

氏名	さとう とおる 佐藤 亨
学位	博士 (理学)
学位授与の日付	新大院博 (理) 第280号 平成19年 9月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
博士論文名	Investigation on the sol-gel process for preparation of $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses and their structure ( $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスの作製におけるゾル-ゲルプロセスおよびガラスの構造についての研究)
論文審査委員	主査 准教授 丸山健二 副査 教授 家富 洋 副査 教授 小林迪助 副査 准教授 大鳥範和 副査 教授 堀米恒好 副査 三沢正勝 (学外)
博士論文の要旨	
<p>本学位申請論文において、申請者は酸化チタンの光触媒機能が抗菌・環境浄化・防汚などの目的で用いられていることに着目し、その利用範囲を広げるためにガラス化について検討した。これまでの研究では、酸化チタンは熔融冷却法では単独ではガラス状態を形成せず、2成分系、3成分系からなるチタン酸塩はネットワーク形成酸化物の存在なしにガラス化することが知られている。本研究では、熔融冷却法よりも穏やかな条件でガラスを生成でき、応用分野が広いゾル-ゲル法における酸化チタンとアルカリオキシドとの2成分系ガラスの作製を試みた。文献によればこれまでいくつかの試みがあるが最終的にガラス化が確認された例はない。さらに、ガラス化のプロセス、および得られたガラスの構造を解析することを目的とした。</p> <p>はじめに、ゾル-ゲル法により <math>\text{TiO}_2</math> ガラスの作製について試みているが、ガラス状態を形成するのは不可能であった。その理由としては <math>\text{TiO}_2</math> のゲルを焼成する際、ある程度の温度以上では結晶化してしまう一方で、それ以下の温度では有機物が分解せずに残留してしまうためであるとしている。</p> <p>次に <math>\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}</math> ガラスの作製を試みている。出発物質として酢酸ナトリウムあるいはナトリウムブトキシドを使用し、実験方法を詳細に記している。その結果、酢酸ナトリウムを使用した方法では結晶化の傾向がみられたが、ナトリウムブトキシドを使用した方法では条件によってはガラス化することを見出した。さらに熱重量分析(DTA-TG)を行うことにより試料のガラス化の条件を検討した。その結果、200~400℃にかけて重量の減少を伴う発熱ピークが確認できた。このピークは残留有機物の熱分解に起因するものとされた。さらに約500℃以上に発熱ピークに注目した。このピークは質量の変化は伴わない。また、このピークの立ち上がり温度付近以上の温度において焼成を行うことにより試料は結晶化し、それ以下の温度の焼成ではガラス化していることが確認した。以上のことからこのピークは試料の結晶化に関するピークであり、今回の系におけるガラス試料を作製する際の重要な指標の一つであると指摘している。</p>	

最後に中性子散乱実験により  $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  ガラスの構造を解析している。中性子散乱実験は高エネルギー加速器研究機構の HIT-II を用いて行った。得られた散乱強度から構造因子  $S(Q)$  および 2 体分布関数  $g(r)$  を求めた。このうち  $g(r)$  について詳しく解析を行っている。 $g(r)$  の第 1 および第 2 ピークは Ti-O, O-O, Na-O の 3 つの相関が重なり合って形成されていると考えられるため、 $g(r)$  から計算によって求めた動径分布関数 RDF の第 1 および第 2 ピークを 3 個のガウシアンカーブによりフィッティングし、分離した。これらの 3 個のカーブから Ti-O, O-O, Na-O の 3 つの相関の原子間距離および配位数を求めた。これらの結果から、Ti 原子の周りの O 原子の配位数は約 4 であり、その配置は正 4 面体型よりも正方形型になっていることが推測された。また、その Ti-O からなる正方形とそこから離れた位置に存在する O 原子により歪んだ 8 面体構造を形成しているのではないかと結論づけている。

結論として  $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系のガラスをはじめゾルーゲル法により生成したこと。ガラス生成の条件を決定したこと。ガラスの構造として歪んだ 8 面体構造を提案したことをあげている。

#### 審査結果の要旨

本論文は、 $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスをゾルーゲル法により生成することを目的としている。そのために文献調査を十分に行い  $\text{TiO}_2$  で試みられた方法をもとに  $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系についての作成方法を自ら決めている。 $\text{TiO}_2$  は単体でガラスにならないこと、 $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  ガラスについては熔融冷却法その他の方法が多く研究されていることからゾルーゲル法を選んだ。この計画をもとにガラス化とその X 線解析による確認、熱分析によるガラス化プロセスの解析、中性子散乱を用いた構造解析を行っている。

ガラス化については多くの方法を試しているが最終的に成功したのは数少ない方法のみである。この成功にたどり着くまで慎重に確認と検討を繰り返し、方法を確立していった。 $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスをゾルーゲル法によりガラスを生成することはこれまで確かな報告はなく、この系のガラス生成に関する大きな知見である。さらに、これまでの多くの経験と熱重量分析とを組み合わせ、ガラス化の関係する発熱ピークという生成条件を決める非常に重要な知見を得ている。これらの結果は、ガラスを生成する確実な方法を与えており  $\text{TiO}_2$  系のガラス生成法に対する寄与は大きい。そのほか、ガラスが結晶化したときの結晶成分を定性分析しており、組成によってはアナターゼが生成していることを見出している。アナターゼは光触媒としての機能を持っていることが知られており、光触媒の作成法ならびに薄膜化の可能性としての価値も持っている。

ガラスの中性子回折による構造解析においては、Ti が負の中性子散乱長を持っていることを決め手とし、Ti を含む相関をほかの相関と分離することが可能である。このことを利用し、Ti 原子周りの結合長・配位数を求めた。その結果、Ti 原子周りの O 原子の配位数が約 4 となったことから、可能な構造の推定を行った。このとき単純な正方形の配位が最初に推定されるが、これまでに正方形の配位の報告がないこと、配位数を求めるフィットの誤差の検討からむしろ歪んだ 8 面体の構造を提案している。このように解析から得られる数値をそのままには信用せず、多くの情報を用いてもっとも適切な結論を得ることは研究者として望ましい態度といえる。

以上のことから、本論文は酸化チタン系ガラスをゾルーゲル法を用いて始めて生成するとともに、その生成条件・構造等について重要な知見を含んでおり、この分野への寄与は大きい。よって、本論文は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。