厚制御の容易さなど電気化学的手法が本来的にもつ利点を有していることは言うまでもない。例えば製膜速度は析出条件次第で $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ にも達するが、これはゾルーゲル法などに比しても格段に大きい。これらの物質はいずれも本来的に非導電性物質であるため、膜成長に伴って電気化学反応の抑制による成長抑制が起こるはずであるが、形成される膜が、チタン酸とジヒドロキシベンゼンのアノード酸化種であるベンゾキノンの複合膜であるために、その膜の独特の電導機構の作用により膜成長に十分な導電性が確保される結果、厚膜レベルまでの製膜が可能とされることを明らかにしている。この点は本法のユニークさを物語っているが、金属酸化物と有機物とのハイブリッド薄膜という

基礎的興味に加えて、応用を考える場合にも非常に興味ある点であろう。なお、as-deposited の状態ではベンゾキノンによる着色が見られ、熱処理により透明な TiO_2 に変わるが、この膜は非常に平滑性に富んだ緻密な膜である。

本法が新規手法として注目されるのは、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 など他の多くの金属酸化物やそれらを組み合わせた複合酸化物膜の形成に適用可能で、本手法の汎用性を確認した点にあらう。

さらに浴中に様々なセラミックス粉末を分散させることでそれらを含有させたコンポジット薄膜の調製を可能にすることも見出している。これを利用することにより、ポーラスな TiO_2 膜の形成に成功し、色素増感太陽電池用光電極の調製に応用できることを認めた。

その他にも Cr, Sb 種を塩基性チタン溶液に添加してアノード電解することにより、それらの遷移金属をドーピングした TiO_2 薄膜を得ることが可能であり、光触媒で話題になっている TiO_2 の可視光応答化にも成功している。

論文審査結果の要旨

本研究は、ますます高まる低環境負荷型ものづくりへのニーズの高まりを背景に、電気化学的手法を利用した酸化物セラミックスの新規製膜法を開発したものである。

電気化学的製膜法は、カソード反応を利用する方法とアノード反応を利用する方法とに大別される。本研究ではその両者に対して新しい手法を提案している。

前者は硝酸イオンや溶存酸素の電気化学的還元による塩基生成を利用するものである。水溶液の浴中では酸化亜鉛の場合を除いてもっぱら金属の水酸化物の形成が起こり、所望の酸化物薄膜とするためには熱処理が欠かせないことを実験的に明らかにしている。本研究ではこれに加えて非水溶液中での同様な検討も行い、溶存酸素の電気化学還元により生成される酸素のアニオンラジカルが関与して直接、金属酸化物が得られることを、 PbO 、 CdO 、 In_2O_3 などについて新たに見出し、析出機構に関する考察を行っている。

本研究で最も興味ある結果は、チタンアルコキシドとアルキルアンモニウム塩から調製されるチタン酸水溶液中において、ヒドロキノンなどジヒドロキシベンゼンのアノード酸化を利用して極めて平滑なチタン酸とベンゾキノンの複合体を得るという手法であり、これの熱処理により容易に TiO_2 薄膜を得ることができることを見出した点である。本法は、高い製膜速度、膜厚制御の容易さなど電気化学的手法が本来的にもつ利点を有していることは言うまでもない。例えば製膜速度は析出条件次第で $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ にも達するが、これはゾルゲル法などに比しても格段に大きい。これらの物質はいずれも本来的に非導電性物質であるため、膜成長に伴って電気化学反応の抑制による成長抑制が起こるはずであるが、形成される膜が、チタン酸とジヒドロキシベンゼンのアノード酸化種であるベンゾキノンとの複合膜であるために、その膜の独特の電導機構の作用により膜成長に十分な導電性が確保される結果、厚膜レベルまでの製膜が可能とされることを明らかにしている。この点は本法のユニークさを物語っているが、金属酸化物と有機物とのハイブリッド薄膜という基礎的興味に加えて、応用を考える場合にも非常に興味ある点であろう。なお、

as-deposited の状態ではベンゾキノンによる着色が見られ、熱処理により透明な TiO_2 に変わるが、この膜は非常に平滑性に富んだ緻密な膜である。

本法が新規手法として注目されるのは、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 など他の多くの金属酸化物やそれらを組み合わせた複合酸化物膜の形成に適用可能で、本手法の汎用性を確認した点にあると考えられる。

さらに浴中に様々なセラミックス粉末を分散させることでそれらを含有させたコンボジット薄膜の調製を可能にすることも見出している。これを利用することにより、ポーラスな TiO_2 膜の形成に成功し、色素増感太陽電池用光電極の調製に応用できることを認めた。

その他にも Cr, Sb 種を塩基性チタン溶液に添加してアノード電解することにより、それらの遷移金属をドーピングした TiO_2 薄膜を得ることが可能であり、光触媒で話題になっている TiO_2 の可視光応答化にも成功している。

なお、公聴会では時間の都合により PbO などの金属酸化物のアノード析出法に関する発表は省略されたが、それを含めて研究内容には豊富なものがあり、学位論文として十分なものであることを確認した。

最終試験結果の要旨

平成 18 年 2 月 7 日に開催された公聴会において、多くの質問が出され、論文提出者の回答に基づいて活発な議論がなされた。

まず話題となったのは、非導電性膜でありながら、厚膜程度の厚さにまで膜の成長が見られる点について、その機構に関するやりとりがなされた。成長する膜が、ベンゾキノンと無機セラミックスとのハイブリッド膜であり、そのベンゾキノンが電導に関与していると推測されること、焼成により有機物が消失して純粋な金属酸化物になることなどの説明がなされた。

多くの質問は、本製膜法が例えば「ゾルーゲル法」などに対して有していると思われる特徴など、本研究結果の意義付けに関するものであった。電気化学製膜法が本質的に有している特徴、すなわち高い製膜速度や膜厚の制御性を十分有しており、さらに電気化学的手法が本質的に苦手とする非導電性材料の析出をも可能にする本法の特徴についての議論がなされた。公聴会の場においては、論文提出者の回答にやや不十分さがみられたため、審査委員会ではこれに関する回答を文書により再度提出する義務を与えた。2 月 10 日に回答の文書を受け取り、審査した結果、合格と判定した。